

静电悬浮条件下难熔 $\text{Nb}_{81.7}\text{Si}_{17.3}\text{Hf}$ 合金的相选择与共晶生长机制*

万梓煊 胡亮 金英捷 魏炳波†

(西北工业大学物理科学与技术学院, 西安 710072)

(2024 年 8 月 27 日收到; 2024 年 12 月 23 日收到修改稿)

采用静电悬浮技术实现了液态 $\text{Nb}_{81.7}\text{Si}_{17.3}\text{Hf}$ 合金在不同过冷度下的快速凝固, 实验最大过冷度达 404 K ($0.19 T_L$). 实验测定出其液态超过冷临界过冷度为 527 K ($0.24 T_L$). 当液相过冷度超过 194 K 时, 合金相组成由 (Nb) 和 $\alpha\text{Nb}_5\text{Si}_3$ 转变为 (Nb) 和 Nb_3Si . 若过冷度小于此临界值, 凝固过程中 (Nb) 相优先形核生长, 剩余液相形成了 (Nb)+ $\alpha\text{Nb}_5\text{Si}_3$ 层片共晶. 高速摄影实验发现初生相的生长速度可达 89.4 mm/s. 在 194 K 以上深过冷条件下, (Nb) 初生相将消失, (Nb)+ Nb_3Si 非规则共晶在过冷熔体中直接生长. 非规则共晶生长速度随过冷度呈幂函数增大, 最高可达 115.9 mm/s. 由于共晶间距减小和 (Nb) 相体积分数增大, 在 194 K 过冷度下合金断裂韧性可达 $21.9 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, 提升至小过冷条件的 3.4 倍.

关键词: 静电悬浮, 快速凝固, Nb-Si 基合金, 组织调控, 力学性能

PACS: 81.30.Fb, 68.35.bd, 91.60.Ed, 64.75.-g

DOI: 10.7498/aps.74.20241194

CSTR: 32037.14.aps.74.20241194

1 引言

Nb-Si 基合金具有优异的高温强度和较低的密度, 有望成为下一代先进航空发动机叶片材料^[1-4]. 合金的微观组织会显著影响服役性能, 调控微观组织以提升应用性能是 Nb-Si 基合金的研究重点^[5,6]. 由固溶体相 (Nb) 与金属间化合物 $\alpha\text{Nb}_5\text{Si}_3$ 组成的原位复合组织具有优异的高温强度与抗蠕变性能. (Nb) 和 $\alpha\text{Nb}_5\text{Si}_3$ 在很大温度范围 (室温~1946 K) 以及 Si 原子百分比范围 (2.6%—37.5%) 内稳定存在. 但在铸态 Nb-Si 合金中 $\alpha\text{Nb}_5\text{Si}_3$ 相需要 Nb_3Si 相在 1946 K 发生共析转变得到, 该转变在 1773 K 退火 100 h 以上才能进行完全^[7]. 因此如何获得 (Nb) 和 $\alpha\text{Nb}_5\text{Si}_3$ 两相组织成为了亟待解决的问题^[8,9].

当前, 合金化是解决这一问题的重要方案. 金属 Hf 的加入一方面可以提高 Nb_3Si 相的生成能, 抑制 Nb_3Si 相形成. 另一方面还可以增强 (Nb) 相韧性, 显著提高 Nb-Si 基合金的断裂韧性^[10,11]. 然而, 根据图 1(a) 所示的 Nb-Si-Hf 三元相图^[12], 近平衡凝固下无法获得 (Nb)+ $\alpha\text{Nb}_5\text{Si}_3$ 两相共晶组织. Hf 元素添加后 Nb-Si 基合金的相选择机制尚不明确.

相比于常规凝固, 快速凝固条件下合金熔体远离热力学平衡态, 会出现完全不同的凝固路径与组织形态^[13-18]. Bertero 等^[19] 针对 Nb-Si 共晶成分采用电磁悬浮技术完成了深过冷液态的淬火实验, 发现在样品表面生成了非晶组织. Wang 等^[20] 在静电悬浮条件下对 $\text{Nb}_{90}\text{Si}_{10}$ 合金进行两次触发形核, 实现了 (Nb)+ $\alpha\text{Nb}_5\text{Si}_3$ 共晶生长. 王海鹏等^[21] 在

* 国家重点研发计划 (批准号: 2021YFA0716301)、国家自然科学基金 (批准号: 52088101, 52171047) 和陕西省自然科学基金 (批准号: 2023-JC-JQ-30) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: bbwei@nwpu.edu.cn

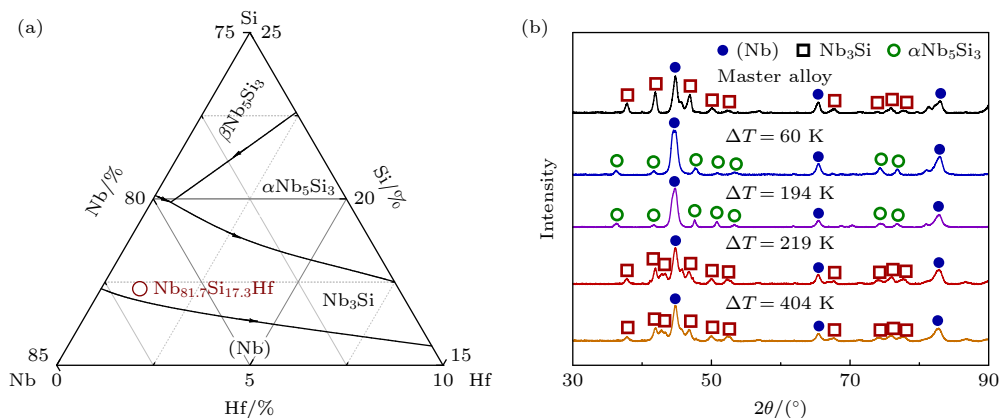


图 1 $\text{Nb}_{81.7}\text{Si}_{17.3}\text{Hf}$ 合金的相组成分析 (a) 合金成分选择 (原子百分比); (b) XRD 图谱

Fig. 1. Phase constitution analysis of $\text{Nb}_{81.7}\text{Si}_{17.3}\text{Hf}$ alloy: (a) Selection of alloy composition (atomic percent); (b) XRD patterns.

中国空间站上采用静电悬浮技术, 实现了 $\text{Nb}_{82.7}\text{Si}_{17.3}$ 合金的深过冷快速凝固, 发现在微重力快速凝固条件下, 合金具有独特的缩孔结构, 并且收缩动力学和液体表面流动的综合作用使得枝晶不仅沿液滴表面的切向生长, 而且还沿法向生长. 对上述研究表明, 深过冷快速凝固对 Nb-Si 基合金的相组成与显微组织有显著影响.

