

[文章编号] 1004- 0609(2001)S2- 0072- 05

快速凝固 Al-Pb 合金的显微组织^①

赵 莉¹, 孙玉峰², 沈宁福¹

(1. 郑州工业大学 材料研究中心, 郑州 450002; 2. 北京科技大学 材料科学与工程学院, 北京 100083)

[摘 要] 采用单辊旋转法分别制备了 Al-5% Pb, Al-8% Pb 和 Al-15% Pb 三种合金条带, 并利用 TEM 分析其显微组织。结果表明: 在快速凝固下, Al-Pb 合金中的第二相(f. c. c. Pb)在基体中分布均匀, Pb 颗粒尺寸随 Pb 含量增加而增加, 随冷却速度的增大而减小, Pb 颗粒的尺寸呈双峰或三峰分布特征。此外, 还分析了快速凝固下偏晶合金的凝固过程, 对上述现象进行了解释。

[关键词] 快速凝固; Al-Pb 合金; 铅颗粒; 显微组织

[中图分类号] TG 146. 2

[文献标识码] A

在快速凝固下的 Al 基偏晶合金中, 细小的第二相颗粒均匀分布在 Al 基体上, 这种显微组织使得 Al 基偏晶合金成为一种优良的轴承材料^[1], 第二相软质点的存在能够降低轴瓦与钢轴间的摩擦。由于具有良好的表面性能、可靠的承载能力和适应性以及 Pb 的低成本, Al-Pb 合金已成为目前国外轿车工业中的主导轴瓦合金^[2]。在 Al-Pb 二元相图中^[3], 存在一个液相不混溶区, 常规铸造过程中由于 Al 和 Pb 密度差别太大而容易发生分层。为了使得细小的第二相均匀分布在 Al 基体上, 人们尝试了多种方法^[4~ 10]。本文作者采用单辊旋转法制备 Al-Pb 合金, 研究了其显微组织特点, 并分析了冷却速度和 Pb 含量对显微组织的影响。

1 实验

实验采用纯度为 99.99% 的 Pb 和 99.99% 的 Al 为原料, 按 Al-5Pb, Al-8Pb 和 Al-15Pb(质量分数, %) 三种成分进行配料, 熔炼过程中 Pb 的烧损按 10% 计算。实验装置如图 1 所示。

把 20 g 合金料直接放入石英管中, 用高频感应圈加热熔化, 并由光电测温仪测定熔体温度。将合金加热至混溶带以上温度, 再过热 100~ 200 K, 保温 200 s 后在 65~ 80 kPa 的氩气压力下通过石英管底部条形喷嘴喷射到高速旋转的铜辊上, 铜辊直径为 350 mm, 转速为 900~ 2000 r/min。调整单辊旋转装置主要工艺参数(辊轮转速、喷射氩气压力、熔体过热度、喷嘴至辊轮表面的距离等), 可得到不

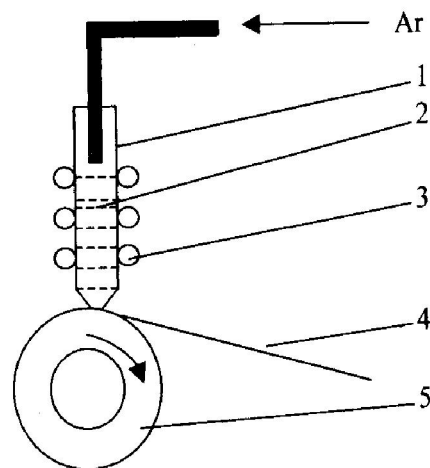


图 1 单辊旋转法制备快速凝固合金示意图

Fig. 1 Scheme of melt-spinning equipment

1—Quartz tube; 2—Alloy melt; 3—induction coil;

