

文章编号:1671-6833(2009)01-0014-06

熔体过热处理作用机制的新认识

陈杰, 祖方道, 黄中月, 丁国华

(合肥工业大学材料科学与工程学院, 安徽合肥 230009)

摘要:从液-液结构转变的角度探讨了熔体过热处理对 CuSn18.7(at.%)和 BiPb20.1(at.%)合金凝固组织和凝固行为的作用机制。实验表明:在升温过程中,合金熔体的某些物理性能(例如内耗,电阻率,热电势和热)在特定的温度区间都发生了异常的变化,而在降温过程中没有异常变化,揭示了熔体中在这些温度区间内发生了不连续的液-液结构转变。随后的凝固实验表明结构转变对合金的凝固有着很大的影响,例如形核过冷度显著增大,CuSn18.7合金的凝固组织明显细化,而 BiPb20.1合金的初生相形态由鱼骨状树枝晶变成无序的等轴晶。分析认为熔体结构转变使得熔体结构趋于均匀和无序,在凝固中抑制了初生相的形核,进而细化凝固组织。而 BiPb20.1合金组织形态的变化则是由熔体结构转变改变了界面溶质分配系数导致的。

关键词:熔体过热处理;合金;液态结构转变;凝固

中图分类号: TG 146.1 **文献标识码:** A

0 引言

熔体过热处理工艺是指将合金熔体加热到高于合金液相线温度 200~400℃保温一段时间,然后快速冷却到合金浇注温度,再采取某种方法使其凝固的熔炼工艺^[1]。研究表明^[2-3],熔体过热处理能在很大程度上细化合金组织,改善微观组织形态,提高力学性能,为挖掘材料的性能潜力开辟了一条行之有效的新途径。与此同时,熔体过热处理细化组织的机理也得到了较大的发展,但不可否认的是,从控制熔体结构的角度来改善凝固组织仍然是经验性的,在过热温度的选择上有时甚至是盲目的,远远没有形成较为系统的理论。

近几年来,通过 X-ray 衍射、内耗、DSC、电阻率等手段^[4-8],研究人员发现在液相线以上一定的温度范围内存在非连续性的液-液结构转变,这种转变引起熔体物理化学性质的突变。作者拟以合金液-液结构转变这一新的视角为切入点,通过研究熔体结构状态随温度的变化,来探究熔体过热对二元合金凝固过程组织生长行为的作用。

1 实验部分

1.1 熔体物理性能测定实验

作者所涉及到的熔体物理性能包括:内耗,电阻率,热电势,热性能。通过测量这些物理性的变化趋势来讨论熔体结构状态的有效性已被高温 XRD 等实验所证实^[4,7]。

两种母合金由相应的纯度为 99.99% 的纯金属在电阻炉中保温 40 min 熔炼而成。保温温度一般在合金液相线以上 50~100℃范围内,其中 CuSn18.7 的保温温度为 830℃,BiPb20.1 的保温温度为 400℃,熔炼过程中为防止氧化和挥发,在试样上浇注熔渣 B_2O_3 ,并多次振荡坩埚以确保合金混合均匀。内耗实验方法详见文献[6],电阻率实验方法详见文献[9],热电势实验方法详见[10]。热分析测试在 NETZSCH 404 型差示扫描量热仪(DSC)上进行。

1.2 凝固实验

在分析(详见实验结果和讨论)CuSn18.7 和 BiPb20.1 熔体物理性能-温度曲线(图1,图2)的基础上,确定两种熔体转变所对应的温度区间

收稿日期:2008-09-15;修订日期:2008-10-30

基金资助:国家自然科学基金资助项目(50371024)&(50571033);安徽省自然科学基金资助项目(070416234)&(070414178)

作者简介:陈杰(1981-),男,宁夏中宁人,合肥工业大学博士研究生,主要从事液态结构及凝固的研究。E-mail: chenjie0551@hotmail.com

