

过冷 Ni-P 合金的凝固行为*

黄起森 刘礼 韦修勋 李金富†

(上海交通大学材料科学与工程学院, 金属基复合材料国家重点实验室, 上海 200240)

(2011 年 12 月 28 日收到; 2012 年 2 月 9 日收到修改稿)

以揭示共晶系合金在不同过冷度下凝固时初生相的选择规律和凝固组织形成机理为目的, 用熔融玻璃净化和循环过热相结合的方法, 将 $\text{Ni}_{100-x}\text{P}_x$ ($x = 18, 19, 19.6, 20, 21$, 原子百分比) 合金过冷至平衡液相线以下不同的温度, 用高速红外测温仪记录了试样的凝固冷却曲线, 详尽分析了试样的凝固组织. 结果表明, 过冷 Ni-P 合金快速凝固过程中析出的初生相为 $\alpha\text{-Ni}/\text{Ni}_3\text{P}$ 耦合共晶时, 整个凝固过程中仅出现一次再辉, 在所形成的异常共晶组织中 $\alpha\text{-Ni}$ 颗粒大小分布均匀; 而当某一共晶相优先析出时, 另外一相需要在残留液相中重新形核, 致使凝固过程中出现两次再辉, 相应形成颗粒相大小截然不同的两类异常共晶组织; 据此绘制了 Ni-P 合金初生相为共生共晶的区域. Ni-P 合金中 $\alpha\text{-Ni}$ 的生长动力学明显快于 Ni_3P , 使得在大过冷度下过共晶合金也以 $\alpha\text{-Ni}$ 作为初生相进行凝固.

关键词: 过冷, 再辉, 异常共晶, 共晶共生区

PACS: 64.70.D-, 81.30.Fb, 81.10.Fq

1 引言

Ni-P 合金是典型的非晶形成体系^[1-4], 并在表面工程和电子工业领域具有广泛用途^[5-7], 了解其凝固过程对认识合金的非晶形成能力, 控制其服役组织具有重要的意义. 再辉是合金深过冷快速凝固过程中的一个重要现象, 直接反映快速凝固过程中晶体的生长特性. 随着高速红外测温技术的发展, 研究者目前已可以在 ms 甚至 μs 量级上分析温度再辉曲线的构成, 由此揭示了许多以往难以发现的重要现象^[8-11]. 有文献报道, 共晶成分的 Ni-P 合金在过冷度超过 190 K 时, 快速凝固组织由规则的棒状共晶转变为异常共晶, 并认为异常共晶的出现是由于离异生长的固溶体 $\alpha\text{-Ni}$ 枝晶重熔熟化造成的^[12]. 但与其他共晶体系相比, 该异常共晶形成的临界过冷度明显偏大, 有必要从更多方面予以分析研究. 本文采用高速红外测温仪记录 Ni-P 合金在不同过冷度下凝固时的冷却与再辉曲线, 并对所对应的凝固组织进行系统研究, 以期能够较准确地描绘出 Ni-P 合金的共晶共生区.

2 实验方法

实验合金成分为 $\text{Ni}_{100-x}\text{P}_x$ ($x = 18, 19, 19.6, 20, 21$, 原子百分比), 由高纯电解镍 (99.999 wt.%) 和红磷 (99.9999 wt.%) 配制. 为了减小红磷烧损造成的波动, 预先配制了过共晶成分的 Ni-P 中间合金, 其工艺过程参见文献 [13]. 随后用真空感应加热炉在高纯 Ar 保护氛围中将中间合金与剩余高纯电解镍混合熔化成所需成分合金.

过冷实验采用熔融玻璃净化和循环过热法, 为此首先将经充分脱水处理的 B_2O_3 净化剂在石英坩埚内熔化, 再投入合金料, 依靠净化剂的吸附作用和循环过热来去除、分解合金中可能作为形核衬底的夹杂物, 以此获得深过冷. 合金的热历史使用高速红外测温仪测定, 其精度为 1 K, 具有 50 ms 和 1 ms 两种反应时间.

凝固后的试样直径约 9 mm, 经切割、磨平和抛光后, 用浓 HNO_3 与 H_2O 体积比为 1 : 1 的腐蚀剂腐蚀. 使用带有 Leco 图像分析软件的光学显微镜进行组织观察, 用带有能谱仪 (EDS) 的 JSM

* 国家自然科学基金 (批准号: 50874073) 和国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2011CB610405) 资助的课题.

† E-mail: jfli@sjtu.edu.cn

7600F 型场发射扫描电镜进行高倍组织和相成分分析.

3 实验结果与讨论

3.1 凝固再辉曲线

图 1 为不同成分 Ni-P 合金在不同过冷度下凝固时的再辉曲线, 图中 T_L 和 T_E 分别代表液相线温度和共晶温度. 由图 1(a) 可知, $\text{Ni}_{80.4}\text{P}_{19.6}$ 共晶合金存在一临界过冷度 ΔT_c (117 K). 在该临界过冷度以下, 只有一次再辉, 高于 ΔT_c , 将发生两次再辉. 随着过冷度的增加, 两次再辉间的时间间隔随之缩短.

