

低扩散系数对 $\text{Pd}_{77}\text{Cu}_6\text{Si}_{17}$ 合金易非晶化的影响*

王振中 王楠[†] 姚文静

(西北工业大学应用物理系, 西安 710072)

(2009 年 12 月 8 日收到; 2009 年 12 月 15 日收到修改稿)

采用激光熔凝技术, 研究了 $\text{Pd}_{77}\text{Cu}_6\text{Si}_{17}$ 合金快速凝固组织的演变规律. 研究表明: 随着生长速度的增大, $\text{Pd}_{77}\text{Cu}_6\text{Si}_{17}$ 合金晶体生长组织形貌发生了 Pd_3Si 枝晶 + 共晶- ξ 枝晶 + 共晶-共晶团簇-规则共晶-非晶的转变; 共晶失稳即非晶形成的临界生长速度为 6 mm/s, 最小层片间距为 35 nm. 通过与 Al-25 wt% Sm, Al-32.7 wt% Cu 两种合金的快速凝固行为进行比较, 提出 $\text{Pd}_{77}\text{Cu}_6\text{Si}_{17}$ 合金低扩散系数是其共晶失稳向非晶转变、易非晶化的主要原因.

关键词: 扩散系数, 非晶, 共晶失稳, 激光表面熔凝

PACC: 8130F, 8140, 6470D

1. 引 言

液固相变过程中, 液固界面前沿液相中的扩散系数决定溶质扩散距离, 进而在微观组织的选择和转变中起着重要的作用. 溶质扩散距离可以表示为 D/V , 其中 D 为扩散系数, V 是界面生长速度. 随着生长速度的增大, 过冷度随之增大, 即凝固界面的温度降低, 受此影响, 扩散系数也变小, 由此导致溶质扩散距离的显著减小^[1]. 当扩散距离减小至原子尺寸时, 凝固界面前沿的非平衡效应就会起主要作用^[2,3], 有可能导致溶质截流或非晶相的形成^[4,5], 因此扩散系数是液固相变过程中凝固组织转变及相选择的一个重要参数.

基于王楠等在 Al-Sm 合金共晶失稳的研究中发现, Al-25 wt% Sm 系统的扩散系数 $D_{\text{Al-Sm}} = 1.42 \times 10^{-7} \exp(-32402/RT) \text{ m}^2/\text{s}$ ^[6] 比 Al-32.7 wt% Cu 系统的扩散系数 $D_{\text{Al-Cu}} = 1.1 \times 10^{-7} \exp(-23800/RT) \text{ m}^2/\text{s}$ ^[7] 要小, 而实验测定的生长控制过程中前者共晶失稳的临界生长速度 $V_{\text{Al-Sm}} = 30 \text{ mm/s}$ ^[6] 亦远小于 $V_{\text{Al-Cu}} = 200 \text{ mm/s}$ ^[7]; 并且 Al-Sm 合金系统在单辊快速凝固条件下还可以获得非晶相^[8], 而 Al-Cu 合金系则很难见到相关报道. TMK (Trivedi-Magnin-Kurz) 共晶生长理论^[9] 表明, 扩散系数降低, 会引起发生

共晶相不稳定的临界生长速度变小, 临界过冷度变小. 因此低扩散系数应该是引起 Al-Sm 合金在较低的生长速度下发生共晶失稳, 并导致后序形成非晶相的主要原因. $\text{Pd}_{77}\text{Cu}_6\text{Si}_{17}$ 三元共晶合金, 由其黏度^[10] 计算得到共晶温度附近的扩散系数接近 $10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ 数量级, 远低于常规液态合金的 $10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, 同时, $\text{Pd}_{77}\text{Cu}_6\text{Si}_{17}$ 合金具有更强的非晶形成能力, 已有的研究表明当生长速度超过 2.5 mm/s 时, 在其定向凝固组织中就可获得完全的非晶^[11]. 因此要进一步澄清低扩散系数是否是该合金非晶形成能力强的主要因素, 就有必要研究非晶形成前的凝固组织转变, 定量测量相尺寸与生长速度的关系.

