

# 深过冷 Ni-15%Sn 合金熔体表面张力研究\*

张蜡宝<sup>1,2)</sup> 代富平<sup>1)</sup> 熊予莹<sup>2)</sup> 魏炳波<sup>1)</sup>

1) 西北工业大学应用物理系, 西安 710072)

2) 华南师范大学物理与电信工程学院, 广州 510631)

(2005 年 4 月 18 日收到, 2005 年 5 月 23 日收到修改稿)

在电磁悬浮下实现了 Ni-15%Sn 合金的深过冷, 最大过冷度为 265K (0.16 $T_L$ )。结合悬浮液滴振荡法实验测定了 Ni-15%Sn 合金在 1368—1915K 范围内的表面张力。实验表明, 在所测量温度范围内, 表面张力随温度增加, 连续线性递减, 函数关系式为  $\sigma_{\text{Ni-15\%Sn}} = 1316.7 - 1.01(T - T_L)$  mN/m。根据表面张力的实验数据, 理论计算了该合金的黏度系数和扩散系数, 并在此基础上研究了合金的扩散激活能  $E_D$  和黏液活化能  $E_\eta$  等。

关键词: 深过冷, 电磁悬浮, 表面张力, 黏度系数, 扩散系数

PACC: 6810C, 6210, 6620

## 1. 引言

深过冷技术是指在一定的条件下通过抑制凝固过程中的异质形核, 液态金属冷却至远低于其平衡凝固点温度而不发生晶体形核, 从而使液态金属获得很大的过冷度。由于深过冷是一种远离热力学平衡的亚稳状态, 常规方法很难适用, 致使文献中报道的深过冷熔体的热物理性质数据较少, 这就使得深过冷液态金属热力学和动力学研究长期处于定性和半定量状态, 制约了凝聚态物理和材料科学研究的发展。对深过冷液态金属热物理性质研究已经成为凝聚态物理和材料科学领域的一个前沿课题。液态金属热物理性质包括很多, 如表面张力、黏度系数、自扩散系数、比热等。其中, 表面张力是最常见的热物理性质, 它与金属凝固过程的关系极为密切, 对凝固后的宏观性能有很大的影响, 同时又是进行定量动力学的先决条件, 所以对深过冷熔体表面张力的研究具有非常重大的意义<sup>[1-5]</sup>。

液态金属表面张力研究主要有理论研究、计算机模拟和实验测定三个方面。其中, 理论研究和计算机模拟均需要通过实验来证实, 因此实验研究在表面张力的研究中发挥着不可替代的作用。表面张力的实验研究方法大致可以分为两种, 接触式测量和非接触式测量。前者主要包括最大气泡压力法

(maximum bubble pressure method)、下垂液滴法(pendent drop method)和座滴法(sessile drop method)等。由于样品与器壁的接触, 容易产生异质形核, 难以实现样品的深过冷。后者主要包括悬浮液滴振荡法(oscillation drop method), 采用电磁悬浮、静电悬浮、超声悬浮和气动悬浮等悬浮无容器处理技术结合液滴振荡法, 使样品达到深过冷状态。已有实验表明<sup>[1, 2]</sup>, 电磁悬浮结合悬浮液滴振荡法测定表面张力是研究深过冷条件下表面张力的有效手段。

## 2. 实验原理

电磁悬浮(electromagnetic levitation)技术是利用高频交变电流产生的高频交变电磁场与金属样品的相互作用悬浮并加热样品, 达到悬浮熔炼的目的<sup>[6]</sup>。在高频电磁场中, 悬浮液滴在表面张力作用下产生振荡, 其表面振荡频率与液滴表面张力的关系为<sup>[7]</sup>

$$\sigma = \frac{3}{8} \pi M \omega^2, \quad (1)$$

$$\omega_l^2 = \frac{1}{4\pi^2} k(l-1)(l+2) \frac{\sigma}{\rho a^3}, \quad (2)$$

式中,  $\sigma$  为表面张力,  $M$  为样品质量,  $\omega$  为 Rayleigh 频率,  $l$  为液滴振荡模式索引,  $\omega_l$  是第  $l$  种模式的振荡频率,  $\rho$  为液滴的密度,  $a$  为悬浮液滴的半径。由于 Rayleigh 最早得出该关系, 所以液滴表面的振荡频率通常又称为 Rayleigh 频率。

\* 国家自然科学基金(批准号 50121101, 50395105, 59901009 和 59871040)和霍英东教育基金(批准号 71044)资助的课题。