(其中 CuSn18.7 合金为转变温度为 855 ~ 1 040 °C, BiPb20.1 为 510 ~ 740 °C). 对于每种成分的合金, 各熔炼 25 g 的母合金 2 份. 凝固实验过程如下: 以 CuSn18.7 合金为例, 为与电阻率实验升温过程相一致, 2 份母合金以 5 °C/min 的速度分别升温至结构转变前后的两个温度 (830 °C、1 050 °C), 保温 5 min (方便起见, 这两个试样依次为 A、B, 即试样 A 在 830 °C 熔炼保温, 试样 B 在 1 050 °C 熔炼保温), 然后将试样 B 取出放入另一个温度为 830 °C 的电阻炉中, 保温 10 min 后空冷, 同时使用 NiCr-NiSi 热电偶记录冷却曲线. 而试样 A 则取出直接空冷. 最后观察凝固试样的微观组织. 对于 BiPb20.1 合金, 试样 A 和试样 B 的保温温度分别选择 500 °C 和 800 °C, 升温速度为 3 °C/min.

2 实验结果

2.1 熔体物理性能变化

图 1 为 CuSn18.7 合金在升温 and 降温过程中电阻率及 DSC 随温度的变化规律. 从图 1 可以看出, 在升温过程中, 电阻率在 855 ~ 1 040 °C 温度区间内发生了突变, 而 DSC 曲线则在 930 ~ 1 160 °C 温度区间内出现了一个吸热峰. 在降温过程中, 电阻率和 DSC 均没有显著变化. 由于物理性能的变化是熔体结构变化的外在表现^[11], 所以由此可以推测 CuSn18.7 熔体在升温过程发生了液-液结构转变, 并且这种转变在降温过程中是不可逆的. 电阻率和 DSC 的突变区间不同可能是由于不同测量方法反映了不同扩散行为特征及不同升温速率所引起的.

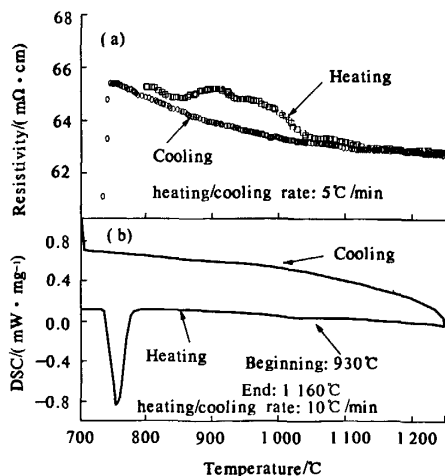


图1 CuSn18.7 熔体的电阻率-温度曲线和 DSC 曲线
Fig.1 The resistivity-temperature and DSC curves of CuSn18.7 melt

图 2 为 BiPb20.1 合金在升温 and 降温过程中内耗、电阻率及热电势随温度的变化规律. 由图 2 可以看出, 当以相同的速度 (3 °C/min) 升温时, 熔体的内耗、电阻率及热电势差在几乎相同的温度区间 (510 ~ 730 °C) 内发生了突变. 在降温过程中, 这些物性参数均没有显著变化. 同样据此可以推测 BiPb20.1 熔体在 510 ~ 730 °C 发生了液-液结构转变, 并且这种转变在降温过程中是不可逆的.

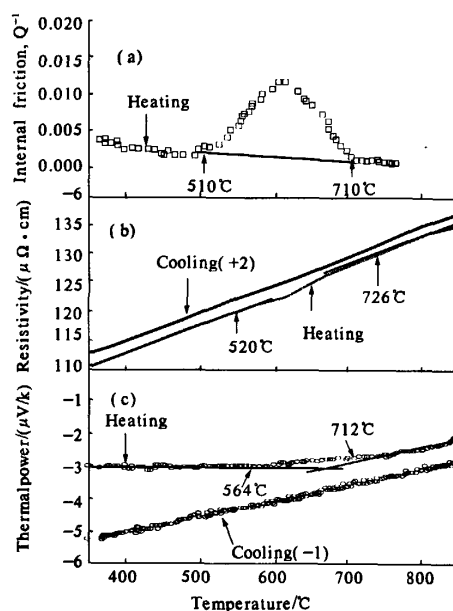


图2 BiPb20.1 熔体的内耗, 电阻率以及热电势随温度变化的曲线 (3 °C/min)

Fig.2 Internal friction, resistivity, and absolute thermalpower, as functions of temperature for liquid BiPb20.1 alloys.

