

文章编号: 1671-6833(2005)04-0057-05

52 m 长落管 Ag-Ge 合金的微重力凝固行为

孙玉峰¹, 刘晓芳¹, 任晨星¹, 关绍康¹, 王育人²

(1. 郑州大学材料科学与工程学院, 河南 郑州 450002; 2. 中国科学院力学所国家微重力实验室, 北京 100080)

摘要: 利用 52m 长落管装置进行了 Ag-15%Ge (质量分数) 亚共晶和 Ag-21%Ge (质量分数) 过共晶合金微重力试验, 分析了凝固后合金球体的显微组织, 并和常规凝固条件下的同成分合金组织进行了比较. 结果表明, 落管实验能使合金获得较大的过冷度, 使 Ag-15%Ge (质量分数) 亚共晶合金 Ag 初生固溶体相明显细化, 枝晶特征消失并转变为细小不规则块状或近似球形; 使 Ag-21%Ge (质量分数) 过共晶合金中 Ge 初生相组织细化、数量增多, 但并不改变小平面对 Ge 相的侧面生长机制.

关键词: 落管; 微重力; 显微组织; 过冷度

中图分类号: TG 146.2 **文献标识码:** A

0 引言

随着航天技术的发展, 空间应用基础研究也取得了很大进展. 由于在微重力条件下材料制备过程的特殊性, 空间材料科学成为目前国际上比较活跃的研究领域. 近年来已经发现了微重力效应和深过冷条件对快速凝固过程的耦合作用机制, 揭示出微重力条件下由于自然对流和 Stokes 运动被抑制, 而 Marangoni 对流发挥显著作用, 从而使凝固组织形态和宏观偏析呈现新特征^[1~3]. 地面落管设施是微重力材料研究的重要手段之一, 它为地面材料科学研究提供了一个理想的微重力和无容器快速冷却环境, 其优点是能够产生短时微重力和无容器状态, 从而改变熔体常规凝固过程中的晶体形核和传热传质规律, 实现完全快速凝固. 快速凝固使金属在液固相变过程中远远偏离平衡态, 对金属凝固过程中的形核及凝固后的组织形态有极大的影响. 到目前为止, 国内外研究者利用地面落管设施进行了大量的微重力实验, 得到了显著的研究成果. 落管技术一般包括短落管和长落管, 短落管因为快速凝固颗粒的飞行时间较短, 为了使熔滴在到达基底前达到凝固, 往往采用气体雾化的方式, 这种方式的优点是可以在相同的工艺条件下一性得到不同尺寸的快凝

颗粒, 缺点是真空度和微重力水平 ($10^{-2} \sim 10^{-3} g$) 较低. 而长落管由于单个快速凝固颗粒完全靠自由落体下落, 经过路程长, 真空度高, 微重力水平也高, 可以达到 $10^{-6} g$. 同时, 加上配套的设备, 可以对自由落体的合金熔滴进行原位的观察和测量, 是为进一步进行空间实验最好的地基实验手段之一.

Ag-Ge 属于典型的平面/小平面对共晶合金, 作为一种电子材料具有潜在的应用前景, 其显微组织受过冷度以及熔体对流情况影响较大^[4~5]. 笔者采用 52 m 长落管装置进行了 Ag-Ge 二元合金的微重力实验. 对获得的合金球体的显微组织进行了分析, 并和常规凝固合金组织进行了比较, 分析讨论了落管实验条件下合金显微组织的形成机理.

1 实验方法

本实验所用原料为高纯 Ag (99.95%) 和 Ge (99.9995%) 元素, 首先在自制的高真空形核炉里配成 Ag-15%Ge (质量分数) 亚共晶和 Ag-21%Ge (质量分数) 过共晶合金. 然后在中科院力学所国家微重力室进行落管微重力实验. 落管总高 52 m, 居世界第二, 为亚洲最高的落管设施. 其基本构造组成有: 试件给进系统、真空熔融炉、真空

收稿日期: 2005-06-28; 修订日期: 2005-09-17

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50101012); 中科院知识创新工程资助项目(KJ951-A1-05)

作者简介: 孙玉峰 (1971-), 男, 河南郑州人, 郑州大学副教授, 博士, 主要从事非平衡凝固合金及复合材料研究.

