

深过冷 $\text{Cu}_{60}\text{Sn}_{30}\text{Pb}_{10}$ 偏晶合金的快速凝固^{*}

殷涵玉 鲁晓宇[†]

(西北工业大学应用物理系, 西安 710072)

(2007 年 6 月 26 日收到, 2007 年 12 月 6 日收到修改稿)

实现了大体积 $\text{Cu}_{60}\text{Sn}_{30}\text{Pb}_{10}$ 偏晶合金的深过冷与快速凝固. 实验获得的最大过冷度为 173 K (0.17 T_L). 凝固组织发生了明显的宏观偏析, XRD 分析表明, 试样上部是由固溶体 (Sn) (Pb) 相和金属间化合物 ϵ (Cu_3Sn) 相组成的三相区, 下部为 ω (Pb) 相区. 在小过冷条件下, 三相区中 ϵ (Cu_3Sn) 相的凝固组织为粗大的枝晶, 随着过冷度的增大, ϵ (Cu_3Sn) 相细化成层片状组织, 且层片间距随过冷度的增大而减小, 而 (Sn) (Pb) 两相始终以离异共晶的方式存在. ω (Pb) 相区中分布有少量的 ϵ (Cu_3Sn) 枝晶, 枝晶长度随过冷度的增大而增大, 且在大过冷条件下发生碎断. (Sn) 相在 ϵ (Cu_3Sn) 相表面形核、长大, 其形态类似于包晶凝固组织.

关键词: 深过冷, 快速凝固, 偏晶合金, 层片组织

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

1. 引言

偏晶合金在凝固过程中的显著特点是发生液相分离, 使得合金熔体的成分分布不再均匀, 导致凝固组织发生宏观偏析. 偏晶合金具有特殊的力学和物理性能, 例如具有精细弥散结构的 Al-Pb 偏晶合金表现出超导性能^[1]; Cu-Sn-Pb 偏晶合金是优良的自润滑材料, 在轴瓦材料方面得到广泛的应用^[2]. 近年来, 偏晶合金独特的凝固机理和性能特点引起了材料学界的广泛关注^[3-7]. 人们对偏晶合金体系的形核、长大特点, 发生液相分离的机理, 均质偏晶的制备方法以及偏晶合金在工业上的应用等方面进行了实验研究和理论分析. 研究发现 Stokes 运动、Marangoni 迁移、Brownian 凝并、Ostwald 熟化以及相间界面能等是引起合金熔体发生液相分离和分离两相粗化的重要因素^[8-10]. 目前, 这些研究主要集中在二元体系, 对三元偏晶合金体系的研究虽然已有涉及但还不够充分.

层片状凝固组织最初在共晶体系中被发现并引起了人们的极大兴趣^[11-14]. 自从 1966 年 Jackson 和 Hunt 提出著名的 J-H 模型以来, 材料科学研究领域的学者对层片共晶的产生机理进行了深入研究, 并

建立起相当成熟的理论模型^[15-17]. 近年来, 人们对若干包晶合金体系的研究中也相继发现了类似于共晶的层片状组织, 如 Fe-Ni^[18, 19], Al-Fe^[20], Ni-Al^[21] 等. 研究表明, 共晶和包晶的层片组织都是共生生长的产物, 是在界面张力作用下各相层片的溶质原子通过液相进行扩散而形成的凝固组织^[15, 17]. 三元偏晶合金的深过冷快速凝固研究中出现层片组织的现象迄今尚鲜有文献报道.

本文研究了 $\text{Cu}_{60}\text{Sn}_{30}\text{Pb}_{10}$ 偏晶合金的深过冷与快速凝固, 分析了该合金的相分离、凝固过程以及凝固组织的微观特征.

2. 实验方法

实验采用熔融玻璃净化法, $\text{Cu}_{60}\text{Sn}_{30}\text{Pb}_{10}$ 合金样品由高纯 Cu (99.999%), Sn (99.99%) 和 Pb (99.99%) 原位熔配而成, 每个试样重 1 g. 实验所用净化剂为脱水 B_2O_3 , 采用自制电阻炉进行加热, 合金的温度采用 NiCr-NiSi 热电偶进行测量.