本文选取 $\text{Nb}_{81.7}\text{Si}_{17.3}\text{Hf}$ 合金为研究对象, 利用静电悬浮技术实现了不同过冷度下合金熔体的快速凝固, 分析了不同过冷度下的合金相组成, 研究了共晶间距随过冷度的变化, 探讨了快速凝固对枝晶和共晶生长动力学与微观力学性能的影响.

2 实验方法

三元 $\text{Nb}_{81.7}\text{Si}_{17.3}\text{Hf}$ 合金由高纯 Nb (99.95%), Si (99.9999%), Hf (99.95%) 按比例在超高真空电弧炉中熔炼, 每个样品质量约为 60 mg, 熔炼过程中质量损失小于 5%. 采用 WRe3-WRe25 热电偶测定合金的液相线温度 T_L 为 2172 K.

静电悬浮实验前, 先将真空室抽至 1×10^{-5} Pa, 确保样品始终处于高真空环境. 悬浮实验过程中通过负反馈算法根据样品位置调节悬浮电压实现样品的稳定悬浮. 利用 SPI SP300 激光器加热悬浮样品, 采用双色红外测温计 (Sensortherm Metis M322) 对样品温度进行实时测定. 待样品熔化后关闭激光, 合金熔体因热辐射而迅速冷却. 由于异质形核被有效抑制, 熔体温度降至液相线温度以下, 发生深过冷快速凝固, 使用高速 CCD 相机 (Photron Fastcam SA-Z) 原位记录快速凝固过程中固液界

面形态. 控制激光功率将熔体温度保持在预设温度, 即可实现熔体在不同过冷度下的快速凝固.

实验结束后, 对样品进行镶嵌和抛光处理. 使用 X 射线衍射仪 (Bruker D8 DISCOVER A25) 确定样品的相组成. 采用扫描电子显微镜 (FEI Verios G4) 和能谱分析仪 (Thermo NS7) 表征样品的组织形貌与微区溶质分布. 利用显微硬度计 (Tai Ming HXD-2000 TMC/LCD) 和纳米力学测试系统 (Hysitron TI980) 研究样品的微观力学性能.

3 结果与讨论

3.1 相组成与温度曲线

$\text{Nb}_{81.7}\text{Si}_{17.3}\text{Hf}$ 合金的 X 射线衍射 (XRD) 图谱如图 1(b) 所示, 其中母合金由 (Nb) 与 Nb_3Si 两相组成. 在静电悬浮实验中, 当过冷度 ΔT 不超过 194 K 时, 合金相组成为 (Nb) 和 $\alpha\text{Nb}_5\text{Si}_3$. 在更高过冷度下, 合金相组成转变为 (Nb) 和 Nb_3Si 两相. 因此 $\Delta T^* = 194$ K 为合金相组成转变的临界过冷度. 值得注意的是 $\text{Nb}_{82.7}\text{Si}_{17.3}$ 合金在相同实验条件下并未形成 $\alpha\text{Nb}_5\text{Si}_3$ 相^[19]. 这表明 $\alpha\text{Nb}_5\text{Si}_3$ 相的生成不仅需要一定的熔体过冷, 还依赖于 Hf 元素的添加. 此外, 由于实验所获得的最小过冷度为 60 K, 已经远离平衡凝固条件, 合金相组成也已经由 (Nb) 与 Nb_3Si 相转变为 (Nb) 和 Nb_3Si 相. 因此并未测量出该转变对应的临界过冷度.

图 2(a) 所示为 $\text{Nb}_{81.7}\text{Si}_{17.3}\text{Hf}$ 合金的典型温度曲线. 将样品升温至 2300 K 后关闭激光, 样品迅速降温至液相线温度以下, 最终在 $T_N = 1768$ K 时发生深过冷快速凝固, 过冷度为 $\Delta T = 404$ K,

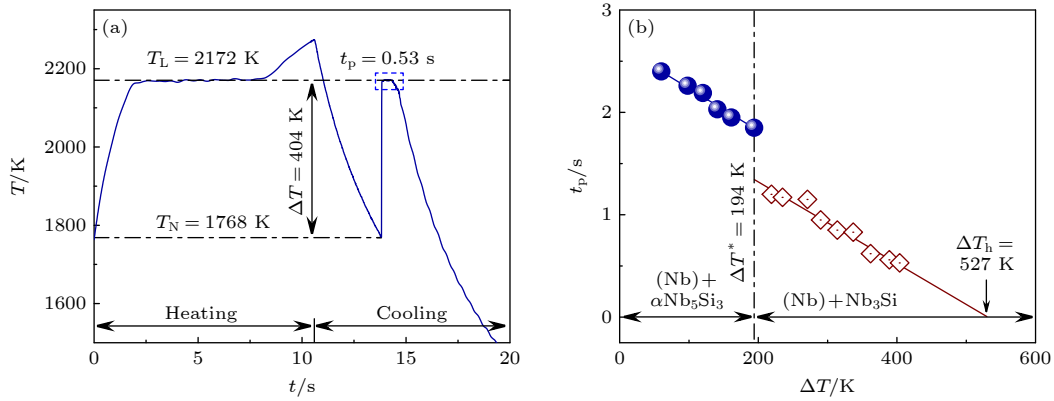


图 2 静电悬浮条件下 Nb_{81.7}Si_{17.3}Hf 合金的快速凝固过程 (a) 最大过冷度 404 K 时温度曲线; (b) 结晶平台持续时间与过冷度的关系

Fig. 2. Rapid solidification process of Nb_{81.7}Si_{17.3}Hf alloy under ESL condition: (a) Temperature curve at the maximum undercooling of 404 K; (b) thermal arrest time versus undercooling.

熔化潜热的释放使温度迅速上升至液相线温度附近, 随后出现由剩余液相近平衡凝固形成的温度平台, 凝固平台时间 t_p 为 0.53 s. 凝固结束后样品温度持续降低, 表明并未发生共析反应.