本文采用激光表面熔凝技术, 在生长控制过程中研究 $\text{Pd}_{77}\text{Cu}_6\text{Si}_{17}$ 合金形成非晶前的组织形貌演化, 测量共晶失稳时的临界生长速度及层片间距, 并与 Al-25 wt% Sm, Al-32.7 wt% Cu 合金的共晶临界生长速度相比较, 探讨低扩散系数对该合金易非晶化的影响.

2. 实验方法

用纯度为 (99.999%) 的纯 Pd, 纯 Cu 和纯 Si 在真空炉中配制成 $\text{Pd}_{77}\text{Cu}_6\text{Si}_{17}$ 的合金, 然后加工成 4 mm × 4 mm × 40 mm 的样品. 为确保各个样品激光

* 国家自然科学基金 (批准号: 50871090, 50971104)、西北工业大学基础研究基金 (批准号: NPU-FFR-W018108)、西北工业大学科技创新基金 (批准号: M450213) 和西北工业大学航空基金 (批准号: 2008ZF53052) 资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: nan.wang@nwpu.edu.cn

重熔时表面条件相同,在激光扫描前将每个样品的待处理面抛光到相同程度.

实验所用激光器为 4 kW CO_2 气体激光器,光斑直径为 1 mm,垂直于样品表面熔凝,激光束扫描速度分别为 5, 10 和 25 mm/s. 为避免表面氧化,实验过程同时吹入高纯 Ar 气进行保护.

样品凝固组织形貌通过 Zeiss Axiovert 200 MAT 型光学显微镜, FEI Sirion 200 型扫描电镜 (SEM) 和 H-800 型透射电镜 (TEM) 进行观察; 相组成和微区成分采用 Oxford INCA Energy 300 型能谱仪 (EDS) 进行分析. 由 TEM 图像确定共晶层片的生长方向和激光束扫描方向的夹角 θ , 从而可通过关系: $V_s = V_b \cos\theta$ 来确定生长速度, 其中 V_b 为激光扫描速度, V_s 为局部生长速度, 具体测量方法见文献 [12].

3. 实验结果

3.1. 凝固组织形貌转变

激光重熔过程是快速加热、快速凝固的过程,

由于从熔池底部到顶部生长速度从接近于零逐渐变化到最大值, 故在同一条扫描道上可以观察到不同生长速度范围变化下相应组织形貌的连续变化, 并可确定不同组织形貌之间的转变 [12, 13]. 图 1 (a)—1 (c) 为激光扫描速度分别为 5, 10 和 25 mm/s 熔池中心纵截面的凝固组织及局部放大图. 当扫描速度为 5 mm/s 时, 如图 1 (a) 所示, 从基体开始, 凝固组织由未熔化的初生相 Pd_3Si 枝晶和枝晶间共晶组织组成; 随着生长速度的增大, 形貌转变为 ξ 枝晶 + 共晶, EDS 结果表明, ξ 枝晶的成分为 $\text{Pd}_{75}\text{Cu}_3\text{Si}_{22}$; 在熔池顶部随着生长速度的进一步增大, ξ 枝晶 + 共晶组织转变为共晶团簇, 其成分为 $\text{Pd}_{77}\text{Cu}_6\text{Si}_{17}$. 图 1 (b) 是扫描速度为 10 mm/s 时得到的重熔区组织, 由于激光扫描速度的增大导致液固界面生长速度的进一步增大, 除在熔池底部发生同 5 mm/s 速度时相同的组织形貌转变外, 在接近样品上表面时共晶团簇组织向规则共晶组织转变. 图 1 (c) 是扫描速度为 25 mm/s 时得到的重熔区组织, 可见当生长速度进一步增大, 规则共晶发生失稳并向其他组织转变, 并且转变处有一条明显的界线, 由电子衍射分