落管管体、真空系统、样品回收装置、温度测量系统、计算机实时监测及数据采集和分析处理系统。长落管微重力环境下凝固后获得的合金球体如图1所示,外形圆整并且有明亮的光泽,尺寸大小不一,根据采用母合金的量可以控制凝固后合金球体的大小,一般直径在 $1\sim 3\text{mm}$ 之间。不同尺寸的合金球体对应不同的冷却速度,从而得到不同的显微组织,作者选用 1mm 直径的球体进行显微组织分析。

落管实验获得的合金球体用光学显微镜,扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM)进行显微组织分析,为了便于比较,同时制备了常规凝固下同成分合金。

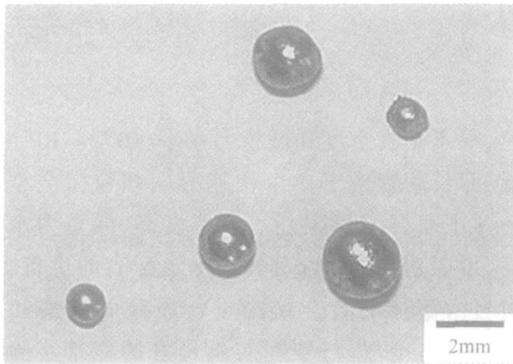


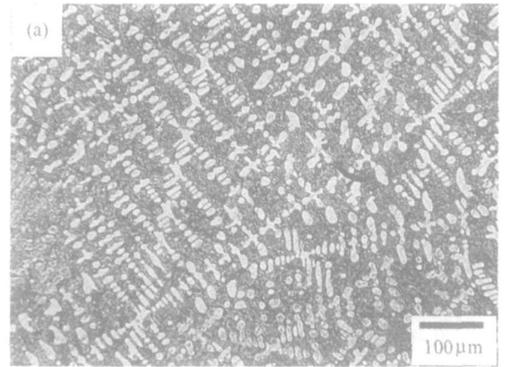
图1 落管凝固合金球体外形照片

Fig.1 External appearance of the solidified alloy balls in drop tube

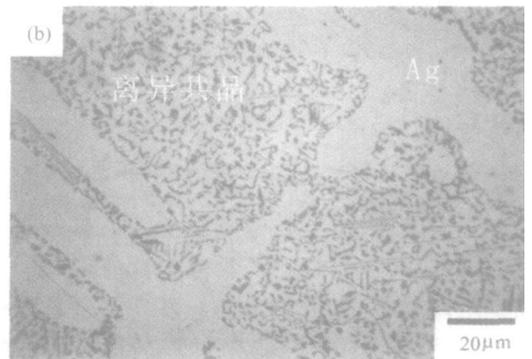
2 实验结果与讨论

从Ag-Ge二元相图上看,Ag-Ge合金凝固后的组织比较简单,在共晶点附近合金凝固后一般情况下只有Ag和Ge两相组成。图2分别给出了常规凝固条件下和落管微重力条件下亚共晶Ag-Ge合金的显微组织。常规凝固后的Ag-Ge亚共晶组织显示较粗大的Ag初生固溶体相,如图2(a)所示,亮白色的为Ag初生固溶体,呈现较大尺寸的枝晶组织特征,一次枝晶臂超过 $500\mu\text{m}$ 以上,二次甚至三次枝晶臂也清晰可见,低阶的枝晶臂总是和高阶的枝晶臂垂直。枝晶间为典型的Ag+Ge离异共晶组织,如图2(b)所示。图2(c)所示为利用落管凝固的Ag-Ge亚共晶显微组织照片,显示不规则颗粒状形貌,在 $5\sim 50\mu\text{m}$ 之间存在较大的尺寸范围,部分较大尺寸的Ag固溶体尚能看出破碎的枝晶特征。也有一部分Ag固溶体呈近似球形,Ag固溶体周围深灰色区域是Ag+Ge离异

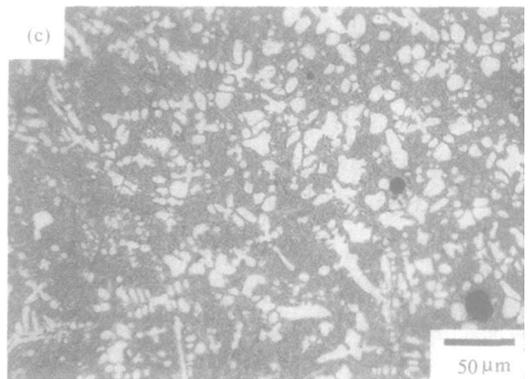
共晶组织。同常规凝固Ag-Ge合金组织相比,尽管Ag初生相形貌以及尺寸上有较大差别,离异共晶组织却十分相似。