4—Ribbon; 5—copper wheel

同冷却速度下不同厚度(34~ 150 μm) 的快速凝固合金条带。实验采用的主要工艺参数见表 1。制备的快凝条带, 在不同转速下, 不同成分的合金其厚度不同, 相关数据如表 2 所示。快速凝固合金条带的显微组织观察与分析工作在 JEM-2000FX 型透射电子显微镜上进行, 加速电压为 160 kV。

TEM 薄膜试样先在 25% HNO_3 + 75% CH_3OH 的电解液中电解减薄后, 再利用 LBS-2 型双样品离子薄化器制备。在合金条带上取出直径 3 mm 的试样放入薄化器中。氩气在 1~ 10 kV 的高压下被电离成离子并加速, 轰击试样表面, 将表面原子层层剥离, 直至得到适于 TEM 观察的薄区。

① [收稿日期] 2000- 11- 17; [修订日期] 2001- 04- 09

[作者简介] 赵 莉(1973-), 女, 硕士研究生。

表 1 制备快凝 Al-Pb 合金的工艺参数

Table 1 Process parameters for production of rapidly solidified Al-Pb alloys						
Wheel material	Wheel diameter / mm	Rotation speed / (r•min ⁻¹)	Size of jet / mm ²	Distance between jet and wheel/ mm	Ejection overpressure / kPa	Superheat of melt / K
Cu	350	900~ 2000	2~ 4	0. 1~ 0. 17	65~ 80	100~ 200

表 2 同成分快合金条带的工艺参数和条带厚度

Table 2 Process parameters and ribbon thickness for various alloys					
Alloy	Rotation speed/(r•min ⁻¹)	Superheat/ K	Argon overpressure/ kPa	Ribbons thickness/ μm	Average thickness/ μm
Al-5Pb	960	200	80	120~ 150	130
	2000	200	70	34~ 93	61
Al-8Pb	960	180	70	110~ 150	122
	2000	180	70	40~ 77	58
Al-15Pb	960	100	65	100~ 150	125
	2000	100	80	40~ 70	55

2 结果

试验所得的合金 TEM 形貌像如图 2 所示。图 2(a), (c) 和 (e) 所示是在同一辊轮转速 (960 r/min) 下制得的三种成分快凝条带的 TEM 形貌图, 条带厚度约为 110~ 130 μm。图 2 (a) 中, Al-5Pb 合金试样的厚度为 130 μm。Al 基体上弥散分布着两种大小相差较明显的 Pb 颗粒, 大颗粒尺寸为 85~ 185 nm, 数量相对较少, 小颗粒尺寸为 10~ 25 nm, 数量较多。Pb 颗粒尺寸具有明显的双峰分布特征。大部分 Pb 颗粒呈球形, 少部分呈多面体形。图 2(c) 中, Al-8Pb 合金试样的厚度为 110 μm。Pb 颗粒的尺寸分布为 83~ 250 nm 和 30~ 40 nm。部分 Pb 颗粒的形态发生了改变, 呈多面体形。图 2 (e) 中, Al-15Pb 合金试样的厚度为 120 μm。Al 基体上存在三种不同尺寸的 Pb 颗粒, 大部分 Pb 颗粒尺寸在 85~ 175 nm 和 185~ 320 nm 之间, 少部分 Pb 颗粒尺寸在 20~ 80 nm 之间, 数量不太多。从平均颗粒尺寸来看, Al-15Pb 合金的 Pb 颗粒尺寸大于 Al-5Pb 和 Al-8Pb 合金试样的 Pb 颗粒尺寸。

图 2(b), (d) 和 (f) 所示为在辊轮转速为 2000 r/min 下制得的不同成分快凝条带的 TEM 形貌图。图 2(b) 中, Al-5Pb 合金试样的厚度为 62 μm。Pb 颗粒的分布具有明显的双峰分布特征, 大尺寸颗粒数量较少, 尺寸在 26~ 60 nm 之间, 个别颗粒聚集在一起, 小尺寸颗粒大都小于 20 nm, 更小的约为几纳米, 数量很多。图 2(d) 中, Al-8Pb 合金试样的厚度为 54 μm。在较高的放大倍数下, 两种尺寸的 Pb 颗粒数量均较少, 大尺寸颗粒为 70~ 80 nm, 小颗粒尺寸为 15~ 60 nm。晶内分布的颗粒