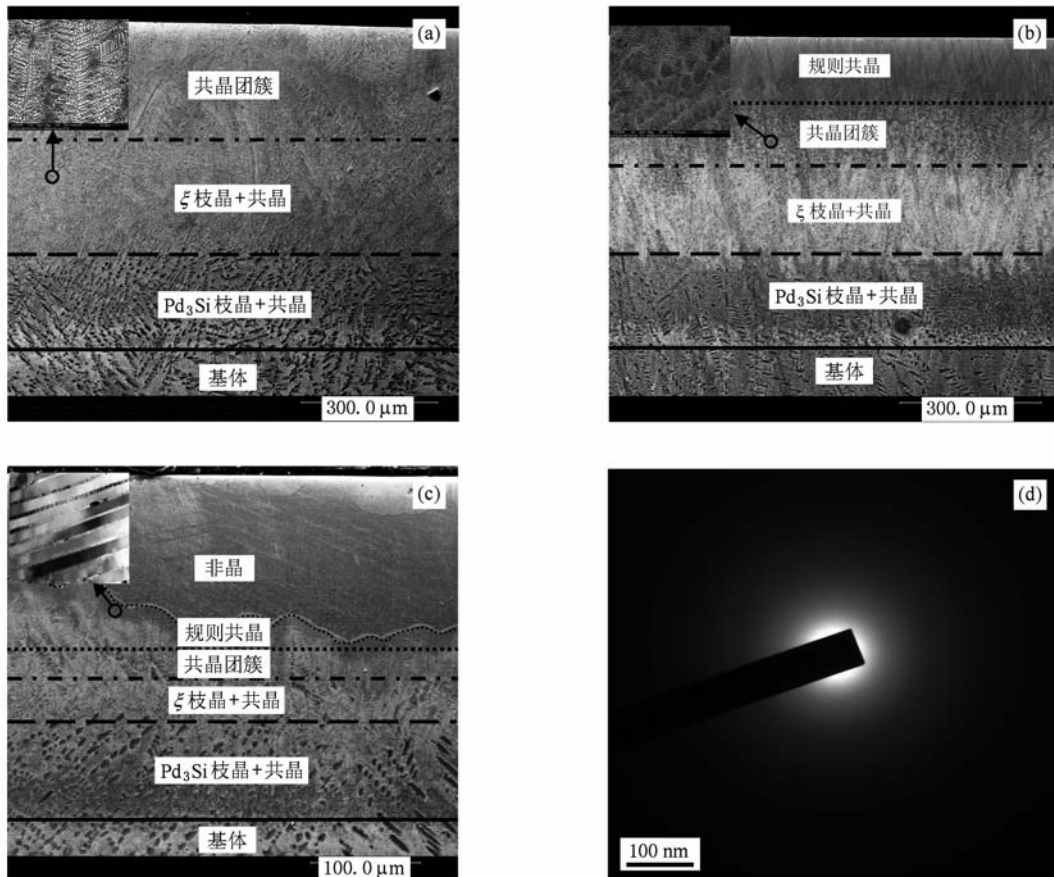


图 1 不同激光扫描速度下熔池纵截面的凝固组织演变及局部放大图 (a) $V_b = 5$ mm/s, (b) $V_b = 10$ mm/s, (c) $V_b = 25$ mm/s, (d) 非晶相的电子衍射环

析(如图 1(d)所示),界线上方的组织为非晶.

3.2. 共晶向非晶的转变

激光扫描速度为 25 mm/s 时,在熔池顶部出现非晶层,并且有一条非常明显的界线(如图 2(a)所

示),TEM 观察发现,界线是由层片共晶和非晶相的转变所形成的,如图 2(b)所示,箭头所指为激光扫描方向.根据关系式: $V_s = V_b \cos\theta$ 计算得到共晶向非晶转变的临界生长速度约为 6 mm/s,并测量得到了共晶最小层片间距 λ 约为 35 nm.