相比于共晶合金, 亚共晶合金与过共晶合金的凝固再辉曲线随过冷度的变化更加复杂, 如

图 1(b)—(e) 所示. 根据凝固再辉曲线的特征, 亚共晶合金存在着两个临界过冷度 $\Delta T_{c,1}$ 和 $\Delta T_{c,2}$, 下面以 $\text{Ni}_{82}\text{P}_{18}$ 亚共晶合金为例加以说明. 如图 1(b) 所示, 当该合金熔体的过冷度小于 $\Delta T_{c,1}$ (约为 70 K) 时, 冷却过程中温度再辉后, 接着有一个温度缓慢降低的过程, 在共晶温度以下的某一温度, 发生第二次再辉. 当过冷度介于 $\Delta T_{c,1}$ 和 $\Delta T_{c,2}$ (约为 120 K) 之间时, 在整个冷却凝固过程中仅有一次温度再辉, 再辉后的温度均低于共晶温度. 当过冷度超过 $\Delta T_{c,2}$ 后, 过冷熔体在凝固过程中又将发生两次再辉, 与过冷度小于 $\Delta T_{c,1}$ 时的情况相似, 但两次再辉之间的时间间隔更短, 并且再辉后的温度下降较快. $\text{Ni}_{81}\text{P}_{19}$ 亚共晶合金的情况与 $\text{Ni}_{82}\text{P}_{18}$ 相似, 如图 1(c) 所示, 仅是临界过冷度有所不同, $\Delta T_{c,1}$ 和 $\Delta T_{c,2}$ 分别为 60 K 和 120 K.

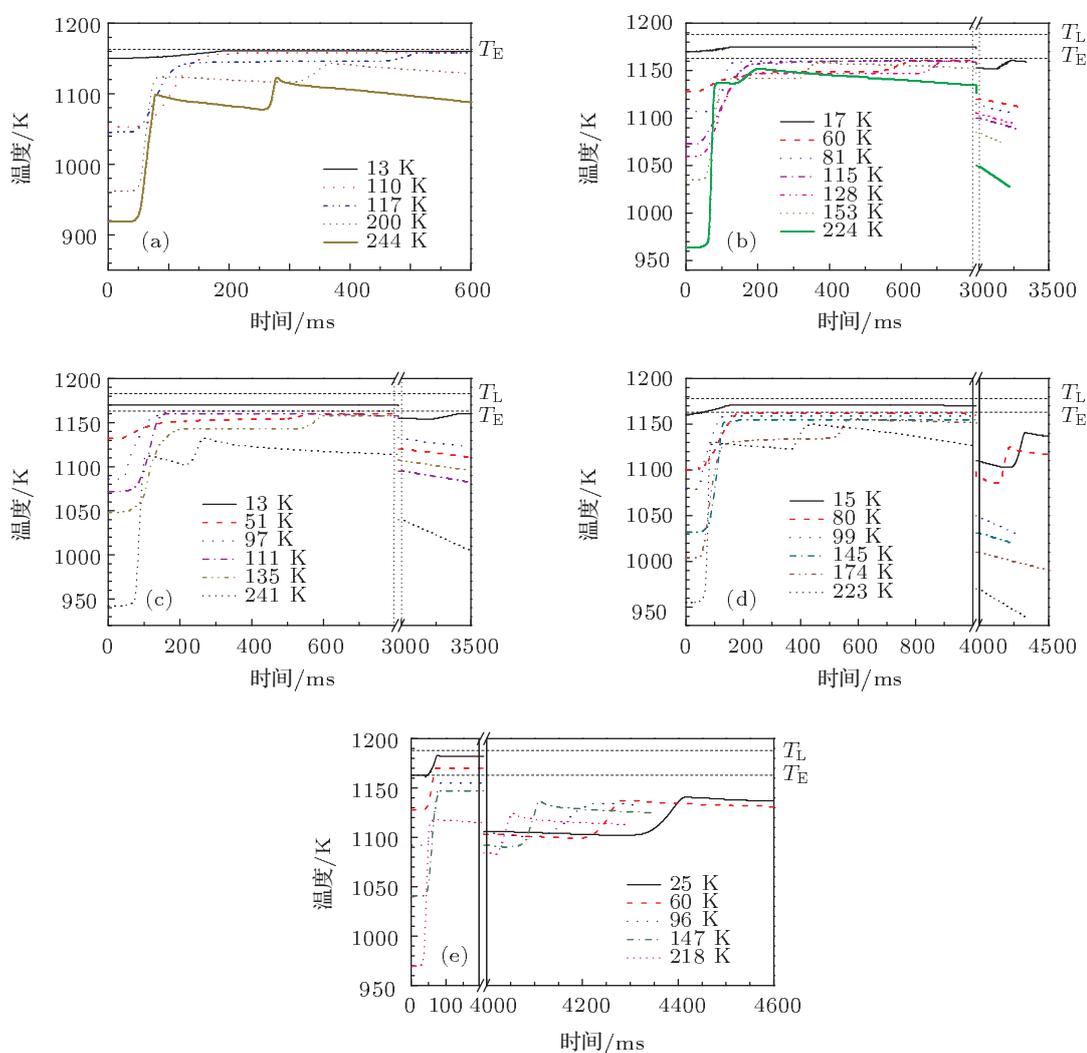


图 1 Ni-P 合金在不同过冷度下凝固时的再辉曲线 (a) $\text{Ni}_{80.4}\text{P}_{19.6}$; (b) $\text{Ni}_{82}\text{P}_{18}$; (c) $\text{Ni}_{81}\text{P}_{19}$; (d) $\text{Ni}_{80}\text{P}_{20}$; (e) $\text{Ni}_{79}\text{P}_{21}$