大多数尺寸较大, 晶界上分布的颗粒大部分尺寸为 15~ 40 nm。图 2 (f) 中, Al-15Pb 合金试样的厚度为 60 μm。小颗粒平均尺寸为 10~ 20 nm, 大颗粒尺寸分布在 86~ 186 nm 之间, 大颗粒尺寸分布有一个渐进过程, 从 86 nm 到 186 nm, 均有不同数量的颗粒存在, 这说明不同尺寸的颗粒是在不同阶段形成的。和同一成分下较厚条带 TEM 形貌图相比较可以看出, 随着条带厚度的减小, 平均 Pb 颗粒尺寸相应减小。从三种成分合金的 TEM 形貌像来看, 随着 Pb 含量的增加, Pb 颗粒尺寸增加, 而且大尺寸 Pb 颗粒数量增多。

3 分析与讨论

从 Al-Pb 偏晶合金的平衡凝固过程来看, 共分 4 个阶段。

1) 对于亚偏晶合金, 首先析出的是初生 α(Al) 相; 对于过偏晶合金, 存在一个液相不混溶区, 在这个区域中, 发生两液相分离 $L \rightarrow L_1 + L_2$, 由于两液相存在较大的密度差异, 富 Pb 的 L_2 相会聚集下沉, 因而形成室温下很不均匀的组织。

2) 液相合金继续冷却, 到达偏晶温度时发生偏晶反应 $L \rightarrow Al + L_2$ 。反应生成的 f. c. c. Al 以骨架形式扩展, 富 Pb 的 L_2 相分布在枝晶间隙, 以非均质形核方式单独形核并以扩散凝聚方式长大, 与液相分离阶段生成的 L_2 相不发生相互作用。

3) 从偏晶反应到共晶反应这个温度阶段, 随着凝固过程的进行, 从固相 Al 中会排出少量 Pb, 与偏晶反应生成的 L_2 相聚集起来继续通过扩散和凝聚方式长大。同时 L_2 相长大过程中还会析出少量 Al 相, 新生的 Al 相在原有的 Al 枝晶间隙逐渐沉