(a) 常规凝固Ag-Ge亚共晶显微组织照片



(b) 常规凝固枝晶间离异共晶组织



(c) 落管Ag-Ge亚共晶显微组织照片

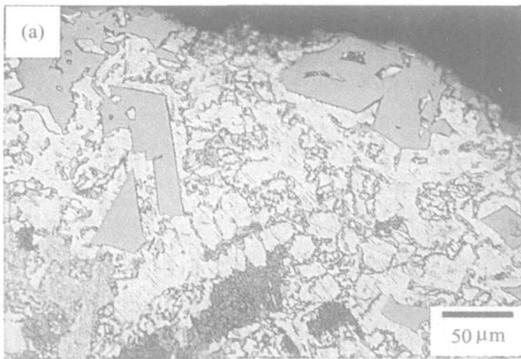
图2 Ag-15%Ge(质量分数)亚共晶合金的显微组织照片

Fig.2 Microstructure of hypereutectic Ag-15%Ge alloys

图3给出了Ag-21%Ge(质量分数)过共晶合金常规凝固和落管中凝固后组织照片。图3(a),(b)所示为常规凝固条件下Ag-Ge合金显微组织,深灰色为Ge初生相。由于合金中Ge含量较多,并且同Ag相比,Ge具有相对较小的密度,在常规凝固条件下,Ge元素往往富集在合金上部区

域. 由于Ge 是典型的小平面晶体, 初生Ge 相呈现复杂的大块状多面体外形, 具有平整的外表面, 尺寸在 $50 \mu\text{m}$ 左右. 图 3(b) 所示为初生Ge 晶体的较高倍数组织照片, 初生Ge 相呈现星形形貌, 星形中每个角从中心部位朝四周呈辐射状生成, 和周围组织具有明显平整光滑的界面, 显示小平面晶体典型的侧面生长方式. 图 3(c), (d) 为落管条件下凝固合金的显微组织照片, 可见在较大的过冷度和微重力条件下, 宏观对流的消失使合金组织

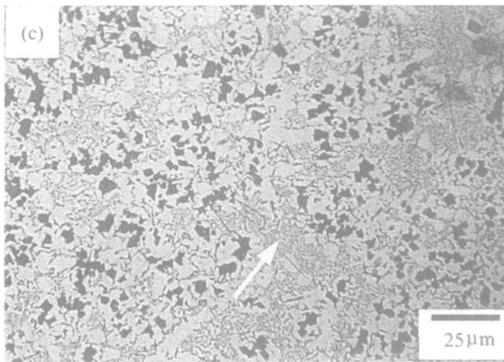
均匀分布, 没有Ge 晶体的偏析. 另一个显著的特征是Ge 初生晶体相的明显细化和数量的增多. 在初生Ge 晶体附近的亮白色是Ag 固溶体相, 而在距离初生Ge 晶体相更远处的区域, 是Ag + Ge 的离异共晶组织, 如图 3(c) 中白色箭头所示, 和亚共晶中出现的离异共晶组织类似. 由图 3(d) 所示较高倍数照片显示, 初生Ge 晶体相由常规凝固的大块多面体或星形结构演化为较小尺寸的近似等轴状, 尺寸在 $5 \sim 10 \mu\text{m}$ 左右.



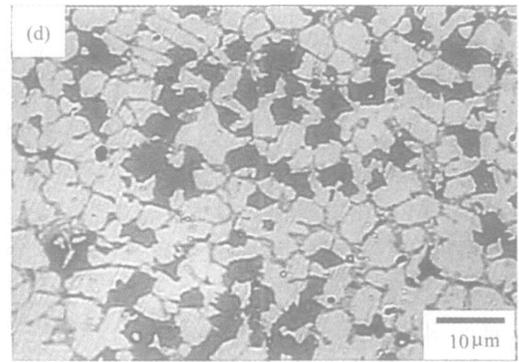
(a) 常规凝固 Ag-Ge 过共晶显微组织照片



(b) 常规凝固 Ag-Ge 过共晶初生Ge 相



(c) 落管 Ag-Ge 过共晶显微组织照片(低倍)



(d) 落管 Ag-Ge 过共晶显微组织照片(高倍)

