

落管中 $\text{Ag}_{60}\text{Sb}_{34}\text{Cu}_6$ 三元合金的快速凝固机制

阮莹 王楠 曹崇德 魏炳波*

(西北工业大学应用物理系, 西安 710072. *联系人, E-mail: bbwei@nwpu.edu.cn)

摘要 采用落管无容器处理技术实现了直径为 60~800 μm 的 $\text{Ag}_{60}\text{Sb}_{34}\text{Cu}_6$ 三元合金液滴的快速凝固, 对其凝固机理进行了理论探索. 随着液滴尺寸的减小, 冷却速率从 57 K/s 增大至 5.8×10^4 K/s, 最大过冷度达 180 K ($0.23T_L$), 初生 $\epsilon(\text{Ag}_3\text{Sb})$ 枝晶发生了显著细化, 直至形成均匀的等轴晶. 实验结果表明, 深过冷条件使得 $(\epsilon + \text{Ag})$ 二相共晶在小液滴中难以生成, 同时初生 ϵ 相中Ag的固溶度随液滴过冷度的增大显著增大. 根据差热分析与晶体生长形态, 提出了合金液滴在不同过冷度下的两种凝固方式.

关键词 三元共晶 深过冷 快速凝固 晶体形核

三元共晶生长涉及三个固相在同一个液相中竞争形核和生长, 与二元共晶合金相比, 由于多引入了一个组元, 其凝固行为更为复杂^[1~4]. 目前, 针对大多数三元共晶合金的研究主要集中在探讨增大其中某元素成分或添加其它元素对三元合金性能的影响以及三元共晶合金的非晶形成能力^[5~8], 而对三元合金中晶体生长特点的了解相对匮乏. 因此, 三元合金中的凝固机制具有重要的研究意义.

在二元共晶合金中, 若合金成分不处于共晶点, 在凝固过程中合金熔体通常会先生成初生相、二相共晶等组织, 最后才有可能析出三元共晶^[9]. 如果使三元合金达到深过冷, 那么在凝固过程中各相的形核次序、生长方式、组织形态和溶质分布就会出现新的规律. 落管无容器处理技术可以提供瞬时微重力、超洁净与无容器状态, 使得合金熔体在自由下落时获得深过冷^[10~12]. Ag-Sb-Cu 是一个典型的三元共晶合金系, $\text{Ag}_{60}\text{Sb}_{34}\text{Cu}_6$ 三元合金的快速凝固可能涉及 $\epsilon(\text{Ag}_3\text{Sb})$ 金属间化合物及 (Ag) 与 (Sb) 固溶体相的快速生长. 本文以 $\text{Ag}_{60}\text{Sb}_{34}\text{Cu}_6$ 三元合金为研究对象, 采用落管无容器处理技术研究三元合金中金属间化合物和固溶体相的快速晶体生长特点.

1 实验方法

$\text{Ag}_{60}\text{Sb}_{34}\text{Cu}_6$ 三元合金由纯度为 99.99% 的Ag、99.99% 的Sb和 99.999% 的Cu配制而成, 每个样品约重 1 g. 实验时, 把样品装入底部带有 $\phi 0.3$ mm小孔、尺寸为 $\phi 16 \times 150$ mm的石英试管中, 并将装好样品的试管置于落管顶部加热线圈中. 将落管抽真空至 2×10^{-4} Pa, 再反充高纯Ar气和高纯He气至 1 个大气压, 随后利用高频感应加热装置使合金样品熔化至液相

线温度以上 200 K 并保温几分钟, 最后将Ar气充入试管内以使合金熔体通过试管底部的小孔分散成许多不同直径的小液滴下落.

实验结束后, 将合金粒子抛光腐蚀, 采用的腐蚀剂为 5 g $\text{FeCl}_3 + 2$ mL $\text{HCl} + 1$ mL $\text{HNO}_3 + 97$ mL H_2O 溶液. 利用SDT2960 DTA分析仪、OLYMPUS GX71 型光学显微镜、JSM-5800 型扫描电子显微镜和D/MAX-3C型X射线衍射仪对样品的热力学性质、凝固组织形态和相结构进行分析.