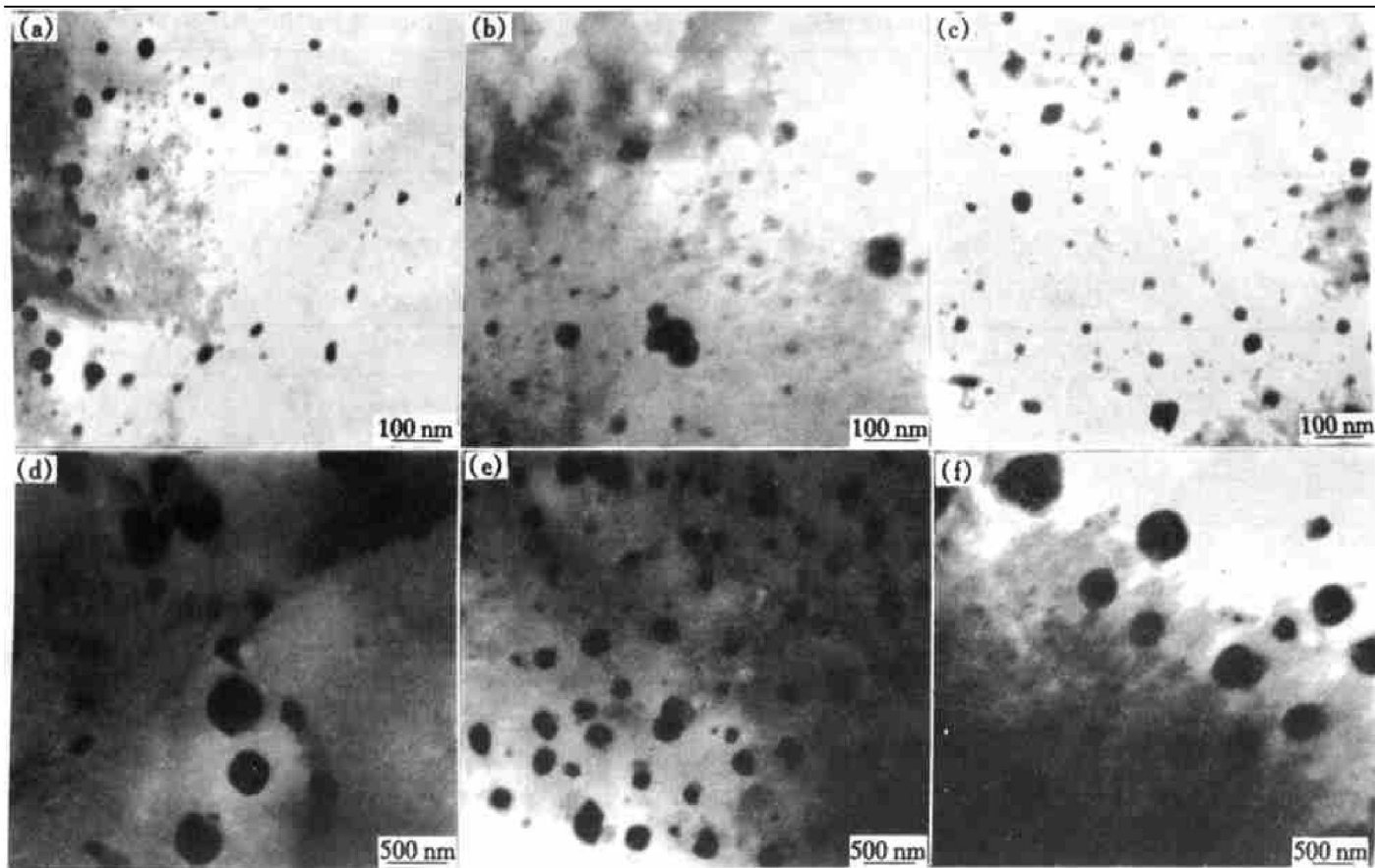


图 2 Al-Pb 合金快凝条带的 TEM 形貌图

Fig. 2 Transmission electron micrographs of melt-spun Al-Pb alloys

- (a) —Ribbon of Al-5Pb, thickness 130 μm; (b) —Ribbon of Al-5Pb, thickness 62 μm;
 (c) —Ribbon of Al-8Pb, thickness 110 μm; (d) —Ribbon of Al-8Pb, thickness 54 μm;
 (e) —Ribbon of Al-15Pb, thickness 120 μm; (f) —Ribbon of Al-15Pb, thickness 60 μm

积, 这样 L_2 相会更富 Pb, Al 相成分也会更接近纯 Al。由于 Al 相长大速度大于 L_2 相, L_2 相被 Al 枝晶所包围, 因而限制了它的充分长大, 室温下凝固得到的 Pb 颗粒尺寸较小, 数量也少得多。

4) 继续冷至 600 K 以下温度时, L_2 相发生共晶反应 $L_2 \rightarrow \text{Al} + \text{Pb}$ 。反应生成的很少量 Al 沉积在 Al 基体上, 最后形成的 Pb 在 Al 基体上凝固完毕。

总之, 平衡凝固形成的室温下的组织存在严重的密度偏析, 使得 Al-Pb 合金的各项性能远不能满足实际中的应用。

在快速凝固下, 合金的凝固过程和显微组织会由于冷却速度的提高而发生变化。前苏联研究者根据他们的试验结果指出, 在 10^5 K/s 的冷速下, 偏晶点甚至达到 15% Pb^[3]。根据这样的实验结果, Al-5Pb, Al-8Pb 和 Al-15Pb 成分的合金在足够高的冷却速度下都有可能转化为亚偏晶合金。在快冷条件下, 凝固过程首先析出初生 $\alpha(\text{Al})$ 相, 并以枝晶方式生长, 混溶的液相分布在枝晶间隙, 从而避免了两液相分离而产生的比重偏析。随着凝固过程的进行, $\alpha(\text{Al})$ 相快速生长, 冷至偏晶温度以下发生

