

三元 Co-Cu-Pb 偏晶合金的快速凝固组织形成规律研究*

闫娜 王伟丽 代富平 魏炳波†

(西北工业大学, 应用物理系, 西安 710072)

(2010年8月2日收到; 2010年10月10日收到修改稿)

在自由落体条件下实现了三元 Co-Cu-Pb 合金的液相分离与快速凝固. 实验发现, 随液滴直径减小, $\text{Co}_{51}\text{Cu}_{47}\text{Pb}_2$ 合金液滴发生由枝晶→两层壳核→枝晶组织的转变, $\text{Co}_{47}\text{Cu}_{44}\text{Pb}_9$ 合金液滴的组织形态由壳核组织演化为均匀组织. 两种合金的快速凝固组织均由 $\alpha(\text{Co})$, (Cu) 和 (Pb) 固溶体三相组成, $\alpha(\text{Co})$ 和 (Cu) 相主要以枝晶方式生长, (Pb) 相分布在 (Cu) 枝晶间. 实验与计算表明, $(\text{Co})/(\text{Pb})$ 液液界面能远大于 $(\text{Cu})/(\text{Pb})$ 和 $(\text{Co})/(\text{Cu})$ 之间的界面能, (Co) 和 (Pb) 相的润湿性较差. 根据合金液滴的凝固组织特征, 确定了 Co-Cu-Pb 合金的三种凝固路径, 其凝固过程涉及液相分离 $L \rightarrow L_1(\text{Cu}) + L_2(\text{Co})$ 、包晶转变 $\alpha(\text{Co}) + L \rightarrow (\text{Cu})$ 和偏晶转变 $L(\text{Cu}) \rightarrow S(\text{Cu}) + L(\text{Pb})$.

关键词: 液相分离, 偏晶合金, 快速凝固, 自由落体

PACS: 64.70.Ja, 81.05.Bx, 81.30.-t, 81.10.Mx

1. 引言

偏晶合金的液相分离与快速凝固一直是材料物理领域的重要研究课题^[1-5]. 随着空间科学与技术的发展, 人们期望通过降低重力水平抑制 Stokes 运动引起的宏观偏析以便获得第二相弥散分布的凝固组织. 然而, 空间实验结果表明, 重力引起的液相对流不是导致偏晶合金发生严重偏析的唯一因素, 还有许多非重力因素制约偏晶合金的液相分离, 如坩埚的润湿效应、Ostwald 粗化和 Marangoni 对流等^[6,7]. 近年来, 对二元 Al-Bi, Fe-Sn 和 Cu-Pb 等偏晶合金在非平衡条件下的液相分离和组织演化规律有了较为深入的研究^[8-11]. 由于三元偏晶合金的凝固过程涉及多个液相的分离, 组织形成规律更加复杂, 相关研究尚不充分^[3,12,13].

三元 Co-Cu-Pb 合金涉及 Co-Cu, Cu-Pb 和 Co-Pb 等 3 个二元合金系. 其中, Co-Pb 和 Cu-Pb 都是偏晶合金, 偏晶转变温度分别为 1765 K 和 1228 K^[14,15]. Co-Cu 是具有亚稳不混溶间隙的包晶合金, 其临界

相分离温度为 1547 K, 包晶反应温度为 1385 K^[16]. 由于上述 3 个二元合金系都包含液相分离, 三元 Co-Cu-Pb 合金的相变过程涉及多个液相的分离, 其快速凝固过程还有待进一步研究.

落管无容器处理技术有效地模拟了空间环境的微重力和无容器状态. 合金液滴在自由落体过程中凝固, 可以避免容器壁面接触带来的异质晶核, 从而实现合金液滴的深过冷和快速凝固^[17]. 这为研究偏晶型合金的液相分离与凝固规律提供了有效途径^[8,10]. 本文选取三元 Co-Cu-Pb 合金作为研究对象, 旨在通过自由落体实验研究高熔点三元偏晶型合金的液相分离机理, 揭示其凝固组织形成规律.

2. 实验方法

三元 Co-Cu-Pb 偏晶型合金由高纯 Co (99.999%), Cu (99.999%) 和 Pb (99.99%) 在高频感应熔炼装置中配制而成, 每个试样的质量约为 2g. 实验选取 $\text{Co}_{51}\text{Cu}_{47}\text{Pb}_2$ 和 $\text{Co}_{47}\text{Cu}_{44}\text{Pb}_9$ 两种成分合金, 即在二元 Co-Cu 合金不混溶间隙最高点的基础上加入

* 国家自然科学基金(批准号:50971105), 陕西省自然科学基金研究计划(批准号:2009JQ6002)和西北工业大学基础研究基金(批准号:JC201050 和 C9KY1021)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: bbwei@nwpu.edu.cn

不同量的 Pb, 研究不同成分三元合金在快速凝固过程中的组织形成规律. 实验过程中, 首先将试样装入底部开有 $\Phi 0.3$ mm 喷嘴, 尺寸为 $\Phi 16 \times 150$ mm 的石英试管中, 并将试管置入 3 m 落管顶部, 抽真空至 2×10^{-4} Pa 后反充高纯 Ar (99.999%) 和 He (99.995%) 的混合气体至 1.01×10^5 Pa. 利用高频感应熔炼装置加热熔化试样, 然后吹入高压 Ar 气使液态合金雾化成大量微小液滴下落, 研究 Co-Cu-Pb 合金液滴在自由落体过程中的液相分离和快速凝固.

实验结束后, 将试样镶嵌并抛光. 采用 Rigaku D/max 2500 V 型 X 射线衍射仪对相组成进行检测, 用 FEI Sirion 型扫描电子显微镜和 Zeiss Axiovert 200MAT 型光学显微镜分析合金的微观组织形貌特征, 并用 INCA Energy 300 型电子能谱仪测定合金的溶质分布规律.