† E-mail: fpdai@nupu.edu.cn

实际上,地球重力加速度  $G$  严重影响了悬浮液滴表面振荡频率分布<sup>[8]</sup>.在重力的作用下,表面振荡频率分裂成多个频峰(如图 1(a));在微重力的情况下,仅观察到一个明显的频峰(如图 1(b)).Cummings 和 Blackburn<sup>[9]</sup>对此进行了深入的研究,他们发现:在地球重力场中悬浮液滴表面振荡频率常分裂为三峰和五峰,但究竟分裂为三峰还是五峰主要与悬浮线圈的设计有关.当液滴旋转或形状非轴对称时,频谱中常出现五个频峰(用  $l=2, m=-l, \dots, +l$  来表示),此时, Rayleigh 频率可以通过下式计算:

$$\omega_{l=2}^2 = \frac{1}{5}(\omega_{l=2, m=0}^2 + 2\omega_{l=2, m=\pm 1}^2 + 2\omega_{l=2, m=\pm 2}^2) - 2\omega_{tr}^2, \quad (3)$$

$$\omega_{l=2}^2 = \frac{1}{5} \sum_{m=-1}^{m=1} \omega_{l=2, m}^2 - 2\omega_{tr}^2, \quad (4)$$

其中  $\omega_{l=2, m}$  为基本模式及第  $m$  个峰的频率,  $\omega_{tr}$  为液滴质心平均平移频率,其大小一般为 4—6 Hz,取决于液滴质量、悬浮线圈及悬浮装置;振荡模式  $l, m$  由下式确定<sup>[10]</sup>:

$$R_{l, m} = R_0(1 + f(\Theta) + \varepsilon \cos(\omega_{l, m} t)) \times P_l^m(\cos\Theta) \times \cos(m\Phi), \quad (5)$$

其中,  $f(\Theta) = \frac{\Delta R(\Theta)}{R_0}$ ,

$$P_l^m(x) = (-1)^m (1-x^2)^{m/2} \frac{d^m}{dx^m} P_l(x),$$

$$P_l(x) = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{dx^l} (x^2 - 1)^l.$$

这里,  $P_l^m$  为连带勒让德函数,  $f(\Theta)$  为样品相对球形的偏离,  $R_{l, m}$  为振荡模式为  $l, m$  时样品的半径,  $R_0$  为样品为正球形时的半径.然而,实验中振荡的模式通常难以确定,这时可以利用下式计算 Rayleigh 频率<sup>[11]</sup>:

$$\omega_{l=2}^2 = \frac{1}{10}(3\omega_{\max}^2 + 3\omega_{\min}^2 + 4\omega_{\text{middle}}^2) - 2\omega_T^2 \pm \frac{1}{10}(\omega_{\max}^2 - \omega_{\min}^2), \quad (6)$$

式中,  $\omega_{\max}$  为频值最大的峰,  $\omega_{\min}$  为频值最小的峰,而  $\omega_{\text{middle}}$  为中间频峰.

### 3. 实验结果与分析讨论

#### 3.1. 表面张力的实验测定

实验中,样品 Ni-15% Sn 合金采用 99.999% 的

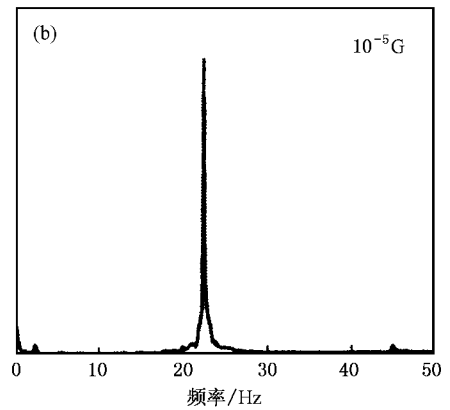
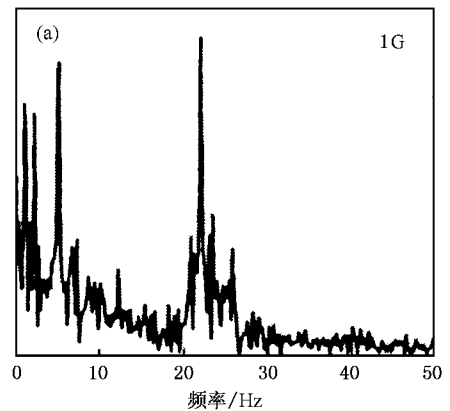


