

# 静电悬浮条件下液态 $Zr_{60}Ni_{25}Al_{15}$ 合金的热物理性质与快速凝固机制\*

金英捷 耿德路 林茂杰 胡亮 魏炳波†

(西北工业大学物理科学与技术学院, 西安 710072)

(2023 年 12 月 22 日收到; 2024 年 1 月 21 日收到修改稿)

采用静电悬浮实验技术测定了液态  $Zr_{60}Ni_{25}Al_{15}$  合金的热物理性质, 并研究了其深过冷快速凝固过程. 实验发现, 液态合金所获得的最大过冷度可达 316 K ( $0.25 T_L$ ), 其密度和表面张力与温度呈线性关系, 而黏度则随温度呈指数变化. 当过冷度小于 259 K 时, 凝固过程中发生两次再辉现象, 分别对应着二相 ( $Zr_6Al_2Ni + Zr_5Ni_4Al$ ) 共晶和三元 ( $Zr_6Al_2Ni + Zr_5Ni_4Al + Zr_2Ni$ ) 共晶的快速生长. 若过冷度超过 259 K, 凝固过程只发生一次再辉, 3 个化合物相均可从合金熔体中独立形核, 形成三元不规则共晶组织. 理论计算和实验表明, 小过冷时  $Zr_6Al_2Ni$  相优先形核, 而当过冷度足够大时, 三相能够同时形核.

**关键词:** 静电悬浮, 液态金属, 快速凝固, 共晶生长

**PACS:** 64.70.kd, 68.55.A-, 81.05.-t, 82.60.Nh

**DOI:** 10.7498/aps.73.20232002

## 1 引言

在材料制备中, 液固相变是一个普遍且关键的过程. 不同凝固机制在此过程中对材料的微观结构和性能产生显著影响. 对于液固相变研究, 液态合金的密度、表面张力和黏度等热物理性质是分析计算的关键原始数据<sup>[1,2]</sup>. 同时, 这些性质也与液态结构特性紧密相关<sup>[3,4]</sup>. 当合金进入深过冷液态, 其处于热力学亚稳态, 与传统的平衡凝固不同, 此时可呈现一系列新颖的凝固特征和现象<sup>[5,6]</sup>.

为达到深过冷状态, 悬浮无容器实验技术在研究中得到了广泛应用. 这不仅可以非接触测量液态合金热物理性质<sup>[7,8]</sup>, 还能实现合金的深过冷快速凝固<sup>[9,10]</sup>. 静电悬浮作为其中一种先进的无容器处理技术, 它的显著优势在于适用范围广泛, 悬浮和加热过程可以独立控制, 使合金能够在广泛的

温度范围内保持悬浮. 同时, 静电屏蔽效应确保合金的凝固过程几乎不受静电场干扰, 这有助于减少外部影响, 从而更有利于研究其凝固机制及热物理性质.

$Zr_{60}Ni_{25}Al_{15}$  作为最早成功制备的块体非晶合金之一<sup>[11]</sup>, 与  $Zr-Cu$  等二元合金相比, 其展现出更强的非晶形成能力. 在  $Zr-Ni-Al$  合金中加入少量的  $Cu$ ,  $Nb$  或  $Ag$  等元素可显著增强其非晶形成能力, 非晶临界尺寸超过 20 mm<sup>[12,13]</sup>, 使其成为理想的模型体系. 早期的  $Zr_{60}Ni_{25}Al_{15}$  合金研究主要集中于晶化行为<sup>[14]</sup>、短程有序结构<sup>[15]</sup> 以及材料基础性能<sup>[16]</sup> 上, 然而, 对其热物理性质和凝固过程的研究仍然有限, 这留下了一个研究空白, 即凝固过程中各晶体相之间的竞争关系如何影响非晶的形成. 为弥补此空白, 本研究采用静电悬浮无容器技术, 对液态  $Zr_{60}Ni_{25}Al_{15}$  合金的热物理性质进行测定, 包括密度、表面张力和黏度等, 同时深入研究了其

\* 国家重点研发计划 (批准号: 2021YFA0716301) 和国家自然科学基金 (批准号: 52088101, 52174378) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: bbwei@nwpu.edu.cn

在深过冷状态下的相选择和快速凝固机制, 阐明了不同相之间的竞争演变规律与晶体生长动力学.

## 2 实验方法

$Zr_{60}Ni_{25}Al_{15}$  的母合金由纯度为 99.95% 的 Zr、99.995% 的 Ni 和 99.999% 的 Al 在超高真空电弧炉中熔炼而成. 样品质量约 50 mg, 并且在熔配过程中的质量损失均保持在 3% 以下. 采用了 Netzsch DSC 404 C 差示扫描量热仪对该合金进行热分析.

在静电悬浮实验中, 使用波长为 632.8 nm 的 He-Ne 激光器和位置探测器来确定样品位置, 并通过负反馈算法根据样品的位置信息实时调整加载在电极上的电压, 以确保样品的稳定悬浮<sup>[17]</sup>. 采用 SPI SP-300C 光纤激光器加热样品, 同时用 Therm GmbH M322 红外测温仪实时测定试样温度.

采用图像法测定液态合金的密度<sup>[18]</sup>, 在紫外背景光源照射下, 使用黑白工业相机拍摄悬浮液滴的图像. 对图像进行数值化处理, 提取样品边界函数, 进而通过积分得到体积  $V_L$ , 结合样品质量以确定其密度  $\rho_L$ .

通过液滴振荡法<sup>[19]</sup>测定液态合金的表面张力和黏度. 首先, 对悬浮的液滴施加额外的振荡电压, 诱发二阶轴对称振荡. 接着, 使用平行光源作为信号光源, 光电二极管作为信号接收器, 对采集到的电压信号进行傅里叶变换. 由此得到合金液滴的本征振荡频率  $f$ , 并利用瑞利公式<sup>[19]</sup>计算表面张力:

$$\sigma_L = \frac{\pi^2 f^2 \rho_L r_0^3}{2}, \quad (1)$$

其中,  $r_0$  为样品半径. 当停止激励后, 利用衰减函数对振荡信号的振幅进行拟合得到衰减时间  $\tau$ , 从而黏度为<sup>[19]</sup>

$$\eta_L = \frac{\rho_L r_0^2}{5\tau}. \quad (2)$$

当样品熔化且过热超过 300 K 时, 立即关闭激光器. 在  $5 \times 10^{-4}$  Pa 的高真空条件下, 合金熔体主要通过辐射方式来冷却并凝固. 实验结束后, 对试样进行镶嵌和抛光处理. 使用 Rigaku D/max2500 X 射线衍射仪 (XRD) 进行相组成分析. 利用 FEI Verios G4 场发射扫描电子显微镜观察组织形貌, 并配合 Oxford INCA Energy 3000 能谱分析仪进行微区成分分析.