偏晶反应。反应生成的 Al 沉积在初生 $\alpha(\text{Al})$ 枝晶上, 而富 Pb 的 L_2 相只能在枝晶间隙长大。通过这一过程形成的室温下的显微组织仍然是 Pb 颗粒分布在 Al 基体上, 但由于不经过液相分离阶段, 因而最后形成的 Pb 颗粒尺寸会更均匀、细小。

在牛顿冷却方式下, 快速凝固试样的起始冷却速度 $(dT/dt)_{t=0}$ 和试样厚度 d 存在这样一个关系^[1]:

$$(dT/dt)_{t=0} = -\frac{h}{\rho_p d} (T_0 - T_b)$$

式中 h —界面传热系数, $\text{J}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{K})$; ρ —金属密度, g/m^3 ; c_p —金属的比定容热容, $\text{J}/(\text{g} \cdot \text{K})$; d —试样厚度, m ; T_0 —液态金属的起始温度, K ; T_b —衬底温度, K 。金属密度和比定容热容在不同成分合金中取不同的值。对铜辊来说, 我们取 $h = 1.5 \times 10^5 \text{ J}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{K})$, 衬底温度 $T_b = 303 \text{ K}$ 。

表 3 所示为条带厚度对冷却速度的影响的计算结果。结果表明, 试样厚度越薄, 冷却速度越大, 但数量级均为 10^5 。文献[11]所提供的计算冷却速度的公式的计算结果是起始冷却速度, 即熔体刚接

表 3 不同成分合金中条带厚度对冷却速度的影响

Table 3 Influence of the thickness of ribbons on the cooling rate

Alloy	Density/(g·cm ⁻³)	c _p /(J·g ⁻¹ ·K ⁻¹)	Onset temperature/ K	Ribbon thickness/μm	Cooling rate/(K·s ⁻¹)
Al-5Pb	3.132	1.0379	1303	62	7.346×10 ⁵
				130	3.5×10 ⁵
Al-8Pb	3.3912	1.0097	1373	54	8.737×10 ⁵
				110	4.289×10 ⁵
Al-15Pb	3.996	0.994	1423	60	7.336×10 ⁵
				120	3.668×10 ⁵

触到辊轮时的冷速，在随后的凝固过程中，由于结晶潜热的释放和温差的逐步减小，冷却速度有所减小。而且，该公式是牛顿冷却方式下的计算公式，实际过程通常是中间冷却方式或接近牛顿冷却方式的中间冷却方式，另外，界面传热系数的取值对计算结果有着很重要的影响，而计算过程中我们取的是一个估计值，因此，这几个方面使得对冷却速度的计算结果也存在误差。