2 实验结果与分析讨论

图 1 是Ag-Sb-Cu三元共晶合金的平衡相图^[13]. $\text{Ag}_{60}\text{Sb}_{34}\text{Cu}_6$ 三元合金(A点)处于金属间化合物 $\epsilon(\text{Ag}_3\text{Sb})$ 相区内, 其凝固过程可能涉及到初生相的析出、两个二相共晶转变及三元共晶转变.

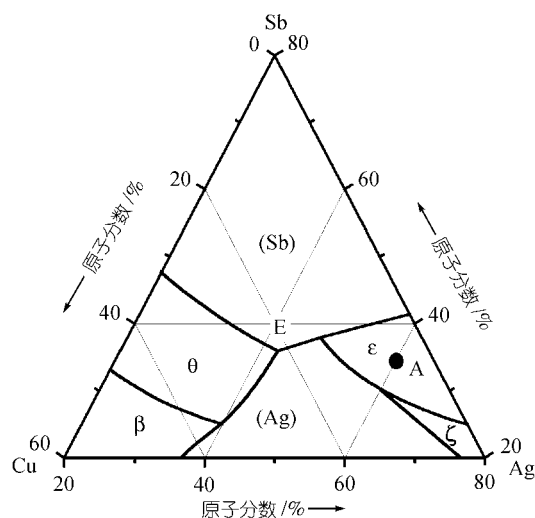


图 1 $\text{Ag}_{60}\text{Sb}_{34}\text{Cu}_6$ 合金在Ag-Sb-Cu三元相图^[13]中的位置

2.1 合金液滴的冷却速率与过冷度

采用落管无容器处理技术得到不同尺寸的 $\text{Ag}_{60}\text{Sb}_{34}\text{Cu}_6$ 三元合金液滴, 其直径介于 $60\sim 800\ \mu\text{m}$ 范围. 液滴自由下落过程中所获得的冷却速率与过冷度主要取决于液滴尺寸的大小, 并由此影响晶体生长与凝固组织形貌.

对于动态下落的微小液滴来说, 直接测量温度变化非常困难, 通常可以通过计算解决. 一般认为, 液滴的热辐射及其与环境气体之间的对流换热是液滴在落管中的主要散热方式^[14], 液滴内部的温差较小. 在液滴内部的温度梯度忽略不计的前提下, 采用牛顿冷却模型, 液滴下落过程中的冷却速率可表示为

$$\left| \frac{dT}{dt} \right| = \frac{6}{\rho C_p D} \left[\varepsilon \sigma (T^4 - T_0^4) + h(T - T_0) \right], \quad (1)$$

上式中, ρ 是合金熔体的密度, C_p 是合金熔体的比热, D 是液滴直径, ε 是合金的全发射率, σ 是 Stefan-Boltzmann 系数, h 是气体的对流换热系数, T_0 是环境温度, T 是液滴下落过程中的温度.

采用(1)式计算得出液滴凝固前的平均冷却速率随液滴尺寸的变化关系, 结果如图 2 所示. 可以看出, 随着液滴直径从 $800\ \mu\text{m}$ 减小到 $60\ \mu\text{m}$, 冷却速率从 $57\ \text{K/s}$ 增大到 $5.8 \times 10^4\ \text{K/s}$. 并且液滴直径越小, 冷速增大越快.

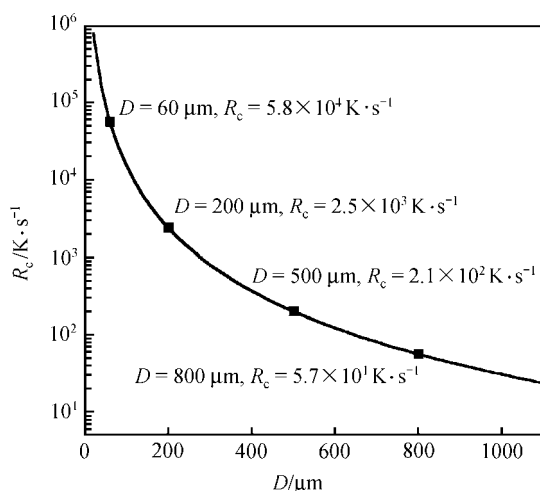


图 2 不同尺寸液滴的冷却速率大小

由于小液滴中的异质晶核数量少, 合金液滴的尺寸越小就越容易获得大过冷. 利用 Lee 和 Ahn 的热

传输模型^{[11][15]}, 可以建立起液滴直径与过冷度之间的关系

$$\frac{\Psi(D)}{T_N \cdot \Delta T^2} = \ln \Phi(T_N, D), \quad (2)$$

其中, T_N 是形核温度, D 是液滴直径, ΔT 是过冷度, $\Psi(D)$ 与 $\Phi(T_N, D)$ 函数的定义见参考文献[15]. 图 3 是计算所得的液滴过冷度与其直径之间的关系. 由此可知, 在实验中合金液滴的最大过冷度为 $180\ \text{K}$ ($0.23T_L$). 随着液滴直径的减小, 过冷度呈指数关系增大