静电悬浮实验中样品始终处于无容器状态, 且快速凝固过程时长较短, 其温度变化取决于熔化潜热的释放. 因此, 快速凝固过程中可以采用绝热近似. Nb_{81.7}Si_{17.3}Hf 合金为近共晶成分, 再辉过程达到的结晶平台温度非常接近液相线温度 T_L , 可以采用熔体过冷度 ΔT 代表其温度变化, 故有

$$\Delta T C_{PL} = f \Delta H_m, \quad (1)$$

式中 C_{PL} 为合金液态平均比热, f 为样品在快速凝固阶段生成固相的质量分数, ΔH_m 为熔化焓. 而在后续的平衡凝固阶段, 因为样品与外界之间的热对流与热传导十分微弱, 热辐射成为了样品散热的主要途径. 根据能量守恒定律应有

$$m(1-f)\Delta H_m = A\varepsilon_r\sigma_B(T_L^4 - T_0^4)t_p, \quad (2)$$

其中 m 为样品的质量, A 为样品表面积, ε_r 为样品发射率, σ_B 为 Stefan-Boltzmann 常数, T_0 为环境温度. 结合 (1) 式、(2) 式即可得到过冷度 ΔT 与凝固平台时间 t_p 的线性关系式:

$$t_p = \frac{m}{A\varepsilon_r\sigma_B(T_L^4 - T_0^4)}(\Delta H_m - C_{PL}\Delta T). \quad (3)$$

根据 (3) 式的推导可知平台时间与过冷度之间呈线性关系的一个条件就是凝固生成的物相保持不变. 如果合金生成了不同的物相, 其相应的熔化焓、发射率将有所改变, 并导致平台时间与过冷度之间不再遵循线性关系. Nb_{81.7}Si_{17.3}Hf 合金凝固

平台时间与过冷度的关系如图 2(b) 所示. 在临界过冷度 ΔT^* 两侧的凝固平台时间都随着过冷度增大而线性减小. 但在临界过冷度处, 平台时间出现突然下降. 这种不连续性表明在临界过冷度两侧有着不同的凝固路径. 结合 XRD 对合金相组成的表征, 确定在中小过冷度下, 合金凝固过程中生成了 (Nb) 和 α Nb₅Si₃ 相, 而当 $\Delta T > \Delta T^*$ 时, 合金凝固生成了 (Nb) 和 Nb₃Si 两相. 此外, 将 $\Delta T > \Delta T^*$ 时的拟合直线延长至 $t_p = 0$, 可得超过冷临界过冷度 $\Delta T_h = 527$ K ($0.24 T_L$).

3.2 枝晶与共晶生长动力学

图 3 为高速摄影实验记录下 Nb_{81.7}Si_{17.3}Hf 合金快速凝固过程中的固-液界面形态. 如图 3(a) 所示, 在过冷度低于 194 K 的中小过冷度下, 熔体中 (Nb) 初生相优先形核生长, 随着 (Nb) 枝晶的迅速生长和潜热释放, 出现了由白色虚线所示的亮色区域. 与此同时, (Nb) 和 α Nb₅Si₃ 相以共晶形式在初生相间隙中生长, 并形成多个共晶胞, 如白色实线所示. 此外, 受初生相生长导致熔体温度上升的影响, (Nb)+ α Nb₅Si₃ 共晶生长比较缓慢, 经过 260 ms 后共晶胞完全覆盖样品表面. 如图 3(b) 所示, 在 194 K 以上的深过冷条件下, 合金呈现出另一种凝固路径, 此时 (Nb) 初生相的生长被完全抑制, (Nb)+Nb₃Si 非规则共晶直接从过冷熔体中生成并快速生长至整个样品. 生成该共晶的原因可以归结于大过冷下 (Nb) 与 Nb₃Si 相极高的形核率, 这导致了两相分别独立形核并生成非规则共晶组织 [22].

根据对 Nb_{81.7}Si_{17.3}Hf 合金快速凝固过程中固

液界面迁移的分析, 分别测定了小过冷下初生 (Nb) 枝晶和 (Nb)+ $\alpha\text{Nb}_5\text{Si}_3$ 共晶与大过冷下 (Nb)+ Nb_3Si 共晶的生长速度, 结果如图 4 所示. 其中, 由于 (Nb) 初生相为非小平面相, 生长所需驱动力较小, 即使是在中小过冷度下, 初生相也有较快的生长速度, 在 194 K 过冷度下生长速度可达 89.4 mm/s. 初生 (Nb) 相的生长速度随过冷度增大呈幂函数上升, 可用下式表达:

$$V_{\text{Nb}} = 2.5 \times 10^{-2} \Delta T^2. \quad (4)$$

经典的 LKT/BCT 快速枝晶生长理论并不适

合描述三元合金中枝晶的生长行为. 但对于 $\text{Nb}_{81.7}\text{Si}_{17.3}\text{Hf}$ 合金, 因其具有较低的 Hf 元素含量, 可以将 Hf 和 Si 的溶质场对 (Nb) 枝晶生长的效果进行耦合 [23], 从而使用 LKT/BCT 理论对初生 (Nb) 枝晶生长速度进行计算, 计算结果如图 4(a) 所示, 计算中采用的物理参数列于表 1. 可以看出, 当过冷度低于 140 K 时, LKT 结果与实验结果符合良好. 随着过冷度的进一步增大, 合金熔体在远离平衡的状态下快速凝固, 计算结果与实验数据之间差异逐渐增大, 这种差异来自于相关物理参数的误差.

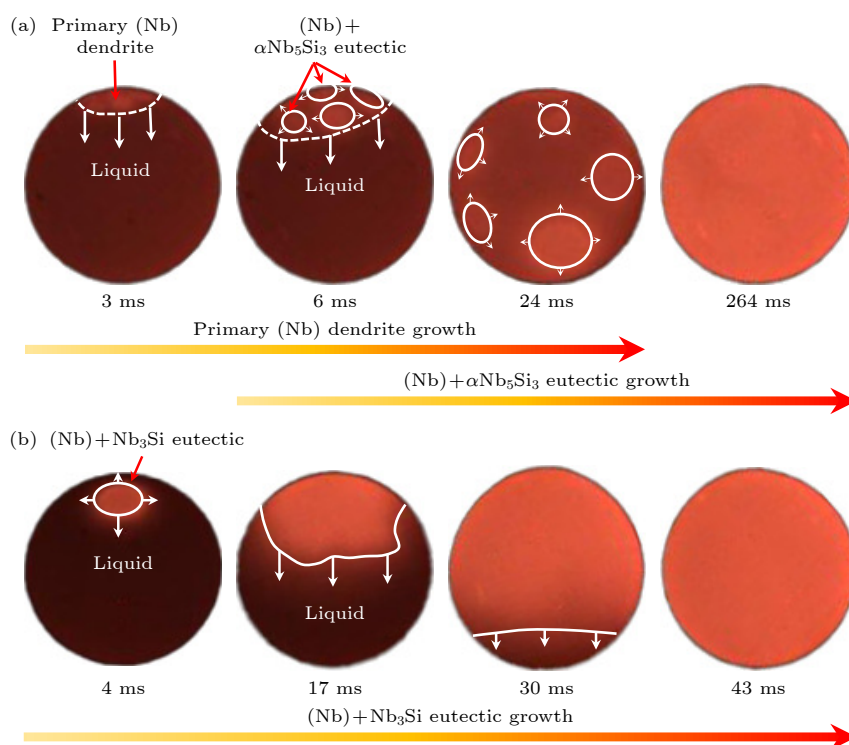


图 3 $\text{Nb}_{81.7}\text{Si}_{17.3}\text{Hf}$ 合金再辉过程中原位高速摄影图像 (a) $\Delta T = 161$ K; (b) $\Delta T = 271$ K

Fig. 3. *In situ* high-speed photography observation of recalescence processes for $\text{Nb}_{81.7}\text{Si}_{17.3}\text{Hf}$ alloy: (a) $\Delta T = 161$ K; (b) $\Delta T = 271$ K.