## 3 结果与讨论

### 3.1 $Zr_{60}Ni_{25}Al_{15}$ 合金的热分析与相组成

图 1(a) 展示了合金成分点在 Zr-Ni-Al 三元相图上的具体位置. 该相图是基于 Pandat 软件的计算结果, 由此可以推断合金凝固过程可能涉及多个金属间化合物的形成. 通过对  $Zr_{60}Ni_{25}Al_{15}$  合金进行 DSC 热分析实验, 测得合金液相线温度  $T_L$  为 1287 K, 且熔化焓  $\Delta H_m$  为 77.59 J/g. 如图 1(b) 所示, 在冷却过程中出现 3 个放热峰, 表明在接近平衡凝固的条件下, 合金熔体经历了 3 次相变.

图 1(c) 为 DSC 样品的凝固组织. 经能谱和相图的综合分析, 可知浅灰色相为  $Zr_6Al_2Ni$  相, 深色相为  $Zr_5Ni_4Al$  相, 白色相为  $Zr_2Ni$  相. 三元 ( $Zr_6Al_2Ni + Zr_5Ni_4Al + Zr_2Ni$ ) 共晶组织集中于二相 ( $Zr_6Al_2Ni + Zr_5Ni_4Al$ ) 共晶组织的间隙. 根据图 1(b) 冷却曲线, 可知在近平衡条件下, 少量的初生  $Zr_6Al_2Ni$  相于 1227 K 时首先从合金熔体中形核. 随着温度下降至 1185 K, 二相共晶开始协同生长. 最终, 在温度降至 1165 K 时, 剩余液相则形成了三元共晶组织.

图 1(d) 展示了 DSC 热分析样品和静电悬浮条件下不同过冷度的样品 XRD 衍射图谱. 衍射结果表明, 在不同凝固条件下, 合金始终由 3 个化合物相构成:  $Zr_6Al_2Ni$  相、 $Zr_5Ni_4Al$  相以及  $Zr_2Ni$  相. 尽管衍射峰强度未显示明显变化, 表明无新的亚稳相形成, 但不同过冷度下某些衍射峰强度的微小差异暗示了相的体积分数的变化. 在静电悬浮条件下, 由于过冷熔体呈亚稳态, 随着过冷度的增大, 各相间的竞争形核增强, 这意味着液态  $Zr_{60}Ni_{25}Al_{15}$  合金的深过冷快速凝固机制可能发生变化.

### 3.2 液态 $Zr_{60}Ni_{25}Al_{15}$ 合金的热物理性质

#### 3.2.1 密度和膨胀系数

在静电悬浮条件下, 测定了液态  $Zr_{60}Ni_{25}Al_{15}$  合金的密度. 如图 2(a) 所示, 密度 ( $g/cm^3$ ) 随温度升高而线性减小, 拟合关系为

$$\rho_L = 6.39 - 2.92 \times 10^{-4} (T - T_L). \quad (3)$$

在液相线温度处密度为  $6.39 g/cm^3$ , 温度系数为  $-2.92 \times 10^{-4} g/(cm^3 \cdot K)$ .

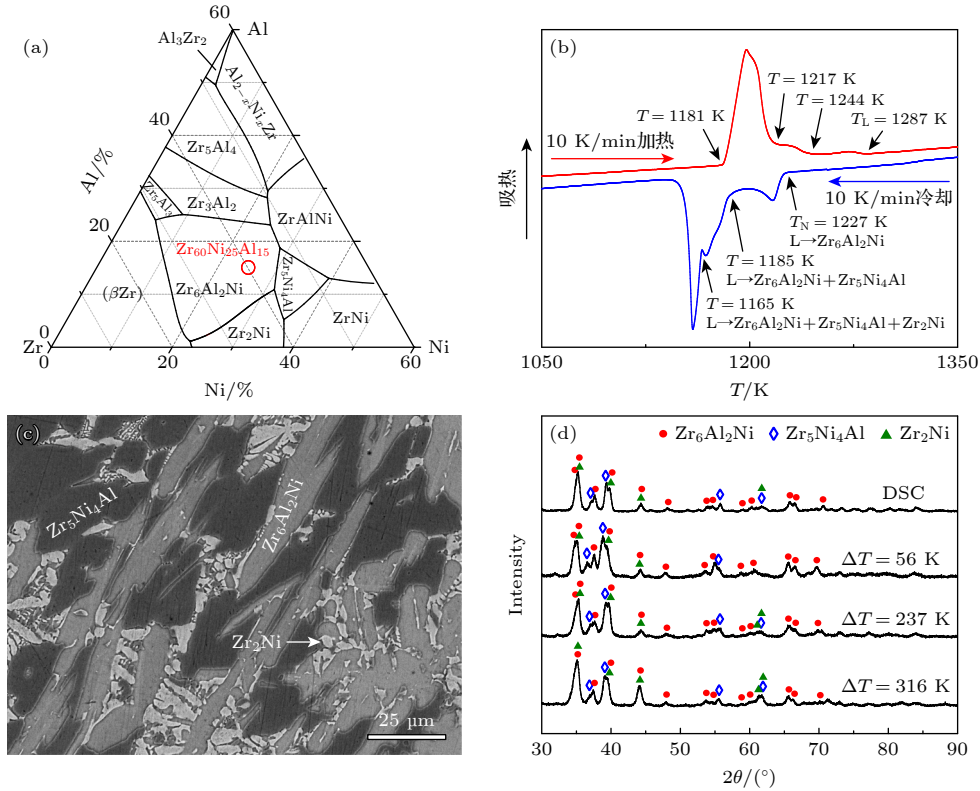


图 1  $Zr_{60}Ni_{25}Al_{15}$  合金的相组成和热分析 (a) 合金成分点在相图中位置; (b) DSC 热分析曲线; (c) DSC 样品凝固组织; (d) X 射线衍射图谱

Fig. 1. Phase constitution and DSC analysis of  $Zr_{60}Ni_{25}Al_{15}$  alloy: (a) Alloy location in phase diagram; (b) DSC curves; (c) microstructure of DSC sample; (d) XRD pattern.

通过测得的密度可以计算出膨胀系数 ( $K^{-1}$ ) 和温度之间的关系为

$$\alpha_L = 4.57 \times 10^{-5} + 2.06 \times 10^{-9} (T - T_L). \quad (4)$$

在液相线温度处的膨胀系数为  $4.57 \times 10^{-5} K^{-1}$ , 温度系数为  $2.06 \times 10^{-9} K^{-2}$ .