图 1 在重力和微重力作用下液滴表面的振荡频谱<sup>[8]</sup>

高纯 Ni 和 Sn 配置,并通过超高真空电弧熔炼装置熔炼成近球状,直径 4—7 mm,质量约 0.8 g.实验时,本底真空度高于  $1.0 \times 10^{-5}$  Pa,氛围气体是体积比 1:1 的高纯氩气和高纯氦气的混合气体,控制样品温度的冷却气体为高纯  $H_2, He$  混合气体(含 24.8%  $H_2$ ).实现悬浮熔炼后,采用红外非接触式测量获得样品表面信号,通过光电转换得到了样品表面的振荡信号(如图 2(a))和样品的温度,再通过低通滤波、放大、快速傅里叶变换 FFT 即可得到液滴表面振荡的频谱分布,如图 2(b)所示,图中低频侧频峰为液滴质心的平移频率,高频段的频峰即代表表面振荡频率.

按照上述测量方法,先后得到了样品表面振荡信号、温度、振荡频谱,及计算 Rayleigh 频率和表面张力.进行数据处理后,得到 Ni-15% Sn 合金熔体的表面张力如图 3 所示,再进行拟合即可得到表面张力与温度的关系式

$$\sigma_{\text{Ni-15% Sn}} = 1316.7 - 1.0(T - T_L) \text{ mN/m}, \quad (7)$$

其中,  $T_L = 1623\text{K}$  是 Ni-15% Sn 合金的熔点.

由图 3 可知,在实验测定范围内, Ni-15% Sn 合

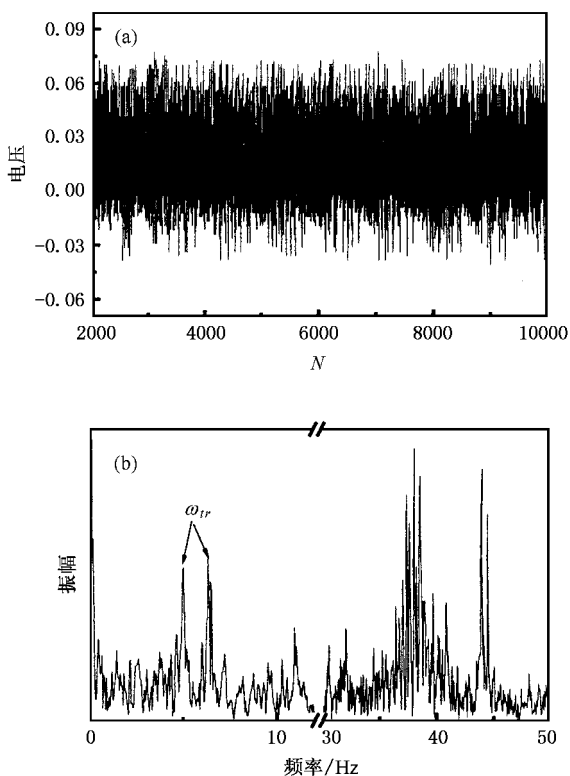


图2 液滴表面振荡信号(a)及FFT变换频谱(b)

金熔体表面张力为温度的函数,随温度线性递减,形式为  $\sigma = \sigma_0 - K(T - T_L)$  关系式,且在熔点处不发生突变。

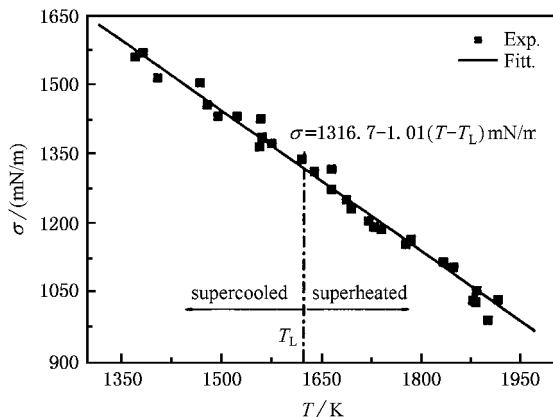


图3 深过冷 Ni-15%Sn 合金熔体表面张力与温度的关系

表1列出了几种比 Ni-Sn 合金表面张力与温度的关系。从表1中可以看出,合金表面张力与组分有直接的关系。将本文拟合得到的 Ni-15%Sn 合金熔体表面张力的温度曲线,与相关金属及合金熔体表面张力与温度的曲线比较,可以看出,在所比较的几种 Ni-Sn 合金中,其表面张力符合文献[1]得出的