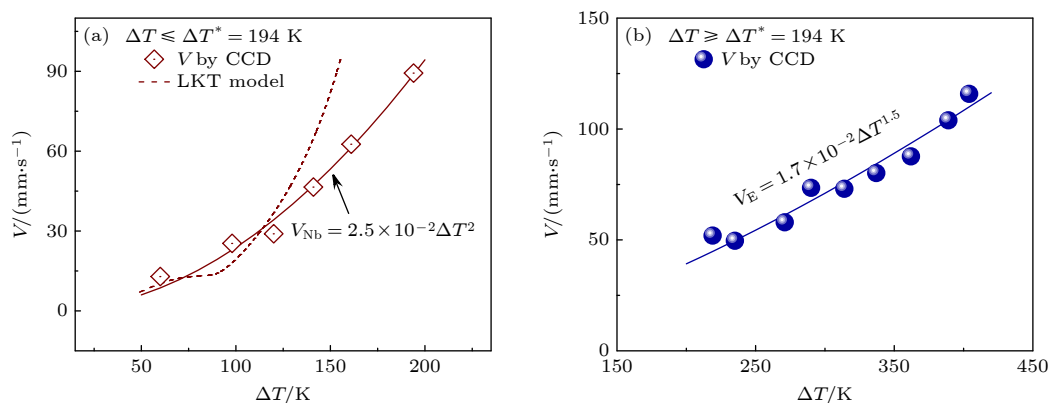


图 4 枝晶与共晶生长速度随过冷度变化规律 (a) 初生 (Nb) 枝晶; (b) 共晶组织

Fig. 4. Dendrite and eutectic growth velocities versus undercooling: (a) Primary (Nb) dendrite; (b) eutectic.

表 1 计算采用的 Nb_{81.7}Si_{17.3}Hf 合金物理参数
Table 1. Physical parameters of Nb_{81.7}Si_{17.3}Hf alloy.

参数	符号/单位	数值	文献
液相线温度	T_L/K	2172	This work
熔化焓	$\Delta H_m/(J \cdot mol^{-1})$	32943	[24]
熔体比热	$C_{PL}/(J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1})$	31.88	[24]
(Nb)相界面能	$\sigma_0/(J \cdot m^{-2})$	0.28	[25]
热扩散系数	$D_t/(m^2 \cdot s^{-1})$	3.1×10^{-5}	[22]
液相线斜率(Si)	$m_1/(K \cdot \%^{-1})$	94.32	[12]
液相线斜率(Hf)	$m_2/(K \cdot \%^{-1})$	5.51	[12]
平衡分配系数(Si)	k_1	0.17	[12]
平衡分配系数(Hf)	k_2	0.52	[12]
溶质扩散系数(Si)	$D_1/(m^2 \cdot s^{-1})$	1.8×10^{-9}	[24]
溶质扩散系数(Hf)	$D_2/(m^2 \cdot s^{-1})$	1.2×10^{-9}	[24]
溶质扩散特征长度	a_0/m	2.0×10^{-9}	[24]

另一方面, (Nb)+ α Nb₅Si₃ 层片状共晶在初生相间隙中生长. 受初生相生长加热剩余熔体的影响, 该共晶的生长较为缓慢. 而在深过冷条件下, (Nb)+Nb₃Si 非规则共晶生长不受到初生 (Nb) 相的影响, 生长速度随过冷度上升而增大, 在最大过冷度时可达 115.9 mm/s (图 4(b)), 其随过冷度的关系可以表达为

$$V_E = 1.7 \times 10^{-2} \Delta T^{1.5}. \quad (5)$$

可见, 该非规则共晶的生长速度随过冷度呈幂函数增大, 这与枝晶生长速度随过冷度的变化具有相似的形式.

3.3 凝固组织演变

为进一步阐明快速凝固过程中 Nb_{81.7}Si_{17.3}Hf 合金相选择机制, 对该合金凝固组织进行了细致的分析.

如图 5(a) 所示, 母合金凝固组织完全由大量 (Nb)+Nb₃Si 规则共晶胞构成, 并不存在 Nb₃Si 初生相, 表明该合金成分为双相共晶成分. 共晶胞边缘处较为明亮, 这是由于 Hf 元素在此大量富集, 表现出显著的微观偏析.

如图 5(b) 所示, 在过冷度为 194 K 的快速凝固样品中, 合金凝固组织出现了粗大的初生 (Nb) 枝晶, (Nb)+Nb₃Si 共晶消失, 取而代之的是 (Nb)+ α Nb₅Si₃ 层片共晶. 在凝固过程中共晶胞边缘处的组织会发生粗化现象, 这使部分共晶组织具有较大的层片间距. 另外, 由于快速凝固伴随的固溶度拓展以及共晶相的转变, Hf 元素偏析显著减弱, 并未在样品中发现明亮的 Hf 富集区域.