$$\Delta T = 44.4 + 227.1e^{-0.0091D}, \quad (3)$$

最大过冷度 $180\ \text{K}$ 与最小过冷度 $39\ \text{K}$ 分别对应于直径为 $60\ \mu\text{m}$ 与 $800\ \mu\text{m}$ 的合金液滴.

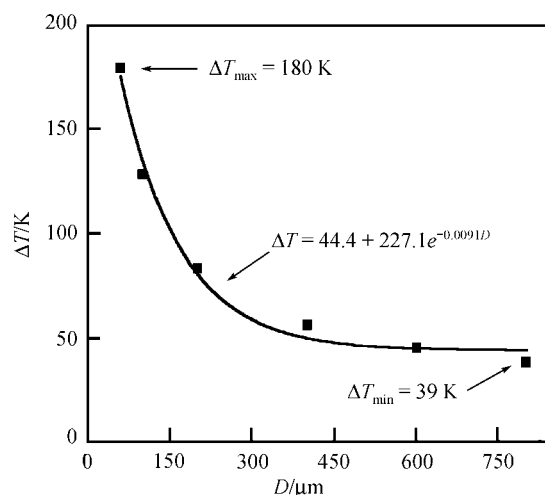


图 3 过冷度与液滴直径的关系

2.2 快速凝固组织形态

$\text{Ag}_{60}\text{Sb}_{34}\text{Cu}_6$ 合金液滴的快速凝固组织如图 4 所示, 其中黑色相为 (Sb) 固溶体, 白色相为 $\varepsilon(\text{Ag}_3\text{Sb})$ 金属间化合物, 灰色相为 (Ag) 固溶体.

采用 X 射线衍射分析确定出 $\text{Ag}_{60}\text{Sb}_{34}\text{Cu}_6$ 三元母合金凝固组织由 ε , (Sb) 与 (Ag) 三相组成. 观察发现不同尺寸的液滴具有明显不同的凝固组织特征. 大液滴的凝固组织与母合金凝固组织类似. 从图 4(a) 中能够清晰地看到粗大的初生 ε 枝晶, 在枝晶间隙中分布着两种二相共晶组织: $(\varepsilon + \text{Sb})$ 与 $(\varepsilon + \text{Ag})$. (Sb) 相具有小面相生长的特点, 它与 ε 相协同生长形成 $(\varepsilon + \text{Sb})$ 二相粒状共晶. 相比之下, $(\varepsilon + \text{Ag})$ 二相共晶组织非常细小, 从局部放大的照片中确认出是层片共晶结构.

(Ag)相非常少, 并且始终依附于 ϵ 相, 两者以($\epsilon + \text{Ag}$)二相共晶的形式协同生长. 随着液滴直径的减小, 组织形貌发生了显著变化. 直径为 $60\text{ }\mu\text{m}$ 的液滴凝固组织主要是细小的 ϵ 等轴晶(图 4(b)). ϵ 晶粒相互之间结合紧密, 在晶界处分布着少量(Sb)相. 直径小于 $200\text{ }\mu\text{m}$ 的小液滴凝固组织特点之一是没有形成($\epsilon + \text{Ag}$)二相共晶.

