

## 三元Al-Cu-Si共晶合金的深过冷与快速凝固

阮莹, 魏炳波

西北工业大学应用物理系, 西安 710072

E-mail: ruany@nwpu.edu.cn

2008-08-12 收稿, 2008-10-06 接受

国家自然科学基金(批准号: 50121101, 50395105)和西北工业大学博士论文创新基金(批准号: CX200419)资助项目

**摘要** 在常规凝固条件下, 液态铝合金由于容易氧化而难以达到深过冷状态. 本文采用熔融玻璃净化法并结合循环过热实现了液态  $\text{Al}_{80.4}\text{Cu}_{13.6}\text{Si}_6$  三元共晶合金的深过冷和快速凝固, 研究了实验过程中一定冷却速率下合金熔体过热度与过冷度的相关规律, 获得的最大过冷度为 147 K ( $0.18T_E$ ). 不同过冷条件下三元共晶均由  $\alpha(\text{Al})$  固溶体、 $(\text{Si})$  半导体相和  $\theta(\text{CuAl}_2)$  金属间化合物三相构成.  $(\text{Al}+\text{Si}+\theta)$  三元共晶中,  $(\text{Si})$  小平面相独立生长, 非小平面相  $(\text{Al})$  和  $\theta$  相以层片方式协同生长. 在小过冷条件下, 只有  $(\text{Al})$  固溶体作为领先相形成. 当过冷度超过约 73 K 时,  $(\text{Si})$  相能够领先形核并生长为初生相. 小过冷时合金的凝固组织由初生  $(\text{Al})$  枝晶、 $(\text{Al}+\theta)$  二相共晶和  $(\text{Al}+\text{Si}+\theta)$  三元共晶组成; 大过冷时则主要由初生  $(\text{Si})$  块、 $(\text{Al}+\theta)$  二相共晶和  $(\text{Al}+\text{Si}+\theta)$  三元共晶组成. 随着过冷度的增大, 凝固组织中初生  $(\text{Al})$  枝晶的体积分数减小而初生  $(\text{Si})$  块的体积分数增大.

**关键词**  
液体物理  
三元共晶  
深过冷  
晶体形核  
快速凝固

液态合金在超常条件下的非平衡凝固是材料科学和凝聚态物理领域中的重要研究课题<sup>[1-6]</sup>. 深过冷方法可以在慢速冷却情况下实现合金熔体的快速凝固, 为探索非平衡相变过程中的热力学规律及晶体生长机制提供了实验基础. 在深过冷实验中, 过冷度的大小强烈影响熔体的结晶动力学机制, 从而使凝固组织呈现出一系列新的特征, 如固溶度增大、晶粒超细化、成分更加均匀、形成亚稳相以及缺陷密度增加等. 与二元合金相比较, 三元合金的深过冷与快速凝固过程更为复杂, 特别是三元合金中的快速共晶生长规律仍缺乏深入系统的研究.

Al-Cu-Si合金是一个典型的共晶合金体系, 由于其具有熔点低、流动性好等特点常被应用于钎焊工艺. 迄今为止, 对非共晶成分Al-Cu-Si合金凝固组织形成规律和性能已开展了较多研究<sup>[7-9]</sup>. 相比之下, 关于深过冷Al-Cu-Si合金中三元共晶形成机制方面的研究则较为匮乏. 由Al-Cu-Si合金相图(图1)<sup>[10]</sup>可知, 三元共晶点成分为  $\text{Al}_{80.4}\text{Cu}_{13.6}\text{Si}_6$ , 共晶转变温度为 797 K, 该合金在平衡相图中的位置如图1所示.  $\text{Al}_{80.4}\text{Cu}_{13.6}\text{Si}_6$  三元共晶合金中, 三个共晶相分别为