过共晶合金间凝固再辉行为不尽相同,如图 1(d) 和 (e) 所示. 其中 $\text{Ni}_{80}\text{P}_{20}$ 过共晶合金凝固时,也明显存在两个临界过冷度 $\Delta T_{c,1}$ 和 $\Delta T_{c,2}$. 当过冷度小于 $\Delta T_{c,1}$ (约 90 K) 时,体系在发生第一次再辉后将经历一个温度缓慢降低的过程,待冷却至共晶温度以下的某一个温度时,才发生第二次再辉. 当过冷度介于 $\Delta T_{c,1}$ 和 $\Delta T_{c,2}$ (约为 155 K) 之间时,过冷熔体在凝固过程中只有一次再辉,并且再辉后的温度恒低于共晶温度. 随着过冷度的进一步增大,即超过 $\Delta T_{c,2}$ 后,凝固过程中再次发生两次再辉. 此时两次再辉的情况与过冷度小于 $\Delta T_{c,1}$ 时的再辉情况有显著不同,第一次再辉后,体系很快就发生第二次再辉,并且随着过冷度的提高,两次再辉的时间间隔变短,第二次再辉后的温度明显高于第一次再辉后的温度,但依然低于共晶温度. 这种情况与亚共晶合金熔体过冷至 $\Delta T_{c,2}$ 以上和共晶合金过冷至 ΔT_c 以上凝固时的再辉行为相似. 而 $\text{Ni}_{79}\text{P}_{21}$ 过共晶合金在不同过冷度下凝固时,恒有两次再辉. 第一次再辉后均要经历较长时间的冷却,待温度降低至共晶温度以下的某一温度才发生第二次再辉,与 $\text{Ni}_{80}\text{P}_{20}$ 过共晶合金在过冷度小于 $\Delta T_{c,1}$ 时进行凝固的情况相似. 为便于比较,将

各成分合金的临界过冷度列于表 1 中. 鉴于共晶成分合金中的 ΔT_c 与其他成分合金的 $\Delta T_{c,2}$ 都反映的是一次再辉向两次再辉转变的临界过冷度,以后统一用 $\Delta T_{c,2}$ 表示.

表 1 由凝固再辉曲线获得的 Ni-P 合金的临界过冷度

	$\text{Ni}_{82}\text{P}_{18}$	$\text{Ni}_{81}\text{P}_{19}$	$\text{Ni}_{80.4}\text{P}_{19.6}$	$\text{Ni}_{80}\text{P}_{20}$	$\text{Ni}_{79}\text{P}_{21}$
$\Delta T_{c,1}/\text{K}$	70	60	—	90	—
$\Delta T_{c,2}/\text{K}$	120	120	117	155	—

3.2 凝固组织形成

本文中深过冷实验的试样尺寸较大,尽管在凝固前纯液态冷却时试样内外温差不大,也即内外熔体的过冷度基本一致,但在凝固开始后试样表面受与之相接触的冷坩埚的牵制,导致进入缓凝阶段,试样表面的传热要比内部快,使得同一试样中不同位置的显微组织粗细存在差异. 本文在阐述凝固组织随过冷度的变化时,均选择试样二分之一半径处的组织进行对比分析.

图 2 为 $\text{Ni}_{80.4}\text{P}_{19.6}$ 共晶合金在不同过冷度下凝固后的光学显微组织. 根据 Ni-P 平衡相图, α -Ni/ β - Ni_3P 共晶中 α -Ni 所占的体积分数为 0.22, 受