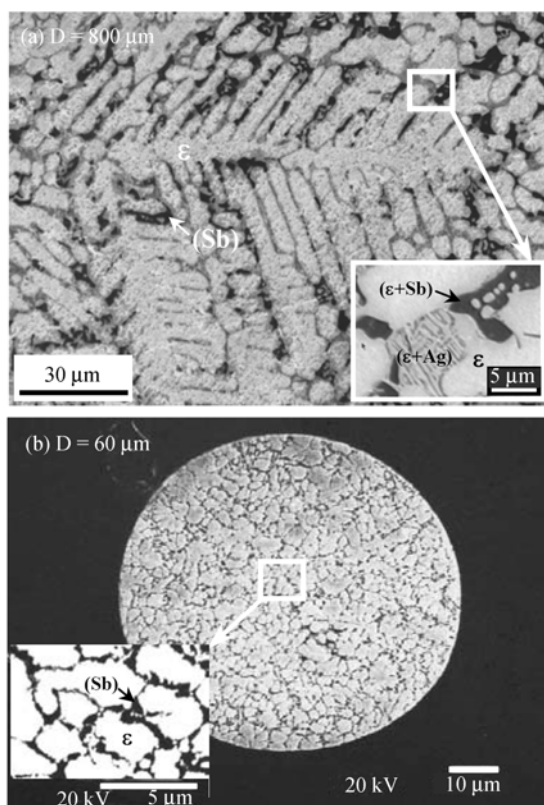


图4 不同尺寸 $\text{Ag}_{60}\text{Sb}_{34}\text{Cu}_6$ 合金液滴的组织形貌

对比不同尺寸液滴的凝固组织发现, 随着液滴直径的减小, 初生 ϵ 相发生明显的细化. 图 5 是初生 ϵ 相的晶粒尺寸 L 随过冷度 ΔT 的变化关系. 当合金液滴的过冷度从 39 K 增大到 60 K 时, 初生 ϵ 相的晶粒组织显著细化, 此后随着过冷度的增大其晶粒尺寸减小缓慢. 初生 ϵ 相的晶粒尺寸随液滴过冷度的变化规律符合如下关系:

$$L = 9 \times 10^7 \Delta T^{-3.6}, \quad (4)$$

此外, 不论液滴直径大小, $\text{Ag}_{60}\text{Sb}_{34}\text{Cu}_6$ 合金凝固组织中均没有形成三元共晶. 这表明该合金成分位于三元共晶区域之外.

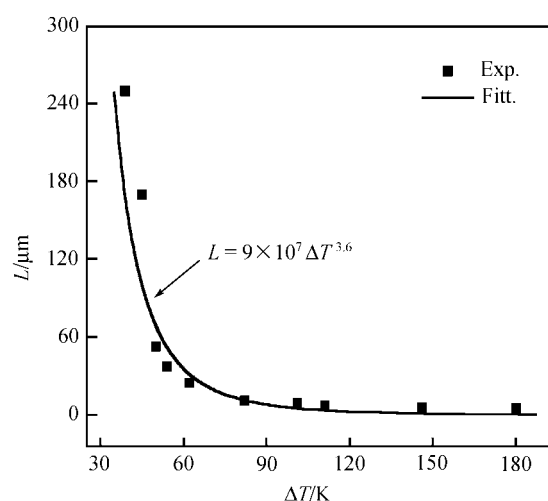


图5 ϵ 相晶粒尺寸随过冷度的变化关系

2.3 液相线温度及熔化潜热

$\text{Ag}_{60}\text{Sb}_{34}\text{Cu}_6$ 三元合金的液相线温度的确定对于实验中加热温度的控制以及冷却速率的计算非常重要. 因此, 采用DTA方法测定了合金的液相线温度, 进一步对凝固过程进行热分析.

实验用样品的质量为 0.13 g , 加热速率与冷却速率均为 $10\text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$. 图 6 是 $\text{Ag}_{60}\text{Sb}_{34}\text{Cu}_6$ 合金的DTA热分析曲线, 由此测得熔化潜热为 49.4 J/g . 当温度加热到 701 K 时合金开始熔化, 最终完全熔化时的温度即液相线温度为 769 K . 加热-冷却过程中发生的三次吸热与放热现象表明合金在凝固过程中共发生三次不同的相变, 这是复杂的凝固组织形成的关键