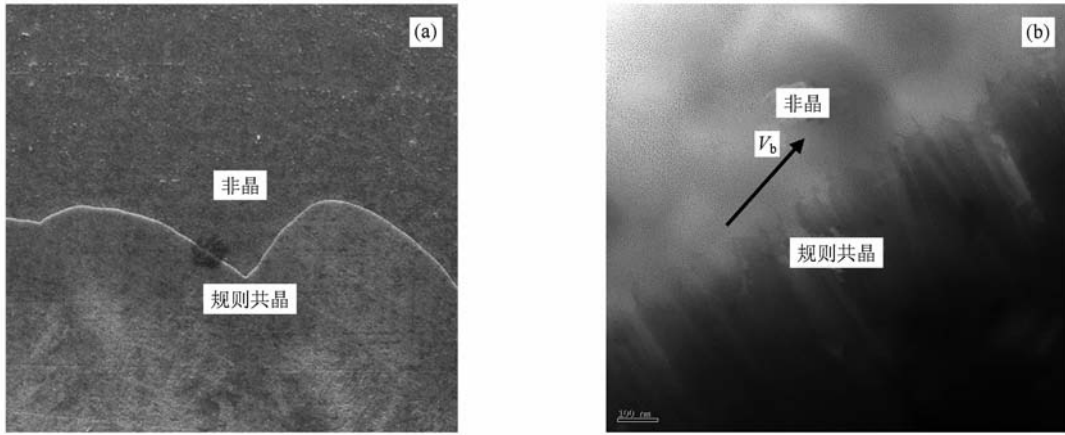


图 2 共晶向非晶的转变 (a) 光镜下共晶向非晶的转变,(b) 共晶向非晶的转变 TEM 形貌

4. 分析讨论

4.1. 凝固组织演变

熔池内的组织形貌从底部至顶部,发生了 Pd₃Si 枝晶 + 共晶- ξ 枝晶 + 共晶-共晶团簇-规则共晶-非晶的演变. 通常情况下,激光熔凝条件下熔池中液固界面处的生长速度 V 及温度梯度 G 随熔池深度变化的示意图如图 3 所示. 可以看出,从熔池底部至顶部,液固界面处的生长速度逐渐增大,而温度梯度逐渐减小. 因此 Pd₇₇Cu₆Si₁₇ 三元合金上述凝固组织转变是在界面生长速度增大的条件下发生的,也是生长速度及温度梯度共同作用的结果.

Boettinger^[11] 在温度梯度固定的情况下研究了 PdCuSi 合金在定向凝固中的成分、生长速度与凝固组织之间的关系,如图 4 所示. 可以看出 Pd₇₇Cu₆Si₁₇

合金随生长速度的增大,组织形貌发生了 Pd₃Si 枝晶 + γ + 共晶-Pd₃Si 枝晶 + 共晶-规则共晶-非晶的演变. 而本研究发现了 ξ 枝晶 + 共晶-共晶团簇的转变. 枝晶相 ξ 的成分为 Pd₇₅Cu₃Si₂₂, 与 Pd₃Si 枝晶相比固溶了更多的 Cu,这主要是由于快速凝固使得 Cu 的固溶度增大引起的. 此外,对于共晶团簇的形成原因我们认为有两种可能:1) 枝晶前过冷区的形核;2) 枝晶尖端的共晶组织沿枝晶尖端的外延生长,呈发散状,容易形成团簇状结构. 其热力学和动力学机理有待于进一步研究.