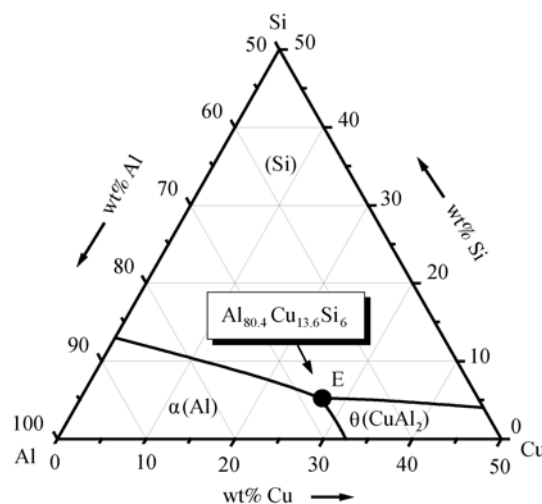


图1  $\text{Al}_{80.4}\text{Cu}_{13.6}\text{Si}_6$  三元共晶合金在平衡相图<sup>[10]</sup>中的位置(wt%, 质量分数)

$\alpha(\text{Al})$  固溶体、 $(\text{Si})$  半导体和  $\theta(\text{CuAl}_2)$  金属间化合物. 由于  $\alpha(\text{Al})$ ,  $(\text{Si})$  和  $(\text{CuAl}_2)$  相具有不同的晶体结构和生长方式, 它们所形成的三元共晶将呈现复杂的生长规律及组织特征.

本文选取  $\text{Al}_{80.4}\text{Cu}_{13.6}\text{Si}_6$  三元共晶合金作为研究

对象,采用熔融玻璃净化方法并结合循环过热方法实现合金熔体的深过冷与快速凝固,从而研究深过冷条件下三元共晶的快速生长特征及其组织形态演变规律。

## 1 实验

$\text{Al}_{80.4}\text{Cu}_{13.6}\text{Si}_6$  三元共晶合金由纯度为 99.99% 的 Al, 99.999% 的 Cu 和 99.99% 的 Si 配制而成, 每个试样重约 1 g。实验时先将试样放入  $\phi 8 \times 6 \times 10$  mm 的高纯  $\text{Al}_2\text{O}_3$  坩埚内, 并覆盖适量的  $\text{B}_2\text{O}_3$  净化剂, 再将坩埚置于真空室中。抽至  $10^{-1}$  Pa 后反充高纯 Ar 气, 在高纯 Ar 气保护下使用电阻炉加热熔化试样。当温度升高至共晶点温度  $T_E(797 \text{ K})$  以上 100~400 K 时保温 1~5 min, 随后使试样随炉自然冷却或者将试样迅速抽离炉腔使其快速冷却。熔凝过程反复循环 2~5 次。试样温度由坩埚底部的 NiCr-NiSi 热电偶测定, 冷却曲线由 3066 型记录仪采集。

实验结束后, 将合金的凝固试样沿纵向剖开后进行抛光与腐蚀, 采用的腐蚀剂为 1 mL HF+1.5 mL HCl + 2.5 mL  $\text{HNO}_3$ +95 mL  $\text{H}_2\text{O}$  溶液。利用 Zeiss Axiovert 200 MAT 型光学显微镜、Perkin-Elmer DTA-2C 型差热分析仪、Oxford INCA 300 能谱分析仪和 D/Max-3C 型 X 射线衍射仪对凝固组织形态、热力学性质和相组成进行分析。

## 2 结果与讨论

Al-Cu-Si 三元合金相图涉及 Al-Si、Al-Cu 和 Cu-Si 等 3 个二元合金系。共晶转变是这 3 个合金系的共同相变, 分别为: 850 K 时  $L \rightarrow \alpha(\text{Al}) + (\text{Si})$ , 821 K 时  $L \rightarrow \alpha(\text{Al}) + \theta(\text{CuAl}_2)$  和 1075 K 时  $L \rightarrow (\text{Si}) + \eta(\text{Cu}_3\text{Si})$ 。由这 3 个二元合金系构成的 Al-Cu-Si 三元合金系在富 Al 角存在一个三元共晶转变, 即  $\text{Al}_{80.4}\text{Cu}_{13.6}\text{Si}_6$  合金于 797 K 时发生三元共晶转变:  $L \rightarrow \alpha(\text{Al}) + (\text{Si}) + \theta(\text{CuAl}_2)$ 。