实验过程中将合金样品用适量净化剂包覆置于 Al_2O_3 坩埚中. 在 Ar 气保护下加热使合金熔化并过热 100—300 K, 保温数分钟后将合金熔体进行空冷或者随炉冷却. 将过热、冷却过程循环 2—5 次, 并

^{*} 国家自然科学基金 (批准号 50571082) 教育部留学回国人员科研启动基金和西北工业大学英才培养计划资助的课题.

[†] E-mail: xyly@nwpu.edu.cn

用热电偶进行实时测温.

实验结束后,对凝固样品进行金相分析.合金的凝固组织形貌通过 Zeiss Axiovert 200 MAT 型光学显微镜、FEI Sirion 200 型扫描电子显微镜进行观察.相组成和微区成分采用 Rigaku D/max2500V X 射线衍射仪和 Oxford INCA Energy 300 型电子能谱仪进行分析.采用 STD Q600 V8.0 Build 95 型热分析仪对合金进行热力学分析.

3. 结果与讨论

3.1. 相组成分析

实验获得试样的最大过冷度为 173 K,最小过冷度为 37 K.将实验样品 ($\Delta T = 173$ K)进行 X 射线衍射分析($\text{Cu K}\alpha$ 辐射 40 kV 200 mA,连续扫描 $10^\circ/\text{min}$)结果如图 1(a)所示.可见合金的凝固组织由固溶体(Sn)(Pb)相和金属间化合物 $\epsilon(\text{Cu}_3\text{Sn})$ 相三个相组成.其中 $\epsilon(\text{Cu}_3\text{Sn})$ 相具有密排六方结构,晶格常数为 $a = 0.5529$ nm, $b = 4.7750$ nm, $c = 0.4323$ nm^[22].

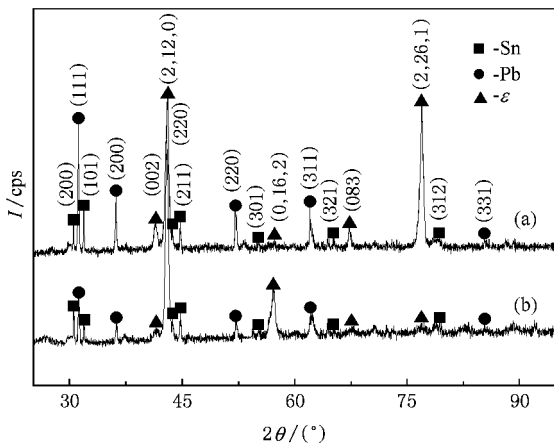


图 1 $\text{Cu}_{60}\text{Sn}_{30}\text{Pb}_{10}$ 偏晶合金 X 射线衍射图谱 (a) $\Delta T = 173$ K; (b) $\Delta T = 138$ K

实验所得试样的凝固组织发生了明显的宏观偏析,为进一步确定宏观偏析的两部分凝固组织的相组成,将试样 ($\Delta T = 138$ K)的下部富(Pb)部分剥离,然后对剩余部分进行 X 射线衍射分析,结果如图 1(b)所示.衍射图谱表明,试样的上部仍由固溶体(Sn)(Pb)相和金属间化合物 $\epsilon(\text{Cu}_3\text{Sn})$ 相三个相组成,只是衍射线的强度有所不同:图 1(a)与(b)相比(Sn)相的衍射峰强度没有明显变化,图 1(b)中

(Pb)相大部分衍射线的强度和 ϵ 相 2θ 约为 76° 时的衍射线强度明显减弱,而 ϵ 相 2θ 约为 42° 和 58° 时衍射线的强度却明显增强.这种现象的可能原因是:图 1(a)与(b)两个试样的过冷度不相同,同时(b)图为剥除了富(Pb)部分的衍射图谱,这两方面的因素影响到了(Pb)相和 ϵ 相的衍射图谱.