3. 结果与分析

由于缺乏三元 Co-Cu-Pb 合金的完整相图, 为了确定两种合金的液相线温度, 采用高频感应熔炼方法在 Ar 气保护下制备质量为 10 g 的大体积 $\text{Co}_{51}\text{Cu}_{47}\text{Pb}_2$ 和 $\text{Co}_{47}\text{Cu}_{44}\text{Pb}_9$ 合金试样, 并在慢速加热和冷却过程中对其进行热分析. 将直径为 $\Phi 0.5$ mm 的 PtRh₃₀-PtRh₆ 双铂铑热电偶置入 $\Phi 16 \times 150$ mm 石英试管中, 然后直接插入合金熔体中进行测温, 试样循环加热-冷却三次. 实验测得三元 $\text{Co}_{51}\text{Cu}_{47}\text{Pb}_2$ 和 $\text{Co}_{47}\text{Cu}_{44}\text{Pb}_9$ 合金液相线温度分别为 1591 和 1612 K, 如图 1(a) 所示. 为了进一步确定合金的相组成, 采用 XRD 方法对快速凝固条件下不同成分合金试样进行分析, 结果如图 1(b) 所示. 由此可知, 三元 $\text{Co}_{51}\text{Cu}_{47}\text{Pb}_2$ 和 $\text{Co}_{47}\text{Cu}_{44}\text{Pb}_9$ 合金在自由落体条件下的凝固组织均由 fcc 结构的 $\alpha(\text{Co})$, (Cu) 和 (Pb) 固溶体三相组成.

3.1. 合金液滴的冷却速率

合金熔体的传热过程直接影响液相分离过程, 进而影响凝固组织的演变规律. 根据 Newtonian 模型, 液滴下落过程中的冷却速率 v_c 可以表示为

$$v_c = -\frac{dT}{dt} = \frac{6}{\rho_L C_{PL} D} [\varepsilon \sigma (T^4 - T_0^4) + h(T - T_0)], \quad (1)$$

其中, ρ_L 为液滴的密度, C_{PL} 是比热, D 是直径, ε 是表面热辐射系数, σ 为 Stefan-Boltzmann 常数, T 是

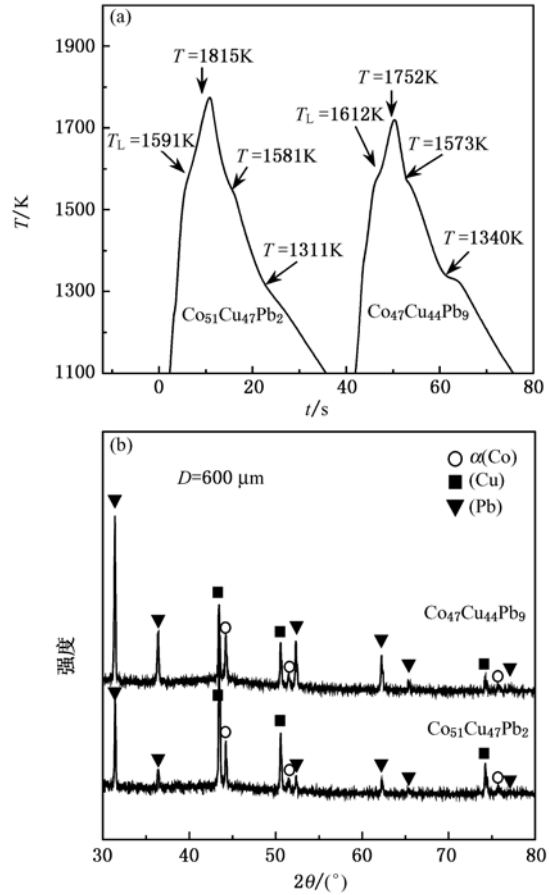


图 1 三元 Co-Cu-Pb 合金的热分析和 XRD 分析图谱 (a) 热分析; (b) XRD 图谱

液滴温度, T_0 是环境气体的温度, h 是对流换热系数. 利用 (1) 式计算得到合金液滴的冷却速率随时间的变化关系, 如图 2 所示. 三元 $\text{Co}_{51}\text{Cu}_{47}\text{Pb}_2$ 和 $\text{Co}_{47}\text{Cu}_{44}\text{Pb}_9$ 合金的冷却速率具有相似的变化趋势: 随着时间的推移, 冷却速率不断减小, 小液滴的冷却速率远大于大液滴的冷却速率. 对于两种合金, 不同直径液滴的初始冷速范围分别为 $1.2 \times 10^3 - 6.2 \times 10^4$ K/s 和 $1.4 \times 10^3 - 6.3 \times 10^4$ K/s. 此外, 随着液滴直径的减小, 液滴包含异质晶核的概率减小, 上述两种因素都可以导致小液滴获得更大的过冷度^[8,10]. 因此, 大的冷却速率和过冷度有利于小液滴中形成均匀弥散组织和凝固组织发生细化.

3.2. 快速凝固组织特征

3.2.1. $\text{Co}_{51}\text{Cu}_{47}\text{Pb}_2$ 合金的组织演变规律

实验获得的 $\text{Co}_{51}\text{Cu}_{47}\text{Pb}_2$ 合金液滴直径范围为 100—1000 μm , 凝固组织形貌如图 3 所示, 其中, 黑色相是 $\alpha(\text{Co})$ 固溶体, 灰色相是 (Cu) 固溶体, 白色相是 (Pb) 固溶体. 当液滴直径 $D = 1000$ μm 时, 合

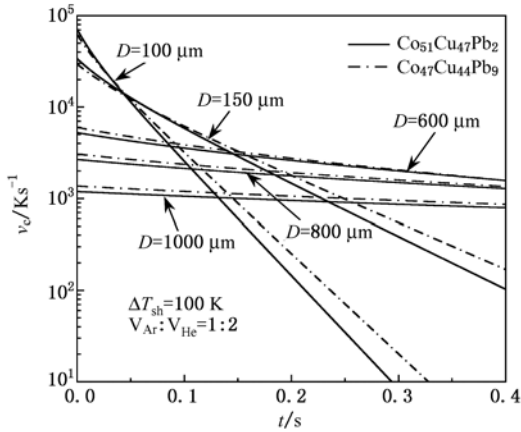


图2 三元 Co-Cu-Pb 合金液滴冷却速率随时间的变化关系

合金液滴没有发生液相分离, $\alpha(\text{Co})$, (Cu) 和 (Pb) 相均匀分布形成三相交错的枝晶组织, 如图 3(a) 所示. 根据相图进行分析可知, $\alpha(\text{Co})$ 相在过冷熔体中优先形核生长, 形成网络状枝晶, (Cu) 相分布在 $\alpha(\text{Co})$ 相周围以枝晶方式生长, (Pb) 相主要存在于 (Cu) 枝晶间. 当液滴直径减小到 $D = 600 \mu\text{m}$ 时, 合金液滴发生液相分离, 形成宏观偏析的壳核组织,