### 2.1 过热度与过冷度

实验过程中大体积液态  $\text{Al}_{80.4}\text{Cu}_{13.6}\text{Si}_6$  三元共晶合金获得的过冷度范围为 12~147 K ( $0.18T_E$ )。相比于急冷快速凝固, 熔融玻璃净化方法可以避免容器对合金熔体的污染, 从而有效消除异质形核基底, 在慢速冷却条件下实现高温熔体的深过冷与快速凝固。过热度和冷却速率是决定深过冷大小的主要控制因素。实验通过调整过热度和冷却速率获得不同的过冷度。采用随炉自然冷却和快速冷却两种方法使冷

却速率在 10~372 K/min 范围内变化。实验中过热度范围为 100~400 K。

合金熔体的过热可以使其内部的异质质点溶解或者发生钝化, 从而有效地消除异质晶核。图 2 是冷却速率为 320 K/min 时  $\text{Al}_{80.4}\text{Cu}_{13.6}\text{Si}_6$  三元共晶合金的过冷度  $\Delta T$  随过热度  $\Delta T_{sh}$  的变化关系。当过热度从 150 K 开始增大时, 合金熔体所获得的过冷度随之增大。当过热度超过约 437 K 后, 过冷度则出现减小趋势。

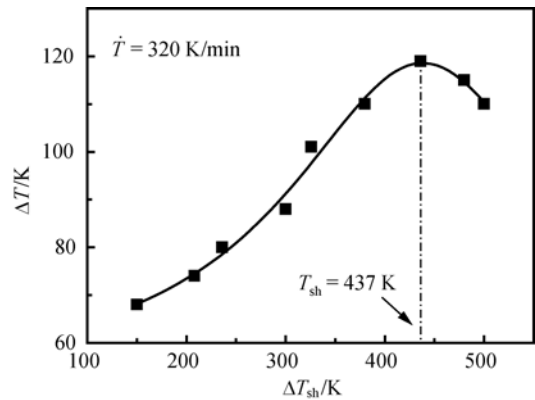


图 2 过冷度随过热度的变化关系

### 2.2 热分析与相组成

利用 DTA 差热分析法对  $\text{Al}_{80.4}\text{Cu}_{13.6}\text{Si}_6$  三元共晶合金进行热分析, 加热和冷却速率均为 5 K/min, 选用 Ar 气作为保护气体, 结果如图 3 所示。可以看出, 熔化曲线上只存在一个吸热峰, 对应的凝固曲线上存在一个放热峰。这表明该合金只发生一次相变, 即三元共晶转变, 转变温度为 797 K, 与平衡相图一致。冷却曲线上所标示的 785 K 是热分析过程中合金的起始凝固温度。

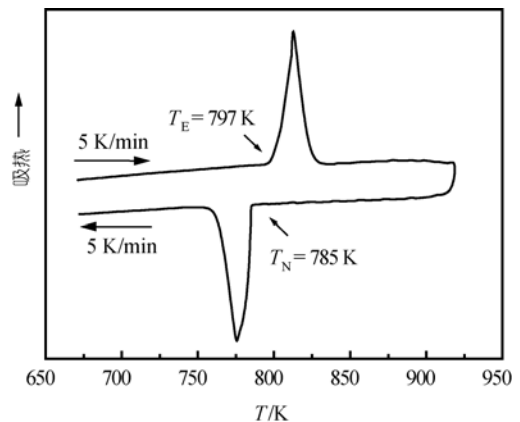


图 3  $\text{Al}_{80.4}\text{Cu}_{13.6}\text{Si}_6$  共晶合金的 DTA 曲线

对过冷度分别为 12 和 147 K 合金试样进行 X 射线衍射分析, 衍射图谱如图 4 所示. 发现三元共晶由  $\alpha(\text{Al})$  固溶体、 $(\text{Si})$  半导体相和  $\theta(\text{CuAl}_2)$  金属间化合物三相构成, 过冷度大小不影响合金的相组成, 但改变了各共晶相衍射峰的位置. 在深过冷条件下三相衍射峰的位置均向低角度位置偏移, 最大的偏移值为  $0.183^\circ$ .