3.2. 凝固组织特征

实验表明, $\text{Cu}_{60}\text{Sn}_{30}\text{Pb}_{10}$ 偏晶合金熔体在一定温度时发生液相分离.在重力的作用下,密度较大的 $\text{L}_2(\text{Pb})$ 向下沉积,从而形成相组成和组织形态都显著不同的两部分凝固组织.

3.2.1. 三相区凝固组织特征

不同过冷条件下三相区的凝固组织形貌如图 2 所示.图中黑色相为金属间化合物 $\epsilon(\text{Cu}_3\text{Sn})$ 相,灰色相和白色相分别为固溶体(Sn)和(Pb)相.三相区的凝固组织表现出三个明显的特征:第一,在小过冷条件下, $\epsilon(\text{Cu}_3\text{Sn})$ 相以粗大的枝晶方式生长;随着过冷度的增大,逐渐转变为细小的层片状组织,层片具有明显的取向且排列较为整齐. $\epsilon(\text{Cu}_3\text{Sn})$ 相层片间距随过冷度的增大逐渐减小,二者的变化规律如图 3 所示,且满足如下关系:

$$\lambda = 8.4 + 587.2e^{-0.039\Delta T}. \quad (1)$$

迄今为止的研究表明,无论是共晶还是包晶合金在形成层片组织的凝固过程中,都涉及两固相的协同生长^[9,13-15],而本实验却发现了与此不同的现象:凝固组织中仅有 $\epsilon(\text{Cu}_3\text{Sn})$ 相以层片方式生长,而且在 $\epsilon(\text{Cu}_3\text{Sn})$ 相形成过程中既没有共晶反应也没有包晶反应,其凝固过程和组织形态都明显区别于后两者.这一现象所涉及的热力学和动力学机理有待于进一步深入研究.第二,无论在大过冷还是在小过冷条件下,凝固组织中固溶体(Sn)相总是附着在金属间化合物 $\epsilon(\text{Cu}_3\text{Sn})$ 相周围,其生长形态类似于包晶凝固组织.这可能是由于(Sn)对 $\epsilon(\text{Cu}_3\text{Sn})$ 具有较好的润湿性(Sn)相以 $\epsilon(\text{Cu}_3\text{Sn})$ 相表面为异质形核点形核并长大的结果.第三, (Sn)(Pb)两相的凝固组织表现出离异共晶的特征.由于合金熔体在凝固过程中发生液相分离,较多的富(Pb)熔体向下沉积,除导致最终的凝固组织形成宏观偏析外,还造成上部熔体中 Pb 的含量较大地偏离了合金的原始成分.熔体成分的改变致使(Sn)相作为领先相先于(Pb)相析出,且(Sn)相倾向于依附在 $\epsilon(\text{Cu}_3\text{Sn})$ 相表面形核、长大,从而导致了(Sn)(Pb)两相以离异共晶的方式

存在.

