

Available online at www.sciencedirect.com**SciVerse ScienceDirect**

Procedia Engineering 27 (2012) 1518 – 1523

**Procedia
Engineering**www.elsevier.com/locate/procedia

2011 Chinese Materials Conference

Microstructure morphology and solute segregation in non-equilibrium solidification of metastable immiscible $\text{Cu}_{50}\text{Co}_{50}$ alloy

Wei Yang^{a,*}, Zhifeng Xu^a, Zhitai Wang^a, Sheng Li^b, Feng Liu^b, Gencang Yang^b*a School of Aeronautical Manufacturing Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang, 330063, P.R. China**b State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an, 710072, P.R. China*

Abstract

Non-equilibrium solidification of undercooled metastable immiscible $\text{Cu}_{50}\text{Co}_{50}$ alloy was performed by using glass-fluxing coupled with cyclic superheating method. The evolutions of microstructure morphology and solute segregation were elucidated as a function of initial undercooling. As for the samples undercooled by 62K and 105K, α -Co dendrites form primarily from the homogeneous liquid phase and then break into granular grains during the recalescence process. Moreover, the growth of dendrite changes from the solute-controlled mode to thermal-controlled mode with increasing undercooling, which generates the reduction of trunk size and the increase of solute content. In contrast, dual-layer structure prevails for larger undercoolings, i.e., 188K and 220K, where the strengthened immiscible effect leads to the decrease of solute content in separated phases and the occurrence of second separation. As for the sample with separated melt structure, nucleation triggering was adopted and serious shrinkage cavities can be observed due to the inadequate feeding of residual liquid.

© 2011 Published by Elsevier Ltd. Selection and/or peer-review under responsibility of Chinese Materials Research Society. Open access under [CC BY-NC-ND license](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/).

Keywords: Immiscible alloy; Non-equilibrium solidification; Microstructure; Solute segregation

亚稳不混溶 $\text{Cu}_{50}\text{Co}_{50}$ 合金非平衡凝固组织形貌及溶质偏析研究

杨伟^a, 徐志锋^a, 汪志太^a, 李圣^b, 刘峰^b, 杨根仓^b*a 南昌航空大学航空制造工程学院, 南昌, 330063*

* Corresponding author. Tel.: +86-791-86453167; fax: +86-791-83953300.

E-mail address: weiyang@mail.nwpu.edu.cn.

摘要

采用熔融玻璃净化与循环过热相结合的手段系统研究了亚稳不混溶 $\text{Cu}_{50}\text{Co}_{50}$ 合金非平衡凝固组织形貌及溶质偏析随过冷度的变化规律。当 $\Delta T=62\text{K}$ 和 105K 时, 凝固组织中初生相为富 Co 的 α 枝晶, 再辉过程中由于发生熔断而以粒状定向分布于富 Cu 基体中。随过冷度增加, 枝晶生长从溶质扩散向热扩散发生转变, 枝晶主干发生细化, 在溶质截留效应作用下所含 Cu 元素成分不断增加。当 $\Delta T=188\text{K}$ 和 220K 时, 凝固组织为典型的两相分离结构, 其中富 Co 液滴内部出现二次液相分离, 富 Cu 相中的 Co 含量降低, 不混溶现象更加明显。针对液相分离后的熔体结构, 采用触发形核的方式对其铸态组织进行分析, 结果表明快速凝固条件下由于液相补缩不及时而在试样内部形成严重的宏观缩孔缺陷。

关键词: 不混溶合金; 非平衡凝固; 组织形貌; 溶质偏析

液相不混溶合金是指在一定条件下, 熔体内部组元发生偏聚而形成与母相具有相同或相似结构, 但成分不同的两相或多相共存体系^[1]。对于金属材料, 当分离后的第二相颗粒均匀弥散分布于基体时, 将大大提高其摩擦力学性能和磁物理性能, 从而可应用到汽车轴承材料和电接触器件材料中^[2]。利用液相分离的冶金学原理, 还可以制备出双金属复合材料及纳米/非晶复合材料^[3-5], 从而为特定性能的实现提供一种有效的途径。