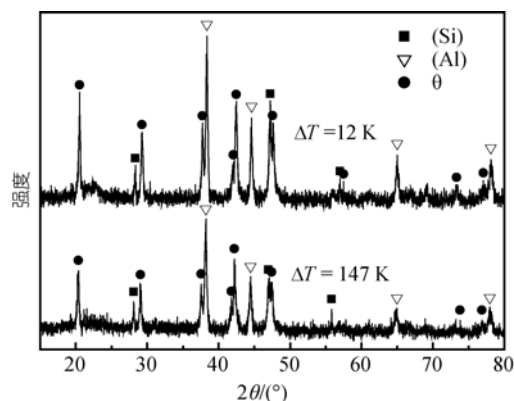


图 4  $\text{Al}_{80.4}\text{Cu}_{13.6}\text{Si}_6$  共晶合金的 XRD 图谱

### 2.3 三元共晶的形成机制

图 5 是不同过冷度时  $\text{Al}_{80.4}\text{Cu}_{13.6}\text{Si}_6$  合金中  $(\text{Al}+\text{Si}+\theta)$  三元共晶的生长形貌. 为了进一步确定三个组成相, 采用 EDS 方法对图 5(a) 中每个相进行微区成分分析, 结果如图 6 所示. 结果表明图 5 中白色相是  $(\text{Al})$  相, 灰色相是  $(\text{Si})$  相, 黑色相是  $\theta$  相.  $(\text{Al})$  固溶体中溶质含量分别为 2.55 at% Cu (at%, 原子百分含量) 和 1.23 at% Si.  $(\text{Si})$  相中 Al 的含量基本为零, Cu 的含量为 0.28 at%.  $\theta(\text{CuAl}_2)$  相中溶质 Si 的含量为 0.74 at%.  $\text{Al}_{80.4}\text{Cu}_{13.6}\text{Si}_6$  三元共晶合金中, 溶质 Cu 在  $(\text{Al})$  和  $(\text{Si})$  相中的固溶度均超过了 Al-Si 和 Cu-Si 二元合金中的最大固溶度 (2.48 at% 和 0 at%).

当过冷度为 12 K 时,  $(\text{Al}+\text{Si}+\theta)$  三元共晶中  $(\text{Al})$  和  $\theta$  相协同生长,  $(\text{Si})$  相呈长针状小平面相方式生长并且局部生长方向一致. 随着过冷度的增大,  $(\text{Al}+\text{Si}+\theta)$  三元共晶中各相之间的形核与生长竞争激烈,  $(\text{Al})$  和  $\theta$  相之间协同生长趋势逐渐减弱. 由图 5(b), 当过冷度为 147 K 时,  $(\text{Si})$  相呈短针状但仍保持小平面相特征, 且失去局部方向性. 大过冷条件下三元共晶组织发生细化. 晶粒的细化体现在各相尺寸的减小, 不同过冷度时三元共晶中  $(\text{Si})$  相的平均长度如图 7 所示. 随着过冷度  $\Delta T$  的增大,  $(\text{Si})$  相的平均长度  $L$  减小, 两者满足如下函数关系:

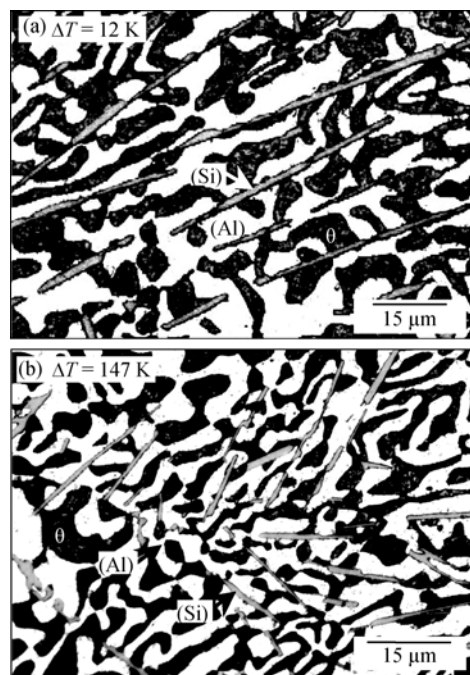


图 5  $\text{Al}_{80.4}\text{Cu}_{13.6}\text{Si}_6$  合金中三元共晶的生长形貌

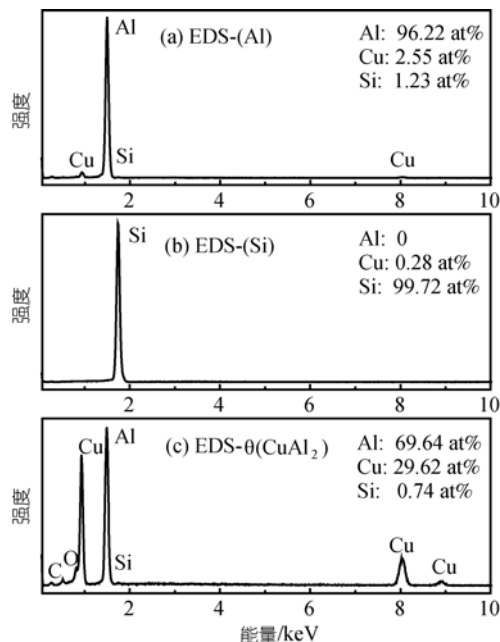


图 6 过冷度为 12 K 时三个共晶相的 EDS 谱线

$$L = 37.6 - 0.16\Delta T. \quad (1)$$

三个共晶相中,  $(\text{Al})$  和  $(\text{Si})$  相形成的  $(\text{Al}+\text{Si})$  共晶中两相界面是光滑-粗糙型, 而  $(\text{Al})$  和  $\theta$  相形成的  $(\text{Al}+\theta)$  共晶中两相界面是粗糙-粗糙型. 图 8 是 Al-Si 共晶合金中  $(\text{Al}+\text{Si})$  二相共晶、Al-Cu 共晶合金中  $(\text{Al}+\theta)$  二相共晶和 Al-Cu-Si 共晶合金中  $(\text{Al}+\text{Si}+\theta)$  三元共晶的生长

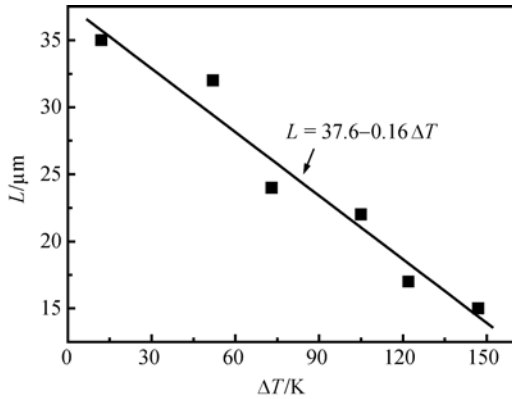


图7 三元共晶中(Si)相的平均长度随过冷度的变化

形态示意图。对比发现,这三个相在二元共晶中的生长方式与它们在相关的二相共晶中的生长方式具有相似性。在二元共晶中,这三个相仍保持各自在二相共晶中的基本生长特征,其中(Si)相呈针状小平面相生长。

(Al+Si+θ)三元共晶涉及 Al, Cu 和 Si 原子在 3 个共晶相中的扩散以及这些原子在晶界处的迁移。由计算可知, (Al), (Si)和θ三个共晶相所占的体积分数分别约为 33.2%, 4.5%和 62.4%。三元共晶中由于(Si)相所占的体积分数最小并且熔化焓值(50660 J/mol)最大,这就决定了(Si)相以针状小平面相方式生长从而减小其表面积。

在Ag-Cu-Sb合金的快速凝固研究中发现,随着过冷度的增大,三元共晶发生“规则→不规则”组织转变<sup>[11,12]</sup>。图 5(a)和(b)表明,深过冷条件下(Al+Si+θ)三元共晶组织细化,但是其组织特征没有发生明显改变,即 $Al_{80.4}Cu_{13.6}Si_6$ 共晶合金中三元共晶组织没有发生“规则→不规则”转变,相应地(Si)相也没有发生“小平面相→非小平面相”转变。纯Si一般在深过冷条件下发生“小平面相→非小平面相”生长方式的转变<sup>[13]</sup>。通常,发生“小平面相→非小平面相”转变所需的临界