2.2 凝固行为差异

图 3 是试样的空冷凝固曲线和凝固速率 df/dt (并非冷却速率, 计算过程见文献[12]), 表 1 是相关的凝固特征参数 (T_v 是最大的过冷温度, ΔT_v 是形核过冷度). 对 CuSn18.7 合金来说, 由图 3(a) 和表 1 可以看出, 熔体 A 和 B 从 780 °C 冷却到 680 °C 的耗时几乎相同, 但是熔体 B 的过冷度要比熔体 A 的高 6.2 °C.

对于 BiPb20.1 合金来说, 熔体 B 的过冷度要比熔体 A 高 11.32 °C, 并且熔体 B 和熔体 A 的最大凝固速率分别为 0.018 8 s⁻¹ 和 0.008 4 s⁻¹. 此外, 熔体 B 耗时 208.5 s 完成了凝固过程, 这一时间要比熔体 A 耗时短 21.0 s.

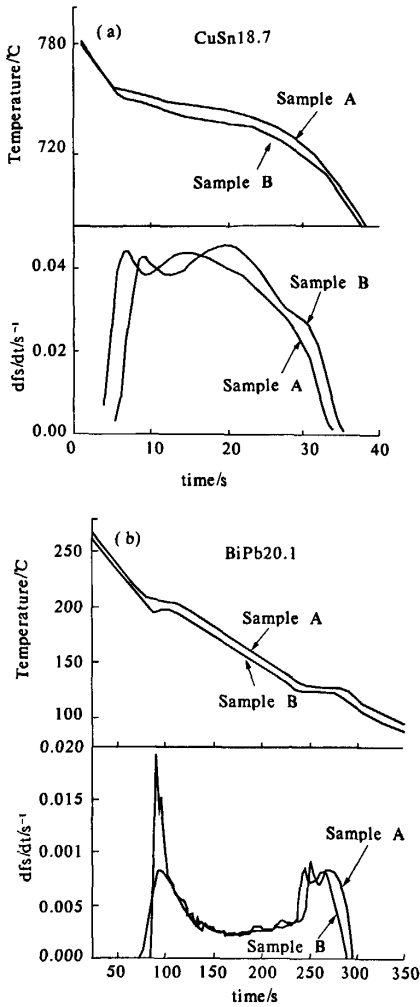


图3 两种熔体的冷却曲线和凝固速率
Fig.3 Cooling curves and solidification rates (dfs/dt)
for the melts: (a) CuSn18.7; (b) BiPb20.1.

表1 熔体的凝固参数

Tab.1 Solidification parameters of melts				℃
Parameter	CuSn18.7		BiPb20.1	
	Sample A	Sample B	Sample A	Sample B
T_v	755.60	749.40	206.76	195.44
ΔT_v	15.40	21.60	12.24	23.56

2.3 凝固组织差异

由图4我们可以看出,对于CuSn18.7合金来说,当其经历了液-液结构转变后,其凝固组织中的 δ 相明显细化,尺寸由大于40 μm 减小至小于25 μm .而对于BiPb20.1合金来说,当熔体经历了结构转变之后,凝固组织中初生相(Bi固溶体)由

鱼骨状的树枝晶变为无序排布的等轴晶.此外,通过电子探针检测,发现初生相中的铅平均含量由大于3%减小至小于1%.

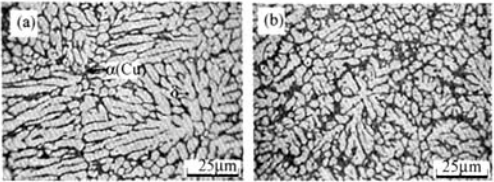


图4 CuSn18.7合金的凝固组织
Fig.4 Solidification microstructures of CuSn18.7;
(a) for sample A and (b) for sample B.

