

Sn-Pb 合金颗粒异质成核及其冷却凝固行为预测*

吴萍^{a**}, 田雅丽^a, 姜恩永^a, 唐文超^a, Hiroki Fukuda^b, Teiichi Ando^b

(a. 天津大学理学院应用物理系, 天津 300072;

b. 美国东北大学机械工业与制造工程系, 波士顿麻省诸塞州 02115)

摘要: 采用均匀颗粒成型法(Uniform Droplet Spray, UDS)在氮气氛围(氧含量为 1.36 $\mu\text{mol/L}$)制备了 150 和 185 μm Sn-5% Pb 合金颗粒. 采用光学显微镜观测颗粒的外观形貌, 结果表明, UDS 方法制备的微粒是粒度均匀的球状颗粒, 利用非绝热容量法确定了颗粒的形核点及过冷度, 计算了以时间和温度为函数的颗粒表面被氧化的比例, 提出了以颗粒表面氧化为催化媒质的异质成核理论模型, 合理反映了颗粒的异质成核过程. 在此基础上计算了微粒表面异质形核条件下的连续冷却转变(Continuous Cooling Transformation, CCT)曲线, 同时以线性冷却条件为例预测了颗粒的冷却凝固行为.

关键词: Sn-Pb 合金; 异质成核; 过冷度; 连续冷却转变曲线

中图分类号: TF123 文献标识码: A

Heterogeneous Nucleation and Solidification

Prediction of Sn-Pb Alloy Droplets*

Wu Ping^{a**}, Tian Yali^a, Jiang Enyong^a, Tang Wenchao^a, Hiroki Fukuda^b, Teiichi Ando^b

(a. School of Science, Tianjin University, Tianjin 300072;

b. Department of Mechanical, Industrial and Manufacturing Engineering, Northeastern University, Boston, MA 02115)

Abstract The Sn-5% Pb droplets with sizes of 150 and 185 μm were generated by Uniform Droplet Spray (UDS) under N_2 atmosphere with 1.36 $\mu\text{mol/L}$ oxygen. The appearance of Sn-5% Pb droplets under the optical microscope showed that the droplets are uniform and spherical. The method employed non-adiabatic calorimetry to determine the nucleation point and undercooling of droplets. The fraction covered by oxide was calculated as a function of time and temperature. The model for heterogeneous nucleation catalyzed by oxidation on the droplet surface was developed, which was a reasonable expression of the heterogeneous nucleation and solidification behavior of Sn-Pb droplets. The CCT curves were computed using above experimental results under the heterogeneous surface nucleation of droplet. The same model can be applied to predict the heterogeneous nucleation behavior of the droplets for any type of cooling schedule. The calculation results are very reliable based on the experimental data.

Keywords Sn-Pb alloy, Heterogeneous nucleation, Undercooling, Continuous cooling transformation curve

1 引言

合金颗粒的快速凝固通常是在过冷条件下形成

的. 颗粒的过冷现象是冶金材料研究的热点之一^[1-3]. 快速凝固可使液态金属发生无偏析凝固而得到亚稳组织, 如非晶、准晶和纳米晶合金, 这些新

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (50104008), the Natural Science Foundation of Tianjin (033601911) and the Scientific Research Foundation for the Returned Overseas Chinese Scholars, State Education Ministry.