图 3 Ag-21%Ge(质量分数)过共晶合金的显微组织照片

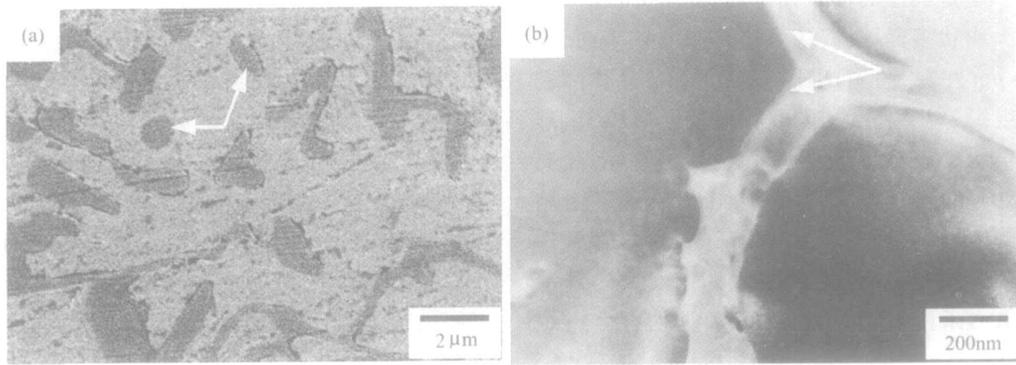
Fig. 3 Microstructure of hypereutectic Ag-21% alloys

通过SEM 在较高放大倍数下观察, 发现在长落管微重力条件下 Ag-21%Ge(质量分数)合金析出的初生Ge 晶体相仍然具有小平面特征, 如图 4(a) 所示. 只有极少数非常小的初生Ge 晶体呈现圆球状, 表面光滑, 小平面晶体特征不明显, 如图 4(a) 中箭头所示. 通过TEM 进一步分析发现, 即使这种较小的球形Ge 晶粒, 当倾转试样到某一适当角度时, 也能观察到明显的光滑界面, 显示小平面的特征, 如图 4(b) 中箭头所示.

由以上实验结果可以看出, Ag-Ge 合金中不

管是固溶体Ag 枝晶相作为初生相还是小平面晶体Ge 作为初生相, 长落管实验可以获得更大的过冷度, 使合金显微组织得到进一步细化. 一般来说, 对于非小平面晶体, 如固溶体Ag 枝晶, 大过冷度下的枝晶细化往往解释为大过冷度下最初形成的枝晶往往是不稳定的, 而且枝晶间富集溶质元素, 这样降低枝晶间熔体的熔点, 结果, 再辉导致的重熔使枝晶破碎并产生晶粒的增殖, 从而细化了晶粒^[6,7].

而对于具有小平面特征的半导体Ge 晶体, 虽



(a) 显微组织SEM照片

(b) 显微组织TEM照片

图4 落管Ag-21%Ge(质量分数)合金初生Ge相显微组织照片

Fig. 4 Microstructural images of primary Ge phase of Ag-21% alloys solidified in drop tube

然大过冷度下晶体尺寸也有明显的减小,但形貌变化同非小平面Ag有很大不同,反映出它们在大过冷度下的细化机理也不一样.对过共晶Ag-21%Ge(质量分数)合金,Ge为初生相.作为一个小平面晶体,Ge在较小的过冷度下倾向于朝某一个特定的位向生长,一旦发生形核,Ge晶体在这些位向上的生长速率较快,形成大块状结构.如在常规凝固实验中,Ge晶体相外形呈大块状,尺寸达数百 μm ,表面有较大的棱角、界面平整,具有典型的小平面晶的特征.当过冷度较大时,形核速率增加,同时生长速率也较快的增加,在所有的位向上晶体的生长速率几乎相等,因而在某种程度上消除了位向的优先生长.即形成了角状结构(*granular shape*).如在长落管实验中,Ge晶体外形相对比较对称,没有十分明显的优先生长的位向,尺寸在10 μm 左右.

Turnbull和Kui等^[8~10]发现,纯Ge晶体的生长模式和结构形貌在过冷度不同时有较大的变化.纯Ge在某一临界过冷度下,生长方式将由侧向生长方式向连续生长方式转变.同时,晶体结构也将发生一个转变,一个是由孪晶状枝晶(*twinned dendrite*)转变为无孪晶枝晶(*twin-free dendrite*);另一个现象就是晶粒尺寸将明显细化.本实验中Ge晶体的生长同单质Ge元素的宏观形貌变化类似.即在不同过冷度下Ge晶体形貌由大块状变为细小的不规则形状.但是通过显微组织分析发现,对于常规凝固和落管实验,初生Ge相都具有一个共同点,即它们的晶体表面都具有典型的晶体学小平面生长特征,说明凝固冷却速度的变化,只影响小面晶体的组织尺度(如晶粒大小、棱角的长度等)和宏观生长形态,但对小平面相光滑的S/L界面结构、台阶侧向生长的微观机制没有任何改变.