4.2. 低扩散系数对非晶形成能力的影响

迄今为止,有关 Pd₇₇Cu₆Si₁₇ 合金的扩散系数未见报道. Egry 等详细研究了 Pd₇₇Cu₆Si₁₇ 合金的黏度,采用 Arrhenius 和 VFT (Vogel-Fulcher-Tammann) 两种方式拟合,得到了该合金的黏度 (η)-温度 (T) 的数据,所得 η 的表达式为^[10]:

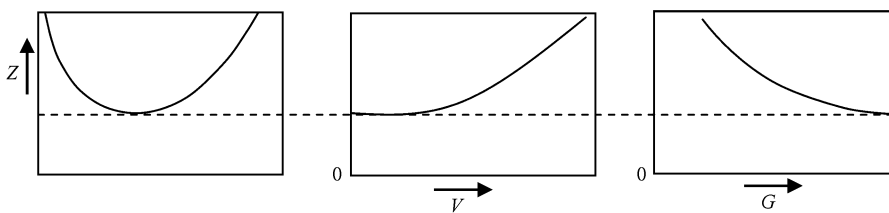
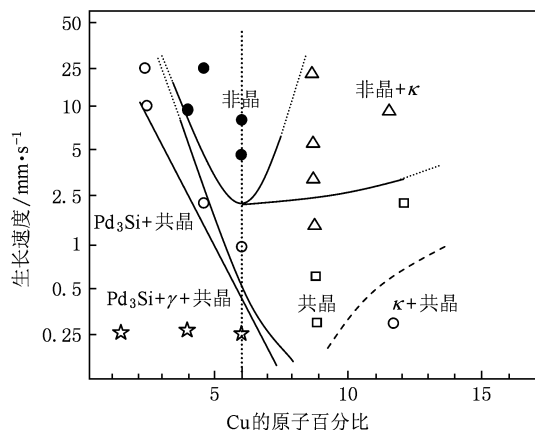


图 3 熔池内的凝固速率 V 与温度梯度 G 的变化趋势示意图

图4 PdCuSi合金的成分、生长速度与凝固组织之间的关系^[11]

$$\eta = 0.134 \exp(8.35 \times 10^{-20} / k_B T) \text{ mPa} \cdot \text{s} \quad (\text{Arrhenius}), \quad (1)$$

$$\eta = 1.97 \exp(1.82 \times 10^{-20} / k_B (T - 630)) \text{ mPa} \cdot \text{s} \quad (\text{VFT}). \quad (2)$$

由黏度和扩散系数的关系 Stokes-Einstein 公式:

$$D = \frac{k_B T}{4\pi\eta r}, \quad (3)$$

其中, k 是 Boltzmann 常数, η 是黏度, r 是扩散粒子的原子半径(这里取三种原子半径的平均值).

将(1)和(2)式分别代入(3)式,可以得到 Pd₇₇Cu₆Si₁₇合金的扩散系数 D 的表达式为:

$$D = 6.44 \times 10^{-11} T \exp(-8.35 \times 10^{-20} / k_B T) \text{ m}^2 \cdot \text{s} \quad (\text{Arrhenius}), \quad (4)$$

$$D = 4.38 \times 10^{-12} T \exp(-1.82 \times 10^{-20} / k_B (T - 630)) \text{ m}^2 \cdot \text{s} \quad (\text{VFT}). \quad (5)$$

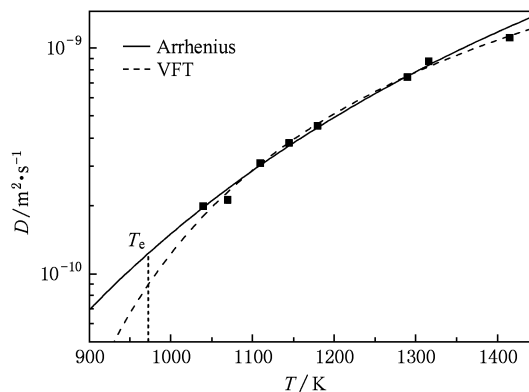
结果如图5所示,可见两种拟合方式在共晶温度处的扩散系数相近,平均值见表1.