** Corresponding author, E-mail: pingwu@eyou.com Received 28 April 2003; in final form 3 July 2003.

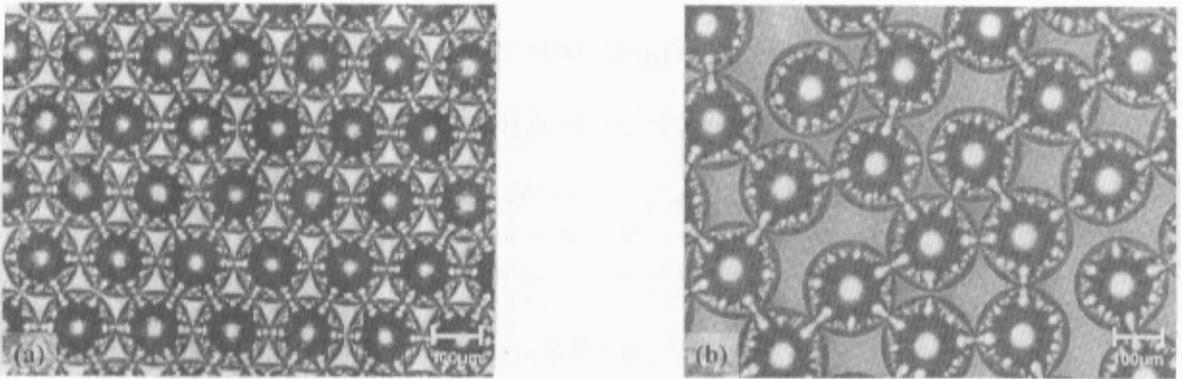
型结构材料具有传统工艺合金无法比拟的特殊性能. 颗粒的亚稳组织结构形成很大程度上依赖于颗粒所能达到的过冷程度, 而颗粒的过冷度在实际过程中受到异质形核的制约. 因此, 要想提高过冷度, 必须大大降低异质形核的几率. 一般可以通过减小颗粒尺寸、提高液态金属纯度来获得较大的过冷度. 在工业化生产的颗粒凝固过程中, 颗粒的过冷度没有很好的表征或控制, 得到的颗粒组织结构各种各样. 虽然有颗粒微观结构及其热力学性能的研究结果^[4], 但由于各颗粒间的性能差异而缺少实际的参考价值. 如果能够利用异质成核动力学预测颗粒在相应的成核催化媒质作用下的凝固过程, 那么就可以有效控制微粒的过冷度并由此获得期望的组织结构.

本工作通过实验测定了 Sn-Pb 合金颗粒的冷却曲线和过冷度, 在此基础上计算了以颗粒表面氧化

为催化媒质的异质形核条件下的连续冷却转变 (CCT) 曲线, 并以线性冷却条件为例预测了颗粒的冷却凝固行为.

2 实验

均匀颗粒成型 (UDS) 生产装置主要包括: 熔化金属的坩埚、振荡器、微粒监视系统、微粒充电电极、充有惰性气体的玻璃容器. 颗粒的生成是对喷射形成的熔融柱状金属流施加微扰而实现的. 颗粒的大小主要取决于坩埚底部小孔、坩埚内外气体压强差及振荡频率三个因素. 通过改变坩埚底孔直径获得不同尺寸的合金颗粒. 将 99.9% 纯度的 Sn-5% Pb 合金放入坩埚内, 在氮气氛 (氧含量为 $1.36 \mu\text{mol/L}$) 中获得 150 和 185 μm 的 Sn-Pb 颗粒. 图 1 是光学显微镜下观察到的颗粒外观形貌图, 可见 UDS 方法^[5,6]制备的微粒是粒度均匀的球状颗粒.



(a) 150 μm

(b) 185 μm

图 1 光学显微镜下 Sn-5% Pb 颗粒外观形貌照片 ($\times 5$)

Fig. 1 The appearance of Sn-5% Pb droplets under the optical microscope ($\times 5$)

采用非绝热容量法^[5-8]测定颗粒落入量热计到室温的焓变, 同时测量了颗粒的成核点、过冷度及冷却曲线 ($t \sim T$ 曲线), 详情见文献 [7, 8]. 表 1 给出了 150 和 185 μm Sn-5% Pb 合金颗粒的相关实验数

据^[7]. 当使用异质成核模型 (下面将详述) 计算两种尺寸 Sn-Pb 颗粒的连续冷却转变 (CCT) 曲线时, 需要利用表 1 中实验测得的数据.

