

急冷条件下 Cu-Pb 偏晶合金的相分离研究*

徐锦锋^{1,2)} 代富平¹⁾ 魏炳波¹⁾

1) 西北工业大学应用物理系, 西安 710072)

2) 西安理工大学材料学院, 西安 710048)

(2006 年 9 月 5 日收到, 2006 年 12 月 8 日收到修改稿)

研究了 Cu-Pb 偏晶合金的急冷快速凝固和组织形成规律, 并通过将金属熔体的热传导方程和 Navier-Stokes 方程相耦合, 理论分析了合金熔体的冷却速率、液固相变时间等物理参量与液相分离之间的相关性. 研究表明, 在急冷快速凝固条件下, 熔体的快速冷却对偏晶合金组织形成的影响要比熔体内部液相流动的影响更为显著. 快速凝固使液相分离受到抑制, Cu-Pb 偏晶合金均可获得均匀的微观组织结构. 随着冷速的增大, 晶粒尺寸明显减小, 凝固组织显著细化, 晶体形态由粗大枝晶向均匀细小的等轴晶过渡. 提高冷却速率, 缩短液固相变时间是重力场中抑制液相分离、获得均匀偏晶组织结构的重要条件.

关键词: 偏晶合金, 快速凝固, 液相分离, 微观结构

PACC: 6125M, 6150J, 6155H, 6470D

1. 引 言

偏晶合金组元间密度差异大, 在常规凝固条件下, 处于重力场中的分离液相由于受重力驱动的 Stokes 运动作用, 凝固组织往往存在严重的宏观偏析, 从而影响合金的物理化学性能. 因此, 对偏晶合金液固相变机理的研究多年来一直是凝聚态物理和材料科学共同关注的重要课题^[1-9]. 对偏晶合金的深过冷快速凝固研究发现, 大的过冷度可显著地细化枝晶组织, 但促使 L_2 液滴的合并^[10]. 急冷技术可使液态金属获得较大的冷却速率, 实现快速形核与生长, 从而最大限度地缩短液固相变时间, 有利于获得均匀弥散的合金微结构.

本文采用单辊急冷方法研究了 Cu-Pb 偏晶合金的快速凝固和组织特征, 并通过将热传导方程和 Navier-Stokes 方程相耦合对传热过程进行计算, 理论分析了液固相变时间、冷却速率与液相分离和组织形成之间的相关规律, 以期揭示重力场中制备均质偏晶和过偏晶合金的物理条件.

2. 实验方法

选取 3 种具有代表性的合金作为研究对象, 其

成分各为 Cu-10wt% Pb 亚偏晶合金、Cu-37.4wt% Pb 偏晶合金和 Cu-64wt% Pb 过偏晶合金. 合金成分在 Cu-Pb 二元相图^[11]中的位置如图 1 中箭头所示. 母合金用高纯 Cu(99.99%) 和 Pb(99.999%) 通过高频感应加热设备熔配而成. 合金样品质量约 1.2 g, 采

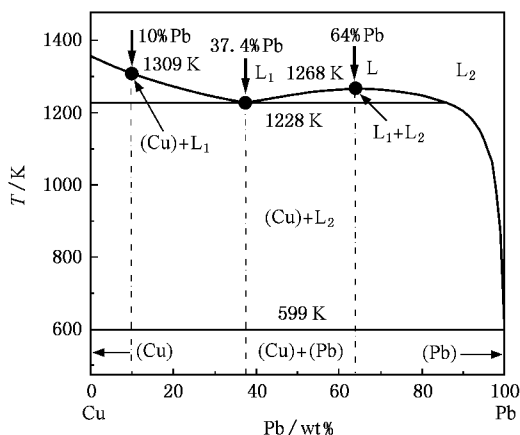


图 1 合金成分在相图中的位置^[11]

用单辊法实现快速凝固. 实验过程中辊面线速度控制在 20—52 m/s 范围. 合金条带尺寸为: 厚 15—30 μm , 宽 4 mm, 长约 20—80 mm. 合金条带经镶嵌和抛光之后, 选用“5 g $\text{FeCl}_3 + 100 \text{ ml HCl} + 100 \text{ ml H}_2\text{O}$ ”溶液进行浸蚀. 采用 FEI Sirion 200 型扫描电子显微

* 国家自然科学基金(批准号 50121101 和 50395105)和陕西省自然科学基金(批准号 2006E134)资助的课题.