液滴中心为富 Co 区, 外层为富 Cu 区. 富 Co 区内分布着大量的富 Cu 相液滴, $\alpha(\text{Co})$ 相以枝晶方式生长, 少量的 (Cu) 和 (Pb) 相分布在 $\alpha(\text{Co})$ 枝晶间. 在富 Cu 区中, 少量的 $\alpha(\text{Co})$ 相以小液滴和等轴晶方式生长, (Cu) 相分布在 $\alpha(\text{Co})$ 相周围形成枝晶, (Pb) 相存在于 (Cu) 枝晶间, 如图 3(b) 所示. 这种壳核组织的形成与液滴内部温度场和浓度场的空间对称性有密切联系^[6,8]. 当液滴直径进一步减小至 $D = 100 \mu\text{m}$ 时, 液滴的冷却速率显著增大, $\alpha(\text{Co})$ 相枝晶在合金熔体中优先形核, (Cu) 相以枝晶方式生长, (Pb) 相分布在 (Cu) 枝晶间, 见图 3(c). 图 3(d) 给出了合金液滴的组织形成概率与液滴直径的变化关系. 可以看出, 直径介于 200—800 μm 之间的合金液滴易于发生液相分离, 形成图 3(b) 所示宏观偏析的壳核组织. 当液滴直径 $D > 800 \mu\text{m}$ 或 $D < 200 \mu\text{m}$ 时, 合金液滴没有发生液相分离, 凝固组织以图 3(a) 和 (c) 所示的枝晶组织为主. 上述合金液滴的凝固组织特征表明, 随着液滴直径的减小, 微观形貌发生由枝晶 \rightarrow 两层壳核 \rightarrow 枝晶组织的转变.

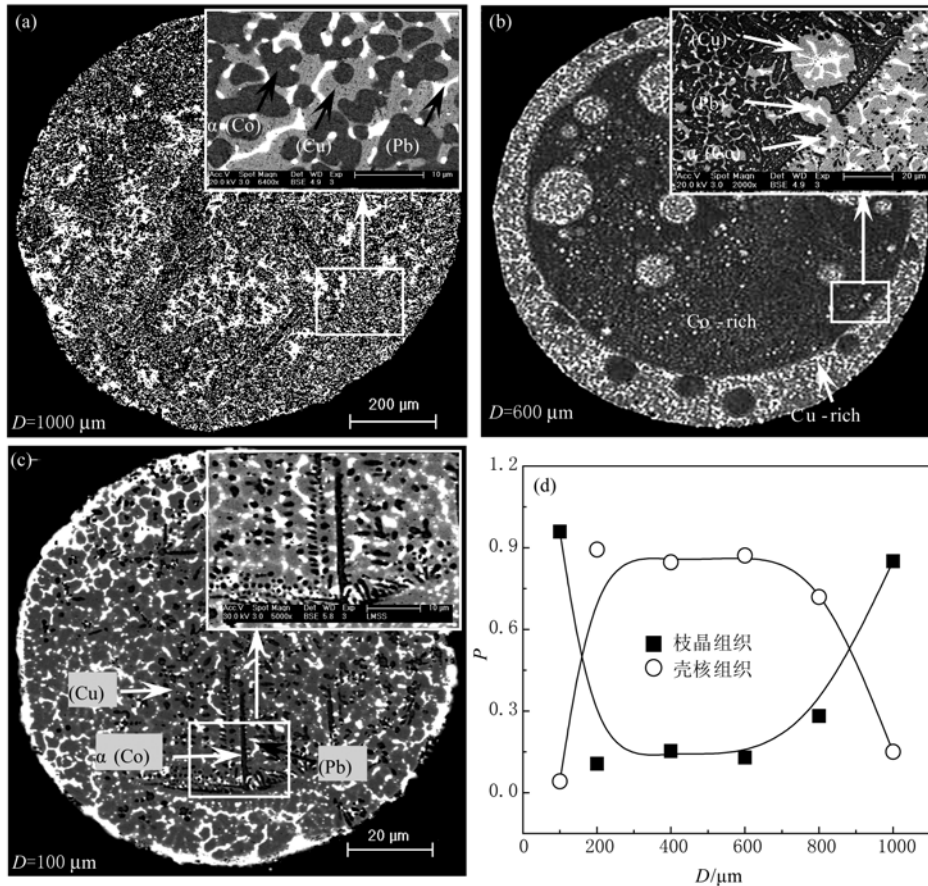


图3 三元 $\text{Co}_{51}\text{Cu}_{47}\text{Pb}_2$ 合金液滴的凝固组织形态和形成概率随液滴直径的变化关系 (a) $D = 1000 \mu\text{m}$; (b) $D = 600 \mu\text{m}$; (c) $D = 100 \mu\text{m}$; (d) 组织形成概率

液相分离是 $\text{Co}_{51}\text{Cu}_{47}\text{Pb}_2$ 合金液滴凝固过程的一个典型特征,也是形成壳核组织的关键因素. 为了便于分析壳核组织中富 Co 区和富 Cu 区体积分数与液滴直径的关系,定义体积分数 f_v 分别为富 Co 区和富 Cu 区的体积与液滴总体积之比.

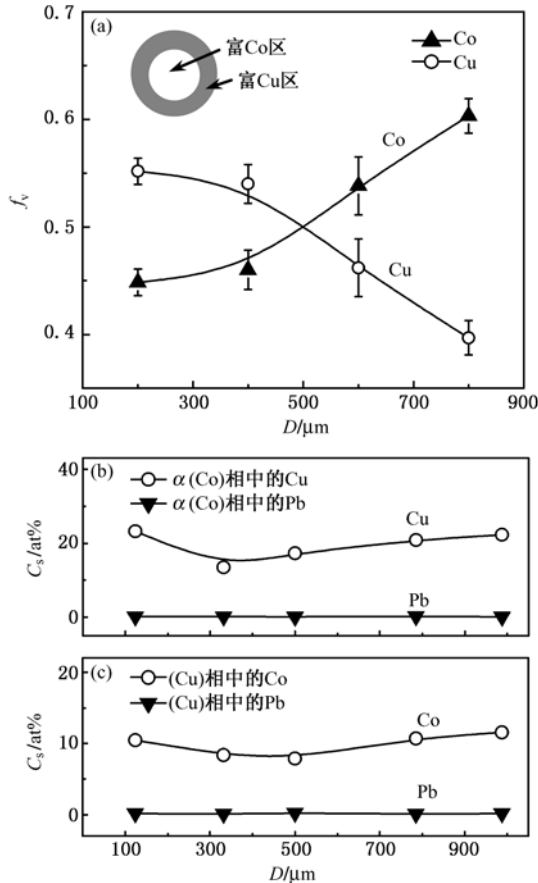


图4 三元 $\text{Co}_{51}\text{Cu}_{47}\text{Pb}_2$ 合金富 Co 区和富 Cu 区体积分数以及溶质含量与液滴直径的关系 (a) 体积分数; (b) 富 Co 区中 $\alpha(\text{Co})$ 相的最大溶质含量; (c) 富 Cu 区中 (Cu) 相的最大溶质含量