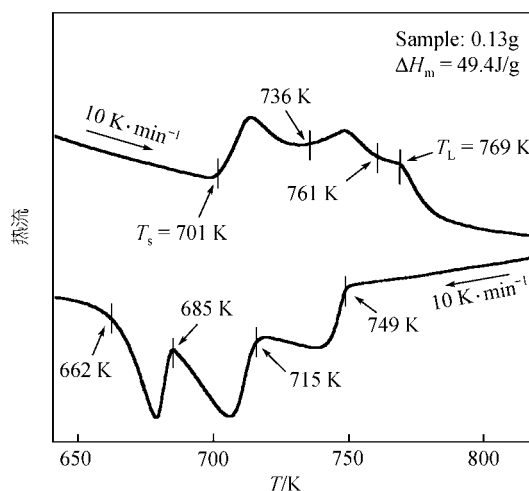


图6 $\text{Ag}_{60}\text{Sb}_{34}\text{Cu}_6$ 合金的DTA曲线

原因. 合金的起始熔化温度即固相线温度(701 K)高于三元共晶温度(699 K), 这进一步证实该合金的成分位于三元共晶区域之外. 下面就通过这三次相变分析凝固组织的形成过程.

2.4 快速凝固机制

与二元合金相图比较, 很难从三元合金相图中直接获取不同合金的平衡相转变过程. 根据 $\text{Ag}_{60}\text{Sb}_{34}\text{Cu}_6$ 三元合金的热分析曲线、晶体生长形态以及 Ag-Sb-Cu 三元相图, 可能的快速凝固机制可以通过图 7 进行表述.

对于直径大于 200 μm 即过冷度小于 84 K 的合金液滴而言, 合金熔体开始凝固时, 首先析出以枝晶形式生长的 ϵ_1 初生相, 这是第一个相变过程(图 7(a)与(b)中步骤 I). 随后剩余液相的成分到达相图中 ϵ 与 (Sb) 相区之间的二相共晶线, 开始析出 $(\epsilon_{\text{II}} + \text{Sb})$ 二相粒状共晶, 随着温度的降低这两个相的量不断增加, 这是第二个相变过程(图 7(a)、(b)中步骤 II). 由于残余液相中的 Sb 含量减少, 使得其成分达到 ϵ 与 (Ag) 相区之间的二相共晶线. 继续冷却, 残余液相生成 $(\epsilon_{\text{III}} + \text{Ag})$ 二相共晶直至完全凝固, 这是第三个相变过程(图 7(a)、(b)中步骤 III). 生成的 $(\epsilon_{\text{III}} + \text{Ag})$ 二相层片共晶依附于 ϵ_1 初生相生长, 存在于 ϵ_1 初生相的枝晶间隙之中.

对于过冷度大于 84 K 的合金液滴而言, 同样先析出 ϵ_1 枝晶(图 7(c)与(d)中步骤 I). 但是, 在第二个相变过程中, 大量结晶潜热的释放将 ϵ_1 枝晶熔断成等轴晶, 生成的 ϵ_{II} 相依附于 ϵ_1 生长, (Sb) 相分布于它们的晶界处(图 7(c)、(d)中步骤 II). 由于液滴尺寸越

小, 合金熔体获得的过冷度与冷却速率就越大, 致使凝固过程越来越偏离平衡状态, 抑制了第三个相变的发生. 这是引起小尺寸液滴的凝固组织中没有形成 $(\epsilon_{\text{III}} + \text{Ag})$ 二相共晶的主要原因.

在近平衡条件下进行的 XRD 分析表明, $\text{Ag}_{60}\text{Sb}_{34}\text{Cu}_6$ 三元合金是由 ϵ 、(Sb) 与 (Ag) 三相组成. 事实上, 除了 (Ag) 固溶体外, ϵ 相中也固溶了 Ag. 根据 Ag-Sb 二元相图可知, $\epsilon(\text{Ag}_3\text{Sb})$ 相中 Ag 的原子百分含量处于一个范围内, 即 73.4at.%~81.9at.%. 这表明多余的 Ag 很有可能固溶在初生 ϵ 相中.

为此, 采用 EDS 方法将不同过冷度下合金液滴生成的初生 ϵ 相中 Ag 的含量进行了测定, 结果如图 8 所示. 随着过冷度的增大, ϵ 相中 Ag 的原子百分含量从 72.8% 增大到 75.1%. 通过指数拟合得出, ϵ 相中 Ag 的原子百分含量 C_{Ag} 与液滴过冷度 ΔT 的变化规律满足如下关系:

$$C_{\text{Ag}} = 75.2 - 5.96e^{-0.02\Delta T} \quad (5)$$

特别是当液滴过冷度增大到 84 K 以后, $(\epsilon + \text{Ag})$ 二相共晶不再形成, ϵ 相中 Ag 的含量增加到最大值.