表 1 氮气氛 (氧含量为 $1.36 \mu\text{mol/L}$) 下 Sn-5% Pb 合金颗粒实验数据 ($T_L = 499 \text{ K}$)

Table 1 Experimental data of Sn-5% Pb droplets in N_2 atmosphere with $1.36 \mu\text{mol/L}$ oxygen ($T_L = 499 \text{ K}$)

	150 μm	185 μm
Nucleation temperature T_n	393 K	425 K
Undercooling ($T_L - T_n$)	106 K	74 K
Cooling curve	$t_{150}(T) = 9.521 \times 10^{-11} T^4 - 1.858 \times 10^{-7} T^3 + 1.342 \times 10^{-4} T^2 - 4.298 \times 10^{-2} T + 5.243$	$t_{185}(T) = -3.041 \times 10^{-11} T^4 + 2.688 \times 10^{-8} T^3 + 8.967 \times 10^{-7} T^2 - 6.437 \times 10^{-3} T + 1.573$

3 异质成核理论

3.1 异质成核率(J_s)

发生于熔融微粒表面的异质成核率^[9-11]:

$$J_s = \Omega_s \exp\left(-\frac{\Delta G_{het}^*}{k_B T}\right) \quad (1)$$

其中, k_B 为玻尔兹曼常数; T 为温度; Ω_s 与催化媒质表面的原子数以及原子的跃迁几率成正比; ΔG_{het}^* 为异质成核的势垒, 分别表示为:

$$\Omega_s = cr^{*2} \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (2)$$

$$\Delta G_{het}^* = \Delta G_{hom}^* f(\theta) \quad (3)$$

$$r^* = \frac{2\gamma T_L}{\Delta H_V \Delta T} \quad (4)$$

$$\Delta G_{hom}^* = \frac{16/3\pi r^3}{(\Delta H_V \Delta T/T_L)^2} \quad (5)$$

$$f(\theta) = \frac{1}{4}(1 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2 \quad (6)$$

其中, c 为比例常数; Q 为液体扩散激活能, 这里取 20 kJ/mol; r^* 为临界胚芽的半径; γ 为固液界面能; ΔH_V 为单位体积的熔解热; $\Delta T = T_L - T$, T_L 为液相线温度.

假定异质成核发生在颗粒表面, $\tau(T)$ 表示恒温下的单一成核事件的时间, 因此, 可以表示为:

$$J_s a \tau(T) = 1 \quad (7)$$

这里, a 为被催化媒质所覆盖的表面积, 联合式(1)与(7)得出:

$$\tau(T) = \frac{1}{a\Omega_s} \exp\left(\frac{\Delta G_{het}^*}{k_B T}\right) \quad (8)$$

或者:

$$\tau(T) = \frac{1}{a\Omega_s} \exp\left[\frac{(16/3)\pi r^3 f(\theta)}{k_B \mathcal{T}(\Delta H_V \Delta T/T_L)^2}\right] \quad (9)$$

在 T_L 之下, 微粒经历了一个有限的过冷温度, 直至成核温度 T_n 处发生异质成核. 在整个连续冷却过程中, 考虑所有的温度状态下对成核的促进作用, 可以表示为:

$$\frac{\Delta t_1}{\tau(T_1)} + \frac{\Delta t_2}{\tau(T_2)} + \dots + \frac{\Delta t_n}{\tau(T_n)} = 1 \quad (10)$$

通过改变积分变量(10)式可以写作:

$$\int_{T_L}^{T_n} \frac{dT}{\tau(T) dT/dt} = 1 \quad (11)$$

将式(10)代入式(11)中, 得出:

$$\int_{T_L}^{T_n} a\Omega_s \exp\left[-\frac{(16/3)\pi r^3 f(\theta)}{k_B \mathcal{T}(\Delta H_V \Delta T/T_L)^2}\right] \left(\frac{dT}{dT}\right) dT = 1 \quad (12)$$

代入相关变量, 并加以整理后(12)式可以写作:

$$\int_{T_L}^{T_n} \frac{aM}{(T_L - T)^2} \exp\left[-\frac{Q}{RT} - \frac{N}{\mathcal{T}(T_L - T)^2}\right] \left(\frac{dT}{dT}\right) dT = 1 \quad (13)$$

$$M = \frac{4c\gamma^2 T_L^2}{\Delta H_V^2} \quad (14)$$

$$N = \frac{(16/3)\pi r^3 f(\theta)}{k_B (\Delta H_V/T_L)^2} \quad (15)$$

其中 M 、 N 是与温度无关的常数. 上述模型用于发生于表面的成核反应, 一般情况下, $a = \pi D^2 X$, 这里 D 为颗粒直径; X 为颗粒表面促使成核的媒质所占的比例. 本工作 Sn-Pb 颗粒异质成核是以前表面氧化为催化媒质的; X 即为颗粒表面氧化部分所占的比例.