如图 5(c) 所示, 在 219 K 过冷度样品中, 初生 (Nb) 枝晶不再出现, 凝固组织由两种不同形态

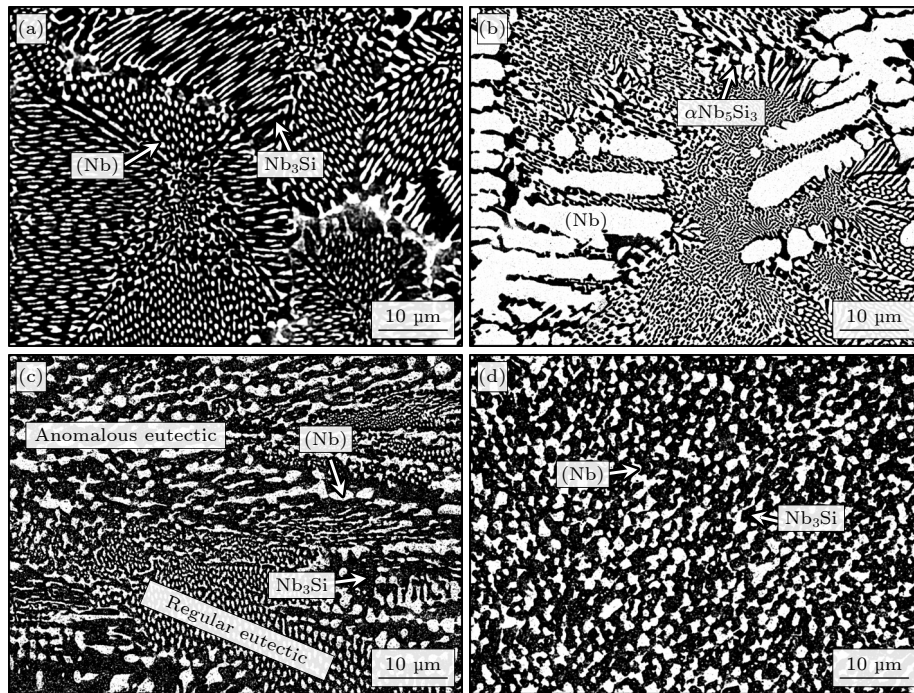


图 5 Nb_{81.7}Si_{17.3}Hf 合金凝固组织演变规律 (a) 母合金; (b) $\Delta T = 194$ K; (c) $\Delta T = 219$ K; (d) $\Delta T = 404$ K

Fig. 5. Solidification microstructures of Nb_{81.7}Si_{17.3}Hf alloy at different undercoolings: (a) Master alloy; (b) $\Delta T = 194$ K; (c) $\Delta T = 219$ K; (d) $\Delta T = 404$ K.

的 (Nb)+Nb₃Si 共晶组成, 分别为快速凝固过程中生成的非规则共晶和之后近平衡凝固阶段产生的棒状共晶组织. 可以看到非规则共晶与棒状共晶组织之间交错分布, 不存在明显的边界.

最后, 当达到最大过冷度 404 K 时, 凝固组织完全由非规则共晶构成, 已无法找到规则共晶的痕迹 (图 5(d)). (Nb) 与 Nb₃Si 两相在凝固组织中均匀的分布, 非规则共晶组织表现出更加复杂的组织特征. 在相近的过冷条件下 Nb_{82.7}Si_{17.3} 合金组织中仍存在部分层片共晶组织, 而不是完全的非规则共晶 [26], 这表明 Hf 元素添加显著影响了共晶的生长动力学, 促进了规则共晶组织向非规则共晶组织的转变.

如图 6 所示, 定量金相分析表明, (Nb) 相体积分数和共晶间距与过冷度密切相关. (Nb) 相体积分数在临界过冷度 194 K 附近存在明显变化. 在低于临界过冷度的中小过冷度下, 样品中 (Nb) 相包括 (Nb) 初生相和共晶中的 (Nb) 相两部分, 体积分数接近 50%. 在 194 K 以上的深过冷条件下, (Nb) 初生相消失, 共晶转变为 (Nb) 相含量较少的 (Nb)+Nb₃Si 共晶, (Nb) 相体积分数迅速减小至 30%. 采用幂函数描述共晶间距与过冷度之间的关系:

$$\lambda_1 = 2.2\Delta T^{-0.4}, \quad (6)$$

$$\lambda_{2R} = 2.0 \times 10^2 \Delta T^{-0.9}, \quad (7)$$

$$\lambda_{2A} = 2.9 \times 10^2 \Delta T^{-0.8}. \quad (8)$$

在中小过冷度下, (Nb)+αNb₅Si₃ 共晶层片间距 λ₁ 随过冷度的增大而逐渐减小, 在过冷度为 194 K 的样品中形成了共晶间距为 360 nm 的纳米

级共晶组织. 在深过冷条件下, 生成了较为粗大的 (Nb)+Nb₃Si 共晶. 随着过冷度的增大, 规则共晶间距 λ_{2R} 与非规则共晶间距 λ_{2A} 都有所减小, 但非规则共晶间距始终大于规则共晶间距.

根据平衡相图, Nb_{81.7}Si_{17.3}Hf 合金中 αNb₅Si₃ 相为低温稳定相, Nb₃Si 相为高温稳定相. 然而, 小过冷下相组成为 (Nb) 和 αNb₅Si₃ 相, 大过冷下为 (Nb) 和 Nb₃Si 相, 说明深过冷快速凝固条件对相选择产生了显著影响.

根据前述讨论, 合金在中小过冷度下出现的 αNb₅Si₃ 相是快速凝固的直接产物, 而不是 Nb₃Si 相经共析转变生成的. Nb_{81.7}Si_{17.3}Hf 合金接近二元共晶成分, 在过冷状况下, 共晶的耦合共生区将向富 Si 侧偏移, 在 Nb_{82.7}Si_{17.3} 合金中已发现了这一现象 [22]. 如图 6(a) 所示, 中小过冷度下 Nb_{81.7}Si_{17.3}Hf 合金也存在着大量初生 (Nb) 枝晶, 其体积分数超过 10%. 能谱分析表明, 这些初生相导致 (Nb) 枝晶附近成分偏移为 Nb_{74.6}Si_{20.6}Hf_{1.5}, 这意味着剩余液相已进入 αNb₅Si₃ 相区, 这有助于 (Nb)+αNb₅Si₃ 共晶的生成. 而在更大过冷度下 (Nb) 与 Nb₃Si 相直接在过冷液相中形核生长, 残余熔体成分并未发生偏移, 因此并未出现 αNb₅Si₃ 相.