对不同直径液滴富 Co 区和富 Cu 区体积分数 f_v 进行测量,结果如图 4(a) 所示. 当液滴直径为 $800\mu\text{m}$ 时,富 Co 区的体积分数为 60%,富 Cu 区的体积分数为 40%,富 Co 区内分布着大量富 Cu 相小液滴. 在直径为 $200\mu\text{m}$ 的合金液滴中,富 Co 区和富 Cu 区的体积分数 f_v 分别为 45% 和 55%,富 Co 区内富 Cu 相小液滴的数量显著减少. 可见,随着液滴直径的减小,富 Co 区的体积分数不断减小,富 Cu 区的体积分数不断增大.

采用 EDS 方法对富 Co 区内 $\alpha(\text{Co})$ 相和富 Cu 区内 (Cu) 相的溶质分布进行研究,结果如图 4(b) 和 (c) 所示. 可以发现,当液滴直径 $D = 1000\mu\text{m}$

时, $\alpha(\text{Co})$ 相中 Cu 的最大溶质含量为 22.3 at%, (Cu) 相中 Co 的最大固溶度是 10.7 at%. 随着液滴直径的减小,合金液滴发生液相分离, $\alpha(\text{Co})$ 相和 (Cu) 相中溶质 Cu 和 Co 的最大含量均不断减小. 当液滴直径减小到 $D = 330\mu\text{m}$ 时, $\alpha(\text{Co})$ 相和 (Cu) 相中的溶质 Cu 和 Co 的最大含量分别为 13.5 at% 和 8.4 at%. 可见,液相分离的发生降低了 $\alpha(\text{Co})$ 相和 (Cu) 相中 Cu 和 Co 的最大溶质含量. 当液滴直径减小为 $D = 100\mu\text{m}$ 时,合金液滴没有发生液相分离,溶质 Cu 在 $\alpha(\text{Co})$ 相中固溶度增大至 23.2 at%,溶质 Co 在 (Cu) 相中的最大固溶度为 10.5 at%,均超过了平衡状态下的最大固溶度,溶质截留效应十分显著. 此外, $\alpha(\text{Co})$ 相和 (Cu) 相中 Pb 的含量始终较小,分别在 0.09—0.19 at% 和 0.10—0.24 at% 的范围内变化,随液滴直径的变化关系不十分明显.

3.2.2. $\text{Co}_{47}\text{Cu}_{44}\text{Pb}_9$ 合金的微观组织形态

$\text{Co}_{47}\text{Cu}_{44}\text{Pb}_9$ 合金液滴直径分布在 $150\text{--}800\mu\text{m}$ 之间,凝固组织形貌如图 5 所示. 当液滴直径 $D = 800\mu\text{m}$ 时,合金液滴发生液相分离,凝固组织与图 3(b) 所示的宏观偏析组织相似. 液滴中心为富 Co 区,外层为富 Cu 区, (Pb) 相主要分布在富 Cu 区,见图 5(a). 与 $\text{Co}_{51}\text{Cu}_{47}\text{Pb}_2$ 合金相比, $\text{Co}_{47}\text{Cu}_{44}\text{Pb}_9$ 合金富 Cu 区中 (Pb) 相的体积分数明显增大. 当液滴直径减小到 $D = 150\mu\text{m}$ 时,较大的冷却速率缩短了液相分离的时间, $\alpha(\text{Co})$ 相没有充分的时间聚集凝并,形成图 5(b) 所示的凝固组织. 图 5(c) 为图 5(b) 中 A 区域放大,可以看出, $\alpha(\text{Co})$ 相表现为小液滴和等轴晶均匀分布的组织形态, $\alpha(\text{Co})$ 相液滴和等轴晶的晶粒尺寸分别介于 $3\text{--}8\mu\text{m}$ 和 $3\text{--}5\mu\text{m}$ 之间. (Cu) 相分布在 $\alpha(\text{Co})$ 相周围,部分液相在快速凝固过程中发生偏晶转变,形成 (Cu) 和 (Pb) 相的共生组织. 对不同液滴凝固组织形成概率进行统计,如图 5(d) 所示. 当液滴直径 $D > 200\mu\text{m}$ 时,凝固组织为宏观偏析的壳核组织,如图 5(a) 所示. 当液滴直径 $D < 200\mu\text{m}$ 时,凝固组织以图 5(b) 所示均匀组织为主. 可见,在所获得的液滴直径范围内,合金均发生了液相分离. 随着液滴直径的减小,凝固组织由两层壳核演变为均匀组织形态.

图 6(a) 给出了富 Co 区和富 Cu 区体积分数与液滴直径的关系. 随着液滴直径的减小,富 Co 区的体积分数不断减小,富 Cu 区的体积分数不断增大. 当液滴直径为 $D = 800\mu\text{m}$ 时,富 Co 区的体积分数为 39%,富 Cu 区的体积分数为 61%. 在直径为 D