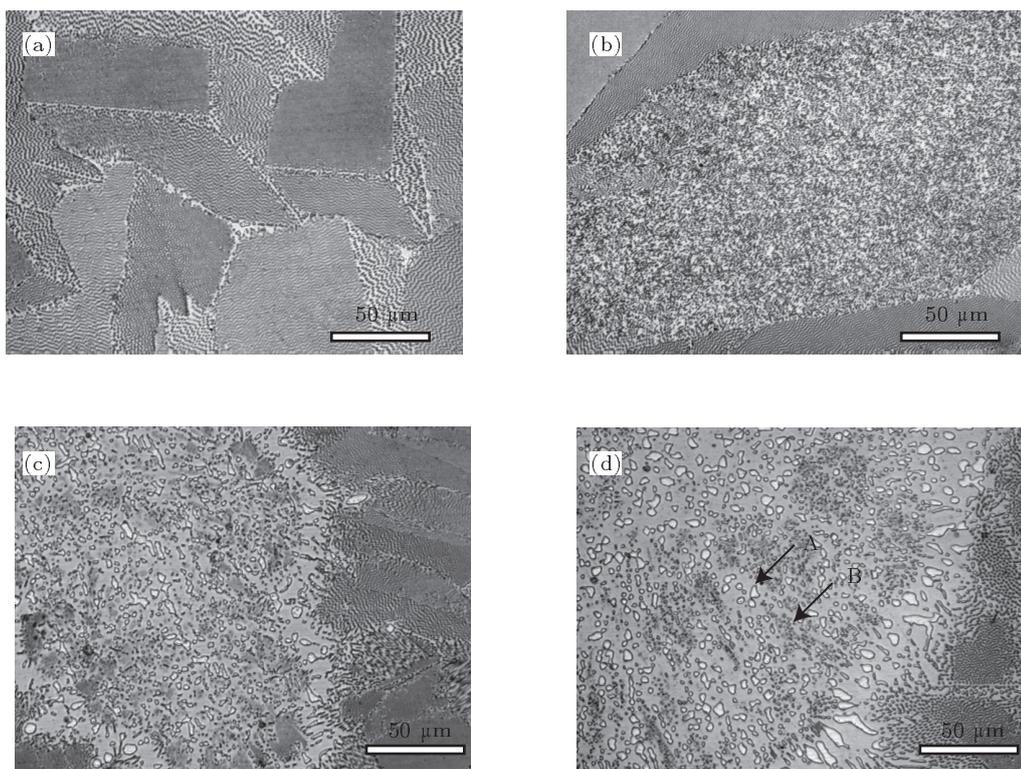


图 2 $\text{Ni}_{80.4}\text{P}_{19.6}$ 共晶合金在不同过冷度下凝固后的金相组织 (a) 13 K; (b) 25 K; (c) 117 K; (d) 200 K

界面能的作用,其规则共晶为棒状共晶,如图 2(a)所示.经 EDS 分析,截面组织中呈点状或棒状的相为 α -Ni. 当过冷度达到 25 K 时,凝固组织中除了规则的棒状共晶外,还出现了异常共晶(图 2(b)),它们分别是近平衡凝固和快速凝固的产物.由于过冷合金熔体凝固时的界面是不稳定的,凝固过程中将进行分枝.鉴于固相温度在分枝尖端处最低,随着离开分枝尖端距离的增大,固体温度逐渐升高.由于在低温下凝固的固体含有更多的溶质,那么随着温度的再辉,初生的固体将处于过热状态,必将发生部分重熔.如果重熔分数足够大,那么初生相的形态就可能遭到破坏,从而演化成异常共晶.共晶两相中, α -Ni 相所占的体积分数小,部分重熔破坏后, α -Ni 相以颗粒状均匀分布于 β -Ni₃P 相中.随着过冷度的提高,快速凝固过程中析出的固相量上升,异常共晶所占的体积分数逐渐增加.

当冷度达到 117 K 后,凝固组织形态发生突变,异常共晶中出现未完全破碎的粗大枝晶相及细小的粒状组织(图 2(c)).显然,粗大枝晶是快速凝固过程中的初生相,经 EDS 分析,无论是粗大枝晶还是细小粒状组织均为 α -Ni 固溶体.共晶两相解耦生长时, α -Ni 相之所以能作为初生相析出,是因为其具有较快的生长动力学,而 Ni₃P 是金属间化合物,其析出需要满足化学配比和结构上的要求,生长动力学比较迟缓.初生 α -Ni 的析出导致凝固冷却曲线上出现第一次再辉. α -Ni 枝晶在再辉过程中发生部分重熔,但由于重熔分数有限,在异常共晶中还能看到少量残缺的 α -Ni 枝晶臂.根据文献 [14, 15],初生 α -Ni 枝晶相的生长受溶质扩散控制,在其快速生长后期,围绕在枝晶臂周围的液相中,仅有一薄层的液相含有过量的溶质 P,远离 α -Ni 枝晶处的剩余液相则仍然维持着共晶成分,而且处于过冷状态. Ni₃P 相在其中形核,然后 α -Ni/ β -Ni₃P 在这些剩余液相中以耦合共晶方式生长,直至初生 α -Ni 固相间剩余液相的过冷度消失,由此释放出的结晶潜热导致了第二次再辉.由于共晶在二次再辉过程中析出时过冷度也已经大于转变为异常共晶组织所需的临界过冷度(约 25 K,见前述关于共晶优先析出时的情况),这部分共晶也将发展为异常共晶组织.随着过冷度的进一步提高,异常共晶中少量 α -Ni 残枝也将逐渐消失,取而代之的是转为圆整的粗大 α -Ni 颗粒,这样就在异常共晶中出现了

大小迥异的两类粒状组织,如图 2(d)中的箭头 A, B 所指.显然,粗大的 A 类颗粒是由初生的 α -Ni 枝晶演化而来,而细小的 B 类颗粒是由耦合共晶演化而来.必须指出的是,根据 Ni-P 相图 [16] 和 X 射线衍射分析 [12],该合金在整个凝固过程中不存在固态相变.因此,发生一次再辉对应的是共晶的耦合生长,两次再辉则是 α -Ni 枝晶的优先析出以及其后的共晶耦合生长,这与 Ni-Sn 共晶合金的情况相似 [17,18].