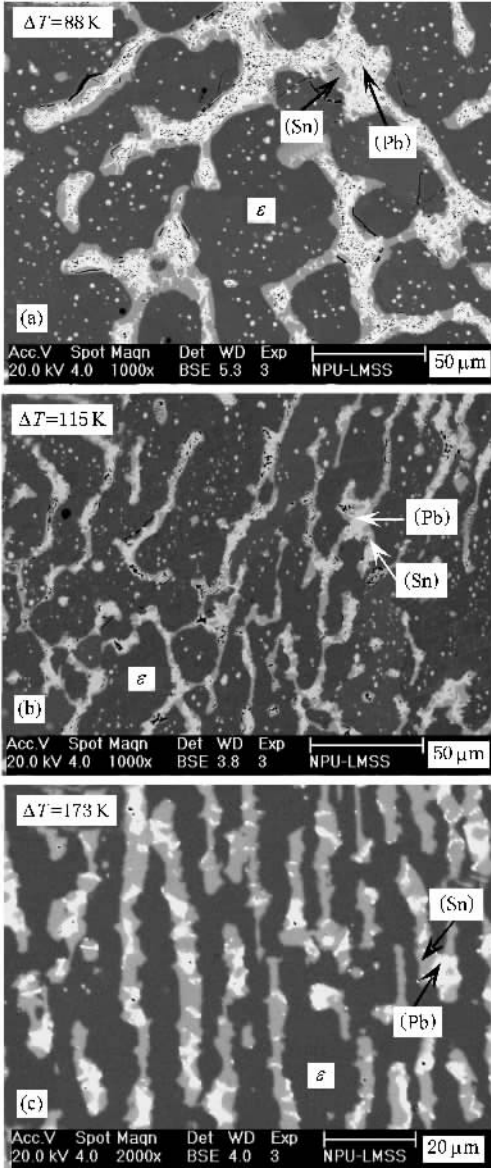


图2 不同过冷条件下三相区凝固组织形貌

三相区中各相的体积分数在不同过冷条件下有所变化,图4给出了各相体积分数随过冷度的变化关系。 $\epsilon(\text{Cu}_3\text{Sn})$ 相的体积分数在 $88\text{ K} \leq \Delta T \leq 115\text{ K}$ 范围内由 67.1% 增加到 72.4%, 然后逐渐减小, 当过冷度达到 173 K 时减小为 58.7% (Sn) 相的体积分数随过冷度的增大呈上升趋势, 在 $88\text{ K} \leq \Delta T \leq 173\text{ K}$ 范围内由 13.9% 增加到 27.6% (Pb) 相的体积分数随过冷度的增大先减小后增大, 在 $88\text{ K} \leq \Delta T \leq 138\text{ K}$ 范围内由 19% 减少到 4.4%, 在过冷度为 173 K 时其体积分数为 13.68%。