同时,表1给出了 Al-Cu, Al-Sm 和 PdCuSi 三种合金的共晶温度 T_e , 扩散系数 D , 最大生长速度 V_{\max} , 最小层片间距 λ_{\min} 以及常量 α^L/Q^L .

由表1可见, Pd₇₇Cu₆Si₁₇合金的扩散系数比 Al-25 wt% Sm, Al-32.7 wt% Cu 小一个数量级, 而共晶失稳的临界生长速度分别小一至两个数量级.

对于层片共晶生长, 由 JH 共晶生长模型^[14]有:

$$\lambda^2 V = D \frac{\alpha^L}{Q^L}, \quad (6)$$

图5 Pd₇₇Cu₆Si₁₇合金的扩散系数随温度的变化关系 T_e 表示共晶温度表1 三种合金的 $T_e, D, V_{\max}, \lambda_{\min}$ 及 α^L/Q^L 数值

	Al-Cu	Al-Sm	PdCuSi
T_e/K	821.2	906	971
$D/10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	3.369 ^[7]	1.942 ^[6]	0.106
$V_{\max}/\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$	200 ^[7]	30 ^[6]	3
λ_{\min}/nm	17 ^[7]	22 ^[6]	35
$\frac{\alpha^L}{Q^L}/\text{m}$	3.68×10^{-8}	4.64×10^{-8}	—

其中 D 为扩散系数, α^L 和 Q^L 是与共晶相的液相线斜率、体积分数、共晶线的长度等物性参数有关的常量. 从(6)式可以看出,除了常量的影响外,扩散系数对 $\lambda^2 V$ 的数值有直接影响. Al-Cu 和 Al-Sm 系统的 α^L/Q^L 分别为 3.68×10^{-8} 和 4.64×10^{-8} m, 临界失稳的共晶层片间距分别为 17 和 22 nm, 都相差不大. 因此,从(6)式可以看出,导致两者共晶失稳的临界速度分别为 200 mm/s 和 30 mm/s 的主要原因是扩散系数的不同, Al-Sm 相对较小的扩散系数引起共晶失稳的临界生长速度减小. 由于三元合金的相图比较复杂,很难确定出其中两个共晶相的液相线斜率、体积分数等数值,因此不易确定 α^L 和 Q^L , 但对于一般的金属合金, α^L/Q^L 都在 10^{-8} m 数量级. 同其他两种合金相比, Pd₇₇Cu₆Si₁₇合金的扩散系数低一个数量级, 而考虑到它们临界失稳的共晶层片间距分别为 35, 22 和 17 nm, 相差不大, 这就导致了临界界面生长速度依次减小, 即过冷度也依次减小. 对于生长过程控制的相变, 这种层片共晶随着过冷度的减小, 其失稳向小生长速度和小过冷方向移动的趋势亦必然导致后序的其他凝固组织形貌转变发生在较小的过冷度和界面生长速度处. 因此如果某种合金具备热力学上形成非晶相的条件, 则其非晶相的形成在动力学上更容易. 从以上三种

合金扩散系数及其共晶失稳临界速度的比较, 可以认为低扩散系数是 Pd₇₇Cu₆Si₁₇合金具有最强的非晶形成能力的主要原因. Al-Sm 体系次之, 而 Al-Cu 合金则很难形成非晶相.

5. 结 论

采用激光表面熔凝技术, 研究了 Pd₇₇Cu₆Si₁₇合金在激光扫描速度分别为 5, 10 和 25 mm/s 的快速凝固行为, 利用光学显微镜和电子显微镜对重熔区的凝固组织进行了观察分析. 结果表明:

1) 随着生长速度的增大, 熔区组织形貌发生了

Pd₃Si 枝晶 + 共晶-ξ 枝晶 + 共晶-共晶团簇-规则共晶-非晶的转变;

2) Pd₇₇Cu₆Si₁₇合金共晶失稳即非晶形成的临界生长速度为 6 mm/s, 共晶最小层片间距为 35 nm;

3) 计算得到了 Pd₇₇Cu₆Si₁₇合金的扩散系数, 发现 $D_{\text{Pd-Cu-Si}} < D_{\text{Al-Sm}} < D_{\text{Al-Cu}}$, 而其共晶层片失稳的速度为 $V_{\text{Pd-Cu-Si}} < V_{\text{Al-Sm}} < V_{\text{Al-Cu}}$, 说明低扩散系数使其共晶失稳发生在较小的生长速度, 由此导致后续的易非晶化.