实际合金熔体与理想溶液之间的偏差可由过剩体积  $\Delta V_E^{[20]}$  表示:

$$\Delta V_E = \frac{\sum x_i M_i}{\rho_L} - \left( \frac{x_1 M_1}{\rho_1} + \frac{x_2 M_2}{\rho_2} + \frac{x_3 M_3}{\rho_3} \right), \quad (5)$$

其中,  $x_i$ ,  $M_i$  与  $\rho_i$  分别为原子百分比、摩尔质量与密度, 同时下标 1, 2 和 3 分别代表 Zr, Ni 以及 Al. 如图 2(b) 所示, 液态  $Zr_{60}Ni_{25}Al_{15}$  合金在不同温度下都具有很小的负过剩体积, 过剩体积 ( $cm^3/mol$ ) 和温度之间的拟合关系为

$$\Delta V_E = -0.63 - 3.78 \times 10^{-4} (T - T_L), \quad (6)$$

在液相线温度处, 过剩体积为  $-0.63 cm^3/mol$ . 过剩体积作为衡量熔体理想性的一个指标, 其绝对值随温度的降低而逐渐减小, 表明液态合金正逐渐趋向理想溶液状态.

### 3.2.2 表面张力与黏度

如图 2(c) 所示, 液态  $Zr_{60}Ni_{25}Al_{15}$  合金的表面张力 ( $N/m$ ) 与温度呈线性关系, 两者间拟合关系为

$$\sigma_L = 1.57 - 6.32 \times 10^{-5} (T - T_L). \quad (7)$$

在液相线温度处, 表面张力为  $1.57 N/m$ , 温度系数为  $-6.32 \times 10^{-5} N/(m \cdot K)$ .

黏度是表征液体内部输运性质的重要物理参数, 非晶形成能力较强的液态合金其黏度通常也较大. 在测定表面张力的同时, 也可获得黏度数据. 图 2(d) 为实验测得的不同温度下的黏度, 随着温度的降低, 黏度 ( $mPa \cdot s$ ) 呈指数型增大, 其变化关系符合 Vogel-Fulcher-Tammann (VFT) 方程<sup>[21]</sup>:

$$\eta_L = 0.35 \exp \left[ \frac{4.81 \times 10^{-20}}{k_B (T - 651)} \right]. \quad (8)$$

通过 VFT 方程可知, 扩散激活能为  $4.81 \times 10^{-20} J$ . 作为一种具有良好非晶形成能力的合金, 其在液相线温度处的黏度为  $83.98 mPa \cdot s$ , 明显高于非晶形成能力较弱的纯 Zr ( $4.13 mPa \cdot s$ )<sup>[22]</sup> 和  $Zr_{64}Ni_{36}$  合金 ( $27.02 mPa \cdot s$ )<sup>[7]</sup> 等在液相线温度处的黏度,

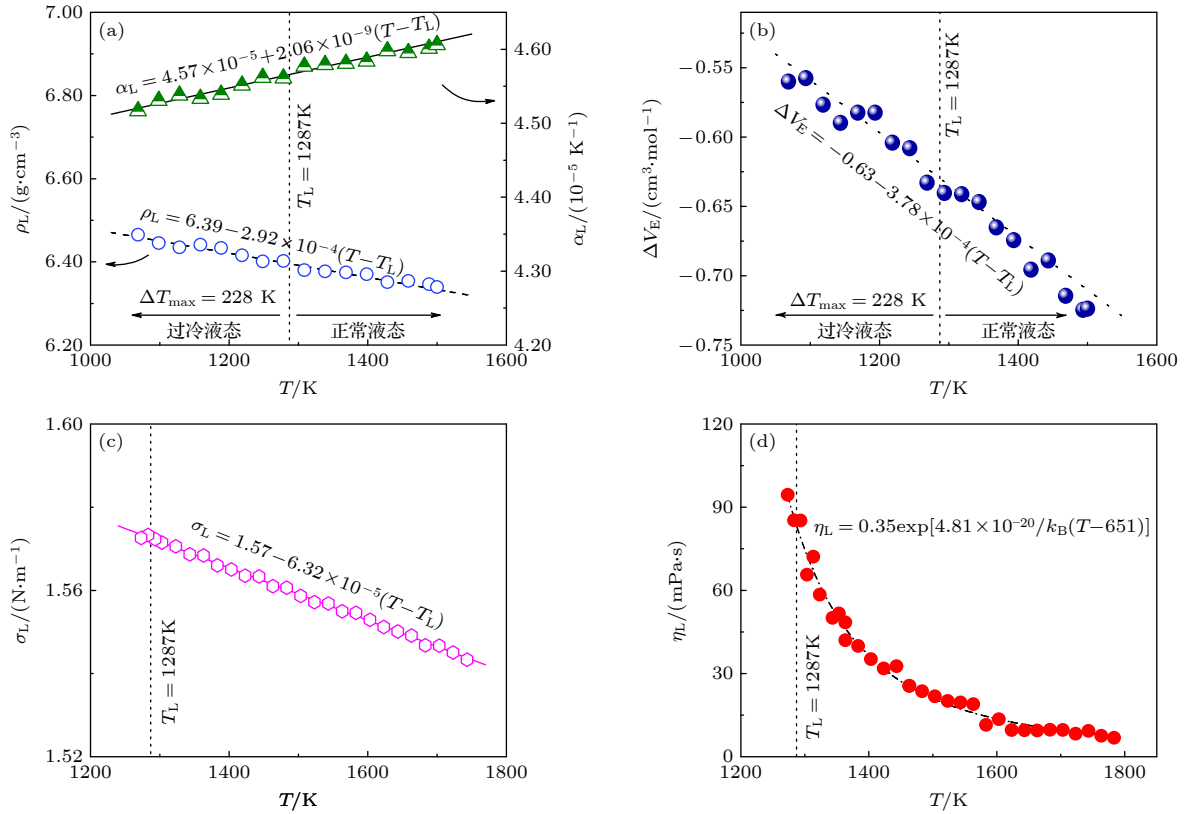


图2 实验测定的液态  $Zr_{60}Ni_{25}Al_{15}$  合金热物理性质 (a) 密度和膨胀系数; (b) 过剩体积; (c) 表面张力; (d) 黏度

Fig. 2. Thermophysical properties of liquid  $Zr_{60}Ni_{25}Al_{15}$  alloy measured under electrostatic levitation condition: (a) Density and expansion coefficient; (b) excessive volume; (c) surface tension; (d) viscosity.