3.2.2. 富(Pb)相区中 $\epsilon(\text{Cu}_3\text{Sn})$ 相的生长形态

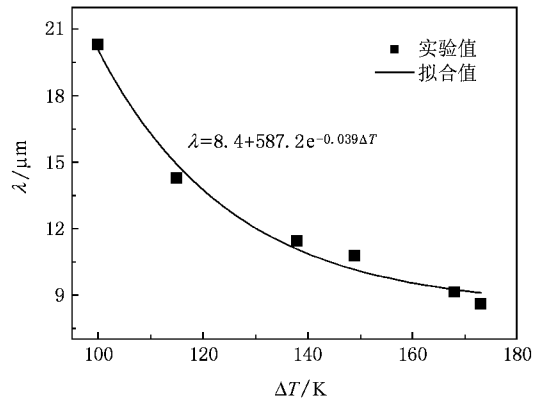


图3 三相区中 ϵ 相层片间距随过冷度的变化规律

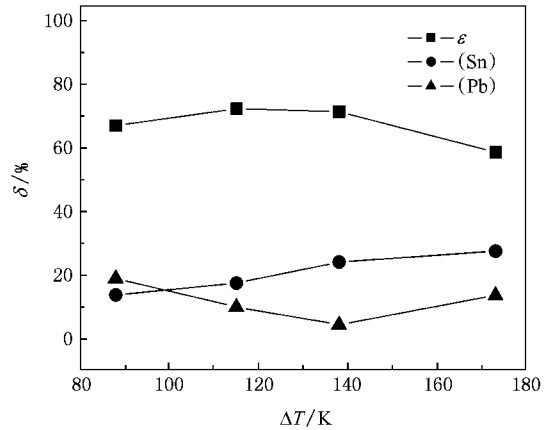


图4 三相区各相体积分数与过冷度的关系

在试样底部富(Pb)相区中,金属间化合物 $\epsilon(\text{Cu}_3\text{Sn})$ 相主要以枝晶方式生长,且数量较少。 $\epsilon(\text{Cu}_3\text{Sn})$ 相枝晶的生长形态在不同过冷度下有所变化。在小过冷度下, $\epsilon(\text{Cu}_3\text{Sn})$ 相生长为完整粗大的枝晶,长度较短,随着过冷度的增大,枝晶的宽度变窄而长度变长,且发生明显的碎断。这是因为枝晶在熔体中的生长速度随过冷度的增大而增大,且具有更长的生长时间,因而在大过冷度下 $\epsilon(\text{Cu}_3\text{Sn})$ 枝晶能够以较大的生长速度和较长的生长时间生长。同时由于强烈的再辉产生的大量热量使枝晶发生重熔,过冷度较大的试样其凝固组织中的 $\epsilon(\text{Cu}_3\text{Sn})$ 相枝晶往往发生碎断,部分碎断枝晶甚至重熔成球状。富(Pb)相区中 $\epsilon(\text{Cu}_3\text{Sn})$ 相最长枝晶的尺寸随过冷度的变化关系如图5所示,其拟合曲线符合下列关系:

$$R = 2.3 + 2.2\Delta T^{0.1}. \quad (2)$$

3.2.3. 宏观偏析分界面的形态特征

在三相区层片状凝固组织与富(Pb)相区之间存

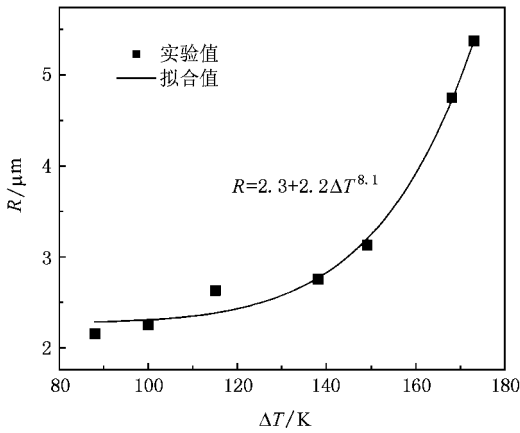


图 5 富(Pb)相区 ϵ 相最长枝晶的尺寸随过冷度的变化规律

在一个过渡区,图 6 显示了不同过冷条件下过渡区的凝固组织.此区域在三相区一侧由 ϵ (Cu_3Sn) 相组成,富(Pb)相区一侧由 ϵ (Cu_3Sn) 相和(Pb)相共同组成,二者交错呈锯齿状.过渡区域的平均厚度 d 随过冷度 ΔT 的变化关系如图 7 所示,可见,随着过冷度的增大,过渡区的厚度呈逐渐减小的趋势. $88 K \leq \Delta T \leq 173 K$ 所对应 d 的值由 $413 \mu m$ 减小到 $192 \mu m$. $\Delta T \leq 88 K$ 时,三相区一侧无明显 ϵ (Cu_3Sn) 富集层,但富(Pb)相区一侧由 ϵ (Cu_3Sn) 相和(Pb)相交错而成的锯齿状形态特征更加显著.小过冷条件下,过渡区富(Pb)相区一侧锯齿状明显,过渡区整体起伏不大,随着过冷度的增加,锯齿状特征逐渐减小,过渡区整体的起伏增大.

3.3. 近平衡凝固过程分析

为了研究 $Cu_{60}Sn_{30}Pb_{10}$ 偏晶合金的近平衡凝固过程,对其进行了 DSC 热分析.实验所用样品重约 85 mg,加热和冷却速率均为 10 K/min.图 8 显示了温度范围为 418—1038 K 的 DSC 曲线.

从 DSC 曲线可以看出,样品在加热和冷却过程中均经历了四次相变过程,并可以确定 $Cu_{60}Sn_{30}Pb_{10}$ 偏晶合金的液相线温度为 1005 K.加热曲线上的第一个吸热峰的标识温度为 449 K,此温度比二元 Pb-Sn 合金发生共晶反应时的温度低 7 K;第二个吸热峰的标识温度为 595 K,此温度与 Pb 的熔点温度 600 K 较为接近;第三和第四个吸热峰对应的标识温度分别是 923 K 和 954 K.与此相对应,在冷却曲线上出现的四个放热峰的标识温度分别是 968, 890, 547 和 436 K.在冷却曲线上温度为 973 K 处还有一个很小的放热峰,表明合金熔体在降温过程中达到