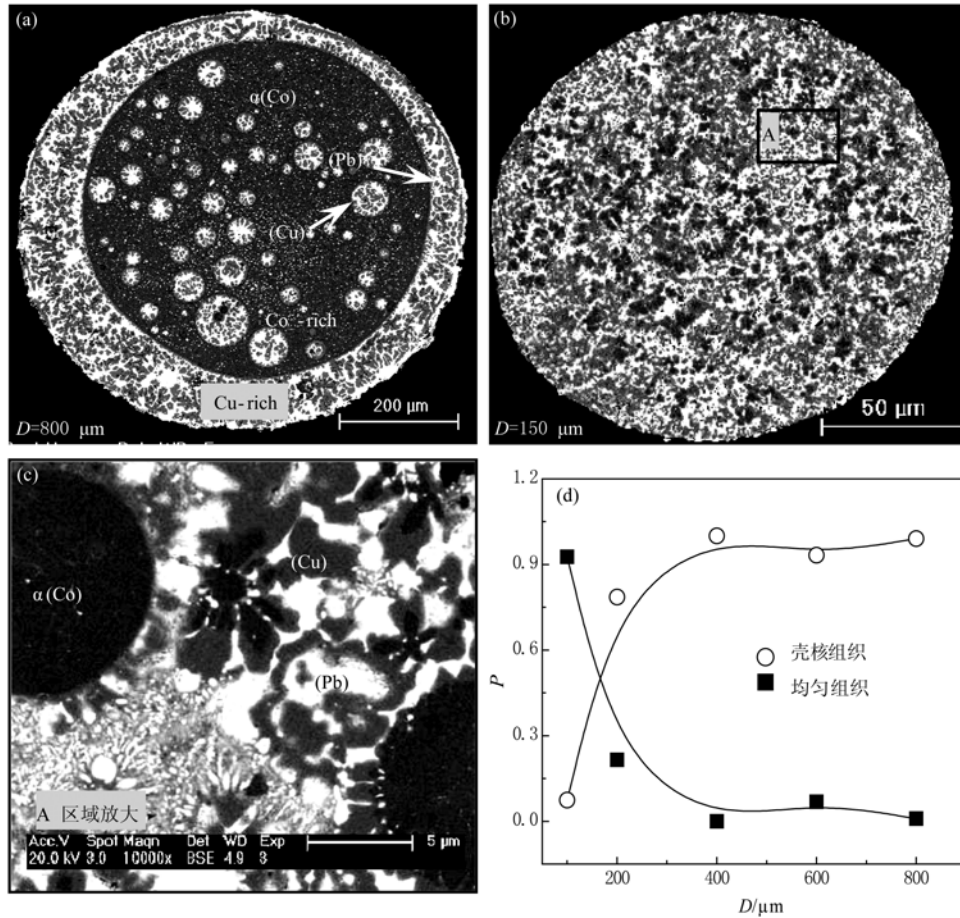


图5 三元 $\text{Co}_{47}\text{Cu}_{44}\text{Pb}_9$ 合金液滴的凝固组织形态和形成概率与液滴直径的关系 (a) $D = 800 \mu\text{m}$; (b) $D = 150 \mu\text{m}$; (c) A 区域放大; (d) 组织形成概率

$= 200 \mu\text{m}$ 的合金液滴中,富 Co 区和富 Cu 区体积分数 f_V 分别为 28% 和 72%。显然,在 $\text{Co}_{51}\text{Cu}_{47}\text{Pb}_2$ 和 $\text{Co}_{47}\text{Cu}_{44}\text{Pb}_9$ 合金中,富 Co 区和富 Cu 区体积分数随液滴直径的变化趋势相一致。不同的是, $\text{Co}_{47}\text{Cu}_{44}\text{Pb}_9$ 合金富 Co 区体积分数相对较小,富 Cu 区体积分数相对较大。

由图 6(b) 和 (c) 可知,由于合金液滴均发生了液相分离, $\alpha(\text{Co})$ 相和 (Cu) 相中 Cu 和 Co 的最大溶质含量均随液滴直径的减小而减小, Pb 的最大溶质含量分别在 0.11—0.26at% 和 0.12—0.51 at% 范围内小幅波动,随液滴直径的变化关系不十分显著。对于直径为 $D = 800 \mu\text{m}$ 的合金液滴, $\alpha(\text{Co})$ 相中 Cu 的最大溶质含量为 16.1at%, (Cu) 相中 Co 的最大固溶度是 5.6 at%。当液滴直径为 $D = 200 \mu\text{m}$ 时,溶质 Cu 在 $\alpha(\text{Co})$ 相中的固溶度减小至 11.1at%, 溶质 Co 在 (Cu) 相中的最大固溶度为 4.8at%。对比两种成分合金中 $\alpha(\text{Co})$ 和 (Cu) 相的最大溶质含量,可以发现,随着合金成分中 Pb 含量的增大, $\alpha(\text{Co})$

相的溶质 Cu 和 (Cu) 相的溶质 Co 含量均减小,两相中溶质 Pb 含量均增大。

3.3. 界面能和 Marangoni 迁移对凝固组织的作用机理

不混溶液相之间的界面能对液相的形核和生长有决定性作用。根据 Cahn 和 Hilliard 提出的具有液相或固相不混溶间隙的非均一体系界面能的计算模型^[18],不混溶两液相间的界面能表示为

$$\sigma_{\text{LL}} = 1.2N_v\lambda k_B T_c \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{1.22}, \quad (2)$$

其中, N_v 是单位体积内的原子数目, $N_v = \rho_0 N_A / M$, N_A 是阿伏加德罗常数, M 是原子质量, ρ_0 是密度, λ 是界面原子的相互作用距离,对于最近邻相互作用 $\lambda = a/\sqrt{3}$, a 为晶格常数, k_B 是玻尔兹曼常数, T_c 是液相不混溶间隙的临界点温度。根据(2)式分别对 (Co), (Cu) 和 (Pb) 两两液相之间的界面能进行计算,相关物理参数由表 1 给出^[19],结果如图 7(a) 所

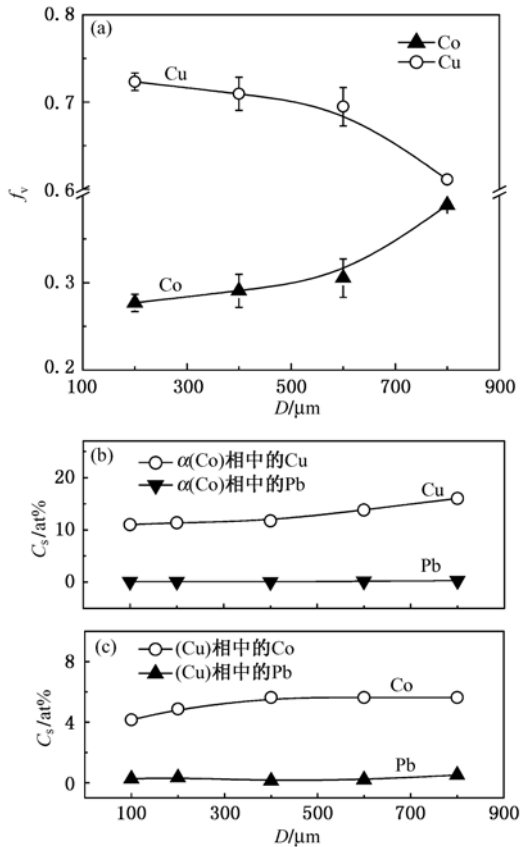


图6 三元 $\text{Co}_{47}\text{Cu}_{44}\text{Pb}_9$ 合金富 Co 区和富 Cu 区体积分数以及溶质含量随液滴直径的变化关系 (a) 体积分数; (b) 富 Co 区中 $\alpha(\text{Co})$ 相中的最大溶质含量; (c) 富 Cu 区中 (Cu) 相中的最大溶质含量