图 3 为 Ni₈₂P₁₈ 亚共晶合金在不同过冷度下凝固后的光学显微组织.如图 3(a)所示,在过冷度较小时, Ni₈₂P₁₈ 亚共晶合金凝固时首先析出粗大的初生 α -Ni 枝晶,由于再辉程度较低,过热重熔不严重,枝晶形态保存良好.其后随着温度的降低, α -Ni 相不断长大,剩余液相成分向共晶成分靠近,并在低于共晶温度以下的某一温度 β -Ni₃P 相开始形核进行 α -Ni/ β -Ni₃P 共晶耦合生长.由于其再辉程度也不高,形成的规则棒状共晶重熔极其有限,其规则形态也能够比较完整地保存下来.随着过冷度的提高,第一次和第二次再辉过程中固相的过热重熔均变得比较显著,初生的 α -Ni 和二次再辉过程中形成的棒状共晶均将失去其初始形态,形成粒状异常共晶组织,如图 3(b)所示.当过冷度超过临界过冷度 $\Delta T_{c,1}$ (70 K) 后,凝固冷却曲线上仅有一次再辉,对应的快速凝固组织为颗粒均匀细小的粒状异常共晶,如图 3(c)所示.参照 Ni_{80.4}P_{19.6} 共晶合金的凝固特征可知,这种异常共晶是由耦合共晶演化而来.当过冷度进一步增大,超过临界过冷度 $\Delta T_{c,2}$ (120 K) 后,冷却曲线上再次出现两次再辉,同时形成由粗大 A 类颗粒和细小 B 类颗粒组成的异常共晶组织(图 3(d)),其形成机制与共晶合金在过冷度超过 117 K 时的组织演化机制相同. Ni₈₁P₁₉ 亚共晶合金在不同过冷度下的凝固组织与 Ni₈₂P₁₈ 亚共晶合金的情况相似,只是组织演化的临界过冷度不同,在此不再赘述.因此, Ni₈₂P₁₈ 和 Ni₈₁P₁₉ 亚共晶合金随着过冷度的增加,其初生相经历了 α -Ni 枝晶 \rightarrow 规则共晶 \rightarrow α -Ni 枝晶的转变过程.

Ni₈₀P₂₀ 过冷共晶合金的典型凝固组织如图 4 所示.过冷度较小时,伴随着第一次再辉,凝固析出的是板条状的 Ni₃P 金属间化合物(图 4(a)),剩余液相在冷却至共晶温度以下的某一温度时发生共晶耦合生长,形成规则棒状共晶.板条状 Ni₃P 间之所

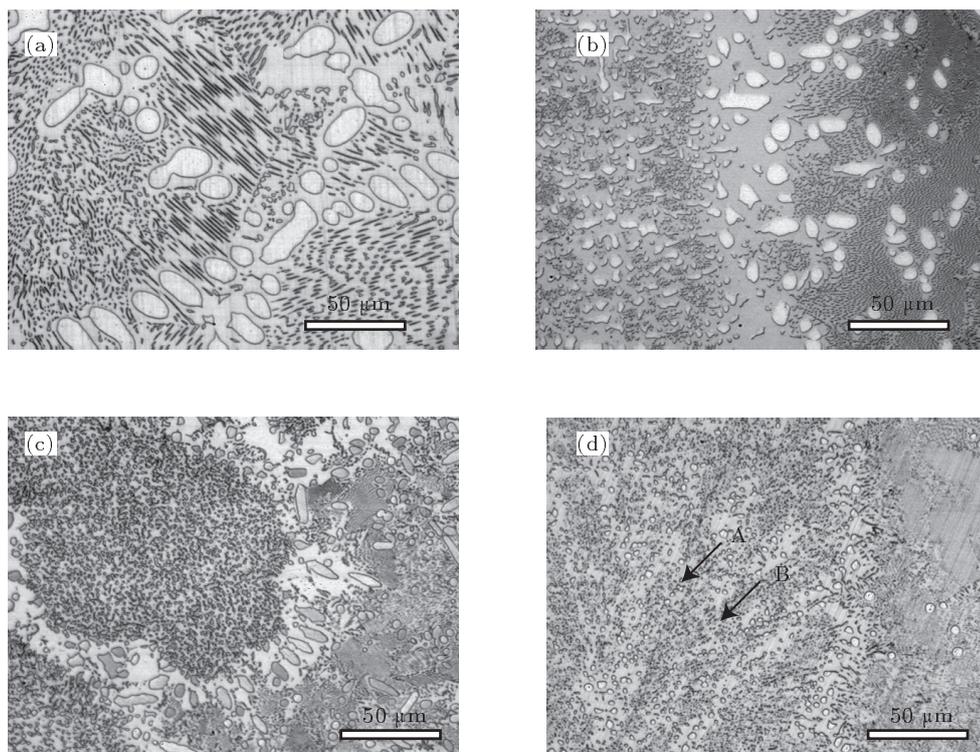


图3 $\text{Ni}_{82}\text{P}_{18}$ 亚共晶合金在不同过冷度下凝固后的金相组织 (a) 17 K; (b) 60 K; (c) 115 K; (d) 224 K