图 2(a) 和(b) 所示为 Al-5Pb 合金不同厚度条带的 TEM 形貌像。由图中可见，大尺寸 Pb 颗粒数量较少，绝大多数的小尺寸颗粒遍布基体中，在图 2(b) 中还有可见部分颗粒聚集现象。和另两种成分合金比较来看，Al-5Pb 成分合金的显微组织中大尺寸颗粒数量明显少一些。根据文献[11] 和表 3 的结果，我们可以认为，Al-5Pb 合金首先析出的是初生 α(Al) 相，到达偏晶温度发生偏晶反应，反应生成的 L₂ 相在初生 α(Al) 枝晶间隙不断形核长大，部分 L₂ 相的液滴扩散聚集在一起形成大尺寸 Pb 颗粒，即图中看到的大尺寸颗粒。大部分 L₂ 相由于受枝晶间隙的限制最后形成成为小尺寸的颗粒。在偏晶温度以下，固相 Al 随着温度的下降析出多余的 Pb，富 Pb 的 L₂ 相也析出少量的 Al，析出的次生相均沉积在初生 α(Al) 枝晶上。Moore 等研究者指出^[8]，在这一阶段，L₂ 相在固相 Al 基体上的扩散距离远小于 Pb 颗粒间的距离，因而没有充分的时间聚集长大，形成尺寸较小的颗粒，而且从偏晶温度到共晶温度 Al 和 L₂ 相的成分变化都很小，所以析出的次生相的数量也非常少。冷却至共晶温度时，剩余 L₂ 相全部转化为 Al 相和 Pb 相，共晶反应生成的 Al 相很少，其余 Pb 相全部凝固完毕，室温下形成的 Pb 颗粒均弥散分布在 Al 基体上。

Al-8Pb 成分合金的 TEM 形貌像中(图 2(c) 和(d))，大 Pb 颗粒也有聚集现象，基体晶界也可明显看出，晶界上富集有小颗粒。和 Al-5Pb 相比，大 Pb 颗粒数量增多。我们仍可推断出，Al-8Pb 合金的凝固过程也属于亚偏晶凝固，凝固过程同上。大

Pb 颗粒数量增加，可根据杠杆定则作出解释。在偏晶温度，混溶的液相发生偏晶反应 $L \rightarrow Al + L_2$ 。按照杠杆定则，Pb 含量越高，反应生成的 Al 相越少，因而形成的枝晶少，同时生成的 L₂ 相的量却更多，因此，在枝晶间隙 L₂ 相的液滴就有充分的空间扩散并长大，所以，Al-8Pb 合金就会有更多的富 Pb 的 L₂ 相聚集长大成 Pb 颗粒。

图 2(e) 和(f) 所示为 Al-15Pb 成分合金的 TEM 形貌像。大尺寸的 Pb 颗粒数量明显多于前两者，而且颗粒尺寸也明显增加，相反，小颗粒数量较少。由此我们认为，Al-15Pb 合金是通过过偏晶合金的凝固过程进行的。合金熔体冷却时，首先通过两液相分离区域发生 $L \rightarrow L_1 + L_2$ 。在这个阶段，L₂ 相形核并迅速长大，大部分 L₂ 相即形成成为室温下所显示的较大尺寸颗粒。到达偏晶温度时发生偏晶反应，反应生成的富 Pb 的 L₂ 相与两液相分离时形成的 L₂ 相不发生相互作用，形成成为室温下所显示的中等尺寸的 Pb 颗粒，而偏晶反应温度以下生成的 Pb 相即为小尺寸的颗粒。从表 3 来看，Al-15Pb 成分合金也属亚偏晶或偏晶合金，但由于两种数据均存在误差，而且分析 Al-15Pb 的 TEM 形貌像，我们认为 Al-15Pb 成分的合金是以过偏晶合金的凝固过程进行的。

由以上分析，我们可以看出，在 Al-Pb 合金中若想得到理想的显微组织，一是提高合金的冷却速度，二是避免过高的 Pb 含量。在实际应用中，人们通常希望 Pb 含量越高越好，但冷却速度在现有的试验条件下无法无限提高，要想解决这一矛盾必须合理调节冷却速度和 Pb 含量的关系，从而得到 Pb 含量较高且组织均匀的快凝合金。

4 结论

1) 通过单辊旋转法制得的 Al-Pb 合金，能使第二相 Pb 颗粒均匀弥散分布在 Al 基体上，Pb 颗粒大部分呈球形。

2) 随着 Pb 含量增加, 颗粒尺寸增大, 而且大颗粒数目增多。随着冷却速度的增加, Pb 颗粒尺寸变小。

3) 快速冷却条件下, 随着冷却速度的提高, 偏晶点向右下方移动, 因此, Al-5Pb 和 Al-8Pb 两种成分的合金转化为亚偏晶合金, 由于不经过两液相分离阶段, 室温下的显微组织中 Pb 颗粒尺寸较小, 而 Al-15Pb 合金属于过偏晶合金, 显微组织中大颗粒尺寸明显大于另两种合金, 而且数量也较多, 这些颗粒是在液相分离阶段形成的, 另两种尺寸的颗粒分别是在偏晶反应和偏晶反应以下阶段形成的。