3 结论

(1) 在落管中快速凝固条件下, $\text{Ag}_{60}\text{Sb}_{34}\text{Cu}_6$ 三元合金中初生 $\epsilon(\text{Ag}_3\text{Sb})$ 相随液滴尺寸的减小发生显著的晶粒细化, 并且生长形貌从枝晶变为等轴晶. 这是由自由落体过程中液滴获得大过冷及高冷却速率引起的.

(2) 计算表明, 合金液滴的冷却速率及过冷度与其尺寸密切相关. 随着液滴直径从 800 μm 减小到

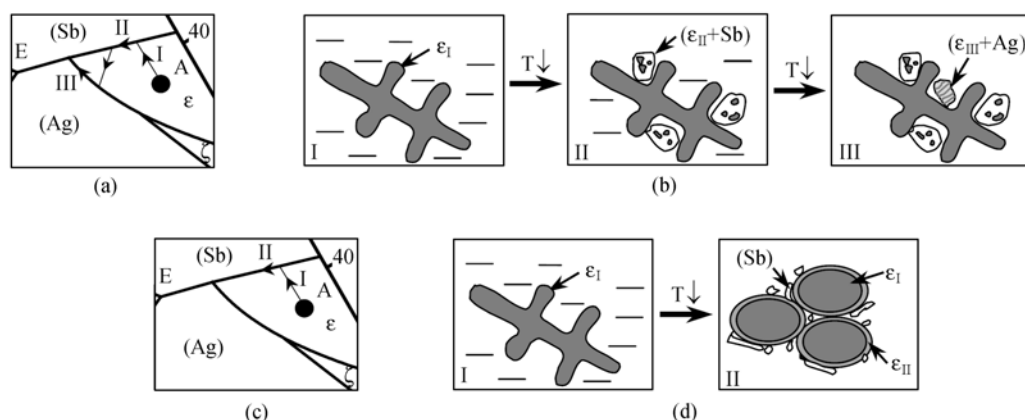


图 7 $\text{Ag}_{60}\text{Sb}_{34}\text{Cu}_6$ 合金的凝固路径与各种组织组成物的形成过程示意图
(a), (b): $\Delta T < 84 \text{ K}$; (c), (d): $\Delta T > 84 \text{ K}$

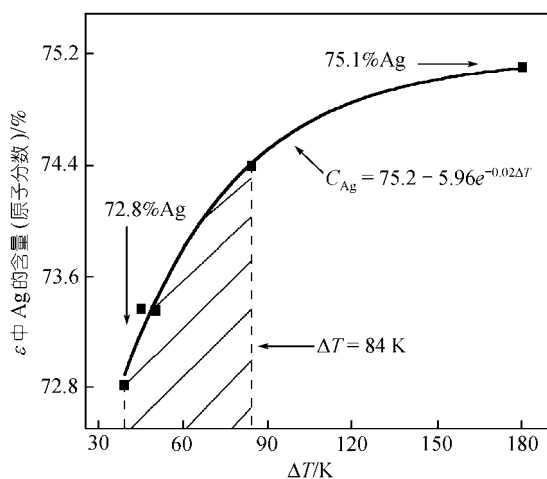


图8 ε 相中含Ag量与合金液滴过冷度的关系

60 μm , 冷却速率从 57 K/s 增大到 5.8×10^4 K/s, 最大过冷度为 180 K ($0.23 T_L$).

(3) 小过冷条件下, $\text{Ag}_{60}\text{Sb}_{34}\text{Cu}_6$ 合金液滴的凝固组织由粗大的初生 ε 相枝晶、少量 ($\varepsilon + \text{Sb}$) 粒状共晶及 ($\varepsilon + \text{Ag}$) 层片共晶组成. 深过冷抑制了 ($\varepsilon + \text{Ag}$) 二相共晶的生成, 大过冷下液滴的凝固组织特征则是初生 ε 相等轴晶与晶界上分布的 (Sb) 相.