示. 文献[20]和[21]给出的 $(\text{Co})/(\text{Cu})$ 和 $(\text{Cu})/(\text{Pb})$ 相的界面能与本文计算结果相符. 随着温度的降低, (Co) , (Cu) 和 (Pb) 两液相之间的界面能均不断增大, $(\text{Co})/(\text{Pb})$ 液液界面能远大于 $(\text{Cu})/(\text{Pb})$ 和 $(\text{Co})/(\text{Cu})$ 的液液界面能. 计算结果表明, (Co) 和 (Pb) 相之间的润湿性较差, (Cu) 和 (Pb) 以及 (Co) 和 (Cu) 相之间的润湿性较好, (Pb) 相存在于富 Co 区中的能量远大于 (Pb) 相存在于富 Cu 区中的能量. 为了降低合金熔体的总能量, (Pb) 相主要分布在富 Cu 区中. 由图 3(b) 和图 5(a) 所示凝固组织可以看出, (Pb) 相主要分布在外层的富 Cu 区中, 实验结果与理论计算相一致.

表1 计算所用物理参数^[19]

物理参数	符号/单位	Co	Cu	Pb
密度	$\rho_0/10^3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$	7.76	8.00	10.68
晶格常数	$a/10^{-10} \text{ m}$	2.51	2.55	3.49
粘度	$\eta/10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$	4.18	4.00	2.65
热传导系数	$k/\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$	69.04	398.00	33.60

在自由落体过程中, 富 Co 相和富 Cu 相液滴的生长方式主要是 Marangoni 迁移引起的液滴碰撞. 在合金液滴内部散热以热传导为主, 外表面与环境气体的热交换方式以辐射和对流为主. 液滴中心温度高于表面温度, 形成指向液滴内部的温度梯度. 由图 7(a) 可知, 温度越高液液界面能越低, 进而形成由液滴中心指向表面的界面能梯度. 富 Co 相和富 Cu 相液滴在界面能梯度的驱使下向液滴中心作 Marangoni 迁移. Marangoni 迁移速率可以表示为^[22]

$$V_M = - \frac{2k_1 \nabla\sigma_{LL}}{(2k_1 + k_2)(2\eta_1 + 3\eta_2)} r, \quad (3)$$

式中, k_1, k_2 分别表示基体相和第二液相的热传导系数; η_1 和 η_2 表示基体相和第二液相的黏度; $\nabla\sigma_{LL}$ 表示液液界面能梯度, r 是第二相液滴的半径. 计算得到 Marangoni 迁移速率随富 Co 相和富 Cu 相液滴半径的变化关系如图 7(b) 所示, 对于 $\text{Co}_{51}\text{Cu}_{47}\text{Pb}_2$ 和 $\text{Co}_{47}\text{Cu}_{44}\text{Pb}_9$ 两种合金, 随着富 Co 相和富 Cu 相液滴半径的增大, Marangoni 迁移速率均呈现增大的变化趋势. $\text{Co}_{47}\text{Cu}_{44}\text{Pb}_9$ 合金中富 Co 相和富 Cu 相液滴的 Marangoni 迁移速率略大于 $\text{Co}_{51}\text{Cu}_{47}\text{Pb}_2$ 合金. 在两种

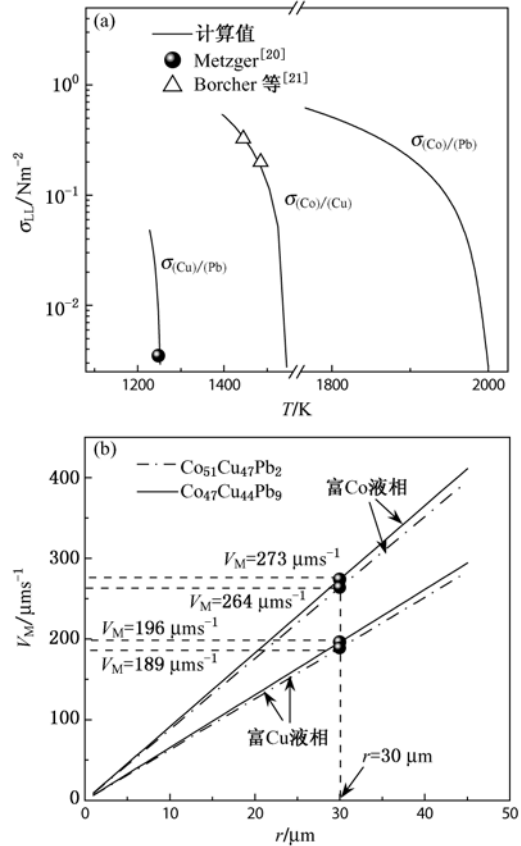


图7 理论计算出的液液界面能和 Marangoni 迁移速率 (a) 液液界面能与温度的关系; (b) Marangoni 迁移速率随第二相液滴半径的变化

合金中,当富 Co 相液滴半径为 30 μm 时,Marangoni 迁移速率分别为 264 μms^{-1} 和 273 μms^{-1} ,而半径相同的富 Cu 相液滴 Marangoni 迁移速率分别为 189 μms^{-1} 和 196 μms^{-1} . 显然,富 Co 相液滴的 Marangoni 迁移速率比富 Cu 相液滴快约 1.5 倍,富 Co 相在合金液滴中心迅速聚集,形成中心为富 Co 区的壳核组织,

如图 3(b) 和图 5(a) 所示.