但低于具有更高非晶形成能力的 Vit106 合金 (345.34 mPa·s)<sup>[23]</sup>, 表明合金熔体在液相线温度处的黏度与其非晶形成能力密切相关。

随着温度的降低, 黏度呈指数型增大, 当温度降至某一数值以下时, 液态合金的高黏度增大了液滴的流动阻力, 阻碍了液滴振荡的激发. 因此, 在本研究中, 液态  $Zr_{60}Ni_{25}Al_{15}$  合金的表面张力与黏度的测定主要集中在液相线温度以上。

### 3.3 $Zr_{60}Ni_{25}Al_{15}$ 合金的快速凝固机制

#### 3.3.1 共晶生长动力学规律

在静电悬浮条件下, 液态  $Zr_{60}Ni_{25}Al_{15}$  合金所获得的最大过冷度为 316 K ( $0.25 T_L$ ). 图 3(a), (b) 展示了在不同过冷度下的时间-温度曲线, 合金凝固过程中的再辉现象在过冷度约为 259 K 附近发生显著变化, 从两次再辉转变为一次再辉。

如图 3(a) 所示, 在过冷度  $\Delta T$  为 56 K 时, 合金在冷却过程中出现两次明显的再辉现象. 液态合金的平均冷却速率是基于关闭激光时和再辉发生时液态合金的温度差除以这两事件的时间间隔计

算得出的, 过冷度为 56 K 的液态合金再辉前的平均冷却速率为 49.22 K/s. 热分析和后续凝固组织分析表明, 第 1 次再辉与二相 ( $Zr_6Al_2Ni + Zr_5Ni_4Al$ ) 共晶的形成对应, 而第 2 次再辉对应于三元 ( $Zr_6Al_2Ni + Zr_5Ni_4Al + Zr_2Ni$ ) 共晶的形成. 若过冷度超过 259 K, 如图 3(b) 所示, 过冷度为 316 K 时, 再辉前的平均冷却速率为 30.34 K/s, 此时仅观察到一次明显的再辉, 这表明合金的凝固机制发生转变, 此次再辉对应为三元共晶的形成。

液态合金的共晶生长速度  $V$  可以表示为  $D/t_r$ , 其中  $D$  是液固界面迁移的尺寸, 此处等于液滴直径,  $t_r$  是第 1 次再辉时间. 在过冷度小于 259 K 的范围内, 第 1 次再辉对应二相共晶的生长, 如图 3(c) 中所示, 二相共晶生长速度  $V_{2E}$  随过冷度的增大而单调增大, 最大生长速度为 2.01 mm/s. 此时, 二相共晶生长速度  $V_{2E}$  (mm/s) 与过冷度  $\Delta T$  之间的关系为

$$V_{2E} = 2.62 \times 10^{-2} \Delta T^{0.78}. \quad (9)$$

如图 3(d) 所示, 当过冷度进一步增大并超过 259 K 时, 三元共晶取代二相共晶, 其生长速度不

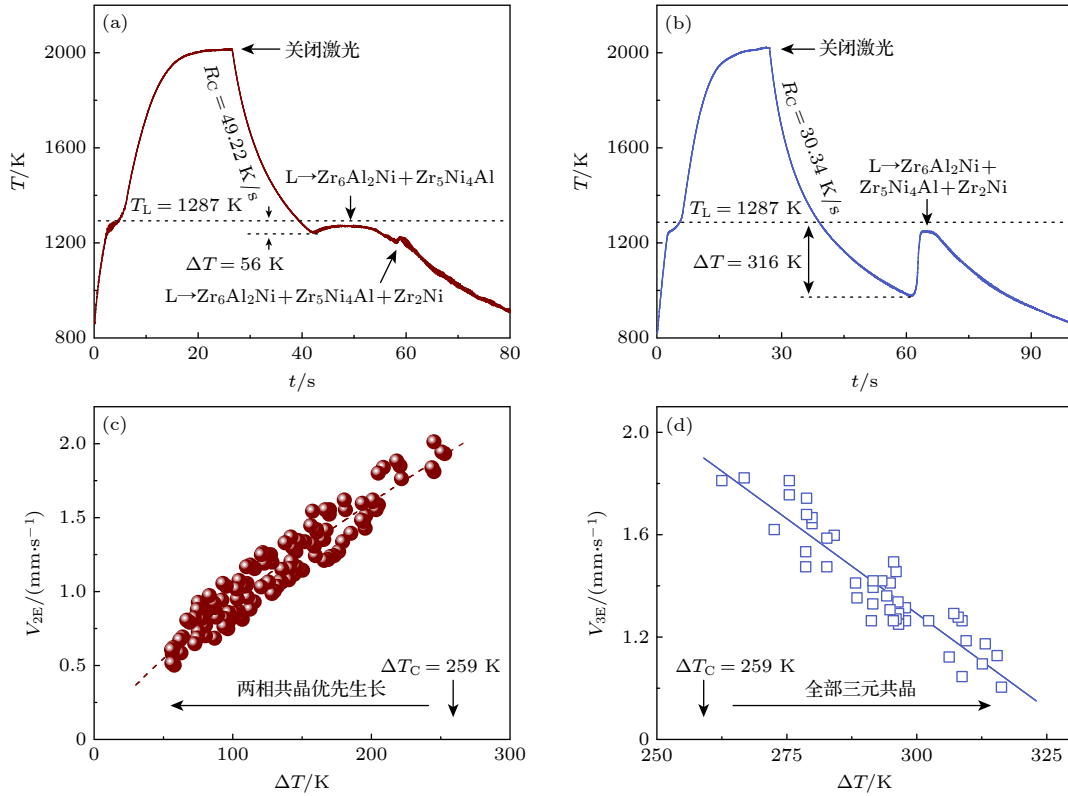


图 3 静电悬浮条件下液态  $Zr_{60}Ni_{25}Al_{15}$  合金的凝固过程温度曲线分析 (a)  $\Delta T = 56$  K; (b)  $\Delta T = 316$  K; (c) 二相共晶生长速度和过冷度的关系,  $\Delta T < \Delta T_C = 259$  K; (d) 三元共晶生长速度和过冷度的关系,  $\Delta T \geq \Delta T_C = 259$  K

Fig. 3. Solidification characteristics of  $Zr_{60}Ni_{25}Al_{15}$  alloy under electrostatic levitation condition: (a)  $\Delta T = 56$  K; (b)  $\Delta T = 316$  K; (c) binary eutectic growth velocity versus undercooling,  $\Delta T < \Delta T_C = 259$  K; (d) ternary eutectic growth velocity versus undercooling,  $\Delta T \geq \Delta T_C = 259$  K.

再继续增大, 此时三元共晶生长速度  $V_{3E}$  (mm/s) 随过冷度增大单调递减, 两者间的关系为

$$V_{3E} = 5.74 - 1.49 \times 10^{-2} \Delta T. \quad (10)$$

根据 (10) 式, 若液态合金的过冷度能够进一步增大至 385 K, 三元共晶的生长速度将减小至 0, 从动力学角度来看, 此时合金更倾向于形成非晶, 而非三元共晶. 通过铜模浇铸方法,  $Zr_{60}Ni_{25}Al_{15}$  合金形成非晶的临界尺寸为 15 mm<sup>[1]</sup>, 与静电悬浮条件下平均冷速 30—50 K/s 相比, 在铜模吸铸或铜模浇铸等急冷制备方法中, 若液态  $Zr_{60}Ni_{25}Al_{15}$  合金能够形成非晶, 则根据 (10) 式其固液界面处的局域过冷度需要超过 385 K. 因为这时晶体相生长速度为 0, 从动力学的角度来看, 这是形成非晶态所必需的条件.