说明在落管中凝固的情况下,初生Ge相仍以侧向生长方式生长.

另外,当在较大过冷度下初生Ge相以较大的形核速率析出时,Ge晶体相附近剩余熔体中将富集Ag元素,同时使过冷度降低,促使Ag固溶体相在Ge初生相附近析出.最后熔体成分偏向共晶点,在离Ge初生相较远的区域形成离异共晶组织.

3 结论

(1) 在落管凝固条件下可以达到较大的过冷度,同时使合金显微组织细化,减少了重力对流引起的宏观偏析.

(2) 较大过冷度下初生Ag固溶体的细化依靠不稳定枝晶的熔断和晶粒的增殖,使Ag固溶体相由常规凝固的大尺寸枝晶转变为小尺寸的不规则形状或者近似球形.

(3) 对于小平面晶体Ge初生相,在较大过冷度下形核速率的长大,使得Ge晶体相特定位向上的优先生长不明显,导致形貌上呈近似等轴晶,但此时初生Ge相仍以侧向生长方式长大,微观上具有小平面特征.

参考文献:

- [1] CAHOON J R, CHATURVEDI M C, TANDON K N. The unidirectional solidification of Al-4wt pct Cu ingots in microgravity[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 1998, 29: 1101~1107.
- [2] SCHNEIDER G, HERRMANN R, KRUGER H. Results of crystal growth of bismuth-antimony alloys ($\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$) in a microgravity environment[J]. *Crystal Res Tech*

- nal, 1983, 18;1213~1224.
- [3] ZUSMANN H, STEDKKER K, AHLER V. Results of the experiments 'Halong -2, -3' on directional crystallization of $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sbx})_2\text{Te}$ solid solutions in 'Kristall' facility on board 'Salyut -6' space station. *salyut -6-Soyuz*[J]. *Materials Science and Technology*, 1985,(1):37~51.
- [4] VOJTECH D, BARTA C, BARTA C. Results of crystallization experiment with Ag-Ge alloys in microgravity [J]. *Kovove Materialy - Metallic Materials*, 2001, 39; 410~421.
- [5] VOJTECH D, HOLERCEK S, BARTA C. Crystallization of silver-germanium alloys under microgravity(I) eutectic crystallization in hypoeutectic alloy[J]. *Cryst Res Technol*, 1997, 32; 973~981.
- [6] HERLACH D M. Solidification from undercooled melts [J]. *Materials Science and Engineering (A)*, 1997,(226~228); 348~356.
- [7] HERLARCH D M, ECKLER K, KARMA A, et al. Grain refinement through fragmentation of dendrites in undercooled melts[J]. *Materials Science and Engineering (A)*, 2001,(304~306); 20~25.
- [8] DEVAUD G, TURNBULL D. Microstructures of undercooled germanium droplets[J]. *Acta Metall*, 1987, 35; 765~767.
- [9] LAU C F, KU H W. On the dendrites and dendritic transitions in undercooled Ge[J]. *Acta Metall Mater*, 1993, 41; 1999~2005.
- [10] LAU C F, KU H W. On the growth of $\langle 110 \rangle$ twin dendrite in undercooled Ge[J]. *Acta Metall Mater*, 1995, 32; 1701~1703.

Solidification of Ag-Ge Alloys under Microgravity in 52 m Drop Tube

SUN Yu-feng¹, LIU Xiao-fang¹, REN Chen-xing¹, GUAN Shao-kang¹, WANG Yu-ren²

(¹School of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450002, China; ²National Microgravity Lab, Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

Abstract: Ag-15%Ge (weight percent) hypoeutectic and Ag-21%Ge (weight percent) hypereutectic alloys are solidified under microgravity in a 52 m drop tube. The microstructure of the solidified alloys are analyzed and compared with that of the conventional solidified alloys with the same composition. It reveals that large undercooling of the alloys can be obtained after solidification in drop tube, with microstructure significantly refined. For the hypoeutectic alloys, primary Ag phase transform from dendrite to unregular or sphere-like particles. For the hypereutectic alloys, the primary Ge phase is refined, with its number greatly increased. However, the primary Ge phase still grows through the lateral growth mechanism.

Key words: drop tube; microgravity; microstructure; undercooling