二元合金表面张力与成分含量成开口向上的二次曲线关系。

表1 不同比 Ni-Sn 合金表面张力与温度的关系

研究对象	$T_L/K$	$\sigma_0/(mN/m)$	$K/(mN/K)$	研究者
$\sigma_{Ni-15\%Sn}$	1623	1316.7	-1.01	本文
$\sigma_{Ni}$	1727	1770	-0.330	Egry <sup>[10]</sup>
$\sigma_{Ni}$	1727	1769	-0.318	Han <i>et al.</i> <sup>[11]</sup>
$\sigma_{Ni-5\%Sn}$	1701	1503	-0.64	Dai <i>et al.</i> <sup>[16]</sup>
$\sigma_{Sn}$	505	544	-0.070	Smithlls <sup>[11]</sup>
$\sigma_{Sn}$	505	560	-0.090	Iida <i>et al.</i> <sup>[12]</sup>

在悬浮熔炼过程中,样品在高温下挥发,多次实验表明,样品质量均有减小,但挥发损失的合金质量小于 0.5%,由此导致表面张力误差不会超过 0.5%。另外,文献[13]和[14]分别报道过 Ni-15%Sn 合金在 1773K 和 1743K 时的表面张力为 1133mN/m 和 1000mN/m。而本文得到的实验数据表明,在 1773K 和 1743K 时 Ni-15%Sn 合金的表面张力分别为 1191mN/m 和 1156mN/m。可以看出,本文获得的数据较大。从实验过程来看,本文实现了深过冷,样品的纯度和实验环境要求更高,从而有效地减少了杂质和环境的影响,而杂质通常导致表面张力偏小,可见本文的数据真实可靠。

### 3.2. 黏度系数与扩散系数

合金熔体表面张力与其黏度系数、扩散系数、密度、电导率等具有内在联系,黏度系数和表面张力<sup>[15]</sup>、扩散系数和黏度系数<sup>[4]</sup>分别存在下列关系:

$$\eta = \frac{16\sigma}{15} \sqrt{\frac{m}{kT}}, \quad (8)$$

$$D = \frac{kT\eta}{6\pi r}, \quad (9)$$

式中  $\eta$  为黏度系数,  $m$  是绝对原子量,  $k$  是玻尔兹曼常数,  $T$  是绝对温度,  $r$  是粒子的特征长度。通常情况下,黏度系数和扩散系数与温度的关系均具有阿伦尼乌斯(Arrhenius)公式的形式。因此,利用实验测定表面张力数据和(8)(9)式可以得到该合金的黏度系数和扩散系数与温度的关系(如图4所示)

$$\eta = 0.53 \exp(2.33 \times 10^4/RT) \text{ mPa} \cdot \text{s}, \quad (10)$$

$$D = 4.59 \times 10^{-9} \exp(-3.99 \times 10^4/RT) \text{ m}^2/\text{s}. \quad (11)$$

实际上,黏度系数与温度的关系为

$$\eta(T) = \eta_0 \exp\left(\frac{E_\eta}{RT}\right), \quad (12)$$

其中,  $E_\eta$  为黏液活化能,它包括两部分,一部分为造

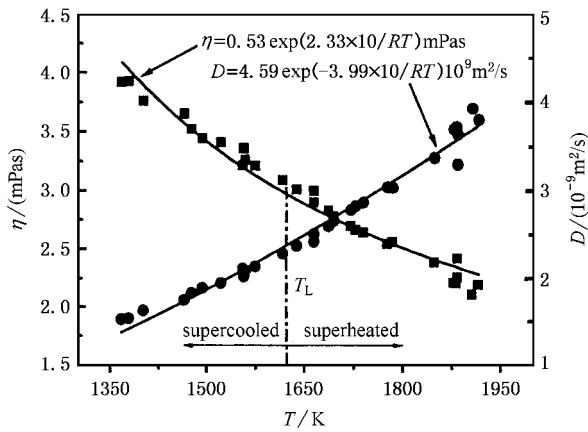


图4 黏度系数和扩散系数与温度的关系

成质点移动形成必需的能量,另一部分为质点通过空隙移动的附加能量.黏液活化能  $E_\eta$  为温度的函数,即

$$E_\eta(T) = E_{\eta_0} + \frac{1}{2} RT, \quad (13)$$

其中  $E_{\eta_0}$  为常数.因此该关系式可写为

$$\eta(T) = (\eta_0 e^{1/2}) \exp\left(\frac{E_{\eta_0}}{RT}\right). \quad (14)$$

通过比较(10)式和(14)式可以看出

$$E_{\eta_0} = 2.33 \times 10^4 \text{ J/mol}. \quad (15)$$

将(15)式代入(13)式可以得到

$$E_\eta(T) = 2.33 \times 10^4 + \frac{1}{2} RT \text{ J/mol}. \quad (16)$$

在温度较低时,如  $T = 300\text{K}$  时(16)式中右边第二项值为  $1247\text{J/mol}$  仅相当于  $E_{\eta_0}$  的 5%,并且活化能随温度的变化较小,因此在温度较低时,可忽略该项.

$$E_\eta \approx E_{\eta_0} = 2.33 \times 10^4 \text{ J/mol}. \quad (17)$$

同理,还可得到扩散激活能  $E_D = 3.99 \times 10^4 \text{ J/mol}$ .