3.4 微观力学性能

合金的凝固组织将显著的影响合金的力学性能. 为探索过冷度-凝固组织-力学性能之间的关系, 通过维氏硬度仪与纳米力学测试系统对 Nb_{81.7}Si_{17.3}Hf 合金的微观力学性能进行测量, 相关结果如图 7 所示. 利用维氏硬度仪在样品表面进行压入测试, 实验中最大载荷为 19.8 N. 压入测试中产生的压痕如

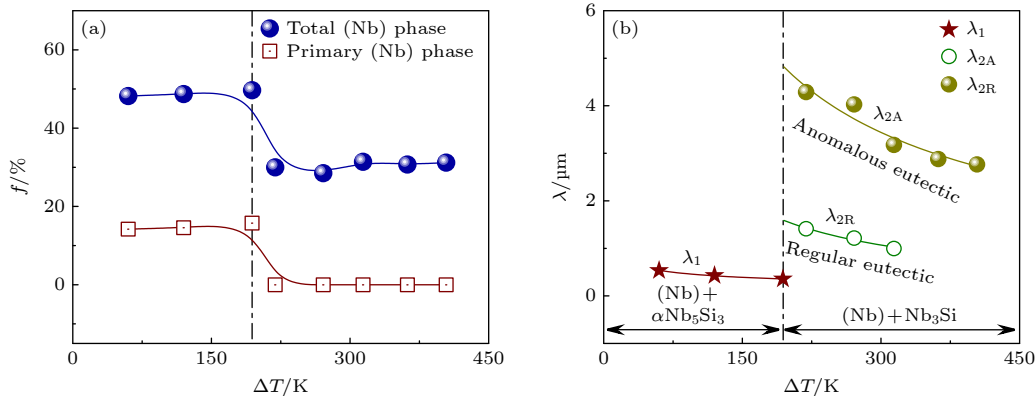


图 6 Nb_{81.7}Si_{17.3}Hf 合金凝固组织特征随过冷度变化规律 (a) (Nb) 相体积分数; (b) 共晶间距

Fig. 6. Microstructure features of Nb_{81.7}Si_{17.3}Hf versus undercooling: (a) Volume fraction of (Nb) phase; (b) eutectic spacings.

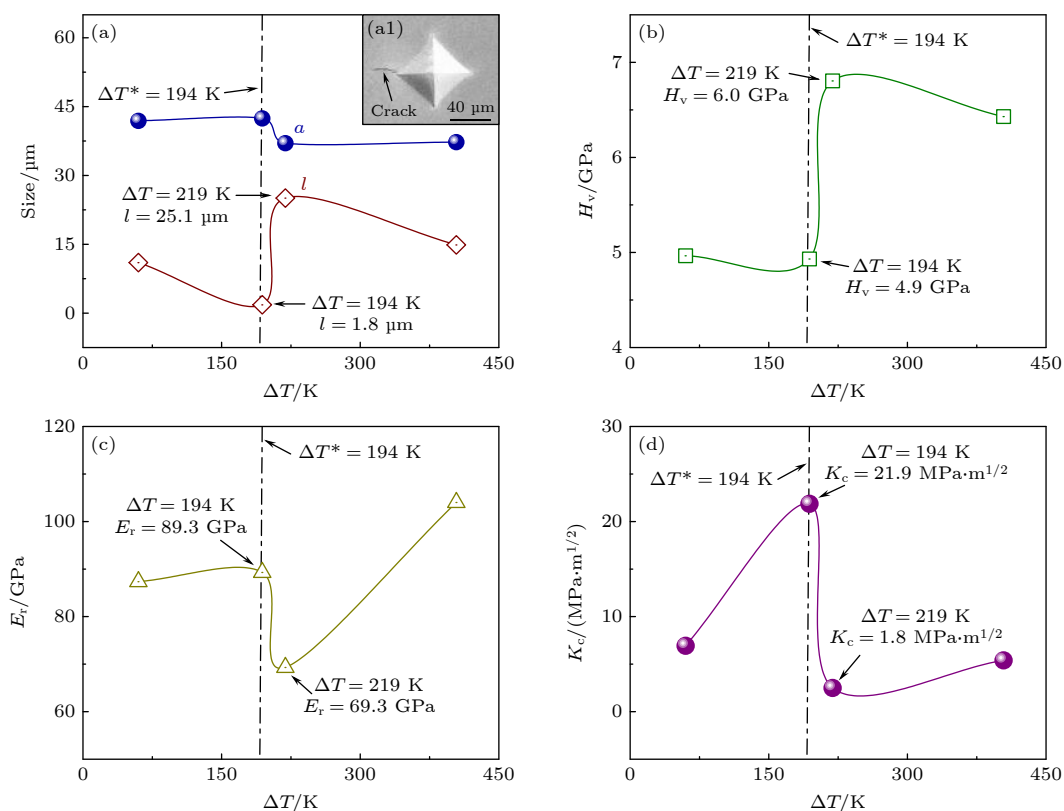


图 7 快速凝固 Nb_{81.7}Si_{17.3}Hf 合金微观力学性能 (a) 裂纹长度 l 和压痕半宽 a 与过冷度的关系, 插图 (a1) 维氏硬度仪在样品表面产生的压痕形貌; (b)–(d) 合金显微硬度、弹性模量和断裂韧性与过冷度的关系

Fig. 7. Micromechanical properties of rapidly solidified Nb_{81.7}Si_{17.3}Hf alloy at different undercoolings: (a) Length of the crack a and the half width of indentation l versus undercooling, where the inset (a1) is indentation morphology produced by Vickers hardness tester on sample surface; (b)–(d) Vickers hardness, elastic modulus and fracture toughness versus undercooling.

图 7(a1) 所示, 其中压痕对角线长度的一半 (压痕半宽 a) 和压痕边缘产生的裂纹长度 l 可以用于表征样品的微观力学性能。其中压痕半宽 a 在过冷度增大时变化较小, 仅在临界过冷度 ΔT^* 附近发生较为明显的下降。当合金相组成未改变时, 裂纹长度 l 随过冷度升高总体呈现减小趋势, 但在临界过冷度处, 随着过冷度从 194 K 上升至 219 K, 合金凝固路径转变, 裂纹长度由 1.8 μm 增大到 25.1 μm 。

当中小过冷度下, 随着过冷度的增大, 一方面硬度较低的 (Nb) 相体积分数有所增加使合金硬度下降, 另一方面晶粒的不断细化又会提高合金的硬度, 在两者的综合作用下, 合金的硬度基本保持不变。当过冷度从 194 K 上升至 219 K 时, 合金凝固路径发生改变, 显微硬度 H_v 由 4.9 GPa 上升至 6.8 GPa。随着过冷度的进一步增大, 在 (Nb) 相体积分数增大与晶粒细化的共同影响下, 显微硬度基本保持不变。

采用纳米力学测试系统在每个样品表面进行了 10 次最大载荷 10 mN 的压入测试, 取 10 次测

量的平均值作为合金的弹性模量。弹性模量 E_r 在凝固路径不发生转变时, 随过冷度的增大而增大。但在临界过冷度 ΔT^* 处, 凝固路径改变, 弹性模量有所下降。

由于 Nb-Si 基合金中存在大量硬脆的硅化物相, 其断裂韧性普遍较差。根据相关研究, 为满足室温装配需求, Nb-Si 基合金的室温断裂韧性需达到 20 MPa·m^{1/2}[27], 因此提高断裂韧性对 Nb-Si 基合金的工业应用至关重要。断裂韧性可通过如下公式计算获得 [28]:

$$K_c = 0.016 \left(\frac{a}{l} \right)^{1/2} \left(\frac{E_r}{H_v} \right)^{1/2} \frac{P}{c^{3/2}}, \quad (9)$$