过冷度值与其熔化焓有关。 $Al_{80.4}Cu_{13.6}Si_6$ 共晶合金熔体中(Si)的熔化焓可能大于纯Si的熔化焓,诱发生长方式转变所需的临界过冷度较大,从而使三元共晶中(Si)相的生长方式始终具有小平面相特征。

三元共晶中,非小平面相(Al)和θ相互依附协同生长,而(Si)相则与这两相分离生长,表现出小平面相特征。从晶体结构角度考虑, (Al)和(Si)相均为面心立方结构而θ是四方结构。虽然(Al)和(Si)相具有相似的晶体结构,但是(Al)相和θ相均以非小平面相方式生长而(Si)相以小平面相方式生长,因此(Al)和(Si)相无法协同生长而(Al)和θ相能够协同生长。

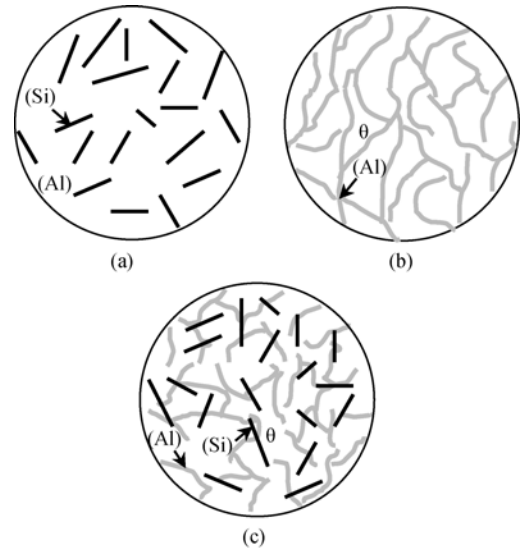


图8 (Al+Si)及(Al+θ)二相共晶与(Al+Si+θ)三元共晶的生长形貌示意图

(a) (Al+Si)共晶; (b) (Al+θ)共晶; (c) (Al+Si+θ)共晶

## 2.4 初生相与二相共晶的组织特征

图 9 是不同过冷度时  $Al_{80.4}Cu_{13.6}Si_6$  三元共晶合金中初生相与二相共晶的生长形态。过冷度为 12 K 时,凝固组织中的初生相为(Al)枝晶,如图 9(a)。当过冷

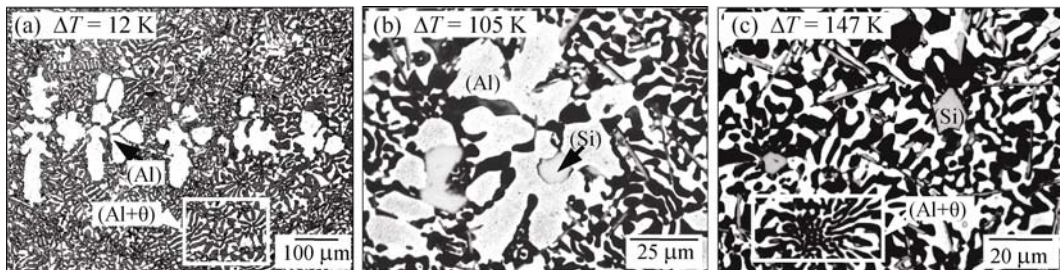


图9 不同过冷条件下初生相和二相共晶的生长形态

度增大至 105 K 时, 初生(Al)枝晶呈花瓣状, 枝晶主干方向的生长取向减弱, 因此宏观上并没有表现出枝晶的择优生长方向. 在此过冷条件下, 合金熔体中析出块状初生(Si)相, 如图 9(b). 过冷度为 147 K 的合金中主要存在初生(Si)块, 而(Al)枝晶的体积分数非常小, 如图 9(c). 初生相的形成不仅与形核率有关, 还与生长速率及合金成分所处的相区密不可分. 图 10 是不同过冷度时初生(Al)枝晶和初生(Si)块在  $\text{Al}_{80.4}\text{Cu}_{13.6}\text{Si}_6$  共晶合金的凝固组织中所占的体积分数. 初生(Al)相和初生(Si)相所占的体积分数随过冷度的变化规律分别满足如下线性关系:

$$f_{(\text{Al})} = 0.13 - 7.3 \times 10^{-4} \Delta T, \quad (2)$$

$$f_{(\text{Si})} = -0.05 + 7.0 \times 10^{-4} \Delta T. \quad (3)$$

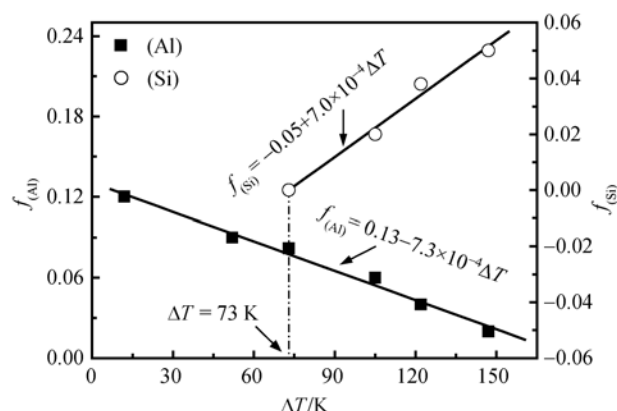


图 10 初生相体积分数随过冷度的变化关系

随着过冷度的增大, 初生(Al)枝晶的体积分数减小. 当过冷度增大至 73 K 时, (Si)相开始作为领先相析出, 形成初生(Si)块. 初生(Si)块的体积分数随过冷度的增大而增大, 过冷度大于 128 K 后, 合金中形成

的初生相主要是(Si)块.

初生(Si)相始终以小平面相块状方式生长. 凝固过程中, 在原子尺度上光滑的液/固界面处, 富Si液相原子以台阶方式堆积从而实现液/固界面向液相不断推进. 一般来说, 原子附着在表面较为粗糙的高指数晶面时所需的驱动力较小, 因此原子易于沿着这些晶面附着实现初生(Si)相的迅速长大. 很快这些晶面消失, 形成的初生(Si)块边缘被生长较慢的低指数晶面包裹. 所以, 图9(c)中初生(Si)块边缘上的平滑面是低指数晶面, 而边角方向则是生长较快的高指数晶面方向, 即 $\langle 110 \rangle$ 和 $\langle 211 \rangle$ <sup>[13]</sup>.

另外, 由于(Al)和 $\theta$ 相之间的协同生长关系, 合金中还生成少量的(Al+ $\theta$ )二相共晶, 如图 9 所示.

### 3 结论

( ) 采用熔融玻璃净化法并结合循环过热实现了液态  $\text{Al}_{80.4}\text{Cu}_{13.6}\text{Si}_6$  三元共晶合金的深过冷与快速凝固, 获得的过冷度范围为 12~147 K ( $0.18T_E$ ).

( ) Al-Cu-Si 合金系中三元共晶点成分为  $\text{Al}_{80.4}\text{Cu}_{13.6}\text{Si}_6$ , 三元共晶转变温度为 797 K. XRD 衍射实验表明, 不论过冷度大小, 三元共晶均由 $\alpha(\text{Al})$ , (Si)和 $\theta(\text{CuAl}_2)$ 三相构成.

( ) 小过冷条件下,  $\text{Al}_{80.4}\text{Cu}_{13.6}\text{Si}_6$  合金中的初生相完全是(Al)枝晶. 过冷度大于 73 K 时, 小平面相(Si)开始成为领先形核相, 过冷度超过 128 K 时, 初生相则主要是小平面相(Si)块.

( ) (Al+Si+ $\theta$ )三元共晶中, 小平面相(Si)独立生长, 非小平面相(Al)和 $\theta$ 以协同方式依附生长. 过冷度的增大使三元共晶明显细化. 由于(Al)和 $\theta$ 相之间良好的协同生长关系, 在合金中形成了少量的(Al+ $\theta$ )二相共晶.

致谢 实验过程中得到王海鹏和王伟丽等同事的有益帮助, 在此表示感谢.