在早期研究中, 人们往往局限于某些具有稳定分相的偏晶合金, 如 Al-Pb, Al-Bi, Cu-Pb, Cu-Cr 等^[6-9]。随着深过冷快速凝固技术的发展, 人们发现对于某些具有正混合焓的合金, 如 Cu-Fe, Cu-Co, Cu-Ag 等^[10-12], 当熔体过冷到液相线温度以下一定区间时可以发生亚稳分相现象。此外, 深过冷快速凝固技术可以实现过冷熔体形核和生长过程的精确控制, 同时凝固过程的一些重要参量还可以实时监测, 从而为人们从热力学和动力学角度深入理解不混溶合金的非平衡相变过程及其组织演化提供了保证^[13, 14]。

Cu-Co 合金由于具有明显的巨磁效应而成为一种有广泛应用前景的工程材料。针对其相图中液相线比较平缓的特征, 人们先后采用不同的非平衡凝固技术, 如甩带法, 落管法, 熔融玻璃净化法, 电磁悬浮熔炼法及综合热分析法对该合金系的液相分离机制进行了深入的研究, 并通过计算相图的手段对其热力学数据库进行不断完善, 但主要工作集中在不混溶区间的确定、预测及宏观分相组织的描述上^[15-17]。在此基础上, 本文通过熔融玻璃净化与循环过热相结合的手段实现亚稳不混溶 $\text{Cu}_{50}\text{Co}_{50}$ 合金的深过冷快速凝固, 并系统研究不同过冷条件下, 合金的非平衡凝固组织形貌、溶质偏析分布及缩孔缺陷随过冷度的变化规律。

1. 实验方法

将纯度为 99.98 wt.% 的 Cu 块经机械打磨后浸入 10% 的稀 HCl 溶液中以充分去除表面油渍及其它杂质, 用无水酒精超声波清洗后, 迅速烘干以防止表面氧化。然后将纯度为 99.8 wt.% 的 Co 粉经专用模具压成饼状, 并在高频真空感应炉中严格按照 $\text{Cu}_{50}\text{Co}_{50}$ 的化学计量比进行原位熔配, 制备出约 5 g 的试样。采用玻璃净化和循环过热相结合的方法来消除熔体中的异质核心, 提高凝固过冷度, 其中净化剂为脱水后的 B_2O_3 玻璃, 循环过热次数为 3-5 次, 每次循环时在 1973 K (过热 300 K) 的温度下保温 3-4 分钟。在合金加热和冷却过程中, 利用标定并校正后的高精度红外测温系统进行温度曲线的实时测量。为了研究非平衡凝固过程对液相分离的影响, 采用触发形核的方式实现过冷熔体在某一固定过冷度时的快速凝固。

针对熔配后的试样, 采用美国 TJA 公司生产的电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP, 分析精度 < 1% C.V)进行成分分析以保证原始元素配比。所制备的试样经镶嵌、打磨、抛光后在美国 FEI 公司的 Quanta 200 扫描电子显微镜上分析不同过冷度下的凝固组织形貌变化, 并通过 EDS 能谱分析来确定试样不同位置处合金元素的成分分布。

2. 研究结果与分析

2.1. 非平衡凝固组织形貌演化

图 1 给出了 $\Delta T=62\text{K}$ 和 105K 时的非平衡凝固组织形貌，其中黑色的颗粒状组织为初生的 $\alpha\text{-Co}$ 枝晶，具有明显的定向分布特征，其形成是由于再辉过程中凝固潜热的大量释放，导致初生枝晶发生熔断，类似组织在其它合金，如 Fe-Co 、 Fe-Ni 、 Ni-C 、 Ni-O 中也曾报道过^[18-20]。随过冷度增加，枝晶主干不断发生细化。这是由于枝晶生长从溶质扩散控制向热扩散控制发生转变。通常热扩散长度比溶质扩散长度要大 3-4 个数量级，即热扩散属于长程扩散，而溶质扩散是短程扩散。当枝晶在较小过冷熔体中生长时，溶质扩散起主要作用，此时的枝晶被限制在周围一个很窄的区域内形成粗大树枝晶，而 $\Delta T=105\text{K}$ 时溶质扩散的影响大大降低，而起主导作用的热扩散则由于其波及范围相对大得多，最终导致细长枝晶的形成。