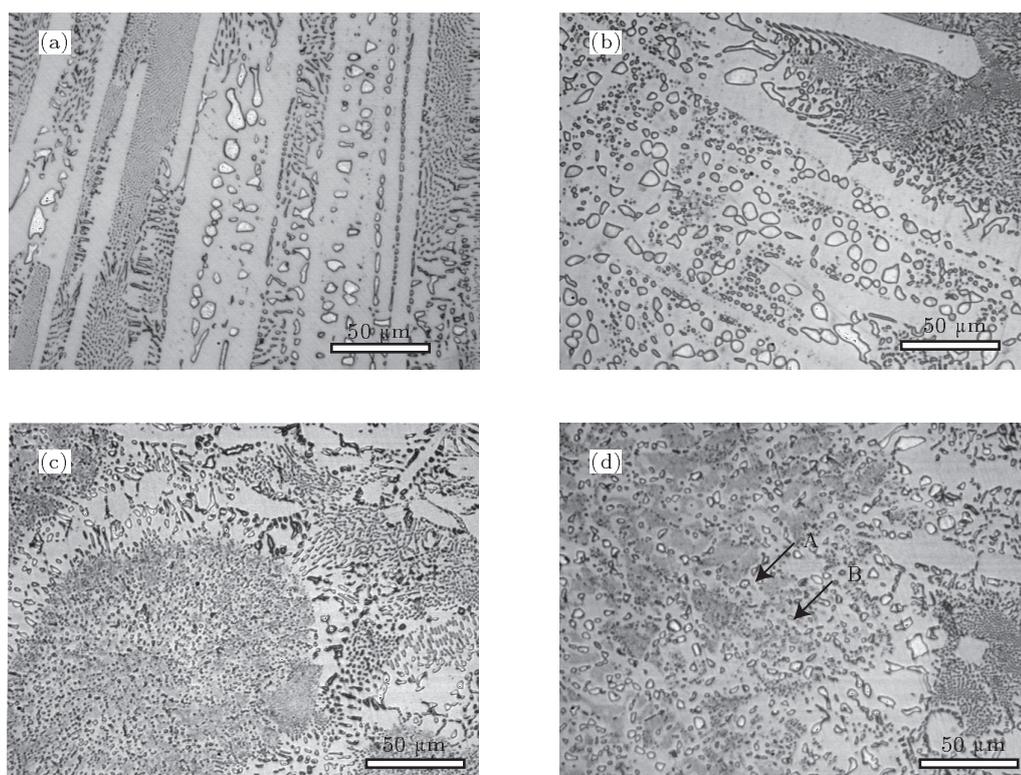


图4 $\text{Ni}_{80}\text{P}_{20}$ 过共晶合金在不同过冷度下凝固后的金相组织 (a) 15 K; (b) 80 K; (c) 145 K; (d) 174 K

以形成部分颗粒状 α -Ni, 是因为该处残余液相量较少, 在慢速凝固阶段共晶离异生长的结果. 随着过冷度的增大, 二次再辉时的再辉度也增大, 导致期间形成的规则共晶部分重熔, 演化为异常共晶组织 (图 4(b)). 当过冷度进一步增大, 处在临界过冷度 90 K 和 155 K 之间时, 快速凝固组织中仅有密集细小的粒状异常共晶, 而观察不到粗大的 Ni_3P 相, 如图 4(c) 所示. 鉴于在这个过冷度区间内, 凝固曲线上仅有一次再辉, 可以判断此时快速凝固过程中发生的是共晶的耦合生长. 由于过热重熔, 这些耦合共晶演变为异常共晶组织. 当过冷度大于 155 K 后, 凝固后的试样中出现与共晶合金在过冷度超过 117 K 后相类似的异常共晶组织 (图 4(d)), 而且二者此时的凝固再辉曲线也相似, 据此可知, 此时的异常共晶组织应该也是由初生的 α -Ni 枝晶与随后在枝晶间析出的耦合棒状共晶发生部分重熔所致. 同时, 对比 $\Delta T < \Delta T_{c,1}$ 和 $\Delta T > \Delta T_{c,2}$ 时的凝固再辉曲线, 发现当初生相是 Ni_3P 相时, 随后需要经过较长时间的冷却, 体系需要降低到更低的温度才能发生共晶耦合生长; 当初生相是 α -Ni 枝晶时, 在第一次再辉结束后不久共晶耦合生长即可发生. 这种差别可能与共晶两相的互惠与非互惠形核有

关 [19,20].

图 5 为 $\text{Ni}_{79}\text{P}_{21}$ 过共晶合金在不同过冷度下凝固后的光学显微组织. 由凝固再辉曲线可知, 在本文实验所能获得的过冷度范围内, $\text{Ni}_{79}\text{P}_{21}$ 过共晶合金的凝固生长方式在高低过冷度下并没有本质的区别. 鉴于规则共晶作为初生相优先析出时体系不存在二次再辉现象, 可以判断 $\text{Ni}_{79}\text{P}_{21}$ 在各个过冷度下皆以 Ni_3P 为初生相进行凝固, 然后在二次再辉时析出共晶. 所不同的仅仅是各类凝固组织所占体积分数和组织粗细不同而已. 具体而言就是在小过冷度下形成的板条状 Ni_3P 能够完整地保存下来 (图 5(a)), 随着过冷度的增大, Ni_3P 化合物变得不再棱角分明, 并且发生了部分重熔熟化, 其间形成的规则共晶也演化成了异常共晶 (图 5(b) 和 (c)). 在很高的过冷度下, Ni_3P 基本不再具有小平面的特征, 其分枝变得如此密集, 以至于在后期的共晶反应主要以离异共晶的方式进行, α 相以不连续的条状分布于长条状的 Ni_3P 相间 (图 5(d)).