式中 a 为显微硬度测试中的压痕半宽, c 为裂纹尖端到压痕中心的距离, l 为裂纹长度, E_r 为弹性模量, H_v 为维氏硬度, P 为载荷。如图 7(d) 所示, 调控过冷度可以显著增强 Nb_{81.7}Si_{17.3}Hf 合金断裂韧性。当 $\Delta T = 60$ K 时, 合金断裂韧性 K_c 仅为 6.9 MPa·m^{1/2}。而过冷度为 194 K 时, 受增韧相 (Nb) 体积分上升和共晶间距减小的影响 [29], 断裂韧性增大至

21.9 MPa·m^{1/2}, 提升至 3.4 倍. 但随着过冷度继续增大, 当 $\Delta T = 219$ K 时, 因为 (Nb) 相体积分数的减小, 共晶间距的增大, 合金断裂韧性降低至 2.5 MPa·m^{1/2}. 此后过冷度进一步增加会使晶粒细化, 导致合金断裂韧性上升, 达到最大过冷度 404 K 时, 合金断裂韧性为 5.4 MPa·m^{1/2}.

4 结 论

利用静电悬浮技术研究了难熔 Nb_{81.7}Si_{17.3}Hf 合金的快速凝固过程与组织演变规律, 分析了不同过冷度下的合金相组成, 探讨了合金凝固组织与微观力学性能的联系, 获得了以下主要结论:

1) 实现了最大过冷度为 404 K (0.19 T_L) 的深过冷快速凝固. 根据凝固平台时间与过冷度的关系, 测定出该合金的超过冷临界过冷度为 527 K (0.24 T_L), 并导出其液态平均比热为 62.51 J/(mol·K).

2) 若过冷度小于临界过冷度 194 K, 过冷液相中 (Nb) 初生相优先生成, 剩余液相中发生 $L \rightarrow (Nb) + \alpha\text{Nb}_5\text{Si}_3$ 共晶转变. 在 194 K 以上的深过冷条件下, 过冷液相直接快速凝固生成 (Nb)+Nb₃Si 共晶.

3) 初生 (Nb) 枝晶生长速度随过冷度呈幂函数增大, (Nb)+ $\alpha\text{Nb}_5\text{Si}_3$ 层片共晶的生长速度则相对缓慢, 初生相在 $\Delta T = 194$ K 时达到最大生长速度 89.4 mm/s. 在深过冷条件下, 快速凝固生成了 (Nb)+Nb₃Si 非规则共晶, 生长速度随过冷度上升而增加, 最高可达 115.9 mm/s.

4) Nb_{81.7}Si_{17.3}Hf 合金在 $\Delta T = 194$ K 时显微硬度为 4.9 GPa, 断裂韧性为 21.9 MPa·m^{1/2}, 断裂韧性提升至小过冷条件的 3.4 倍.

感谢糜晓磊、武博文、龙强、李明星和林茂杰等同事在实验和分析过程中提供的帮助和建议.

参考文献

[1] Wang J W, Chen H H, Zhang Z G, Wang B, Ma H T, Song M Q, Zhai J H, Ding L F 2021 *J. Appl. Phys.* **130** 135104

[2] Tsakiroopoulos P 2022 *Prog. Mater. Sci.* **123** 100714
 [3] Wang Q, Wang H P 2023 *J. Phys. Condes. Matter* **35** 105401
 [4] Bewlay B P, Jackson M R, Zhao J C, Subramanian P R, Mendiratta M G, Lewandowski J J 2003 *MRS Bull.* **28** 646
 [5] Guo Y L, Liang Y J, Lu W J, Jia L N, Li Z M, Peng H, Zhang H 2019 *Appl. Surf. Sci.* **486** 22
 [6] Vellios N, Tsakiroopoulos P 2007 *Intermetallics* **15** 1518
 [7] Mendiratta M G, Dimiduk D M 1991 *Scr. Metall. Mater.* **25** 237
 [8] Chen Y, Kolmogorov A N, Pettifor D G, Shang J X, Zhang Y 2010 *Phys. Rev. B* **82** 184104
 [9] Sala K, Morankar S, Mitra R 2021 *Metall. Mater. Trans.* **52** 1185
 [10] Chen Y, Shang J X, Zhang Y 2007 *Phys. Rev. B* **76** 184204
 [11] Grammenos I, Tsakiroopoulos P 2010 *Intermetallics* **18** 242
 [12] Yang Y, Chang Y A, Zhao J C, Bewlay B P 2003 *Intermetallics* **11** 407
 [13] Becker S, Devijver E, Molinier R, Jakse N 2020 *Phys. Rev. B* **102** 104205
 [14] Ruan Y, Hu L, Yan N, Xie W J, Wei B 2020 *Sci. Sin. Tech.* **50** 603 (in Chinese) [阮莹, 胡亮, 闫娜, 解文军, 魏炳波 2020 中国科学: 技术科学 **50** 603]
 [15] Warrender J M, Mathews J, Recht D, Smith M, Gradecak S, Aziz M J 2014 *J. Appl. Phys.* **115** 163516
 [16] Wei S L, Huang L J, Chang J, Yang S J, Geng L 2016 *Acta. Phys. Sin.* **65** 096101 (in Chinese) [魏绍楼, 黄陆军, 常健, 杨尚京, 耿林 2016 物理学报 **65** 096101]
 [17] Clopet C R, Cochrane R F, Mullis A M 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 031906
 [18] Huang Q S, Liu L, Wei X X, Li J F 2012 *Acta. Phys. Sin.* **61** 166401 (in Chinese) [黄起森, 刘礼, 韦修勋, 李金富 2012 物理学报 **61** 166401]
 [19] Bertero G A, Hofmeister W H, Robinson M B, Bayuzick R J 1991 *Metall. Trans. A* **22** 2713
 [20] Wang Q, Zheng C H, Li M X, Hu L, Wang H P, Wei B 2023 *Appl. Phys. Lett.* **122** 234102
 [21] Wang H P, Liao H, Hu L, Zheng C H, Chang J, Liu D N, Li M X, Zhao J F, Xie W J, Wei B 2024 *Adv. Mater.* **36** 2313162
 [22] Li M X, Wang H P, Lin M J, Zheng C H, Wei B 2022 *Acta. Mater.* **237** 118157
 [23] Mohan D, Phanikumar G 2019 *Phil. Trans. R. Soc. A* **377** 20180208.
 [24] Gale W, Totemeier T C 2004 *Smithells Metals Reference Book* (8th Ed.) (Amsterdam: Elsevier Butterworth-Heinemann Publications) p8-1
 [25] Vinet B, Magnusson L, Fredriksson H, Desre P J 2002 *J. Colloid. Sci.* **255** 363
 [26] Wang H P, Liao H, Chang J, Liu D N, Wang Q, Li M X, Zheng C H, Hu L, Wei B 2024 *Mater. Today* **75** 386
 [27] Sekido N, Kimura Y, Miura S, Wei F G, Mishima Y 2006 *J. Alloys. Compd.* **425** 223
 [28] Laugier M T 1987 *J. Mater. Sci. Lett.* **6** 897
 [29] Chen D Z, Wang Q, Chen R R, Wang S, Su Y Q, Fu H Z 2022 *J. Alloys. Compd.* **928** 167124