镜 (SEM) 和 Zeiss Axiovert 200 MAT 型光学显微镜 (OM) 进行微观组织分析, 用 Oxford INCA Energy 300 型电子能谱仪 (EDS) 进行微区成分分析。

3. 实验结果

固态的 Pb 和 Cu 几乎互不相溶, 两者之间也不形成化合物。因此, Cu-Pb 合金平衡相图主要由图 1 所示的 5 个相区组成 (忽略纯 Pb 端共晶反应引起的微小相区的存在)。其中, 偏晶点成分为 37.4wt% Pb, 偏晶转变成成分范围为 0—86wt% Pb, 偏晶转变温度为 1228 K。相图的主要特点是, 液相分离温度区间很窄, 最大处约 40 K, 而液固相共存区间则很大, 达 629 K, 前种温区仅占到后者的 6.4%。这种特有的相区结构注定了 Cu-Pb 偏晶合金凝固过程的特殊性。

在平衡凝固条件下, 当 Cu-37.4% Pb 偏晶合金的温度降至 1228 K 时, 会发生 $L_1 \rightarrow (Cu) + L_2$ 偏晶转变, 生成的固相 (Cu) 和液相 L_2 (Pb) 的质量分数分别为 56.5% 和 43.5%。随着温度的进一步降低, 从 L_2 相中会析出少量过饱和的 (Cu) 固溶体。当温度降低到 599K 时, (Cu) 和 L_2 相的质量分数分别达到 62.6% 和 37.4%。在此温度下, L_2 液相发生共晶转变, 生成由 (Cu) 和 (Pb) 相组成的共晶组织。亚偏晶合金在偏晶温度 (1228 K) 以上有初生 (Cu) 相的析出。成分 C_0 在 37.4%—86% Pb 范围的过偏晶合金在偏晶温度以上会发生不同程度的液相分离。但在偏晶温度及其以下, 两类合金所经历的分相过程与

偏晶合金相同。由于受重力、温度和器壁等因素的影响, 在常规凝固条件下偏晶合金往往产生严重的宏观偏析。然而, 在快速凝固条件下, 大的冷却速率对合金的液相分离、 L_2 相的形核、长大和凝并动力学机理以及组织形态均产生重要影响, 从而形成与平衡凝固不同的微观结构。

3.1. Cu-10% Pb 亚偏晶合金的组织演变规律

图 2 为不同辊速下 Cu-10% Pb 亚偏晶合金快速凝固组织的背散射电子像。图 2(a) 为 $V_r = 20$ m/s 时的凝固组织。图中 (Cu) 以枝晶方式生长, 但是沿条带厚度方向上的组织形态存在明显的不同, 可分为 2 个晶区: I 区为近辊面等轴晶区, 厚度约 8—11 μm 。该区合金液体受辊面的激冷作用最大, 凝固组织以均匀细小的等轴晶为特征, 晶粒尺寸约 3—5 μm 。II 区为柱状晶区, 厚度约 25—30 μm 。由于受辊轮的单向吸热, 该区在离开辊面的方向上形成较大的温度梯度, 晶体的生长形态以定向生长的柱状晶为特征。图 2(b) 为 $V_r = 36$ m/s 时的凝固组织。沿条带厚度方向上的组织形态分为 3 个晶区: I 区为近辊面等轴晶区, 厚度约 8 μm ; II 区为内部柱状晶区, 厚度约 1—3 μm ; III 区为自由面等轴晶区, 厚度约 13 μm 。该区受 Cu 辊传热和环境散热的双重作用, 温度梯度较中部有所减缓, 凝固组织以等轴晶为特征, 晶粒尺寸在 1.5—4 μm 范围。图 2(c) 为 $V_r = 52$ m/s 时的快速凝固组织。图中组织细小, 分区结构不明显, 组织形态以等轴晶为特征, 晶粒尺寸在 0.3—1.5 μm 范围。由于冷却速率沿辊面的外法线方向逐渐减