3.2 颗粒表面氧化部分所占的比例 X 的求法

根据化学反应的速率方程^[12-14], 颗粒表面氧化部分所占的比例 X 为:

$$X = 1 - e^{-k [O_2] V_{SnO_2} C_0 t \eta^{-1}} \quad (16)$$

其中, k 为反应速率系数, 量纲为 1/s; $[O_2]$ 为反应气氛中氧的浓度, 即 1.36 $\mu\text{mol/L}$; η 为颗粒表面氧化层的厚度, 这里取 1 nm; V_{SnO_2} 为 SnO_2 摩尔体积, 取 $2.2 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$; C_0 为氧化反应开始前颗粒表面 Sn 原子的摩尔浓度, 取 10^{-4} mol/m^2 . 在本实验中, 颗粒相对于容器可视为无限小, 可以认为氧含量为 1.36 $\mu\text{mol/L}$ 的 N_2 气氛中 O_2 的浓度基本保持不变.

根据阿累尼乌斯定律和过渡状态理论^[12-15], 化学反应的速率系数可表示为:

$$k = \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{\Delta S_m}{R}\right) \exp\left(-\frac{E - RT}{RT}\right) \quad (17)$$

式中, h 为 Plank 常数; R 为气体常数; E 为活化能, 取 O_2 与 Sn 的键能之和的 5.5%^[13], 活化熵 ΔS_m 量级上与生成熵相当, 取为 $-179.09 \text{ J}^{[14]}$.

$$X = 1 - e^{-k [O_2] V_{SnO_2} C_0 t \eta^{-1}} = 1 - \exp[-A \exp(-B/T) \mathcal{T}(T)] \quad (18)$$

其中:

$$A = \frac{k_B}{h} e \exp\left(\frac{\Delta S_m}{R}\right) [O_2] \frac{V_{SnO_2}}{\eta} C_0 \quad (19)$$

$$B = E/R$$

4 CCT 曲线的计算

将(18)式带入(13)式可以得出:

$$\int_{T_L}^{T_n} \pi D^2 \left\{ 1 - \exp \left[-A \exp \left(-\frac{B}{T} \right) T \kappa(T) \right] \right\} \times \frac{M}{(T_L - T)^2} \exp \left[-\frac{Q}{RT} - \frac{N}{\pi(T_L - T)^2} \right] \left(\frac{dt}{dT} \right) dT = 1 \quad (20)$$

利用(20)式求解 M 、 N 值需要已知两组 T_n 和冷却曲线 $\kappa(T)$ (如表 1 中的实验数据) 将两组数值代入式(20)可求得 M 、 N 值. 利用所得到的 M 、 N 值代回式(20)可计算同族其它冷却曲线下的 T_n 值, 连接各 T_n 点从而获得 CCT 曲线. 由于 CCT 曲线是由同族不同冷却条件下的凝固点连接而得, 它表达了合金颗粒的冷却凝固行为.

图 2 给出了计算直径分别为 D_1 与 D_2 的微粒的 CCT 曲线的过程. 首先通过实验确定凝结温度, T_{n1} 、 T_{n2} 如图 2 中 11 与 22 点所示(为了简化起见, $T_1(t)$ 、 $T_2(t)$ 画成了直线). 用 T_{n1} 、 T_{n2} 、 $T_1(t)$ 、 $T_2(t)$ 解式(26), 求得 M 与 N 的值. 本工作计算 M 、 N 值采用了 Mathcad 2000 计算软件. 利用 M 与 N , 可以计算 $T_1(t)$ 、 $T_2(t)$ 及其它同族冷却条件下的 CCT 曲线上的点(例如 12、21、13、31). 利用计算机绘图软件画出冷却曲线族和相应的 CCT 曲线.