Phase selection mechanism and eutectic growth kinetics of refractory Nb_{81.7}Si_{17.3}Hf alloy under electrostatic levitation condition^{*}

WAN Zixuan HU Liang JIN Yingjie WEI Bingbo[†]

(School of Physical Science and Technology, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

(Received 27 August 2024; revised manuscript received 23 December 2024)

Abstract

The phase selection mechanism and eutectic growth kinetics of Nb_{81.7}Si_{17.3}Hf alloy are investigated by electrostatic levitation technique. The maximum undercooling of this alloy reaches 404 K (0.19 T_L). By analyzing the cooling curves, its hypercooling limit is obtained to be 527 K (0.24 T_L). A critical undercooling of 194 K is determined for the transition of solidification path. Below this undercooling threshold, (Nb) phase firstly nucleates and grows into primary dendrites, resulting in the enrichment of Si and Hf in the residual melt, which is conducive to the formation of the (Nb)+ α Nb₅Si₃ eutectics. Therefore, (Nb)+ α Nb₅Si₃ lamellar eutectics form in interdendritic space. With the increase of undercooling, the growth velocity of primary (Nb) dendritic follows a power function, while the eutectic growth velocity increases slowly. The maximum values of (Nb) dendritic reaches 89.4 mm/s. A modified LKT/BCT model is used to calculate the growth velocity of (Nb) dendrites. The results are in good agreement with the experimental values, indicating that after the LKT model is modified slightly, it can be used to describe the rapid dendrite growth behavior of the (Nb) phase in the Nb_{81.7}Si_{17.3}Hf alloy melt. Meanwhile, the lamellar spacing of (Nb)+ α Nb₅Si₃ eutectics notably decreases to 360 nm at 194 K undercooling. Above the critical threshold, the primary (Nb) dendrites disappear, whereas (Nb) phase and Nb₃Si phase nucleate independently in the undercooled liquid and grow into anomalous eutectics. The growth velocity of anomalous eutectic exhibits a power function relationship with the increase of undercooling, with a maximum value of 115.9 mm/s. The interphase spacing of (Nb)+Nb₃Si anomalous eutectics is larger than that of (Nb)+ α Nb₅Si₃ lamellar eutectics. Owing to the formation of nanosized eutectics and the increase of volume fraction of (Nb) phase, the alloy fracture toughness at 194 K reaches 21.9 MPa·m^{1/2}, which is 3.4 times as large as that under small undercooling condition.

Keywords: electrostatic levitation, rapid solidification, Nb-Si based alloy, microstructure control, mechanical properties

PACS: 81.30.Fb, 68.35.bd, 91.60.Ed, 64.75.-g

DOI: [10.7498/aps.74.20241194](https://doi.org/10.7498/aps.74.20241194)

CSTR: [32037.14.aps.74.20241194](https://cstr.cn/32037.14.aps.74.20241194)

^{*} Project supported by the National Key R&D Program of China (Grant No. 2021YFA0716301), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 52088101, 52171047), and the Scientific Research Program Funded by Shaanxi Province, China (Grant No. 2023-JC-JQ-30).

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

静电悬浮条件下难熔 $\text{Nb}_{81.7}\text{Si}_{17.3}\text{Hf}$ 合金的相选择与共晶生长机制

万梓煊 胡亮 金英捷 魏炳波

Phase selection mechanism and eutectic growth kinetics of refractory $\text{Nb}_{81.7}\text{Si}_{17.3}\text{Hf}$ alloy under electrostatic levitation condition

WAN Zixuan HU Liang JIN Yingjie WEI Bingbo

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 74, 038102 (2025) DOI: 10.7498/aps.74.20241194

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.74.20241194>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

静电悬浮条件下液态 $\text{Zr}_{60}\text{Ni}_{25}\text{Al}_{15}$ 合金的热物理性质与快速凝固机制

Thermophysical properties and rapid solidification mechanism of liquid $\text{Zr}_{60}\text{Ni}_{25}\text{Al}_{15}$ alloy under electrostatic levitation condition

物理学报. 2024, 73(8): 086401 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20232002>

钕含量对Fe-B-Nb-Gd非晶合金磁学性能和氧化机制的影响规律

Influence of gadolinium content on magnetic property and oxidation mechanism of Fe-B-Nb-Gd metallic glass

物理学报. 2024, 73(9): 097102 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20232040>

Bi/Sb原子置换位置对 $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.375}\text{Sn}_{0.625}$ 合金电子传输性能的影响

Effect of Sb/Bi atom substitution site on electronic transport properties of $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.375}\text{Sn}_{0.625}$ alloy

物理学报. 2022, 71(24): 248401 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20221364>

液态五元 $\text{Zr}_{57}\text{Cu}_{20}\text{Al}_{10}\text{Ni}_8\text{Ti}_5$ 合金的微观结构演变与非晶形成机制

Microscopic structure evolution and amorphous solidification mechanism of liquid quinary $\text{Zr}_{57}\text{Cu}_{20}\text{Al}_{10}\text{Ni}_8\text{Ti}_5$ alloy

物理学报. 2023, 72(22): 226401 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20231169>

液态 $\text{Zr}_{35}\text{Al}_{23}\text{Ni}_{22}\text{Gd}_{20}$ 合金的亚稳相分离与双相非晶形成机理

Metastable phase separation and duplex metallic glass formation of liquid $\text{Zr}_{35}\text{Al}_{23}\text{Ni}_{22}\text{Gd}_{20}$ alloy

物理学报. 2023, 72(21): 216401 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20231002>

不同荷载作用下二维硼烯的力学性能及变形破坏机理

Mechanical properties and deformation mechanisms of two-dimensional borophene under different loadings

物理学报. 2024, 73(11): 116201 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240066>