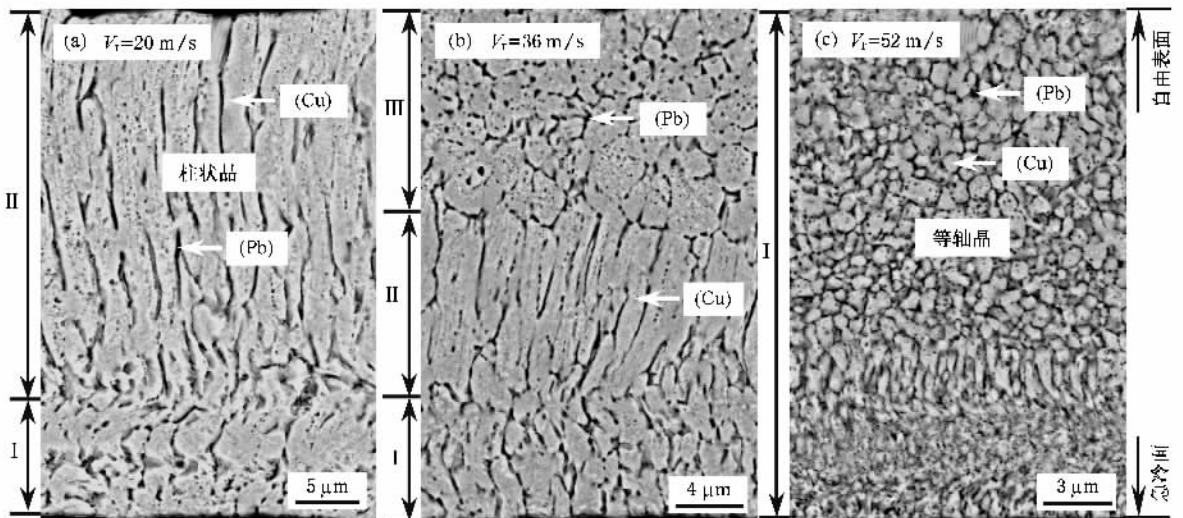


图 2 Cu-10% Pb 亚偏晶合金的快速凝固微观组织

小,自由面附近的晶粒有所粗化。可见,随着冷却速率的增大,凝固组织显著细化,柱状晶区厚度缩小,直至形成全部的等轴晶组织。

图3为图2(c)组织的局部放大图。从图中可以看出,在(Cu)枝晶的内部,弥散分布着细小的块状富Pb相,尺寸约100—250 nm。富Pb相或分布于(Cu)枝晶的间隙,或分布于(Cu)枝晶的内部。这说明在急冷快速凝固过程中,枝晶生长速度很快,将一定量的 L_2 (Pb)包覆其中,最后凝固形成尺寸细小、分布均匀的晶内(Pb)相。并且,尽管冷却速率有所改变,但(Pb)相的分布特征并未发生明显的变化。

EDS分析结果表明,在快速凝固条件下,溶质截留效应显著,Pb在(Cu)基体中的固溶度得到大幅度的扩展,从600℃下的最大固溶度0.29%扩展到4%。

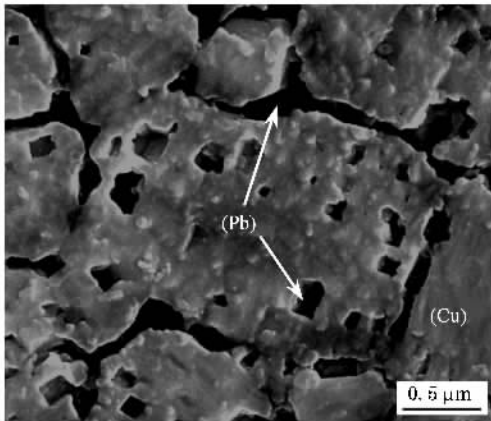


图3 (Pb)相在凝固组织中的分布特征

3.2. Cu-37.4%Pb 偏晶合金的组织特征

图4为Cu-37.4%Pb偏晶合金的快速凝固组织的二次电子像。图4(a)为合金条带的整体组织形貌。图中(Cu)按枝晶方式生长,组织形态大致分为三个晶区:辊面细小的等轴晶区(I区)、内部柱状晶区(II区)和自由面粗大等轴晶区(III区)。II区中的柱状晶是I区等轴晶沿一次晶轴定向生长的结果。因此,I区和II区中组织过渡良好,没有明显的分界线。而II区和III区之间存在明显的分界线(面)。图4(d)为I区组织的局部放大。从图中可以看出,I区受辊面的激冷作用最强,形成了均匀细小的等轴晶组织,晶区厚度约20—30 μm。晶粒尺寸十分细小,在40—100 nm范围。等轴晶晶界圆滑,犹如枝晶生长的萌芽,其间隙分布着细小的富Pb相。图4(c)为II区组织的局部放大。该区受辊轮的单向吸热,在离开辊面的方向上形成较大的温度梯度,强迫I区边缘的等轴晶逆热流方向择优生长,形成细密的柱状晶组织。富Pb相或分布于柱状晶的间隙,或分布于柱状晶内部。随着离开辊面距离的增大,温度梯度趋于减缓,在III区中形成了粗大的等轴状偏晶胞组织。图4(b)为III区中偏晶胞组织的局部放大照片。从图中可以看出,偏晶胞发源于一个(Cu)晶核。在晶核的周围,形成较多的分枝。分枝间生长位向不同,以(Cu)核心为中心向四周辐射生长。在分枝内部,弥散分布着大量细小的富Pb相块状颗粒,颗粒尺寸最大为125 nm。这种包覆着细小(Pb)颗粒的分枝结构在SEM下形如珊瑚,称为珊瑚状晶体。富Pb相在富Cu相中的这种分布特点与前述亚偏晶合