Wu 等<sup>[24]</sup> 在 Fe-Ti 合金的快速凝固研究中发现, 随着过冷度的增大, 合金的凝固机制转变, 进而导致晶体生长速度的变化趋势发生改变. 在 Cu-Zr<sup>[25]</sup>, Li<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub><sup>[26]</sup> 以及 MgO-CaO-SiO<sub>2</sub><sup>[27]</sup> 等非晶体系中, 由于受到指数型增大的黏度影响, 晶体生

长速度也随过冷度先增大后减小. 对于  $Zr_{60}Ni_{25}Al_{15}$  合金而言, 晶体生长速度的变化趋势可以归因于凝固机制发生的变化. 无论是二相共晶还是三相共晶, 它们均由金属间化合物相组成, 然而当合金以三元共晶形式凝固时, 三种原子在液固相变过程中重新分布和排列, 同时从熔体中析出 3 个化合物相的难度大于二相共晶时析出 2 个化合物相. 此外, 随着过冷度的增大, 液态合金中原子的扩散系数会显著降低, 由于共晶生长受到扩散的影响, 所以当过冷度足够大时, 生长速度不再增大, 而是逐渐减小.

### 3.3.2 快速凝固组织演变

在静电悬浮实验中,  $Zr_{60}Ni_{25}Al_{15}$  合金所获得的过冷度范围介于 56—316 K 之间. 图 4(a), (b) 分别展示了过冷度为 56 K 和 316 K 时合金的快速凝固组织. 图 4(a1) 展示了过冷度为 56 K 时样品的整体形貌, 此时主要由二相 ( $Zr_6Al_2Ni + Zr_5Ni_4Al$ ) 共晶构成, 且在样品边缘存在少量三元 ( $Zr_6Al_2Ni + Zr_5Ni_4Al + Zr_2Ni$ ) 共晶. 从图 4(a2),

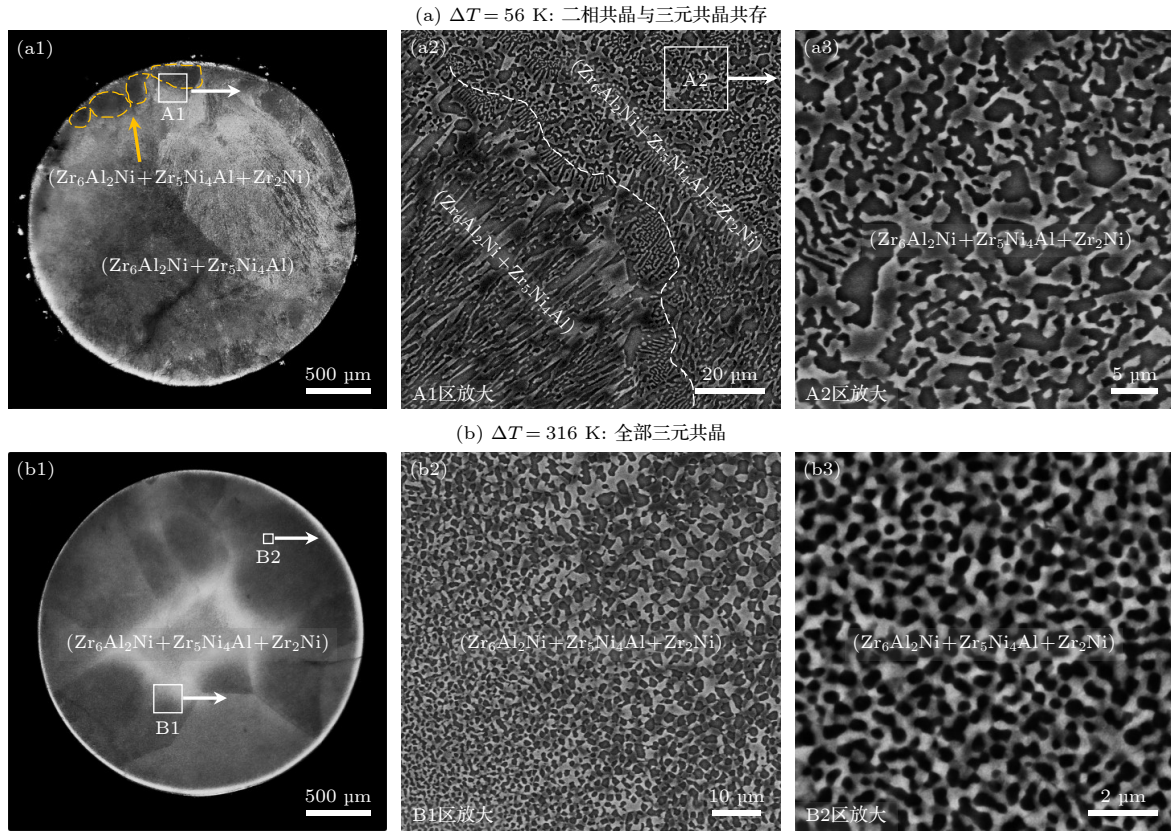

 图 4 静电悬浮条件下的  $Zr_{60}Ni_{25}Al_{15}$  合金凝固组织 (a)  $\Delta T = 56$  K; (b)  $\Delta T = 316$  K

 Fig. 4. Microstructures of  $Zr_{60}Ni_{25}Al_{15}$  alloy under electrostatic levitation condition: (a)  $\Delta T = 56$  K; (b)  $\Delta T = 316$  K.

(a3) 可见, 在最小过冷度  $\Delta T=56$  K 时, 较快的冷却速率抑制了初生  $Zr_6Al_2Ni$  相的生长, 导致合金直接形成二相共晶. 二相共晶组织呈现两种生长形态: 一类是生长方向相同但形态不规则的共晶, 另一类是规整的层片状共晶, 后者主要出现于前者和三元共晶的边界处.  $Zr_6Al_2Ni$  相的化学成分更接近液态合金, 因此更易从熔体中形核生长, 同时凝固组织中其形态更完整, 是二相共晶生长过程中的领先形核相.  $Zr_6Al_2Ni$  相在熔体中的生成为  $Zr_5Ni_4Al$  相提供了异质成核点, 促使两相协同生长, 形成二相共晶. 由于二相共晶的生长, 残余液相成分偏移至三元共晶点, 形成如图 4(a3) 所示的三元不规则共晶组织. 在小过冷条件下, 3 种金属间化合物相之间发生协同生长, 两两之间具有较为一致的生长取向. 二相共晶与三元共晶之间存在明显的边界, 表现为细密的层片状二相共晶. 因此, 在小过冷条件下, 合金凝固过程首先经历二相共晶反应  $L \rightarrow Zr_6Al_2Ni + Zr_5Ni_4Al$ , 随后剩余液相形成三元共晶  $L \rightarrow Zr_6Al_2Ni + Zr_5Ni_4Al + Zr_2Ni$ .