由以上凝固实验结果可以看出,熔体结构转变对合金的凝固行为和凝固组织有着很大的影响.

3 讨论

研究表明,在离液相线不高的温度范围内,一些液态纯金属和合金的结构是微观不均匀的,类似于固态结构的原子团簇仍有部分保留到了熔体中^[13-15],并且这些原子团簇在热力学上是亚稳的.对于CuSn18.7这种化合物形成合金,由于Cu、Sn原子间强的相互作用,固态CuSn合金中存在的金属间化合物会对液态时原子团簇的形成可能会产生一定的影响. S. Gruner^[16]采用X射线衍射和中子散射法研究了CuSn合金全成分范围内的化学短程序结构(CSROs),并且运用Il'inskii's模型进行了深入分析,结果表明:1 000℃时,CuSn18.7熔体可以看作是Cu和Cu₃Sn团簇的混合体,而不存在类固型原子团簇Cu₅Sn.因此我们推测Cu₅Sn(β 相)型化学短程序在升温过程中的855~1 040℃范围内被破坏,而后一个相对均匀的熔体形成,并且Cu₅Sn型化学短程序在降温中不能重新建立.对于Bi-Pb来说,由于含有半金属元素Bi,甚至在500℃时,Bi-Bi共价键都可以存在^[15,17-18].因此我们推测富Bi的原子团簇在510~730℃之间被破坏,之后熔体变得更加均匀和无序,富Bi原子团簇在降温中不能重新建立.

由冷却曲线可以看出,经历了不可逆的液-液结构转变之后,熔体凝固需要更大的驱动力来形核和长大.究其原因,作者认为这与类固型原子团簇在升温过程中被打破并且在降温过程中不能重新建立有关.相对于熔体A来说,熔体B中的原子团簇更加细小,熔体也更加均匀和无序.在凝

固过程中,由于熔体 A 具有更多相对较大的类团型原子团簇,通过能量起伏和结构起伏,原子团簇很容易达到临界形核半径而成为稳定的结晶核心,因而更易于形核,所需形核过冷度下也较小. 熔体 B 形核则相对困难,必须依靠增大过冷度来促进这一形核过程的进行,从而导致形核率明显增大.

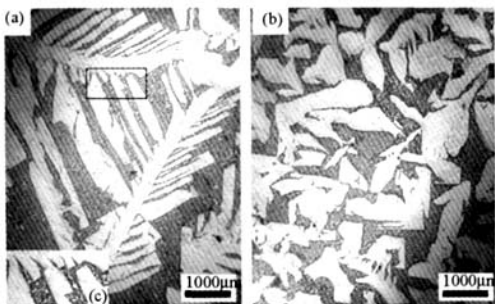


图5 BiPb20.1 合金的凝固组织

Fig. 5 Solidification microstructures of BiPb20.1:

(a) melted at 500 °C, (b) melted with 800 ~ 500 °C,

(c) magnification image of area in (a).

此外,如图6所示,对于合金来说,在平衡条件下,其自由能的变化 $dG = -SdT$. 熵 S 通常为正值,并且 $-S$ 是 $G-T$ 曲线的斜率. 在过冷 ($T < T_L$) 熔体中, $G_L > G_S$, 液-固之间的自由能差 $\Delta G_m = G_L - G_S$. ΔG_m 提供了凝固的驱动力. 然而,当熔体发生结构转变后,熔体变得更加均匀和有序,其熵值增大,即 $S'_L > S_L$. 因此,在相同的过冷度下,经历了结构转变的熔体其自由能必然高于未经过结构转变的熔体的自由能,即 $G'_L > G_L$, 并且 $\Delta G'_m = G'_L - G_S = \Delta G_m + \Delta G_a$, 也就是说,在相同的过冷度下,经历了结构转变的熔体其形核驱动力更大. 由于形核率 $I \propto \Delta G_m$, 所以可以说熔体结构的均匀化导致了形核率的增大.