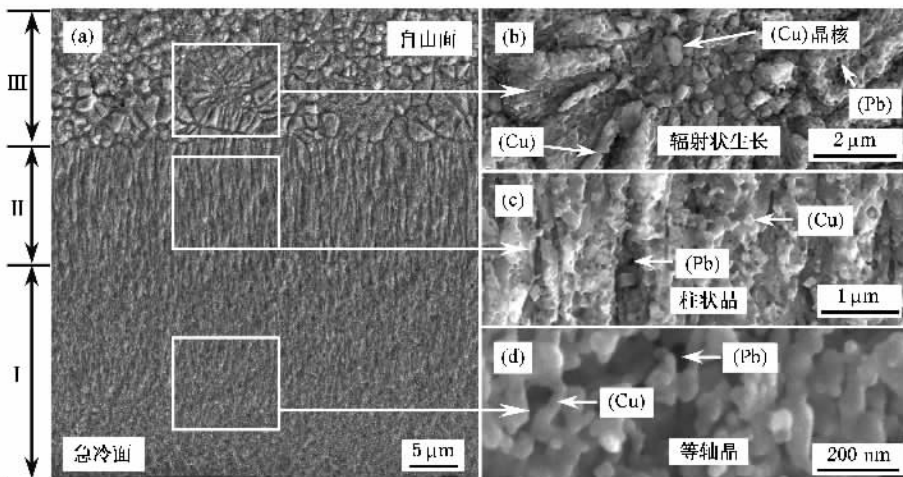


图4 Cu-37.4%Pb 偏晶合金的快速凝固微观组织 (a)整体组织形貌 (b)III区组织的放大图 (c)II区的放大图 (d)I区的放大图

金的分布情况颇为相似,体现出亚偏晶合金和偏晶合金具有相同的偏晶生长模式。

在急冷快速凝固条件下 (Cu)枝晶生长速率大,并快速分枝,将富 Pb 的 L_2 液相包覆其中,最后凝固形成晶内富 Pb 颗粒。这种生长模式既不同于 Stokes 运动产生的液相分离,也不同于定向凝固过程中的类层片共晶生长机理。EDS 分析结果表明,枝晶内部的 Pb 含量较高,平均含量高达 27%。这说明合金中大部分的 Pb 以细小 Pb 块的方式存在于 Cu 基体中,只有少量的 Pb 以网状结构分布于晶界。这种生长机制可有效地避免 Cu-Pb 偏晶合金的宏观偏析,获得均匀弥散的偏晶合金组织。

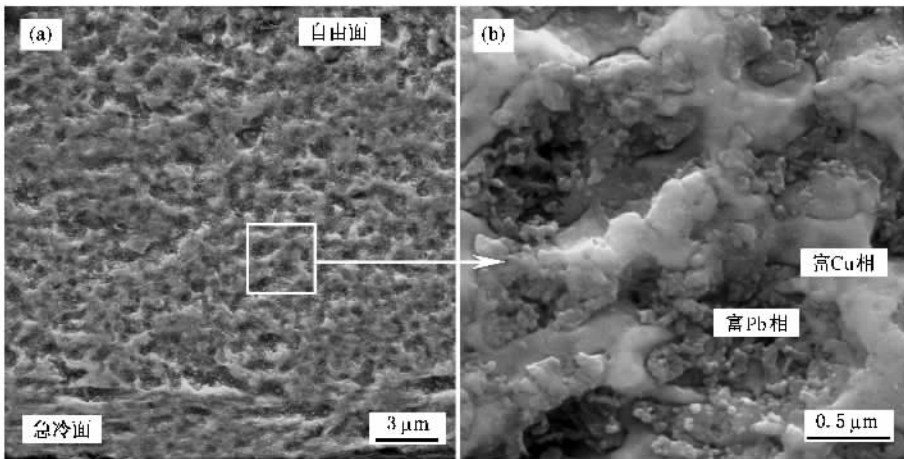


图 5 Cu-64%Pb 过偏晶合金的快速凝固微观组织 (a) 整体组织形态;(b) (a) 图的放大

在团块状富 Cu 相中,未发现细小富 Pb 相的存在。这说明过冷液相在偏晶转变温度之上业已发生液相分离,形成了大量的富 Cu 液团。在随后的偏晶转变过程中,富 Cu 液团中的 Pb 很容易扩散沉积到临近的富 Pb 液团中去,因而未形成晶内 (Pb) 相。同时,富 Cu 液团受到辊轮驱动的剪应力的作用,发生一定程度流动弯曲和变形,经冷却凝固后,其形态被保留下来,形成具有液相流动特征的不规则的富 Cu 相。偏晶、亚偏晶合金中富 Cu 相和富 Pb 相的形成与过偏晶合金有着明显的差异。由此可知,在急冷快速凝固条件下,大的冷却速率可有效地抑制 L_2 液相的形核、长大和凝并过程,液相分离并未导致明显的宏观偏析,合金组织从宏观上仍然是十分均匀的。随着冷却速率的增大,合金组织显著细化,富 Pb 相分布更趋均匀,富 Cu 相形态由不规则的流线状向团絮状转变。

3.3. Cu-64%Pb 过偏晶合金的组织形态

图 5 为 Cu-64%Pb 过偏晶合金在 $V_f = 20$ m/s 下的快速凝固组织。图 5(a) 为合金组织的整体形貌。从图中可以看出,合金组织十分均匀,未发生明显的宏观偏析。图 5(b) 为条带中部组织的局部放大照片。图中亮白色区为富 Cu 相,呈不规则团块状均匀分布于合金中,并具有液相流动的特征,其间包裹着的黑灰色区域为富 Pb 相。经高倍 SEM 观察发现,黑灰色区域由 (Pb) 相和形态细小的 (Cu) 枝晶组成。在混合组织中,富 Pb 相为连续相,细小的 (Cu) 枝晶分布其间。