图 2 为 $\Delta T=188\text{K}$ 时采用触发行核方式所形成的非平衡凝固组织特征（触发点见图 2a 上方黑色箭头所示）。可以看出，此时熔体中发生了明显的非相组织，其中试样上部，即图 2a 中触发行核的位置为富 Cu 相，而富 Co 相分布于试样底部，内部具有严重的缩孔现象，主要集中于未完全分离的 Cu 部位，如图 2a 中的白色区域所示。这是因为随过冷度增加，凝固速度得到大幅度提高，采用触发行核方式来促使快速凝固发生后，由于液相分离进行不彻底且熔体内部来不及发生液相补缩，导致在最后凝固的富 Cu 位置形成严重的缩孔缺陷。图 2b 给出了分相界面处的液滴分布情况，在重力场作用下，富 Co 液滴由于 Stocks 运动而不断向试样底部迁移。图 2c 给出了 Cu 基体中液滴碰撞合并后的富 Co 相的组织形貌，可以看出液滴内部又出现了富 Cu 的白色区域，由此可说明发生了二次液相分离。与此相反，图 2d 中富 Cu 区域没有出现此现象。

图 3a 为 $\Delta T=220\text{K}$ 时 $\text{Cu}_{50}\text{Co}_{50}$ 合金在更大的非平衡效应作用下所形成的完全液相分层现象，除了少部分液相分离后的 Co 液滴由于粘度的存在而停留在试样上部的富 Cu 基体中外，其余全部沉积到试样底部。同时从图 3b 分相界面的局部放大图中可以看到该部位的缩松缺陷更加明显，并且主要位于 Cu 相中，这与图 2a 中的缩孔分布规律一致。

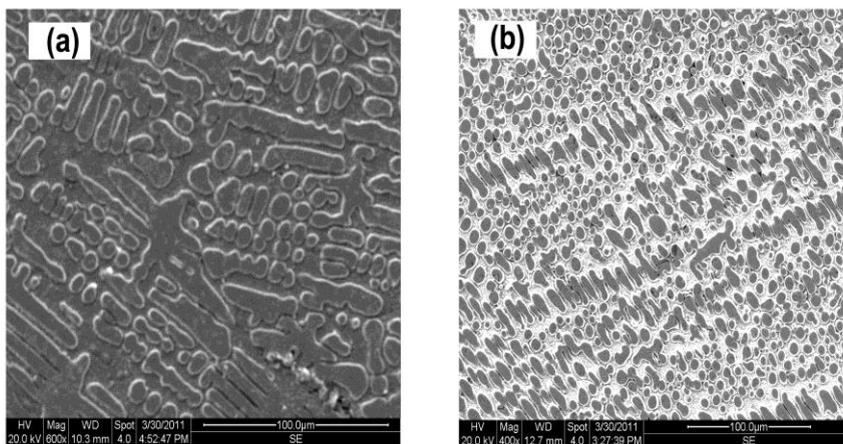


图 1 不同过冷条件下 $\text{Cu}_{50}\text{Co}_{50}$ 合金的非平衡凝固组织形貌：（a） $\Delta T=62\text{K}$ ；（b） $\Delta T=105\text{K}$

Fig.1 Non-equilibrium microstructure morphologies of $\text{Cu}_{50}\text{Co}_{50}$ alloy at different undercoolings: (a) $\Delta T=62\text{K}$; (b) $\Delta T=105\text{K}$