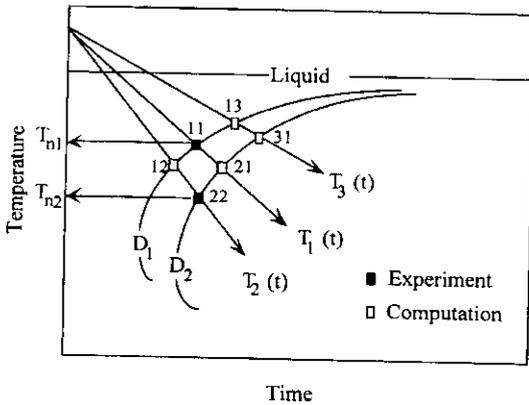


图 2 CCT 曲线计算过程示意图

Fig. 2 Schematic of CCT curve calculation

所计算的 CCT 曲线的位置依赖于计算中所使用的冷却曲线, 即式(20)中所使用的 dt/dT . CCT 曲线是通过计算同一族的冷却曲线下的 T_n 而获得的. 图 3 给出了 150 与 185 μm 的 Sn-5% Pb 颗粒在氧含量为 1.36 $\mu\text{mol/L}$ 的 N_2 气氛中的 CCT 曲线, 其中利用了表 1 的实验数据和冷却曲线(图 3 中的间断线). 其他的冷却曲线(图 3 中实线)是用数学方法产生的同一类型的一族冷却曲线(对应于 185 μm Sn-5% Pb 微粒). 可见表面异质形核依赖于冷却速

率与微粒的尺寸. 颗粒尺寸越大, 成核温度越高, 过冷度越小. 随着冷却速率的升高, 对应于 150 与 185 μm Sn-5% Pb 颗粒的 CCT 曲线相差越大, 表明在高冷却速率下, 颗粒尺寸对异质成核的影响更大.

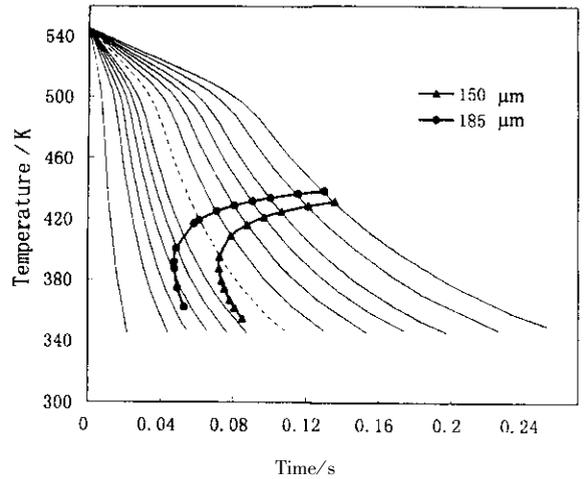


图 3 150 和 185 μm Sn-5% Pb 颗粒在实际冷却条件下的 CCT 曲线

Fig. 3 CCT curves of 150 and 185 μm Sn-5% Pb droplets prepared under the actual cooling schedule

图 4 显示出 150 与 185 μm 的 Sn-5% Pb 微粒在线性冷却形式下的 CCT 曲线. 虽然这种线性形式的冷却是虚拟的, 但所计算出的 CCT 曲线显示了该理论模型的实用性. 同样的 M 、 N 值也可以用于计算其他冷却曲线族的 CCT 曲线. 因此, 对于一定气氛下凝固的合金, 利用文中所述的实验及模型理论, 只