4. 分析与讨论

为了揭示 Cu-Pb 偏晶合金急冷快速凝固组织形成规律,本文将热传导方程、Navier-Stokes 方程和连续方程相耦合,对液态合金的温度场和冷却速率 \dot{T} ($\dot{T} = -dT/dt$) 进行了理论分析。动量和能量传输主控方程表达如下^[12]:

Navier-Stokes 方程为

$$\frac{\partial V}{\partial t} + U \frac{\partial V}{\partial y} + V \frac{\partial V}{\partial x} = \nu(T) \nabla^2 V, \quad (1)$$

$$\frac{\partial U}{\partial t} + U \frac{\partial U}{\partial y} + V \frac{\partial U}{\partial x} = g + \nu(T) \nabla^2 U. \quad (2)$$

连续方程为

$$\frac{\partial U}{\partial y} + \frac{\partial V}{\partial x} = 0. \quad (3)$$

熔体和固体能量方程分别为

$$\frac{\partial T}{\partial t} + U \frac{\partial T}{\partial y} + V \frac{\partial T}{\partial x} = \alpha \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \right), \quad (4)$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} + V \frac{\partial T}{\partial X} = \alpha \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \right). \quad (5)$$

辊轮与熔体接触表面的传热按照牛顿方式进行^[12],

即 $k \frac{\partial T}{\partial y} \Big|_{y=0} = h_i(T_+ - T_-)$, 其中 T_+ 和 T_- 分别为

辊轮与熔体接触界面辊轮和熔体一侧的温度, h_i 为界面换热系数, 当 $y = -R$ 时, $T = T_w$. 理论计算所用物性参数列入表 1, 系纯 Cu 和纯 Pb 的物性参数^[13]拟合而成. 计算获得的 Cu-Pb 合金条带的冷却曲线如图 (a) 所示. 从图中可以看出, 由于 Cu 辊的快速吸热, 偏晶合金在快速凝固过程中, 熔体温度先是急剧下降, 继而因大量形核释放的结晶潜热而出现温度平台, 直至凝固完毕. 急凝固过程中合金液凝固完毕前所经历的时间 t 极短, 由保持液相时间 t_L 和快速凝固时间 t_S 两部分组成, $t < 25 \mu s$. 不同成分合金的冷却曲线走势及相变特征点之间存在明显的差异. 理论计算获得的平均冷却速率 V_C ($V_C = \delta T/t_L$) 在 $6 \times 10^6 - 1.4 \times 10^7$ K/s 范围.

表 1 理论计算所用物性参数

物理量	数值		
	10% Pb	37.4% Pb	64% Pb
熔体热导率 $\lambda_L/W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$	161.29	143.47	114.54
固体热导率 $\lambda_s/W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$	236.62	209.32	164.96
熔体比热 $C_L/J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$	483.7	441.92	374.03
固体比热 $C_s/J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$	462.42	423.32	359.79
结晶潜热 $\Delta H_m/J \cdot kg^{-1}$	1.97×10^5	1.72×10^5	1.32×10^5
界面换热系数 $\alpha_w/W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$	1.0×10^6	1.0×10^6	1.0×10^6
熔池高度 H/m	1.0×10^{-3}	1.0×10^{-3}	1.0×10^{-3}
辊轮半径 r/m	6×10^{-2}	6×10^{-2}	6×10^{-2}
液柱宽度 L/m	1.6×10^{-3}	1.6×10^{-3}	1.6×10^{-3}
喷嘴宽度 l/m	8×10^{-4}	8×10^{-4}	8×10^{-4}
辊轮热导率 $\lambda_w/W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$	397	397	397
辊轮密度 $\rho_w/kg \cdot m^{-3}$	8.96×10^3	8.96×10^3	8.96×10^3
辊轮比热 $C_w/J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$	390	390	390
辊轮角速度 $\omega/rad \cdot s^{-1}$	333 ~ 871	333 ~ 871	333 ~ 871
气体常数 $R/J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$	8.3144	8.3144	8.3144
重力加速度 $g/m \cdot s^{-2}$	9.8	9.8	9.8