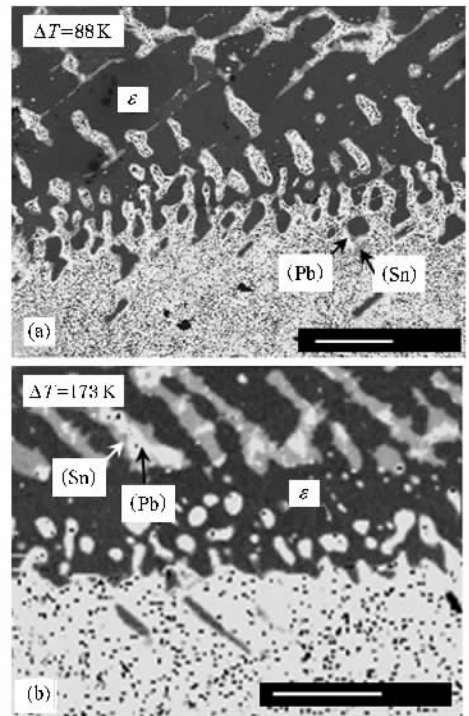


图 6 不同过冷条件下过渡区的组织形貌

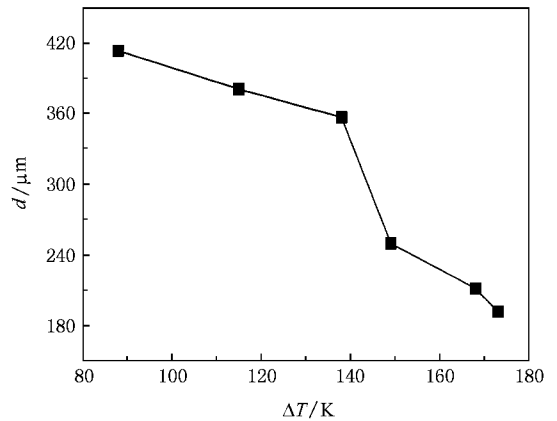
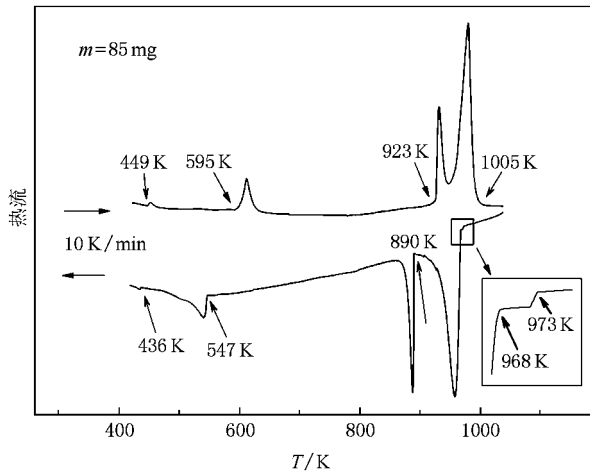


图 7 过渡层平均厚度 d 与过冷度的关系

此温度时,发生了液相分离: $L \rightarrow L_1 + L_2$ (Pb). DSC 曲线上降温过程中的相变标识温度、结晶潜热以及相应的生成相如表 1 所示.

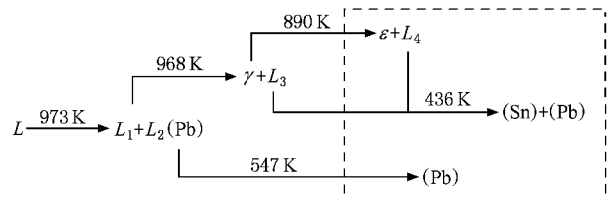
表 1 DSC 曲线上的相变温度、结晶潜热、生成相

温度/K	结晶潜热(J/g)	生成相
968	36.63	γ
890	11.26	ϵ
547	4.197	(Pb)
436	0.139	(Sn)(Pb)

图 8 三元 $\text{Cu}_{60}\text{Sn}_{30}\text{Pb}_{10}$ 偏晶合金的 DSC 曲线

结合相关的二元合金体系凝固过程中的相变特征和 X 射线衍射的实验结果,可以推断 $\text{Cu}_{60}\text{Sn}_{30}\text{Pb}_{10}$ 合金熔体在近平衡条件下的凝固过程如图 9 所示.