3.4. 凝固路径分析

如图 8 所示,根据以上凝固组织特征,三元 $\text{Co}_{51}\text{Cu}_{47}\text{Pb}_2$ 和 $\text{Co}_{47}\text{Cu}_{44}\text{Pb}_9$ 合金液滴在自由落体条件下有三种可能的凝固路径:

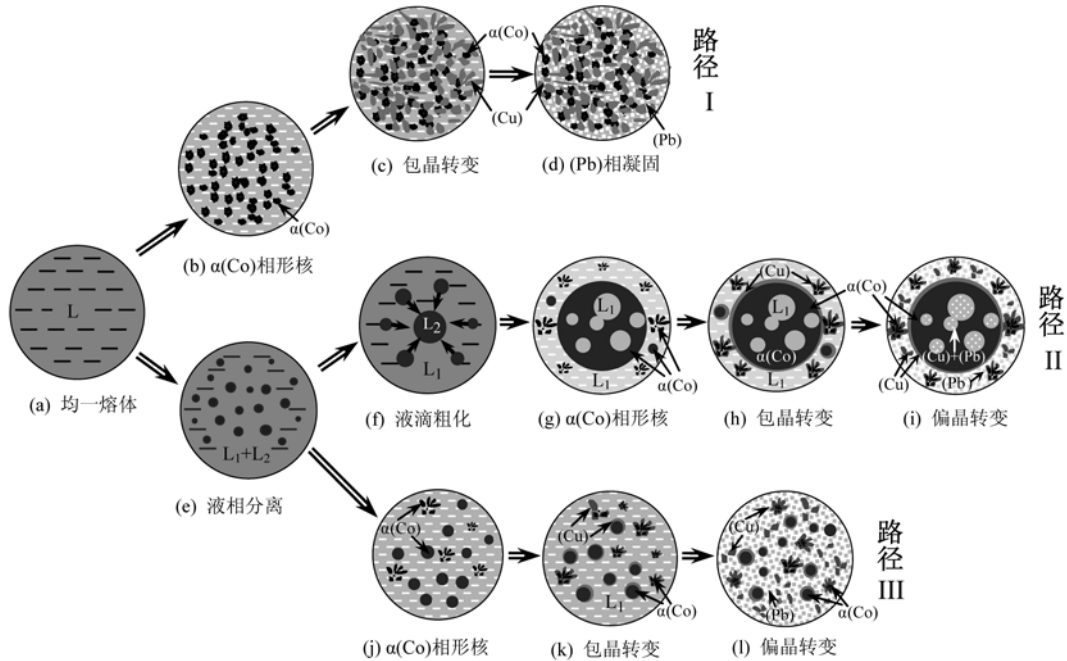


图 8 三元 Co-Cu-Pb 合金凝固路径示意图

1) 凝固路径 I:随着温度的降低, $\alpha(\text{Co})$ 相首先从均匀的过冷熔体中形核生长. 当温度进一步降低时, $\alpha(\text{Co})$ 相与周围液相发生包晶转变 $\alpha(\text{Co}) + \text{L} \rightarrow (\text{Cu})$, 生成的 (Cu) 相分布在 $\alpha(\text{Co})$ 相周围, (Pb) 相最后凝固.

2) 凝固路径 II:合金液滴首先发生液相分离: $\text{L} \rightarrow \text{L}_1(\text{Cu}) + \text{L}_2(\text{Co})$. 在 Marangoni 迁移作用下,富 Co 液相向液滴中心迁移. 随着温度的降低, $\alpha(\text{Co})$ 相首先从过冷熔体中形核生长. 当温度进一步降低时,包晶转变 $\alpha(\text{Co}) + \text{L} \rightarrow (\text{Cu})$ 生成的 (Cu) 相在 $\alpha(\text{Co})$ 相周围形核凝固. 随后,偏晶转变 $\text{L}(\text{Cu}) \rightarrow \text{S}(\text{Cu}) + \text{L}(\text{Pb})$ 生成的 (Cu) 相优先在已经形成的 (Cu) 相周围凝固,而 (Pb) 相在 (Cu) 枝晶间隙中最后凝固.

3) 凝固路径 III:在小液滴中,冷却速率显著增大,液相分离形成的 $\alpha(\text{Co})$ 相液滴没有足够的时间进行迁移和聚集. 大量的 $\alpha(\text{Co})$ 相液滴发生快速凝固形成 $\alpha(\text{Co})$ 相小球在合金液滴中均匀分布,少量的 $\alpha(\text{Co})$ 相以枝晶方式从过冷熔体中析出. 随着温

度的进一步降低,包晶转变和偏晶转变依次发生,生成的 (Cu) 相包裹在 (Co) 相周围, (Pb) 相分布在 (Cu) 枝晶间最后凝固.

合金成分和液滴直径与凝固路径的选择密切相关. 对于 $\text{Co}_{51}\text{Cu}_{47}\text{Pb}_2$ 合金液滴,在直径 $D > 800 \mu\text{m}$ 和 $D < 200 \mu\text{m}$ 的条件下选择凝固路径 I,凝固组织如图 3(a) 和 (c) 所示. 当液滴直径介于 200—800 μm 之间时选择凝固路径 II,凝固组织如图 3(b) 所示. 对于 $\text{Co}_{47}\text{Cu}_{44}\text{Pb}_9$ 合金,当液滴直径 $D > 200 \mu\text{m}$ 时,合金液滴选择凝固路径 II,凝固组织如图 5(a) 所示. 当液滴直径 $D < 200 \mu\text{m}$ 时,合金液滴选择凝固路径 III,凝固组织如图 5(b) 所示.

4. 结论

本文研究了自由落体条件下两种三元 Co-Cu-Pb 合金的液相分离与快速凝固,主要得到以下结论:

1. XRD 分析表明, $\text{Co}_{51}\text{Cu}_{47}\text{Pb}_2$ 和 $\text{Co}_{47}\text{Cu}_{44}\text{Pb}_9$ 合金液滴的凝固组织均由 fcc 结构的 $\alpha(\text{Co})$, (Cu) 和 (Pb) 固溶体三相组成. 随液滴直径减小, $\text{Co}_{51}\text{Cu}_{47}\text{Pb}_2$ 合金液滴发生由枝晶 \rightarrow 两层壳核 \rightarrow 枝晶组织的转变, $\text{Co}_{47}\text{Cu}_{44}\text{Pb}_9$ 合金液滴的组织形态由宏观偏析的壳核组织演化为均匀组织.