4.1. 冷却速率对凝固组织形成的影响

冷却速率对偏晶合金快速凝固组织的影响规律如图 (b) 所示. 随着冷速的增大, 一方面, 晶粒尺寸

明显减小, 凝固组织显著细化; 另一方面, 晶体形态由粗大枝晶向细小的等轴晶过渡. 图中, Cu-10% Pb 亚偏晶合金的主相为 (Cu) 相, 少量富 Pb 相分布于 (Cu) 枝晶的晶界处. 实验获得的 (Cu) 的晶粒尺寸随冷却速率呈指数函数关系

$$D_1 = -0.3 + 43.2e^{-2.63V_C}. \quad (6)$$

对于 Cu-37.4% Pb 偏晶合金, 由于冷却速率大, 经偏晶转变产生的 L_2 液滴未发生明显的凝并, 细小的富 Pb 相均匀分布于 (Cu) 枝晶的间隙之中. 就 Cu-64% Pb 过偏晶合金而言, 由于 L_2 相含量高, 容易形成连续分布的合金基体, 一定数量的 (Cu) 以细小的枝晶弥散分布于 (Pb) 基体中, 构成合金结构中的第二相. 在结晶潜热和界面张力的共同作用下 (Cu) 枝晶明显细化. 实验获得的偏晶和过偏晶合金中 (Cu) 的晶粒尺寸比较接近, 其随冷速的变化关系为

$$D_2 = 5.6 - 5.8V_C + 1.6V_C^2. \quad (7)$$

在图 (b) 中, 亚偏晶合金的组织形态和晶粒尺寸随冷速的变化最为显著. 冷速的增大使急冷熔体的形核率增大, 有利于形成均匀弥散的偏晶凝固

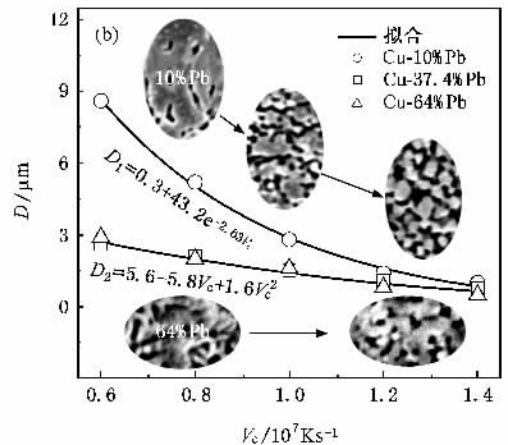
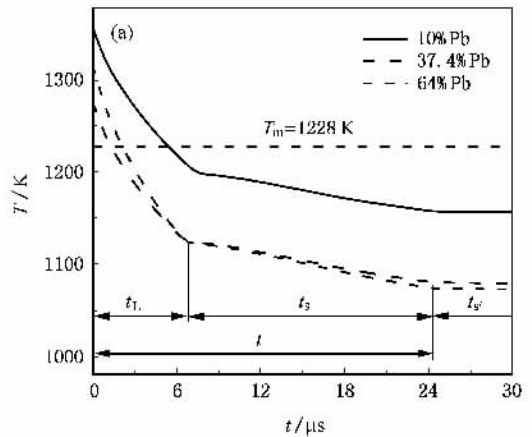


图 6 Cu-Pb 偏晶合金的冷却曲线 (a) 及晶粒尺寸随冷速的变化 (b)

组织.

4.2. 液固相变时间与组织形成的相关性

液固相变时间对偏晶合金的凝固行为和组织形成具有重要影响. 相变时间 t_s 愈短, 愈容易形成晶粒细小、分布均匀的偏晶凝固组织. 其中, 保持液态时间 t_L 对过偏晶合金组织形成的影响尤为显著. 有别于液-固形核机理, 处于不混溶间隙的过偏晶合金, 其液-液形核功很小, 几乎不需要激活便可形核, 从而形成 L_2 液滴. 在 L_2 液滴形成的同时, 重力驱动的 Stokes 运动及温度梯度引起的 Marangoni 运动会驱使 L_2 液滴发生定向运动, 从而导致合金的宏观偏析. 然而, 当 t_L 趋向于无限小时, 即使 L_2 液滴的加速度很大或初速度较大, 极短的保持液态时间使 L_2 液滴与母液 L_1 难以产生相对位移. 这便是急冷快速凝固能够有效地抑制液相分离, 获得均匀弥散偏晶凝固组织的根本原因. 完成凝固前时间的减小对于防止偏晶转变过程中的液相分离具有十分重要的作用.

凝固时间的减小与冷却速率的增大是相一致的. 理论分析获得的液固相变时间随冷却速率的变化关系如图 7(a) 所示. 冷却速率增大使保持液态时间、凝固时间和完成凝固前时间均按指数律呈减小趋势. t_L , t_s 和 t 随冷速 V_c 的变化关系分别为

$$t_L = 5.6 + 71.8e^{-2.63V_c}, \quad (8)$$

$$t_s = 49.3 - 25.7V_c + 5.8V_c^2, \quad (9)$$

$$t = 24.2 + 92.4e^{-1.75V_c}. \quad (10)$$

Cu-Pb 偏晶合金的不混溶温度间隙较小, 在冷速一定的情况下展现出较小的温降和较短的液相分离时间. 通过对偏晶合金熔体实施急冷快速凝固, 可极大地缩短液固相变时间, 很容易获得均匀的快速凝固组织.