3.3 Ni-P 合金共晶共生区

根据上述不同成分 Ni-P 合金在不同过冷度下的凝固再辉曲线以及相对应的凝固显微组织分析,

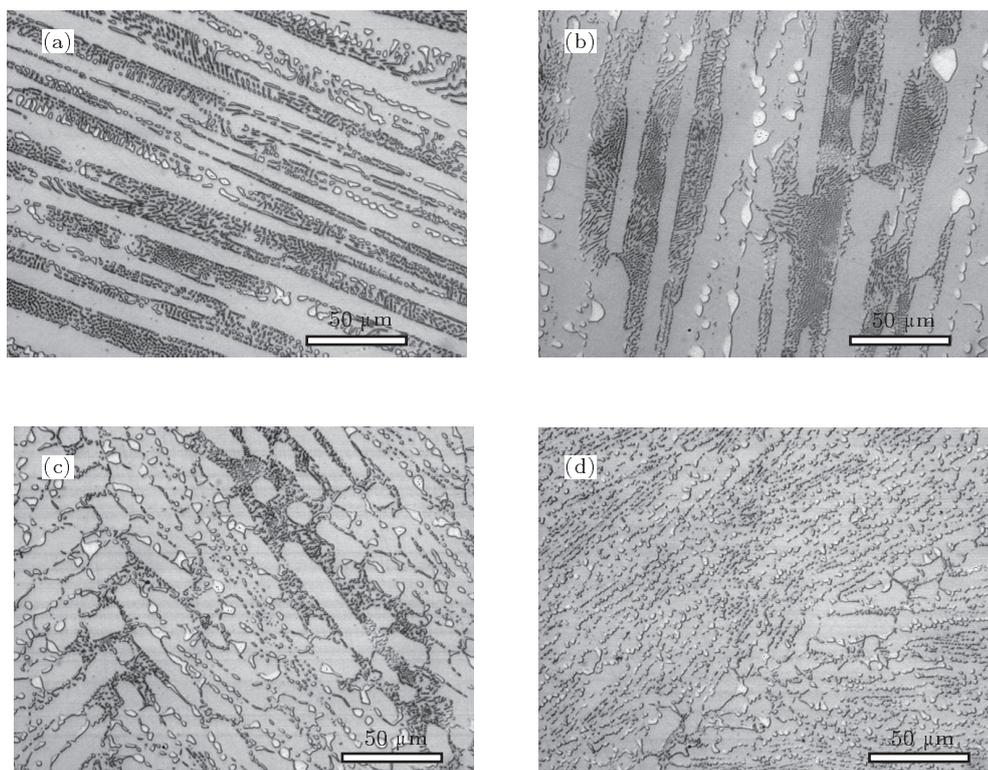


图 5 $\text{Ni}_{79}\text{P}_{21}$ 过共晶合金在不同过冷度下凝固后的金相组织 (a) 25 K; (b) 96 K; (c) 147 K; (d) 218 K

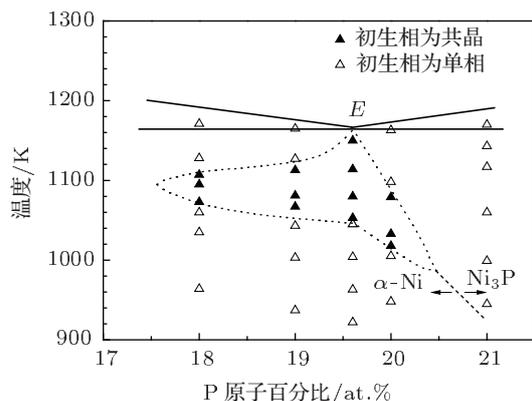


图6 Ni-P合金的共晶共生区

可以比较准确地确定出各种凝固方式发生的临界过冷度,由此就能绘出如图6所示的Ni-P合金相图中富Ni部分的共晶共生区.在所研究的成分范围内,Ni-P合金均可通过熔体快淬的方式形成非晶合金^[3],但图6也清楚地表明,这些合金在过冷度超过 $\Delta T_{c,2}$ 时,将首先发生单个共晶相的凝固,这说明共晶耦合生长并非像文献[21, 22]所言是非晶形

成的必要条件,因此,合金非晶形成能力的优劣需要从如合金低扩散系数等其他方面予以考虑^[23].

4 结论

本文通过系统考察不同成分Ni-P合金在不同过冷度下的凝固再辉曲线以及凝固组织,得到以下结论.

过冷Ni-P合金熔体快速凝固过程中首先以共晶耦合生长方式凝固时,对应的再辉曲线上仅有一次再辉;初生相为单个 α -Ni固溶体或 Ni_3P 化合物时,将发生两次再辉,其中第二次再辉对应的是共晶的耦合生长.快速凝固过程中无论是发生共生长还是离异生长,皆可因初生相的部分重熔和熟化导致异常共晶.其中 $\text{Ni}_{80.4}\text{P}_{19.6}$ 共晶合金在过冷度为25 K时就出现异常共晶,该过冷度远小于文献所报道的临界过冷度190 K.在大过冷度下 α -Ni具有比 β - Ni_3P 大的生长驱动力,导致 α -Ni和 β - Ni_3P 优先析出的分界线偏向过共晶区域.