实验过程中得到了北京航空航天大学王华明教授和汤海波博士的帮助, 在此谨致谢忱.

-
- [1] Trivedi R, Kurz W 1994 *Acta Metall. Mater.* **42** 15
- [2] Aziz M J 1982 *J. Appl. Phys.* **53** 1158
- [3] Aziz M J, Boettinger W J 1994 *Acta Metall. Mater.* **42** 527
- [4] Siegel J, Solis J, Afonso C N, Garcia C 1996 *J. Appl. Phys.* **80** 6677
- [5] Inoue A, Ohtera K, Zhang T, Masunoto T 1988 *Jpn. J. Appl. Phys.* **27** L1583
- [6] Wang N, David S, Walker H, Trivedi R 2007 *Trans. Indian Inst. Met.* **60** 69
- [7] Zimmermann M, Carrard M, Kurz W 1989 *Acta Metall.* **37** 3305
- [8] Inoue A 1998 *Prog. Mater. Sci.* **43** 365
- [9] Trivedi R, Magnin P, Kurz W 1987 *Acta Metall.* **35** 971
- [10] Egly I, Lohöfer G, Seyhan I, Schneider S, Feuerbacher B 1999 *Int. J. Thermophys.* **20** 1005
- [11] Boettinger W J 1981 *Proceedings of the 4th International Conference on Rapidly Quenched Metals Sendai, Japan, 1981* p99
- [12] Wang N 2008 *Chin. Phys. Lett.* **25** 4168
- [13] Yang S, Su Y P, Liu W J, Huang W D, Zhou Y H 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 81 (in Chinese) [杨森、苏云鹏、刘文今、黄卫东、周尧和 2003 物理学报 **52** 81]
- [14] Jackson K A, Hunt J D 1966 *Trans. Am. Inst. Min. Engng.* **236** 1129

Effect of low diffusion coefficient on glass phase formation in Pd₇₇Cu₆Si₁₇ alloy *

Wang Zhen-Zhong Wang Nan[†] Yao Wen-Jing

(Department of Applied Physics, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

(Received 8 December 2009; revised manuscript received 15 December 2009)

Abstract

The microstructure evolution of laser rapidly solidified Pd₇₇Cu₆Si₁₇ alloy was investigated. The experimental results showed that with increasing growth velocity, a phase transition series of Pd₃Si dendrite + eutectic- ξ dendrite + eutectic-eutectic grain-regular eutectic-amorphous phase occurred. The critical velocity of amorphous transition was determined to be about 6 mm/s and the smallest lamellar spacing was 35 nm. Compared with those of Al-25 wt% Sm and Al-32.7 wt% Cu alloys, it was proposed that low diffusion coefficient is the main reason for the good glass formation ability of Pd₇₇Cu₆Si₁₇ alloy.

Keywords: diffusion coefficient, amorphous phase, eutectic instability, laser surface remelting

PACC: 8130F, 8140, 6470D

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grand Nos. 50871090, 50971104), the Northwestern Polytechnical University Foundation for Fundamental Research (Grand No. NPU-FFR-W018108), the Northwestern Polytechnical University Scientific and Technological Innovation Foundation (Grant No. M450213) and the National Aerospace Science Foundation of China (Grant No. 2008ZF53052).

[†] Corresponding author. E-mail: nan.wang@nwpu.edu.cn