(4) $\text{Ag}_{60}\text{Sb}_{34}\text{Cu}_6$ 合金成分位于三元共晶区域之外, 因此不论过冷度大小均不会形成三元共晶. EDS 分析表明, 随着合金熔体过冷度的增大, 初生 ε 相中 Ag 的固溶度也增大, 两者符合指数关系:

$$C_{\text{Ag}} = 75.2 - 5.96e^{-0.02\Delta T}.$$

(5) 根据 DTA 热分析曲线与晶体生长形态, 提出了 $\text{Ag}_{60}\text{Sb}_{34}\text{Cu}_6$ 合金在不同过冷度下的两种凝固路径, 即: 小过冷时, $L \rightarrow \varepsilon_1$ 枝晶 $\rightarrow (\varepsilon_{II} + \text{Sb})$ 二相共晶 $\rightarrow (\varepsilon_{III} + \text{Ag})$ 二相共晶; 大过冷时, $L \rightarrow \varepsilon_1$ 枝晶 $\rightarrow \varepsilon_{\alpha} + \text{Sb}$.

致谢 本文为国家自然科学基金(批准号: 50121101、50395105 和 50201013)和西北工业大学青年科技创新基金资助项目. 实验过程中得到解文军、姚文静和吕勇军等同事的帮助, 在此一并致谢.

参考文献

- 1 Plapp M, Karma A. Eutectic colony formation: A phase-field study. *Phys Rev E*, 2002, 66: 061608~061624[DOI]
- 2 Hawkesworth A, Rainforth W M, Jones H. A novel microstructure in the Al-La-Ni ternary eutectic alloy. *Scripta Materialia*, 1998, 39: 1371~1376[DOI]
- 3 Ingerly D B, Swenson D, Jan C H, et al. Phase equilibria of the Ga-Ni-As ternary system. *J Appl Phys*, 1996, 80: 543~550[DOI]
- 4 Akamatsu S, Faivre G. Traveling waves, two-phase fingers, and eutectic colonies in thin-sample directional solidification of a ternary eutectic alloy. *Phys Rev E*, 2000, 61: 3757~3770[DOI]
- 5 Takahashi M, Shoji H, Kadowaki S, et al. Saturation magnetization and uniaxial magnetocrystalline anisotropy for Co-based binary and Co-Ge-Cr ternary alloys. *Appl Phys Lett*, 2000, 76: 3457~3459[DOI]
- 6 Mansour A N, Marcelli A, Cibin G, et al. Amorphous $\text{Al}_{90}\text{Fe}_x\text{Ce}_{10-x}$ alloys: X-ray absorption analysis of the Al, Fe and Ce local atomic and electronic structures. *Phys Rev B*, 2002, 65: 134207~134214[DOI]
- 7 McCormack M, Kammlott G W, Chen H S, et al. Significantly improved mechanical properties in Pb-free, Sn-Zn-In solder alloy by Ag doping. *Appl Phys Lett*, 1994, 65: 1100~1102[DOI]
- 8 Dutta B, Rettenmayr M. Effect of cooling rate on the solidification behavior of Al-Fe-Si alloys. *Mater Sci Eng*, 2000, 283A: 218~224[DOI]
- 9 Wang N, Wei B. Containerless rapid solidification of $\text{Ag}_{28.1}\text{Cu}_{41.4}\text{Ge}_{30.5}$ ternary alloy. *J Alloy Comp*, 2000, 302: 274~280[DOI]
- 10 王海鹏, 曹崇德, 魏炳波. 自由落体条件下的偏晶凝固. *科学通报*, 2003, 48: 2505~2509[摘要][PDF]
- 11 姚文静, 韩秀君, 魏炳波. 落管中Cu-Sb合金的深过冷与快速枝晶生长研究. *科学通报*, 2002, 47: 824~828[摘要]
- 12 Cao C D, Lu X Y, Wei B. Peritectic solidification under high undercooling condition. *Chin Sci Bull*, 1999, 44: 1338~1343
- 13 Dutkiewicz J, Massalski T B. Search for metallic glasses at eutectic compositions in the Ag-Cu-Ge, Ag-Cu-Sb and Ag-Cu-Sb-Ge systems. *Metall Trans A*, 1981, 12A: 773~778
- 14 Rogers J R, Davis R H. Modeling of collision and coalescence of droplets during microgravity processing of Zn-Bi immiscible alloys. *Metall Tran A*, 1990, 21A: 59~68
- 15 Lee E, Ahn S. Solidification process and heat transfer analysis of gas-atomized alloy droplets during spray forming. *Acta Metall Mater*, 1994, 42: 3231~3243[DOI]

(2004-01-30 收稿, 2004-06-07 收修改稿)