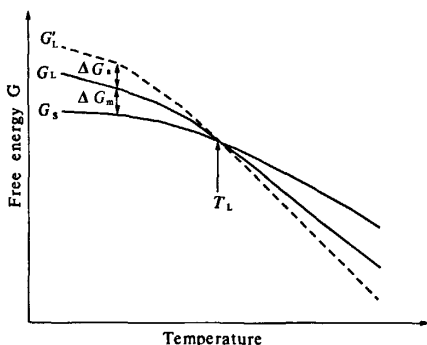


图6 液相和固相自由能随温度变化示意图

Fig. 6 The temperature dependence of free energies of liquid phase and solid phase

晶体生长过程包括质点扩散到晶核表面和扩散到晶核表面的质点按照点阵结构堆积到晶粒上两个过程,如图7所示,前者需要扩散活化能 ΔG_b ,后者需要克服液-固自由能差 ΔG_m . 而当熔体结构发生转变后,扩散活化能 ΔG_b 几乎不变,而液-固自由能差则变为 $\Delta G_m + \Delta G_a$. 如果晶体以连续方式生长,那么原子跨过能垒从液相过渡到固相和固相过渡到液相所需的频率分别为:

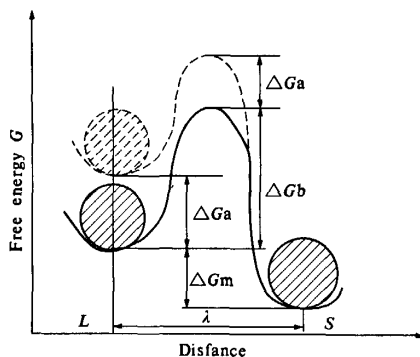


图7 固液界面附近熔体的热力学模型

Fig. 7 Thermodynamic model near the liquid-solid interface during solidification

$$v_{LS} = v_0 \exp[-\Delta G_b/KT] \quad (1)$$

$$v_{SL} = v_0 \exp[-(\Delta G_b + \Delta G_m)/KT] \quad (2)$$

式中: V_0 为原子的振动频率; K 是波尔兹曼常数. 此时,原子由液相穿过界面向晶体净跳跃频率为:

$$v_{net} = v_{LS} - v_{SL} = v_0 \exp(-\Delta G_b/KT) \cdot [1 - \exp(-\Delta G_m/KT)] \quad (3)$$

如果熔体经历了液液结构转变,那么净跳跃频率变为:

$$v'_{net} = v_0 \exp[-(\Delta G_b)/KT] \cdot [1 - \exp(-\Delta G_m + \Delta G_a)/KT] \quad (4)$$

由于 $K = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$, 所以 $v_{net} \approx v'_{net}$, 而晶体的生长速度 $R = \alpha v_{net}$ (α 是常数), 显然, $R \approx R'$. 这表明液-液结构转变对晶核的长大速率没有明显影响. 并且,由于晶粒大小由形核和生长过程共同决定,所以由于过冷度的增大,导致熔体 B 的凝固组织得以细化.

此外,液-液结构转变还可能会影响界面溶质分配系数. 假定晶体为连续生长,且在固液界面上原子以原子团的形式跳动. 则由固相向液相的溶质原子簇团跳动通量为 $J_{s \rightarrow l} (= f_s v_{sl} a k_s x_s^*)$, 液相向固相的溶质原子簇团跳动通量为 $J_{l \rightarrow s} (= f_l v_{ls} a k_l x_l^*)$, 式中 x_s^* 、 x_l^* 分别为固液界面处固相和液相侧溶质原子团簇摩尔分数; f_s 、 f_l 分别为固体和液体中可能发生原子团簇跳跃的位置分数;