合金熔体在温度为 973 K 时发生液相分离 $L \rightarrow L_1 + L_2(\text{Pb})$, 密度较大的 $L_2(\text{Pb})$ 在重力作用下发生 Stokes 运动, 向下沉积在试样底部; 随着温度的降低, 密度较小的 L_1 在 968 K 开始析出 γ 相, 剩余液相为 L_3 , γ 相在 890 K 时发生熔晶反应 $\gamma \rightarrow \epsilon + L_4$, 生成 ϵ 相而 γ 相消失, 此时剩余液相为 $L_3 + L_4$ 的混合, 成为均匀的液相 L_5 ; 在 547 K 时, 试样底部的富 (Pb) 相熔体发生凝固; 当温度降至 436 K 时, 试样中剩余的液相 L_5 发生共晶反应, 生成 (Sn) 和 (Pb) 相. 最终的凝固组织呈现宏观偏析, 分为上下两层, 试样的上部由 $\epsilon(\text{Cu}_3\text{Sn})$ (Sn) 和 (Pb) 三相组成, 下部为富 (Pb) 相.

图 9 $\text{Cu}_{60}\text{Sn}_{30}\text{Pb}_{10}$ 合金近平衡凝固过程示意图

4. 结 论

通过对 $\text{Cu}_{60}\text{Sn}_{30}\text{Pb}_{10}$ 偏晶合金快速凝固的研究, 得出以下结论:

1. 采用熔融玻璃净化法实现了 $\text{Cu}_{60}\text{Sn}_{30}\text{Pb}_{10}$ 合金的深过冷与快速凝固. 凝固组织发生宏观偏析, 试样上部由金属间化合物 $\epsilon(\text{Cu}_3\text{Sn})$ 相, 固溶体 (Sn), (Pb) 相三个相组成, 下部为富 (Pb) 相区.
2. DSC 分析表明, 合金的液相线温度为 1005 K. 实验获得的最大过冷度为 173 K ($\Delta T_{\max} = 0.17 T_L$), 最小过冷度为 37 K.
3. 随着过冷度的增大, 三相区凝固组织中 $\epsilon(\text{Cu}_3\text{Sn})$ 相由粗大的枝晶转变为细小的层片组织, 层片间距随过冷度的增大而减小. (Sn) (Pb) 两相以离异共晶的方式存在. 富 (Pb) 相区中分布有少量的 $\epsilon(\text{Cu}_3\text{Sn})$ 枝晶. 枝晶长度随过冷度的增大而增大, 且在大过冷条件下由于再辉重熔而发生破碎.
4. (Sn) 对 $\epsilon(\text{Cu}_3\text{Sn})$ 具有良好的润湿性. (Sn) 相在 $\epsilon(\text{Cu}_3\text{Sn})$ 相表面形核并长大, 凝固组织中固溶体 (Sn) 相总是附着在金属间化合物 $\epsilon(\text{Cu}_3\text{Sn})$ 相周围, 其生长形态类似于包晶凝固组织.

实验过程中得到代富平、王伟丽、常海龙、梅策香等同事的帮助, 在此一并致谢.