[REFERENCES]

- [1] Kim W T, ZHANG D L, Cantor B. Microstructure of rapidly solidified aluminum-based immiscible alloy [J]. Mater Scien Engin, 1991, A134: 1133– 1138.
- [2] LI Yong-wei(李永伟), ZHANG Shaoming(张少明), SHI Likai(石力开), et al. Al-Pb 轴瓦合金的应用及研究进展[J]. Materials Review (材料导报), 1994, 13 (2): 4– 7.
- [3] YU Jueqi(虞觉奇), YI Wen-zhi(易文质), CHEN Bang-di(陈邦迪), et al. Phase Diagram Collection of Binary Alloys (二元合金状态图集) [M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1987. 151.
- [4] LI Yong-wei(李永伟), ZHU Xue-xin(朱学新), XU Zhur-tian(徐柱天), et al. 气雾化 Al-Pb 系轴瓦合金 [J]. Chinese Journal of Rare Metals(稀有金属), 1998, 22(4): 308– 312.
- [5] ZHAO J Z, Drees S, Ratke L. Strip casting of Al-Pb alloys—a numerical analysis [J]. Mater Scien Engin, 2000, A282: 262– 269.
- [6] LI Xiaoxue(李晓学), LIU Yong(刘勇), SUN Jiyue(孙继跃), et al. 喷射成形 Al-Pb 合金的组织与性能[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals (中国有色金属学报), 1999, 9(Suppl. 1): 106– 109.
- [7] SUN Daren(孙大仁), LIU Yong-bing(刘勇兵), AN Jian(安健), et al. 冷却速度和铅含量对新型 Al-Pb 铸造轴承合金显微组织的影响 [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals (中国有色金属学报), 1998, 8(Suppl. 1): 141– 144.
- [8] Moore K I, ZHANG D L, Cantor B. Solidification of particles embedded in Al [J]. Acta Metall Mater, 1990, 38(7): 904– 908.
- [9] Ikeda N, Shi S. On the structure of Al-Pb alloys solidified by rapid cooling [J]. J Japan Inst Metals (in Japanese), 1982, 46(6): 645– 651.
- [10] Mohan S, Agarwala V, Ray S. Wear characteristic of stir cast aluminum-lead alloys [J]. Z Metallkde, 1989, 80(12): 904– 908.
- [11] HU Hanqi(胡汉起). The Principle of Metal Solidification (金属凝固原理) [M]. Beijing: Mechanical Industry Press, 1991. 178.

Microstructure of rapidly solidified Al-Pb alloys

ZHAO Li¹, SUN Yufeng², SHEN Ning-fu¹

(1. Research Center for Materials, Zhengzhou University of Technology,

Zhengzhou 450002, P. R. China;

2. College of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing,

Beijing 100083, P. R. China)

[Abstract] Al-5% Pb, Al-8% Pb, Al-15% alloy ribbons were produced using melt-spinning technique. The microstructure of the obtained alloy ribbons was studied by TEM. The result shows that, in the condition of rapid solidification, the second phase (f. c. c. Pb) of Al-Pb alloys distributes in the matrix homogeneously, the size of lead particles increases with the increase of lead content and decreases with the increase of the cooling rate. Meanwhile, the size of lead particles has the characteristic of bimodal or ternary-modal distribution. Such phenomena were explained by analyzing the rapid solidification of monotectic alloys under the rapid solidification.

[Key words] rapid solidification; Al-Pb alloy; lead particle; microstructure

(编辑 何学锋)