当过冷度增至 259 K 以上时, 由于过冷度的增大,  $Zr_6Al_2Ni$ ,  $Zr_5Ni_4Al$  及  $Zr_2Ni$  三相在过冷合

金熔体中的形核竞争变得尤为激烈, 每一相都能够独立地在熔体中形核. 在此种情况下, 样品整体形貌 (图 4(b1) 所示) 呈现均匀性, 完全由三元共晶构成. 如图 4(b2), (b3) 所示, 样品内部凝固组织的形貌一致, 仅晶粒尺寸有所差异. 三元共晶的组织形貌由于受到形核率、生长速度以及体积分数等影响而变得极其复杂. 相比于图 4(a3) 中在小过冷条件下由剩余液相形成的三元共晶, 图 4(b3) 所示的三元共晶在过冷度增大时表现出三相间协同生长关系的减弱, 其生长模式发生转变, 各相都倾向于独立形核和生长. 因此, 在此过冷条件下, 凝固路径直接转变为  $L \rightarrow Zr_6Al_2Ni + Zr_5Ni_4Al + Zr_2Ni$ .

图 5 展示了共晶体积分数与过冷度之间的变化关系. 在过冷度为 56 K 时, 合金以二相共晶组织为主, 三元共晶组织体积分数较小, 只有 4.1%. 随着过冷度的增大, 合金熔体迅速越过二相共晶线, 进入三元共晶区域, 导致三元共晶的体积分数持续增加. 当过冷度超过 259 K 时, 三相直接从过冷熔体中形核, 此时三元共晶组织的体积分数骤增至 100%.

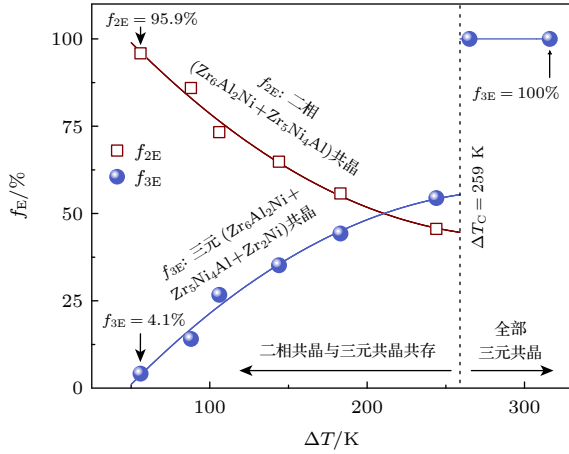


图5 两种共晶组织体积分数与  $Zr_{60}Ni_{25}Al_{15}$  合金过冷度的关系

Fig. 5. Volume fraction of two types of eutectics in  $Zr_{60}Ni_{25}Al_{15}$  alloy versus undercooling.

### 3.3.3 三相竞争形核机制

共晶相的竞争形核决定了凝固组织的生长形态演变. 基于已测定的液态合金黏度随温度变化的拟合关系 (8) 式可知, 过冷度为 56 K 时, 液态合金的黏度为 142 mPa·s, 而过冷度为 316 K 时黏度为 18815 mPa·s. 这之间的黏度变化高达两个数量级, 因此形核动力学必然发生显著变化.

为了从理论上阐明液态  $Zr_{60}Ni_{25}Al_{15}$  合金中  $Zr_6Al_2Ni$ ,  $Zr_5Ni_4Al$  及  $Zr_2Ni$  三相的竞争形核与生长, 基于经典形核理论 [28] 研究了晶体形核时间和合金熔体温度之间的关系. 利用 Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami (KJMA) 模型 [29] 可知, 晶体形核时间  $t$  为

$$t = \left( \frac{-3x}{\pi I u^3} \right)^{1/4}, \quad (11)$$

其中  $x$  为晶体相所占体积分数, 刚形核时的晶体相分数为  $10^{-6}$ ,  $I$  为形核率,  $u$  为晶核生长速率.

根据经典形核理论 [28] 可知, 形核率可表示为

$$I = I_0 \exp \left[ -\frac{16\pi \sigma^3 T_L^2}{3\Delta H_m^2 \Delta T^2 k_B T} f(\theta) \right] \exp \left( -\frac{Q}{k_B N_A T} \right), \quad (12)$$

其中,  $I_0$  为形核因子 ( $10^{41} \text{ m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ ),  $\sigma$  为液固界面自由能,  $Q$  为扩散激活能,  $\theta$  为润湿角;  $\Delta H_m$  为熔化焓,  $f(\theta) = (2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2/4$  为异质形核因子,  $k_B$  为玻尔兹曼常数,  $N_A$  为阿伏伽德罗常数.

晶核生长速率由扩散控制 [30], 可表示为

$$u = \frac{k_B T}{3\pi a^2 \eta_L} \left[ 1 - \exp \left( -\frac{\Delta G}{k_B N_A T} \right) \right], \quad (13)$$

其中,  $a$  为平均原子半径. 计算中所采用物性参数详见表 1.

表 1 计算形核 C 曲线用物性参数

Table 1. Physical parameters used in calculations of time-temperature-transformation curves.

Physical parameter	$Zr_6Al_2Ni$	$Zr_5Ni_4Al$	$Zr_2Ni$	Ref.
$a/\text{\AA}$	1.66	1.65	1.71	[30]
$\Delta H_m/(10^4 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1})$	1.54	1.99	2.13	[31]
$\sigma/(\text{J}\cdot\text{m}^{-2})$	0.17	0.24	0.23	[31,32]

当  $f(\theta) = 1$  时, 利用 (11)—(13) 式可计算得到如图 6(a) 所示均质形核机制下的三相形核 C 曲线. 在均质形核机制下,  $Zr_6Al_2Ni$  相始终在液态合金中优先形核. 对  $Zr_{60}Ni_{25}Al_{15}$  合金的晶化研究 [33] 中指出, 非晶的晶化行为可以看作是均质形核过程, 其中,  $Zr_6Al_2Ni$  相最先形核, 并为  $Zr_5Ni_4Al$  相提供有效异质形核点, 后续晶化过程中  $Zr_6Al_2Ni$  与  $Zr_5Ni_4Al$  相倾向于以二相共晶形式协同生长.