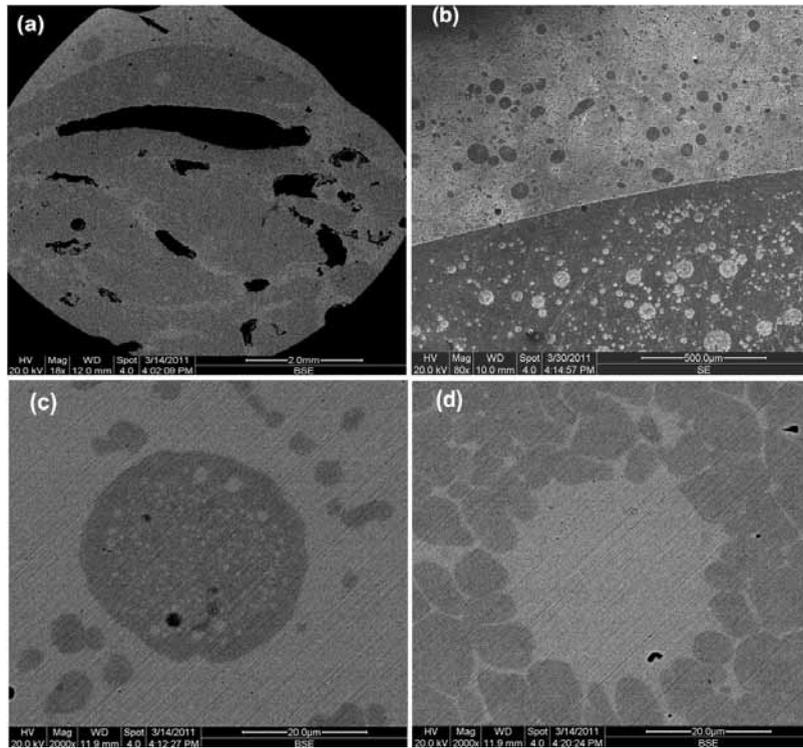


图 2 $\Delta T=188\text{K}$ 时 $\text{Cu}_{50}\text{Co}_{50}$ 合金的非平衡凝固组织形貌

Fig.2 Non-equilibrium microstructure morphologies of $\text{Cu}_{50}\text{Co}_{50}$ alloy with $\Delta T=188\text{K}$

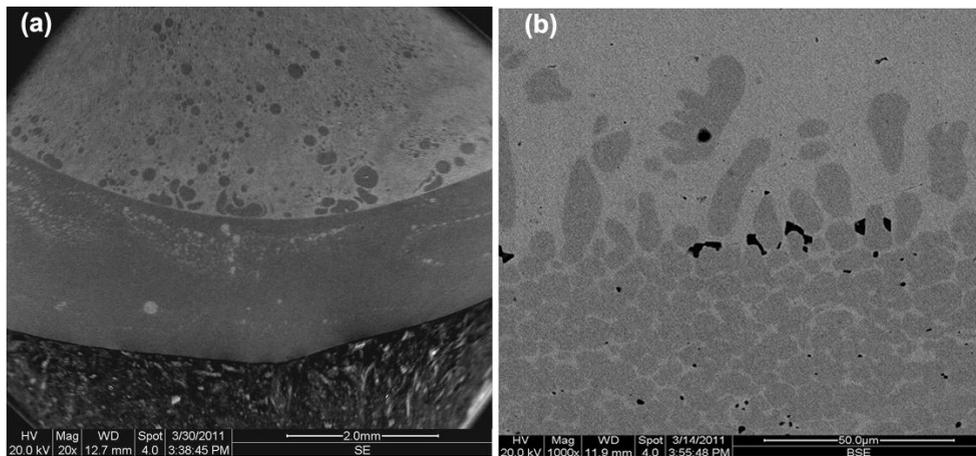


图 3 $\Delta T=220\text{K}$ 时 $\text{Cu}_{50}\text{Co}_{50}$ 合金的非平衡凝固组织形貌

Fig.3 Non-equilibrium microstructure morphologies of $\text{Cu}_{50}\text{Co}_{50}$ alloy with $\Delta T=220\text{K}$

2.2. 溶质偏析分布随过冷度的变化

为了理解不混溶合金非平衡凝固组织的形成，我们对以上不同过冷条件下试样内部溶质偏析结果进行了分析。图 4 给出了枝晶形成并发生熔断后的成分分析位置，其中点 1 和点 2 分别代表