- [1] Li G, Gao Y P, Liu R P 2007 *J. Non-Cryst. Solids* **353** 4199
- [2] Peng L H, Gui H M, Li C, Jiang D L 2011 *Chin. Phys. B* **20** 060701
- [3] Dong Z F, Ma Y H, Lu K 1994 *Scripta Metall. Mater.* **31** 81
- [4] Lin S Z, Hei Z K 1984 *Acta Phys. Sin.* **33** 302 (in Chinese) [林树智, 黑祖昆 1984 物理学报 **33** 302]
- [5] Weil R, Lee J H, Kim P K 1989 *Plat. Surf. Finish* **76** 62
- [6] Paseka I 2008 *Electrochim. Acta* **53** 4537
- [7] Abdel Hameed R M, Fekry A M 2010 *Electrochim. Acta* **55** 5922
- [8] Zang D Y, Wang H P, Wei B B 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 4804 (in Chinese) [臧渡洋, 王海鹏, 魏柄波 2007 物理学报 **56** 4804]
- [9] Li J F, Jie W Q, Zhao S, Zhou Y H 2007 *Metall. Mater. Trans. A* **38** 1806
- [10] Zhao S, Li J F, Liu L, Zhou Y H 2009 *J. Cryst. Growth* **311** 1387
- [11] Zhao S, Li J F, Liu L, Zhou Y H 2009 *Chin. Phys. B* **18** 1917
- [12] Pu J, Feng W J, Xiao J Z, Gan Z H, Yui H Y, Cui K 2003 *J. Cryst. Growth* **256** 139
- [13] Huang Q S, Liu L, Li J F, Zhou Y H 2010 *J. Phase Equilib. Diffus.* **31** 532
- [14] Wu Y, Piccone T Y, Shiohara Y, Kurz M 1987 *Metall. Trans. A* **18** 915
- [15] Lu S Y, Li J F, Zhou Y H 2007 *J. Cryst. Growth* **309** 103
- [16] Lee K L, Nash P 1991 *Phase Diagrams of Binary Nickel Alloys* (Ohio: ASM International) p2833
- [17] Li J F, Li X L, Liu L, Lu S Y 2008 *J. Mater. Res.* **23** 2139
- [18] Yang C, Gao J, Zhang Y K, Kolbe M, Herlach D M 2011 *Acta Mater.* **59** 3915
- [19] Zhang Z Z, Song G S, Yang G C, Zhou Y H 2000 *Prog. Nat. Sci.* **10** 54 (in Chinese) [张振忠, 宋广生, 杨根仓, 周尧和 2000 自然科学进展 **10** 54]
- [20] Wei B, Herlach D M, Feuerbacher B, Sommer F 1993 *Acta Metall. Mater.* **41** 1801
- [21] Wang D, Li Y, Sun B B, Sui M L, Lu K, Ma E 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 4029
- [22] Tan H, Zhang Y, Ma D, Feng Y P, Li Y 2003 *Acta Mater.* **51** 4551
- [23] Wang Z Z, Wang N, Yao W J 2010 *Acta Phys. Sin.* **39** 7431 (in Chinese) [王振中, 王楠, 姚文静 2010 物理学报 **39** 7431]

Solidification behaviors of undercooled Ni-P alloys*

Huang Qi-Sen Liu Li Wei Xiu-Xun Li Jin-Fu†

(State Key Laboratory of Metal Matrix Composites, School of Materials Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

(Received 28 December 2011; revised manuscript received 9 February 2012)

Abstract

In order to gain an insight into the primary phase selection and solidification structure formation while undercooled eutectic alloys solidify, $\text{Ni}_{100-x}\text{P}_x$ ($x = 18, 19, 19.6, 20, 21$, atomic percent) alloy melts are undercooled to different temperatures below the equilibrium liquidus. The recalescence behavior associated with rapid solidification is monitored by a high-speed infrared pyrometer, and the solidification structure is analyzed systematically. When α -Ni/ Ni_3P regular eutectic forms as the primary phase during rapid solidification, single recalescence event takes place. In the resulting anomalous eutectic, fine granular grains of α -Ni are distributed uniformly in the Ni_3P matrix. When the primary phase is one of the eutectic phases, however, there is a second recalescence event following the first one, resulting from nucleation of the other phase in the remaining liquid and the subsequent rapid eutectic growth. In this case, there are two types of granular grains whose sizes are significantly different from those in the anomalous eutectics. Finally, a coupled growth zone of eutectics is determined. At large undercoolings, α -Ni rather than Ni_3P solidifies as the primary phase even in the Ni-P hyper-eutectic alloys due to its rapider growth kinetics.

Keywords: undercooled, recalescence, anomalous eutectic, coupled zone

PACS: 64.70.D-, 81.30.Fb, 81.10.Fq

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50874073) and the National Basic Research Program of China (Grant No. 2011CB610405).

† E-mail: jfli@sjtu.edu.cn