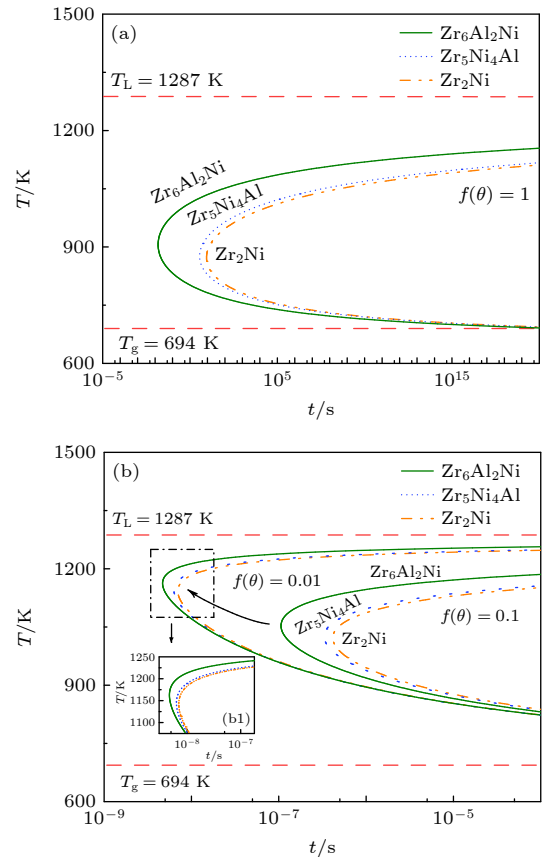


图6 液态  $Zr_{60}Ni_{25}Al_{15}$  合金中三相竞争形核 C 曲线 (a) 均质形核; (b) 异质形核

Fig. 6. Time-temperature-transformation curves of liquid  $Zr_{60}Ni_{25}Al_{15}$  alloy: (a) Homogeneous nucleation; (b) heterogeneous nucleation.

在静电悬浮条件下, 液态合金中的形核机制仍主要为异质形核. 假设 3 个相在同等条件下具有等价的接触角  $\theta$  开始形核, 即相同的异质形核因子  $f(\theta)$  值, 则可获得如图 6(b) 中展示的异质形核机制下的形核 C 曲线. 当  $\theta$  由  $180^\circ$  减小至  $34.86^\circ$  和  $28.12^\circ$  时,  $f(\theta)$  则相应变为 0.1 和 0.01, 形核 C 曲线的“鼻尖”向高温区域移动, 且“鼻尖”处的形核时间减小, 这表明在异质形核机制下, 晶体形核的阻力较小, 因此形核过程更容易发生. 与均质形核相比, 异质形核机制下的过冷度对三相竞争形核的影响更为显著. 在过冷度较小时,  $Zr_6Al_2Ni$  相仍率先形核, 此时凝固路径类似图 1(b) 展示的近平衡凝固路径. 由于  $Zr_6Al_2Ni$  相的出现导致  $Zr_5Ni_4Al$  相的  $f(\theta)$  进一步减小, 从而促进  $Zr_5Ni_4Al$  相的形核, 因此更易于形成二相共晶组织. 在此种情形下, 二相共晶的形成抑制了初生相的独立生长, 进而得到如图 4(a) 所示凝固组织. 当过冷度大于一定值后, 三相的形核时间几乎相同, 这意味着它们可以独立地从过冷熔体中形核, 最终形成如图 4(b) 所示的三元不规则共晶.

## 4 结 论

通过静电悬浮技术, 测定了液态  $Zr_{60}Ni_{25}Al_{15}$  合金的热物理性质, 并进行了深过冷快速凝固研究. 液态合金所获得的最大过冷度为 316 K ( $0.25 T_L$ ).

测定了液态合金的密度、表面张力以及黏度, 液相线温度处密度为  $6.39 \text{ g/cm}^3$ , 表面张力为  $1.57 \text{ N/m}$ , 黏度随温度变化关系为

$$\eta = 0.35 \exp[4.81 \times 10^{-20}/k_B(T - 651)].$$

当过冷度小于 259 K 时, 凝固过程中出现两次再辉现象, 相应的凝固路径为“L  $\rightarrow$  二相 ( $Zr_6Al_2Ni + Zr_5Ni_4Al$ ) 共晶  $\rightarrow$  三元 ( $Zr_6Al_2Ni + Zr_5Ni_4Al + Zr_2Ni$ ) 共晶”, 而当过冷度超过 259 K 时, 只发生一次再辉, 凝固路径为“L  $\rightarrow$  三元 ( $Zr_6Al_2Ni + Zr_5Ni_4Al + Zr_2Ni$ ) 共晶”.

理论计算和实验均证实, 在异质形核机制下, 较小的过冷度会导致  $Zr_6Al_2Ni$  相优先形核, 并为  $Zr_5Ni_4Al$  相提供异质形核的位点, 而当过冷度足够大时, 三相均能够同时形核.

感谢钟琦超、侯念嗣、万梓焯、赵炯飞、王旭以及燕鹏旭等同事在实验和分析过程中提供的帮助.

## 参考文献

- [1] Peng H L, Yang F, Liu S T, Holland-Moritz D, Kordel T, Hansen T, Voigtmann T 2019 *Phys. Rev. B* **100** 104202
- [2] Rao Z H, Wang S F, Zhang Y L, Peng F F, Cai S H 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 056601 (in Chinese) [饶中浩, 汪双凤, 张艳来, 彭飞飞, 蔡颂恒 2013 物理学报 **62** 056601]
- [3] Yuan C C, Yang F, Kargl F, Holland-Moritz D, Simeoni G G, Meyer A 2015 *Phys. Rev. B* **91** 214203
- [4] Hou J X, Guo H X, Sun J J, Tian X L, Zhan C W, Qin X B, Chen X C 2006 *Phys. Lett. A* **358** 171
- [5] Shen Y T, Kim T H, Gangopadhyay A K, Kelton K F 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 057801
- [6] Lin M J, Chang J, Wu Y H, Xu S S, Wei B B 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 136401 (in Chinese) [林茂杰, 常健, 吴宇昊, 徐山森, 魏炳波 2017 物理学报 **66** 136401]
- [7] Brillo J, Pommrich A I, Meyer A 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 165902
- [8] Su Y, Mohr M, Wunderlich R K, Wang X D, Cao Q P, Zhang D X, Yang Y, Fecht H J, Jiang J Z 2020 *J. Mol. Liq.* **298** 111992
- [9] Johnson M L, Mauro N A, Vogt A J, Blodgett M E, Pueblo C, Kelton K F 2014 *J. Non-Cryst. Solids.* **405** 211
- [10] Rodriguez J E, Kreischer C, Volkman T, Matson D M 2017 *Acta Mater.* **122** 431
- [11] Li Y H, Zhang W, Dong C, Qiang J B, Makino A, Inoue A 2010 *Intermetallics* **18** 1851
- [12] Jiang Q K, Wang X D, Nie X P, Zhang G Q, Ma H, Fecht H J, Bendnarcil J 2008 *Acta Mater.* **56** 1785
- [13] Hua N B, Zhang T 2014 *J. Alloys Compd.* **602** 339
- [14] Li C F, Saida J, Matsushida M, Inoue A 2000 *Mater. Lett.* **44** 80
- [15] Basuki S W, Yang F, Gill E, Rätzke K, Meyer A, Faupel F 2017 *Phys. Rev. B* **95** 024301
- [16] Li Y, Xu J 2017 *Corros. Sci.* **128** 73
- [17] Hu L, Wang H P, Li L H, Wei B 2012 *Chin. Phys. Lett.* **29** 064101
- [18] Ishikawa T, Paradis P F, Yoda S 2001 *Rev. Sci. Instrum.* **72** 2490
- [19] Chung S K, Thiessen D B, Rhim W K 1996 *Rev. Sci. Instrum.* **67** 3175
- [20] Jeon S, Kang D H, Lee Y H, Lee S, Lee G W 2016 *J. Chem. Phys.* **145** 174504
- [21] Takeuchi A, Kato H, Inoue A 2010 *Intermetallics* **18** 406
- [22] Wang L, Hu L, Yang S J, Wei B 2018 *Chin. J. Nonferrous Met.* **28** 1816 (in Chinese) [王磊, 胡亮, 杨尚京, 魏炳波 2018 中国有色金属学报 **28** 1816]
- [23] Mukherjee S, Schroers J, Johnson W L, Rhim W K 2005 *Phys. Rev. Lett.* **94** 245501
- [24] Wu Y H, Chang J, Wang W L, Wei B 2016 *Appl. Phys. Lett.* **109** 154101
- [25] Galenko P K, Wonneberger R, Koch S, Ankudinov V, Kharanzhevskiy E, Rettenmayr M 2020 *J. Cryst. Growth.* **532** 125411
- [26] Fuss T, Ray C S, Leshner C E, Day D E 2006 *J. Non-Cryst. Solids* **352** 2073
- [27] Fokin V M, Nascimento M, Zanotto E D 2005 *J. Non-Cryst.*