2. 在 $\text{Co}_{51}\text{Cu}_{47}\text{Pb}_2$ 和 $\text{Co}_{47}\text{Cu}_{44}\text{Pb}_9$ 合金中, 富 Co 区和富 Cu 区体积分数具有相似的变化趋势. 随着液滴直径的减小, 富 Co 区体积分数不断减小, 富 Cu 区体积分数不断增大. 液相分离降低了 $\alpha(\text{Co})$ 相和 (Cu) 相中 Cu 和 Co 的固溶度, 而溶质 Pb 的最大含量变化不十分显著.

3. 随着温度的升高, $(\text{Co})/(\text{Cu})$, $(\text{Cu})/(\text{Pb})$ 和 $(\text{Co})/(\text{Pb})$ 之间的液液界面能均显著降低.

$(\text{Co})/(\text{Pb})$ 液相界面能远高于 $(\text{Co})/(\text{Cu})$ 和 $(\text{Cu})/(\text{Pb})$ 的液相界面能. 由于 (Co) 和 (Pb) 相之间的润湿性较差, (Pb) 相主要分布在富 Cu 区中. 富 Co 相液滴的 Marangoni 迁移速率比富 Cu 相液滴快约 1.5 倍, $\alpha(\text{Co})$ 相在液滴中心迅速聚集从而形成宏观偏析的壳核组织.

4. 根据不同成分合金液滴的凝固组织, 确定了三元 Co-Cu-Pb 合金在自由落体条件下的三种凝固路径, 其凝固过程涉及液相分离: $L \rightarrow L_1(\text{Cu}) + L_2(\text{Co})$ 、包晶转变 $\alpha(\text{Co}) + L \rightarrow (\text{Cu})$ 和偏晶转变 $L(\text{Cu}) \rightarrow S(\text{Cu}) + L(\text{Pb})$.

实验和分析过程中得到曹崇德、王海鹏和胡亮等同事的有益帮助, 在此一并致谢.

- [1] Chung H J, Composto R J 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 185704
- [2] Krekhov A 2009 *Phys. Rev. E* **79**(R) 035302
- [3] Wang W L, Zhang X M, Qin H Y, Wei B 2009 *Phil. Mag. Lett.* **89** 683
- [4] Náraigh L Ó, Thiffeault J L 2007 *Phys. Rev. E* **76**(R) 035303
- [5] Huang L J, Liu B X 1990 *Appl. Phys. Lett.* **57** 1401
- [6] Zhai W, Wang N, Wei B 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 2353 (in Chinese) [翟薇、王楠、魏炳波 2007 物理学报 **56** 2353]
- [7] Li H L, Zhao J Z, 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 241902
- [8] Luo B C, Liu X R, Wei B 2009 *J. App. Phys.* **106** 053523
- [9] Schaffer P L, Mathiesen R H, Amberg L 2009 *Acta Mater.* **57** 2887
- [10] Liu X R, Wang N, Wei B 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 1671 (in Chinese) [刘向荣、王楠、魏炳波 2005 物理学报 **54** 1671]
- [11] Cao C D 2006 *Chin. Phys.* **15** 872
- [12] Kaban I G, Hoyer W 2008 *Phys. Rev. B* **77** 125426
- [13] Tafa K, Puri S, Kumar D 2001 *Phys. Rev. E* **64** 056139
- [14] Nishizawa T, Ishida K 1984 *Binary Alloy Phase Diagram* (2nd ed) (New York: ASM International) p1181
- [15] Chakrabarti D J, Laughlin D E 1984 *Binary Alloy Phase Diagram* (2nd Ed.) (New York: ASM International) p1452
- [16] Massalski T B 1990 *Binary Alloy Phase Diagram* (2nd ed) (New York: ASM International) p1220
- [17] Zhao S, Li J F, Liu L, Zhou Y H 2009 *Chin. Phys. B* **18** 1674
- [18] Cahn J W, Hilliard J H 1958 *J. Chem. Phys.* **28** 258
- [19] Gale W F, Totememier T C 2004 *Smithells Metals Reference Book* (8th Ed.) (London: Butterworth) p14-1
- [20] Metzger G 1959 *Z. Phys. Chem.* **211** 1
- [21] Borchers C, Bormann R 2005 *Acta Mater.* **53** 3695
- [22] Marangoni C 1871 *Ann. Phys. Chem.* **143** 337

Microstructure formation mechanism of rapidly solidified ternary Co-Cu-Pb monotectic alloys*

Yan Na Wang Wei-Li Dai Fu-Ping Wei Bing-Bo[†]

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

(Received 2 August 2010; revised manuscript received 10 October 2010)

Abstract

The metastable phase separation and rapid solidification of ternary Co-Cu-Pb monotectic alloys have been investigated under free fall condition. With the decrease of droplet diameter, the microstructures of $\text{Co}_{51}\text{Cu}_{47}\text{Pb}_2$ and $\text{Co}_{47}\text{Cu}_{44}\text{Pb}_9$ alloys display a “dendrite→core-shell→dendrite” transformation and a morphology transition from core-shell to homogeneous microstructure, respectively. X-ray diffraction analysis indicates that the solidified microstructures are composed of α (Co), (Cu) and (Pb) phases. α (Co) and (Cu) phases grow mainly in dendritic manner, and (Pb) phase is distributed interdendritically among (Cu) phase. Both experimental results and theoretical calculations reveal that the interfacial energy between (Co)/(Pb) liquid phases is larger than those of (Co)/(Cu) and (Cu)/(Pb) phases. The weak wetting ability between (Co) and (Pb) liquids results in the distribution of (Pb) phase inside the Cu-rich zone instead of Co-rich zone. Three possible solidification routes are deduced according to the solidification microstructure, in which the solidification process consists of phase separation $L \rightarrow L_1(\text{Cu}) + L_2(\text{Co})$, peritectic transformation $\alpha(\text{Co}) + L \rightarrow (\text{Cu})$ and monotectic transformation $L(\text{Cu}) \rightarrow S(\text{Cu}) + L(\text{Pb})$.

Keywords: phase separation, monotectic alloy, rapid solidification, free fall

PACS: 64.70. Ja, 81.05. Bx, 81.30. -t, 81.10. Mx

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50971105), the Natural Science Basic Research Plan in Shaanxi Province of China (Grant No. 2009JQ6002) and the Fundamental Research Foundation of Northwestern Polytechnical University of China (Grant Nos. JC201050, G9KY1021).

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