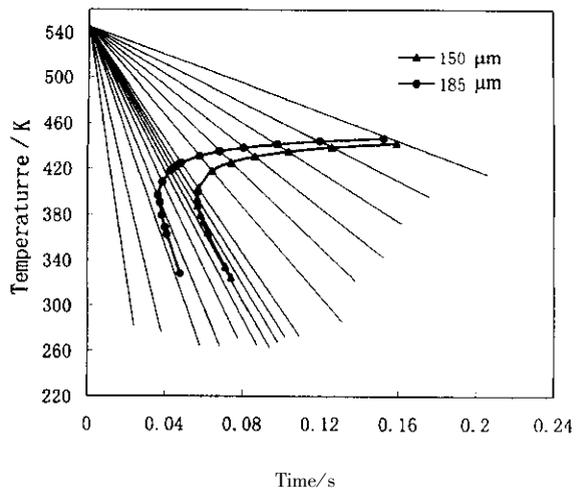


图 4 150 和 185 μm Sn-5% Pb 颗粒在线性冷却条件下的 CCT 曲线

Fig. 4 CCT curves of 150 and 185 μm Sn-5% Pb droplets prepared under the linear cooling schedule

要通过实验获得两套有关过冷度的数据以及相应的冷却曲线,就可计算同一族冷却形式下的 CCT 曲线,预测工业化颗粒凝固生产中的表面异质成核过程,从而有效控制颗粒的冷却行为及其微观结构,使快速凝固合金的研制工作走上完美的科学设计道路。上述方法建立在实验数据的基础上,具有一定的可信度。

5 结 论

提出了以颗粒表面氧化为催化媒质的异质成核理论模型;采用化学反应动力学方法,利用阿累尼乌斯定律和过渡状态理论,计算了以时间和温度为函数的颗粒表面被氧化的比例;合理反映了颗粒的异质成核过程。

采用非绝热容量法确定了两种尺寸 Sn-5% Pb 颗粒的成核点及过冷度,利用两组实验数据点和相应的冷却曲线,确定了相关的常数 M 、 N 值,并利用该值计算了微粒的连续冷却转变(CCT)曲线。同时以线性冷却条件为例预测了颗粒的冷却凝固行为。由于该理论模型是建立在实验数据的基础上,具有相当的可信度。

致 谢:本论文部分工作在美国东北大学现代材料研究室完成的,在此深表感谢。

参 考 文 献

[1] Sridharan K , Perepezko J H. *International Journal of Powder Metallurgy* , 1994 , **30** : 301

- [2] Yim P , Chun J H , Ando T. *International Journal of Powder Metallurgy* , 1996 , **32** : 156
- [3] Zhang Yuanguang (张元广) , Chen Youchun (陈友存). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报) , 2003 , **16** : 51
- [4] Bewley B P , Cantor B. *Metall. Trans. B* , 1990 , **20B** : 899
- [5] Tuffile C D , DiVenuti A G , Ando T. *J. Materials Synthesis and Processing* , 1997 , **5** : 31
- [6] DiVenuti A G , Ando T. *Metall. Trans. A* , 1998 , **29** : 3047
- [7] Wu Ping (吴萍) , Ando T , Fukuda H , Tuffile C D. *Chin. J. Mater. Research* (材料研究学报) , 2003 , **7** : 92
- [8] Dong X T , Tuffile C D , Ando T. *Advanced Engineering Materials* , 2000 , **2** : 284
- [9] Perepezko J H. *Mater. Sci. Eng.* , 1984 , **65** : 125
- [10] Perepezko J H. *J. Non-Cryst. Solids* , 1993 , **156 - 158** : 463
- [11] Perepezko J H , Uttormark M J. *Metall. Mater. Trans. A* , 1996 , **27** : 533
- [12] Cheng Lanzheng (程兰征) , Han Shigang (韩世纲). *Physical Chemistry* (物理化学) , Shanghai (上海) : Shanghai Scientific and Technical Press (上海科技出版社) , 1985. 231
- [13] Darken L S , Gurry R W. *Physical Chemistry of Metals* , McGraw-Hill , 1953. 14
- [14] Physical Chemistry Teaching and Research Group of Tianjin University (天津大学物理化学教研室). *Physical Chemistry* (物理化学) , Beijing (北京) : Higher Education Press (高等教育出版社) , 1997. 218
- [15] Zhu Wentao (朱文涛). *Physical Chemistry* (物理化学) , Beijing (北京) : Tsinghua University Press (清华大学出版社) , 1995. 186