4.3. 液相流动的影响

液相流动对偏晶合金的组织形成过程具有显著的影响. 通过分析液态合金的流动行为, 可深入探讨偏晶合金的组织形成规律. 在偏晶合金相图中, 成分位于相分离温度线顶点附近的合金的组织形成过程受液相流动的影响最为显著. 通过对 Cu-64% Pb 过偏晶合金的液相流动场进行理论计算后发现, Cu-64% Pb 过偏晶合金由辊轮驱动的液相流动影响区约在高于辊面 $160 \mu\text{m}$ 处. 这比 Fe-Sn 过偏晶合金

的液相流动影响区位置要低^[12]. 愈接近液池底部, Cu 辊的激冷作用愈强, 热传输对组织形成的影响愈显著. 加之 Cu-Pb 合金的热导率远高于 Fe-Sn 合金的热导率, 快速的热量散失使液池底部的液相流动在很大程度上受到抑制, 削弱了液相流动对凝固组织形成的影响作用. 因而 Cu-Pb 偏晶和过偏晶合金在急冷快速凝固过程中未形成类似纤维状的凝固组织. 另外, 液池底部冷却速率大、凝固时间短, 同时还受到辊面驱动的剪应力的冲击作用, 因而 L_2 液滴的 Stokes 运动和 Marangoni 运动等相分离机理受到抑制, 凝固组织呈现出较高程度的均匀性.

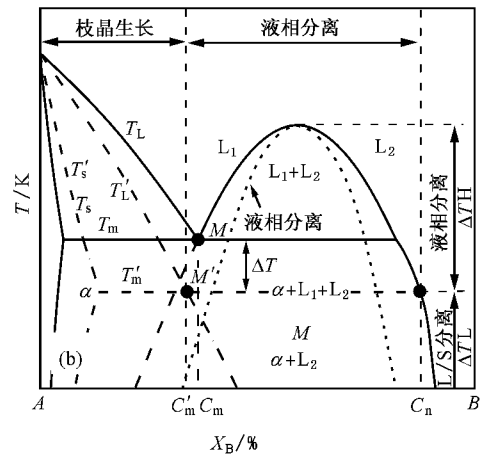
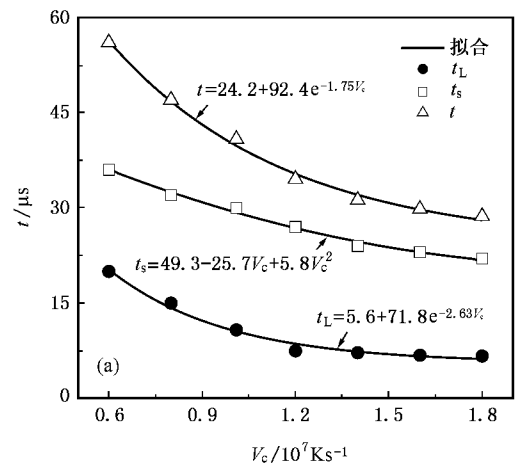


图 7 液固相变时间随冷速的变化 (a) 及偏晶合金液相分离热力学分析 (b)

4.4. 抑制宏观偏析的物理条件

在非平衡凝固条件下, 由于动力学过冷和曲率过冷之缘故, 平衡液相线温度 T_L 和偏晶转变温度 T_m 在相图中会产生一定的偏离, 分别用 T'_L 和 T'_m

表示,如图 7(b)中虚线所示. T'_L 和 T'_m 线相交于 M' 造成偏晶点 M 产生一定程度的左移,即偏晶成分 $C_m \rightarrow C'_m$,从而使偏晶合金过偏晶化.

当 $C_0 < C'_m$ 时,偏晶合金的液固相变以初生(Cu)枝晶生长为主要特征.在枝晶生长过程中,由于液/固界面处的溶质再分配,富 Pb 液相被排挤到枝晶的间隙.当合金温度降至 T'_m 时,富 Pb 液相于枝晶间发生偏晶转变,生成 L_2 液滴.由于 Cu 的含量多(Cu)相在快速枝晶生长进程中很容易形成网络状枝晶骨架,富 Pb 液相和 L_2 液滴的运动受限于骨架的毛细孔中,液滴之间的凝并长大不易进行.加之(Cu) L_2 相间润湿性较差,毛细效应进一步增大了 L_2 液滴的运动阻力,从而限制了液相分离的发生.因此,亚偏晶合金,特别是成分远离偏晶点的合金通常不产生明显的液相分离现象,容易获得均匀弥散的合金微结构.正是由于枝晶凝固的主导作用,亚偏晶合金对液态保持时间、完成凝固前时间和冷却速率的控制范围比偏晶和过偏晶合金要较宽一些.