k_s, k_L 分别为固相和液相中溶质原子团簇的活度因子; a 原子团簇的跳跃距离. 而液-液结构转变后, $J'_{s-L} (=f_s v'_{sL} a k_s x_s^*)$, $J'_{L-s} (=f_L v'_{Ls} a k_L x_L^*)$. 按照质量守恒要求 $d(dx/dt) = J_{L-s} - J_{s-L} = R(x_L^* - x_s^*)^{[19]}$, 那么

$$K_E = \frac{x_s^*}{x_L^*} = \frac{f_L k_L a v_0 \exp[-\Delta G_b/KT] + R}{f_s k_s a v_0 \exp[-\Delta G_m/KT] + R} \quad (5)$$

$$K'_E = \frac{f_L k_L a v_0 \exp[-\Delta G_b/KT] + R'}{f_s k_s a v_0 \exp[-(\Delta G_a + \Delta G_m)/KT] + R'} \quad (6)$$

所以 $K'_E < K_E$, 也就是说, 熔体结构转变会导致界面溶质分配系数的减小.

对于 BiPb20.1 来说, 其初生相形态变化的原因可以用枝晶熔断理论来解释. 在凝固刚开始的时候, 熔体 B 中的初生 Bi 固溶体也是以树枝晶方式生长的, 但是由于溶质分配系数的减小而导致 Bi 固溶体排出更多的 Pb 原子, 这些 Pb 原子在枝晶根部富集, 从而导致枝晶根部的熔点下降. 因此, 一个较小的能量起伏就可能使二次枝晶臂从主干上脱落下来. 通过对流, 这些脱落的二次枝晶臂游离开并且最终形成无序的等轴晶. 由图 5(c) 我们可以看出, 二次枝晶臂正处于断裂的临界点, 正是由于溶质分配系数的减小加速了二次枝晶臂的断裂.

4 结论

(1) 液态 CuSn18.7 和 BiPb20.1 合金的物理性能在特定的温度区间都发生了异常的变化, 这揭示了熔体在这些温度区间内发生了不连续的液-液结构转变. 笔者推测这是由于熔体中存在着亚稳的类固型原子团簇, 这些原子团簇在结构转变过程中被打破且在冷却过程中不能回复.

(2) 凝固实验表明, 熔体结构转变对合金的凝固组织和凝固行为有着很大的影响, 例如形核过冷度显著增大, CuSn18.7 合金的凝固组织明显细化, 而 BiPb20.1 合金的初生相形态由鱼骨状树枝晶变成无序的等轴晶.

(3) 通过建立能量模型发现: 由于熔体经历结构转变之后变得更加均匀和无序, 致使过冷熔体的自由能升高, 液固自由能差和形核驱动力增大, 从而形核率明显变大. 此外, 分析认为结构转变对晶体生长速度影响不大, 但是它会导致界面溶质分配系数减少. BiPb20.1 合金组织形态的变化正是由于熔体结构转变改变了界面溶质分配系数导致的.

参考文献:

- [1] QIU D, ZHANG M, TAYLOR J, et al. A novel approach to the mechanism for the grain refining effect of melt superheating of Mg-Al alloys[J]. *Acta Materialia*, 2007, 55(6): 1863-1871.
- [2] WANG W M, BIAN X F, QIN J Y, et al. The atomic-structure changes in Al-16 pct Si alloy above the liquidus[J]. *Met. Mater. Trans. A*, 2000, 31: 2163-2168.
- [3] BIAN X F, WANG W M. Thermal-rate treatment and structure transformation of Al-13 wt. % Si alloy melt[J]. *Mater. Lett.*, 2000, 44(1): 54-58.
- [4] ZU F Q, ZHU Z G, GUO L J, et al. Observation of an anomalous discontinuous liquid-structure change with temperature[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2002, 89(12): 125505-4.
- [5] ZU F Q, LI X F, GUO L J, et al. Temperature dependence of liquid structures in In-Sn20: diffraction experimental evidence[J]. *Phys. Lett. A*, 2004, 324(5-6): 472-478.
- [6] ZU F Q, ZHU Z G, GUO L J, et al. Liquid-liquid phase transition in Pb-Sn melts[J]. *Phys. Rev. B*, 2001, 64(18): 180203-4.
- [7] ZU F Q, ZHU Z G, ZHANG B, et al. Post-melting anomaly of Pb-Bi alloys observed by internal friction technique[J]. *J. Phys.: Condens. Matter*, 2001, 13: 11435-11442.
- [8] LI X F, ZU F Q, DING H F, et al. High-temperature liquid-liquid structure transition in liquid Sn-Bi alloys: experimental evidence by electrical resistivity method[J]. *Phys. Lett. A*, 2006, 354(4): 325-329.
- [9] 余瑾, 张燕, 祖方道, 等. 二元 SnZn 合金的电阻随温度变化的特性[J]. *中国有色金属学报*, 2006, 16(8): 1337-1342.
- [10] 王强, 陆坤权, 李言祥. 液态 InSb 电阻率和热电势与温度的关系[J]. *物理学报*, 2001, 50(7): 1355-1358.
- [11] CHENG S J, BIAN X F, ZHANG J X, et al. Correlation of viscosity and structural changes of indium melt[J]. *Mater. Lett.*, 2003, 57(26-27): 4191-4195.
- [12] CRUZ H, GONZALEZ C, JUÁREZ A, et al. Quantification of the microconstituents formed during solidification by the Newton thermal analysis method[J]. *J. Mater. Proc. Tech.*, 2006, 178: 128-134.
- [13] POPEL P S, CALVO-DAHLBORG M, DAHLBORG U. Metastable microheterogeneity of melts in eutectic and monotectic systems and its influence on the proper-

- ties of the solidified alloy[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2007, 353:3243.
- [14] DAHLBORG U, CALVO-DAHLBORG M, POPEL P S, et al. Structure and properties of some glass-forming liquid alloys [J]. *Eur. Phys. J. B*, 2000, 14:639.
- [15] PROKHORENKO S V. The Structure-Thermodynamic State and the Mechanism of Crystallization of Gallium - Based Melts[J]. *High Temperature*, 2005, 43:700 - 705.
- [16] GRUNER S, KABAN I, KLEINHEMPEL R, et al. Short-range order and atomic clusters in liquid Cu-Sn alloys[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids* 2005, 351: 3490 - 3496.
- [17] NEUMANN H, HUIZ W, HOYER W. X-Ray investigations on molten Bi-Pb alloys [J]. *Phys. Chem. liq.*, 1995, 29(4):211 - 222.
- [18] ANUSIONWU B C, AKINLADE O, HUSSAIN L A. A theoretical study of structure and ordering in Pb-Bi molten alloys[J]. *Phys. Chem. liq.*, 1997, 34 (1):1 - 13.
- [19] 周尧和, 胡壮麒, 介万奇. 凝固技术[M], 北京:机械工业出版社, 1998. 458.

A New Viewpoint of the Mechanism of Effect of Melt Overheating Treatment

CHEN Jie, ZU Fang - qiu, HUANG Zhong - yue, DING Guo - hua

(School of Materials Science and Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: In this paper, the effects of melt overheating treatment on solidification of CuSn18.7(at.%) and BiPb20.1(at.%) melts were studied from the viewpoint of liquid - liquid structure change(LLSC). Anomalous changes of physical properties (e. g. internal friction, electrical resistivity, thermopower and thermodynamics) of liquid alloys with temperature suggested that discontinuous LLSC occurred in the heating procedure of the melts. The results of corresponding solidification experiments reveal that the LLSC had a significant effect on solidification behavior and microstructures, e. g. the nucleation undercooling increased and the morphology of primary phase of BiPb20.1 alloy changed evidently when solidifying from the melt experienced LLSC. It concludes that the LLSC changed energy constitution of the melt system, and further affected the effective partition coefficient, thermodynamic and kinetics of crystal growth, then finally altered the solidification behavior and solidified microstructures.

Key words: melt overheating treatment; alloy; liquid structure change; solidification