富 Co 相及富 Cu 相。当 $\Delta T=62\text{K}$ 时，图 4a 中相应位置的元素 Cu 和 Co 的含量分别为 15.79at.% 和 13.22at.%，其中初生 Co 相的成分与相图中的结果基本吻合。当 $\Delta T=105\text{K}$ 时，图 4b 中点 1 和点 2 处元素 Cu 和 Co 的含量分别为 17.81at.% 和 9.02at.%。可以看出随过冷度增加，初生枝晶中溶质元素 Cu 的含量提高，而基体中的溶质元素 Co 含量下降。这是因为在更大过冷情况下，非平衡效应更加明显，界面迁移速度提高，在初生 $\alpha\text{-Co}$ 枝晶快速凝固过程中由于溶质再分配而产生界面前沿 Cu 元素的富集，当扩散不及时时将发生溶质截留现象，导致初生相的溶质含量增加。此外，过冷度的提高还导致非平衡凝固过程中初生的 $\alpha\text{-Co}$ 相体积分数增加，最终导致近平衡凝固的富 Cu 基体中 Co 元素含量下降。

图 5 为 $\Delta T=220\text{K}$ 时形成相组织后的试样内部成分分析位置，其中点 1 和点 2 处溶质 Cu 和 Co 的含量分别为 13.78at.% 和 7.32at.%，说明随非平衡程度的增加， $\text{Cu}_{50}\text{Co}_{50}$ 合金的亚稳分解趋势不断增大，直接导致富 Co 相及富 Cu 相之间的不混溶现象更加明显。在此条件下，最后凝固的富 Cu 相将得不到充分的补缩，因此导致图 2a 及图 3b 中缩孔主要在该部位形成，这进一步说明开展凝固组织的深层次研究，通过分析各特征量间相互联系有助于人们更好地理解不混溶合金的相变过程。

3. 结论

采用熔融玻璃净化与循环过热相结合的手段研究了过冷 $\text{Cu}_{50}\text{Co}_{50}$ 合金的非平衡快速凝固。当 $\Delta T=62\text{K}$ 和 105K 时，非平衡凝固组织为具有定向分布特征的初生 $\alpha\text{-Co}$ 枝晶，并在凝固潜热作用下发生熔断现象，转变为颗粒状组织。由于溶质截留的存在，富 Co 组织中溶质元素 Cu 的含量随过冷度增加而增加。当 $\Delta T=188\text{K}$ 和 220K 时，熔体分相组织开始形成，富 Cu 相位于试样上部，而富 Co 相分布于试样底部。随着非平衡固相体积分数的增加及不混溶效应的提高，富 Cu 相中 Co 元素的含量下降。促发形核条件下，由于液相分离进行不彻底，快速凝固过程中熔体内部来不及补缩，从而在最后凝固的富 Cu 区域形成严重的缩孔缺陷。

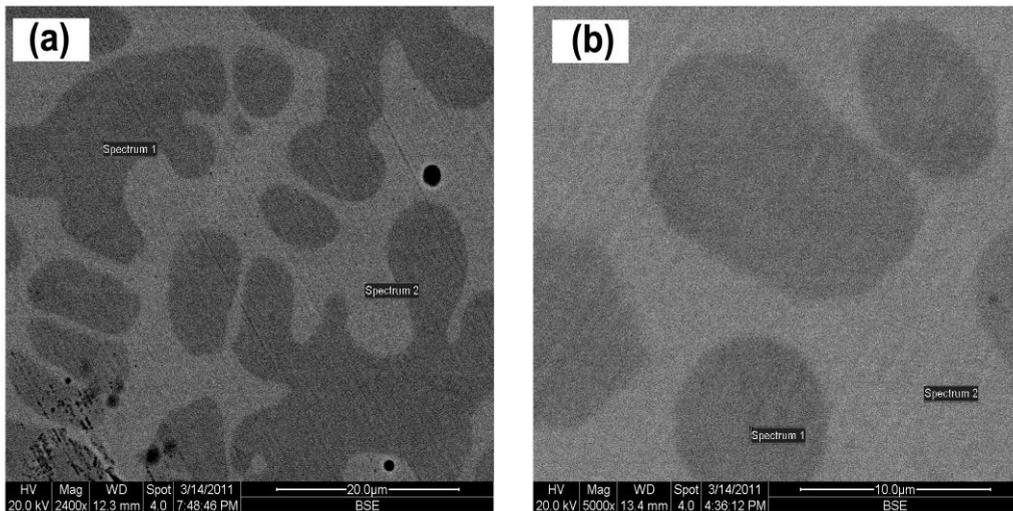


图 4 不同过冷度条件下 $\text{Cu}_{50}\text{Co}_{50}$ 合金成分分析示意图：(a) $\Delta T=62\text{K}$; (b) $\Delta T=105\text{K}$