[1] Inoue A, Yano N, Matsuzaki K, Masumoto T 1987 *J. Mater. Sci.* **22** 123
 [2] Pratt G C 1973 *Int. Met. Rev.* **18** 62
 [3] Carlberg T, Fredriksson H 1982 *Metall. Trans. A* **11A** 1665
 [4] Wang N, Wei B 2003 *Mater. Sci. Eng. A* **345** 145
 [5] Wang C, Wang T M 2003 *Chin. Phys.* **12** 315
 [6] 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
 [7] Xu J F, Dai F P, Wei B B 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 3996 (in Chinese) 徐锦锋、代富平、魏炳波 2007 物理学报 **56** 3996
 [8] Uebber N, Ratke L 1991 *Scrip. Metall.* **25** 1133
 [9] Bergmon A, Fredriksson H 1982 *Materials Proceeding in the Reduced*

Gravity Environment of Space (Elsevier Science Publishing Company) p563
 [10] Ratke L, Diefenbach S 1995 *Mater. Sci. Eng. R* **15** 263
 [11] McCartney D G, Hunt J D, Jordan R M 1980 *Metall. Trans. A* **11A** 1243
 [12] Rinaldi M D, Sharp R M, Flemings M C 1972 *Metall. Trans.* **3** 3139
 [13] Akamatsu S, Bottin-Rousseau S, Faivre G 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 175701
 [14] Wilde J De, Froyen L, Witusiewicz V T, Hecht U 2005 *J. Appl. Phys.* **97** 113515
 [15] Kurz W, Fisher D J 1998 *Fundamentals of Solidification* (4th ed.) (Switzerland: Trans. Tech. Publications) p93

- [16] Jackson K A , Hunt J D 1966 *Trans. Met. Soc. AIME* **236** 1129
- [17] Karma A 1987 *Phys. Rev. Lett.* **59** 71
- [18] Dobler S , Lo T S , Plapp M , Karma M , Kurz W 2004 *Acta Mater.* **52** 2795
- [19] Vandyoussefi M , Kerr H W , Kurz W 2000 *Acta Mater.* **48** 2297
- [20] Gremaud M , Carrard M , Kurz W 1991 *Acta Metall.* **39** 1431
- [21] Lee J H , Verhoeven J D J 1994 *J. Cryst. Growth* **144** 353
- [22] Subramanian P R , Chakrabarti D J , Laughlin D E 1994 *Phase Diagrams of Binary Copper Alloys* (Materials Park , OH : ASM International) p414

Rapid solidification of undercooled $\text{Cu}_{60}\text{Sn}_{30}\text{Pb}_{10}$ monotectic alloy^{*}

Yin Han-Yu Lu Xiao-Yu[†]

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

(Received 26 June 2007 ; revised manuscript received 6 December 2007)

Abstract

Rapid solidification of bulk $\text{Cu}_{60}\text{Sn}_{30}\text{Pb}_{10}$ monotectic alloy was investigated. The obtained undercooling varied from 37 to 173 K. Solidification microstructures showed obvious macroscopic segregation. X-ray diffraction analysis revealed that the top of sample is a ternary-phase section composed of Sn and Pb solid solution phases and $\epsilon(\text{Cu}_3\text{Sn})$ intermetallic compound phase , the bottom is a Pb-rich solid solution phase section. With the increase of undercooling , $\epsilon(\text{Cu}_3\text{Sn})$ intermetallic compound phase in the ternary phase section showed a transition from bulk dendrites to refined lamellar microstructure ; in addition , while the lamellar spacing was also decreasing. The experiment indicted that the Sn and Pb phases exist as seperated eutectoids. There is a small amount of $\epsilon(\text{Cu}_3\text{Sn})$ dendrites in the Pb-rich phase. The $\epsilon(\text{Cu}_3\text{Sn})$ dendrites increase in length with the increase of undercooling and break into pieces under the condition of great undercooling. The Sn solid solution phase always accretes the circumference of $\epsilon(\text{Cu}_3\text{Sn})$ intermetallic compound phase. Their shape resembles the peritectic microstructure.

Keywords : undercooling , rapid solidification , monotectic alloy , lamellar microstructure

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

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50571082) , the Scientific Research Starting Foundation for Returned Overseas Chinese Scholars (Ministry of Education , China) and Outstanding Young Teacher Training Program of Northwestern Polytechnical University .

[†] E-mail : xylyu@nwpu. edu. cn