### 参考文献

- 1 Danilov D, Nestler B. Dendritic to globular morphology transition in ternary alloy solidification. *Phys Rev Lett*, 2004, 93: 215501[doi]
- 2 Trodahl H J, Bittar A. Amorphous thin films: Insulators, metals, and semiconductors. *Adv Mater*, 2001, 13: 1031–1033[doi]
- 3 Galenko P K, Danilov D A. Linear morphological stability analysis of the solid-liquid interface in rapid solidification of a binary system. *Phys Rev E*, 2004, 69: 051608–051621[doi]
- 4 阮莹, 代富平, 魏炳波. Cu-Ge 包晶合金中 $\zeta$ 相的形成规律研究. *科学通报*, 2006, 51(22): 2607–2611
- 5 Leonhardt M, Löser W, Lindenkreuz H G. Phase selection in undercooled peritectic Fe-Mo alloys. *Acta Mater*, 2002, 50: 725–734[doi]

- 6 Conti M. Curvature effects in rapid alloy solidification. Phys Rev E, 2001, 63: 041507—041514[doi]
- 7 Ovono D O, Guillot I, Massinon D. The microstructure and precipitation kinetics of a cast aluminium alloy. Scripta Mater, 2006, 55: 259—262[doi]
- 8 Legros M, Kaouache B, Gergaud P, et al. Pipe-diffusion ripening of Si precipitates in Al-0.5%Cu-1%Si thin films. Phil Mag, 2005, 85: 3541—3552[doi]
- 9 Thomas M E, Keyser T K, Goo E K W. Interfacial CuAl<sub>2</sub> precipitate nucleation and growth during the deposition of Al-4%Cu-1.5%Si alloys. J Appl Phys, 1986, 59: 3768—3773[doi]
- 10 Villars P, Prince A, Okamoto H. Handbook of Ternary Alloy Phase Diagrams (CD Version). Cleveland: ASM International, 1995
- 11 阮莹, 曹崇德, 魏炳波. 深过冷条件下三元共晶的快速生长. 中国科学 G 辑: 物理学 力学 天文学, 2004, 34(4): 392—402
- 12 梅策香, 阮莹, 代富平, 等. 深过冷Ag-Cu-Ge三元共晶合金的相组成与凝固特征. 物理学报, 2007, 56: 988—993
- 13 Leung K K, Kui H W. Microstructures of undercooled Si. J Appl Phys, 1994, 75: 1216—1218[doi]

· 书 讯 ·

## 《先进材料定向凝固》

著者: 傅恒志 郭景杰 刘 林 李金山  
 出版: 科学出版社 2008 年 7 月  
 定价: 150 元  
 ISBN: 978-7-03-021382-2

该书是我国冶金和材料学家傅恒志院士及其学术梯队几十年从事材料定向凝固研究工作的总结和升华。在作者多年研究成果的基础上, 该书吸收了国内外关于定向凝固的最新研究成果, 以先进结构和功能材料为研究对象, 对定向凝固的理论及其应用进行了系统深入的分析和阐述。该书共分 14 章, 第 1 章为绪论, 第 2~9 章为定向凝固理论及方法, 第 10~13 章为先进结构和功能材料的定向凝固, 第 14 章为定向凝固组织形成过程模拟。

该书可作为从事材料及其加工研究的高等院校教师、科研人员、企业工程技术人员以及研究生的参考书。



## 《材料的电磁光基础》(第二版)

著者: 韦 丹  
 出版: 科学出版社 2009 年 1 月  
 定价: 45 元  
 ISBN: 978-3-03-022979-3

该书以麦克斯韦电磁理论为核心, 分析了信息存储、传输、输入输出系统中电磁相互作用与信息电子工业应用之间的关系, 着重用计算方法去解决工业中常见的各种设计形状的电磁器件的基本性能分析。内容包括数学基础、电磁问题的基本理论、静电和静磁问题的普适解法、信息存储工业和理论、信息的电流传输、信息的电磁波传输, 以及各种信息的输入输出系统简介。

该书适合理工科本科高年级和研究生使用, 也可作为参考书, 提供给对信息电子工业, 特别是信息存储、传输及输入输出相关的工业系统感兴趣的人员使用。