Fig.4 EDS analysis for the solute distribution in $\text{Cu}_{50}\text{Co}_{50}$ alloy at different undercoolings: (a) $\Delta T=62\text{K}$; (b) $\Delta T=105\text{K}$

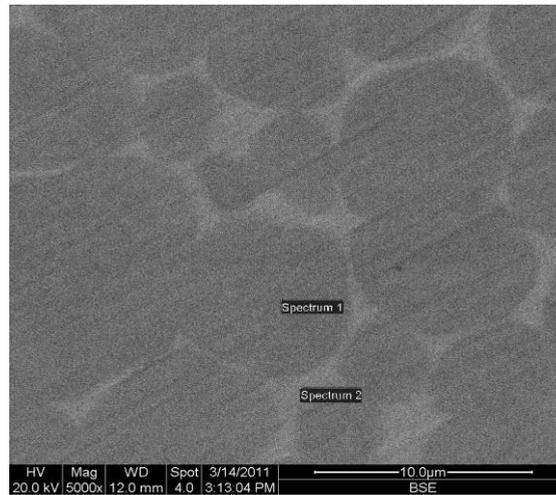


图 5 $\Delta T=220\text{K}$ 时 $\text{Cu}_{50}\text{Co}_{50}$ 合金成分分析示意图

Fig.5 EDS analysis for the solute distribution in $\text{Cu}_{50}\text{Co}_{50}$ alloy with $\Delta T=220\text{K}$

参考文献

- [1] Ma E. *Prog Mater. Sci* 2005, **50**: 413-509.
- [2] Guo JJ, Cui HB, Su YQ, et al. *Special casting and nonferrous alloys* 2004, **15**: 1-9.
- [3] Wang CP, Liu XJ, I. Ohnuma, et al. *Science* 2002, **297**: 990-993.
- [4] He J, Li HQ, Zhao JZ, et al. *Appl. Phys. Lett* 2008, **93**: 131907.
- [5] K. Ziewiec, J. Non-Cryst. Solids 2009, **355**:2540-2543.
- [6] L. Ratke, J. Alkemper. *Adv. Colloid Interface Sci* 1995, **58**:151-170.
- [7] Zhao JZ. *Scripta Mater* 2006, **54**:247-250.
- [8] Yang GC, Xie H, Hao WX, et al. *Trans Nonferrous Met Soc China* 2006, **16**:290-293.
- [9] J.C.R.E. Oliveira, M.H. Braga, R.D.M. Travasso, *J Non-Cryst Solids* 2008, **354**:5340-5342.
- [10] Cao CD, G.P. Gorler, D.M. Herlach, Wei B. *Mater SciEng A* 2002, **325**: 503-510.
- [11] Liu N, Yang GC, Yang W, et al. *Physica B* 2011, **406**: 957-962.
- [12] Luo BC, Liu XR, Wei B. *J Appl Phys* 2009, **106**: 053523.
- [13] Liu F, Yang GC. *Inter Mater Rev* 2006; **51**: 145-170.
- [14] D.M. Herlach. *Mater. Sci. Eng. R* 1994; **12**:177-272.
- [15] M. Kolbe, Cao CD, Lu XY, P.K. Galenko, Wei B, D.M. Herlach. *Mater Sci Eng A* 2004, **375**: 520-523.
- [16] Yu Y, Liu X J, Jiang ZP, Wang CP. *J Mater Res* 2010, **25**: 1706-1717.
- [17] Sun ZB, Song XP, Hu ZD, Liang GY, Yang S, R.F. Cochrane. *J Alloys Compd* 2001, **319**: 276-279.
- [18] M. Schwarz, A. Karma, K. Eckler. *Phys Rev Lett* 1994, **73**:1380-1385.
- [19] Li JF, Zhou YH, Yang GC. *Mater Sci Eng A* 2000, **277**:161-168.
- [20] Liu N, Liu F, Yang GC, Chen YZ, Zhou YH. *Physica B* 2007, **387**: 151-155.