## 4. 结 论

实验测定了深过冷 Ni-15% Sn 合金熔体在 1368—1915K 范围内的表面张力,最大过冷度为 265K ( $0.16 T_L$ ).实验结果表明,表面张力随温度呈线性、连续、递减,且在熔点处不发生突变.通过实验数据理论计算了黏度系数和扩散系数,并由此进一步得到 Ni-15% Sn 合金的扩散激活能  $E_D$ ,黏液活化能  $E_\eta$  等.

在本文完成过程中,得到了西北工业大学空间材料科学与技术省部级重点实验室曹崇德教授、王楠教授等老师的热心帮助和大力支持,华南师范大学电致光电器件重点实验室王浩博士提出了有益的修改意见,在此表示衷心的感谢.

- [1] Han X J, Wei B 2003 *Philos. Mag.* **83** 1511  
 [2] Yao W J, Wei B 2003 *Chin. Phys.* **12** 1272  
 [3] Yao W J, Yang C, Han X J et al 2003 *Acta. Phys. Sin.* **52** 448 (in chinese) 姚文静、杨春、韩秀君等 2003 物理学报 **52** 448  
 [4] Wang H P, Cao C D, Wei B 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 4062  
 [5] Wei Z, Zhao Y B 2004 *Chin Phys.* **13** 1320  
 [6] Ma W Z, Ji C C, Li J G et al 2003 *Acta. Phys. Sin.* **52** 834 (in Chinese) 马伟增、季诚昌、李建国等 2003 物理学报 **52** 834  
 [7] Rayleigh B 1897 *Pro. R. Soc. London* **29** 71  
 [8] Fujii H, Matsumoto T 2000 *Acta Mater.* **48** 2933

- [9] Cummings D L, Blackburn D A 1991 *J. Fluid Mech* **224** 395  
 [10] Egly I 1991 *J. Mater. Sci.* **26** 2997  
 [11] Smithells C J 1983 *Metals Reference Book 6th* (London: E. A. Brandes)  
 [12] Iida T, Guthrie R 1993 *The Physical Properties of Liquid Metal* (Oxford: Clarendon press) p114  
 [13] Nogi K, Chung W B 1991 *Material Transactions* **2** 164  
 [14] Eremenko V N, Nizhenko V I 1964 *Ukr. Khim. Zh* **30** 125  
 [15] Egly I 1993 *Scripta Metall Mater.* **28** 1273  
 [16] Dai F P, Cao C D, Wei B 2005 *Sci. China G* in pressed

# Surface tension of a highly supercooled Ni-15% Sn alloy melt \*

Zhang La-Bao<sup>1,2)</sup> Dai Fu-Ping<sup>1)</sup> Xiong Yu-Ying<sup>2)</sup> Wei Bing-Bo<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Department of Applied Physics, Northwestern Polytechnic University, Xi'an 710072, China)

<sup>2)</sup> School of Physics and Telecommunication Engineering, South China Normal University, Guangzhou 510631, China)

( Received 18 April 2005 ; revised manuscript received 23 May 2005 )

## Abstract

The surface tension of supercooled liquid Ni-15% Sn alloy was measured by the electromagnetic oscillating drop method over a wide temperature range from 1368 to 1915K. The maximum supercooling of 265K (  $0.16T_L$  ) was achieved. Over the temperature range investigated, the measured surface tension shows a linear property expressed by  $\sigma_{\text{Ni-15\%Sn}} = 1316.7 - 1.0(T - T_L)$  mN/m. On the basis of experimental data, the viscosity and the diffusion coefficient of Ni-15% Sn melt were derived, and we also analyzed the activation energy for viscous flow and diffusion.

**Keywords** : high supercooling, electromagnetic levitation, surface tension, viscosity coefficient, diffusion coefficient

**PACC** : 6810C, 6210, 6620

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant Nos. 50121101, 50395105, 59901009 and 59871040 ) and the Fok Ying-Tong Education Foundation ( Grant No. 71044 ).