当 $C_0 > C'_m$ 时,温度介于难混溶临界温度线和 T'_m 之间的合金均处于液相分离状态.同时, L_2 液相的形核属于液液形核,其形核势垒远小于液固形核,很容易发生液相分离.如果 Pb 的含量大, L_2 液滴数量多,液相分离的趋势将更大.只要合金温度降至临界温度线及其延长线以下, L_2 液滴的形核、长大就不可避免.一旦 L_2 相形核,就意味着液相分离的

开始.由于难混溶温度区间上的差异,近偏晶成分的合金液相分离主要产生于 T'_m 温度下的偏晶转变进程之中,过偏晶合金的液相分离则主要产生于偏晶转变之前.

由此可知,欲抑制液相分离,获得均匀的合金微结构,应严格控制液态保持时间 t_L 、凝固时间 t_S 和完成凝固前时间 t .凝固时间越短越易获得均匀弥散的凝固组织.提高冷却速率是缩短凝固时间最为有效的途径,即增大冷速是抑制液相分离、进而获得均匀偏晶组织的重要条件.

另外,液相分离过程总是以两种液相的伴生共存为特征.如前所述,Cu-Pb 偏晶系合金在偏晶转变温度之下,仍存在较宽温度范围的液相与固相并存区.该区的存在增加了液相分离的机会.但由于合金温度低, L_2 相黏度大,加之体系中枝晶的阻碍作用,液相分离相对减弱.

5. 结 论

在急冷快速凝固条件下,大的冷却速率使液相分离受到抑制,Cu-Pb 偏晶合金均可获得均匀的微观组织结构.随着冷速的增大,晶粒尺寸明显减小,凝固组织显著细化,晶体形态由粗大枝晶向细小的等轴晶过渡.提高冷却速率,缩短液固转变时间是重力场中抑制液相分离,获得均匀偏晶凝固组织的重要物理条件.

- [1] Wawro A 1993 *J. Phys. : Condens. Matter* **5** 8391
- [2] Zhu C S, Wang Z P, Jing T, Xiao R Z 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 1502 (in Chinese) [朱昌盛、王智平、荆涛、肖荣振 2006 物理学报 **55** 1502]
- [3] Gijs M, Haesendonck C V, Bruynseraede Y, Deutscher G 1984 *J. Phys. F: Met. Phys.* **14** 1217
- [4] Aoi J, Ishino M, Yoshida M, Fukunaga H, Nakae H 2001 *J. Crystal Growth* **222** 806
- [5] Stöcker C, Ratke L 2000 *J. Crystal Growth* **212** 324
- [6] Amar M B, Brenner E 1993 *Phys. Rev. Lett.* **71** 589
- [7] Bisang U, Bilgram J H 1996 *Phys. Rev. E* **54** 5309
- [8] Wang N, Zhang J, Wei B B, Dai G Z 2000 *Chinese Physics* **9** 532
- [9] Liu X R, Wang N, Wei B B 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 1671 (in Chinese) [刘向荣、王楠、魏炳波 2005 物理学报 **54** 1671]
- [10] Wang H P, Cao C D, Wei B B 2003 *Chin. Sci. Bull.* **48** 2505 (in Chinese) [王海鹏、曹崇德、魏炳波 2003 科学通报 **48** 2505]
- [11] Massalski T B, Murray J L, Bennett L H *et al* 1986 *Binary Alloy Phase Diagrams ASM International* **2** 1110
- [12] Xu J F, Wei B B 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 1909 (in Chinese) [徐锦锋、魏炳波 2004 物理学报 **53** 1909]
- [13] Smithells 1984 *Smithells Metals Reference Book* **14** 6

Phase separation of Cu-Pb monotectic alloy during rapid solidification *

Xu Jin-Feng^{1,2)} Dai Fu-Ping¹⁾ Wei Bing-Bo¹⁾

¹⁾ *Department of Applied Physics, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China*

²⁾ *School of Materials Science and Technology, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China*

(Received 5 September 2006 ; revised manuscript received 8 December 2006)

Abstract

The rapid solidification and microstructure formation of Cu-Pb monotectic alloy were investigated by melt spinning method. The relationship between liquid separation and physical parameters such as cooling rate and solidification time etc. was analyzed theoretically by coupling the heat transfer equation and Navier-Stokes equation. It is revealed that the rapid cooling of the melt has more remarkable effect on microstructure forming of the monotectic alloys than liquid flow under rapid solidification. The rapid solidification can suppress the liquid separation, which results in the formation of uniform microstructure for various Cu-Pb monotectic alloys. With the rise of cooling rate, the grain size clearly decreases, the microstructure was markedly refined and the microstructural morphology changes from coarse dendrite to uniform and fine equiaxial crystallites. Increasing the cooling rate and shortening solidification time are the essential conditions to suppress liquid phase separation and obtain the uniform monotectic microstructure in gravity field.

Keywords : monotectic alloy, rapid solidification, liquid phase separation, microstructure

PACC : 6125M, 6150J, 6155H, 6470D

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 50121101, 50395105) and the Natural Science Foundation of Shaanxi Province, China (Grant No. 2006E134).