- Solids* **351** 789
- [28] Torrens-Serra J, Rodríguez-Viejo J, Clavaguera-Mora M T 2007 *Phys. Rev. B* **76** 214111
- [29] Uhlmann D R 1977 *J. Non-Cryst. Solids* **25** 42
- [30] Zhao J F, Li M X, H. Wang H P, Wei B 2022 *Acta Mater.* **237** 118127
- [31] Alford T L, Gale W F, Totemeir T C 2015 *Smithells Metals Reference Book* (Elsevier) p8
- [32] Vinet B, Magnusson L, Fredriksson H, Desré P J 2002 *J. Colloid Interface Sci.* **255** 363
- [33] Maiorova A V, Kulikova T V, Ryltsev R E 2021 *Philos. Mag.* **101** 1709

# Thermophysical properties and rapid solidification mechanism of liquid $Zr_{60}Ni_{25}Al_{15}$ alloy under electrostatic levitation condition\*

Jin Ying-Jie   Geng De-Lu   Lin Mao-Jie   Hu Liang   Wei Bing-Bo<sup>†</sup>

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

( Received 22 December 2023; revised manuscript received 21 January 2024 )

## Abstract

In this study, the thermophysical properties and rapid solidification mechanism of highly undercooled liquid  $Zr_{60}Ni_{25}Al_{15}$  alloy are investigated through the electrostatic levitation technique. The maximum undercooling of this alloy reaches 316 K ( $0.25T_L$ ). Both density and surface tension display a linear relationship with temperature, while viscosity is related to temperature exponentially. When alloy undercooling is less than 259 K, two significant recalescence events are observed during solidification, corresponding to the formation of pseudobinary ( $Zr_6Al_2Ni + Zr_5Ni_4Al$ ) eutectic and ternary ( $Zr_6Al_2Ni + Zr_5Ni_4Al + Zr_2Ni$ ) eutectic. The growth velocity of the binary eutectic phase gradually increases with further undercooling and reaches a maximum undercooling value of 259 K. In contrast, once undercooling exceeds 259 K, a single recalescence event occurs, leading to the independent nucleation of all three compound phases from alloy melt and the rapid growth of a ternary anomalous eutectic structure. Notably, the growth velocity of the ternary eutectic phase exhibits a gradual decline with further undercooling. This diminishing trend of the growth velocity suggests that further undercooling might entirely suppress crystal growth dynamically at a threshold of 385 K. With classical nucleation theory and the Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami (KJMA) model, the onsets of crystallization for the three phases are calculated, thereby constructing a time-temperature-transformation (TTT) diagram. This diagram elucidates the competitive nucleation among the three phases in the undercooled melt. Both theoretical and experimental evidence reveal that  $Zr_6Al_2Ni$  phase is primarily nucleated at lower undercooling levels, whereas under higher cooling condition, it is possible for all three phases to nucleate simultaneously.

**Keywords:** electrostatic levitation, liquid metal, rapid solidification, eutectic growth

**PACS:** 64.70.kd, 68.55.A-, 81.05.-t, 82.60.Nh

**DOI:** 10.7498/aps.73.20232002

\* Project supported by the National Key R&D Program of China (Grant No. 2021YFA0716301) and the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 52088101, 52174378).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [bbwei@nwpu.edu.cn](mailto:bbwei@nwpu.edu.cn)

静电悬浮条件下液态 $Zr_{60}Ni_{25}Al_{15}$ 合金的热物理性质与快速凝固机制

金英捷 耿德路 林茂杰 胡亮 魏炳波

**Thermophysical properties and rapid solidification mechanism of liquid  $Zr_{60}Ni_{25}Al_{15}$  alloy under electrostatic levitation condition**

Jin Ying-Jie Geng De-Lu Lin Mao-Jie Hu Liang Wei Bing-Bo

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 73, 086401 (2024) DOI: 10.7498/aps.73.20232002

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.73.20232002>

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

液态五元Ni-Zr-Ti-Al-Cu合金快速凝固过程的高速摄影研究

Rapid solidification mechanism of liquid quinary Ni-Zr-Ti-Al-Cu alloy investigated by high-speed cinematography

物理学报. 2019, 68(19): 196401 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190910>

液态三元Fe-Cr-Ni合金中快速枝晶生长与溶质分布规律

Rapid dendrite growth mechanism and solute distribution in liquid ternary Fe-Cr-Ni alloys

物理学报. 2018, 67(14): 146101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180062>

各向异性表面张力对定向凝固中共晶生长形态稳定性的影响

Effect of anisotropic surface tension on morphological stability of lamellar eutectic growth in directional solidification

物理学报. 2018, 67(11): 118103 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180186>

液态金属软表面池沸腾传热的实验研究

Enhanced pool boiling heat transfer on soft liquid metal surface

物理学报. 2021, 70(13): 134703 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20202053>

深过冷条件下Co<sub>7</sub>Mo<sub>6</sub>金属间化合物的枝晶生长和维氏硬度研究

Dendrite growth and Vickers microhardness of Co<sub>7</sub>Mo<sub>6</sub> intermetallic compound under large undercooling condition

物理学报. 2018, 67(4): 046402 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172156>

快凝Pd<sub>82</sub>Si<sub>18</sub>合金原子团簇的演化特性及遗传机制

Evolution characteristics and hereditary mechanisms of clusters in rapidly solidified Pd<sub>82</sub>Si<sub>18</sub> alloy

物理学报. 2020, 69(4): 046401 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20190970>