

[文章编号] 1004-0609(2001)01-0068-06

深过冷条件下 Cu-Co 合金的液相分解^①

孙占波¹, 宋晓平¹, 胡柱东¹, 杨 森¹, 曹崇德², 魏炳波²

(1. 西安交通大学 理学院材料物理系, 西安 710049; 2. 西北工业大学 物理系, 西安 710072)

[摘 要] 用金相分析法对含 10%~30% Co-Cu 合金液态深过冷条件下的液相分解行为进行了研究。结果表明, 在深过冷条件下 Cu-Co 合金首先形成富 Co 的 α 枝晶; 由于 α -Co 枝晶的分数小于平衡凝固态, 剩余液相是过饱和的; 当液态合金过冷到液相分解区后, 将分解成富 Cu 和富 Co 的两个液相。Cu-Co 合金液相分解过程包括富 Co 液滴的形成、长大、积聚及富 Co 液滴的二次相分解。首次观察到在过饱和的富 Cu 液相发生液相分解后, 原始枝晶重熔并参与液相分解的反常现象。

[关键词] 深过冷; 液相分解; Cu-Co 合金; 金相组织

[中图分类号] TG 132

[文献标识码] A

1993 年 Wecker 等^[1]报道了熔体快淬并人工时效的、在非磁性基体上分布着高密度纳米级(直径 3~5 nm)富 Co 沉淀相粒子组织的 Cu-Co 合金具有巨磁阻效应(GMR)。由于 GMR 材料具有广泛的应用前景, 因此含 Co 量大于 10% 的 Cu-Co 合金的相变规律成了新的研究热点。研究发现, 当合金中的 Co 含量大于一定值时, Cu-Co 合金在熔体快淬过程中即可发生液相分解, 形成直径近 300 nm 的富 Co 粒子^[2]。由于液相分解的存在, 使得调整成分提高 Cu-Co 合金 GMR 效应的企图收效甚微, 直至目前 Cu-Co 合金所能达到的最高 GMR 值以及最高 GMR 值所需的合金中富 Co 粒子的体积分数仍无定论。因此研究 Cu-Co 合金的液相分解行为, 并在此基础上抑制该合金在快冷条件下的液相分解, 对提高 Cu-Co 合金的 GMR 效应无疑有重要价值。

事实上, 液相分解现象早在 1958 年就已由 Nakagawa 提出^[3]。80 年代末期以后, 模拟空间失重条件研究手段的成熟使合金达到深过冷、超过冷和控制熔体的过冷度成为可能; Cu-Co 合金 GMR 效应的发现, 也使其液相分解现象重新得到关注。研究者们利用电磁悬浮^[4]、落管^[5]等无容器深过冷技术和表面局部熔化^[6~8]等快速冷却手段, 采取对合金凝固后的扫描电镜组织观察, 对 Cu-Co 合金的液相分解行为进行了分析, 取得了可喜的成果。但局限于各自的研究方法, 液相分解中的许多重要细节仍需进一步分析。

熔融玻璃包覆深过冷技术是近年来在研究模拟空间失重条件下合金的凝固过程中实现“无容器”熔炼和液体深过冷的一种十分有效的方法, 它的主要特点为: 玻璃的固化温度低于合金完全凝固所需的最低温度, 使合金在无固态容器的条件下完成凝固。这种玻璃具有一定的活性, 它可以和合金(或合金配料)中的杂质(主要是非金属元素)发生反应, 变成不溶于金属或合金液体的固体, 使合金的液体得到纯化, 避免在熔体内部存在非均匀形核中心, 从而达到“无容器”熔炼和深过冷。这种方法曾应用于 Cu-Co, Cu-Fe 等具有包晶反应的合金深过冷条件下的液相分解及凝固过程的研究^[9~11]。本文作者利用熔融玻璃包覆深过冷技术并利用金相分析, 对含 Co 量位于 10%~30% (质量分数) 的 Cu-Co 合金液相分解并凝固后的金相组织进行了较为细致的观察分析, 探讨了合金的液相分解过程以及在液相分解进行之中各相的变化行为。

1 试验方法

试样由 99.95% 的电解铜和 99.9% 的钴配制, 每个试样的质量约为 8.5 g。将精确称重的 Cu, Co 料采用电弧熔炼法制成中间合金。之后, 将试样和专门配置并烧结的玻璃(主要成分为: 70% Na₂SiO₃ + 12.27% B₂O₃ + 17.73% Na₂B₄O₇) 共同放置在洁净的石英试管中, 在氩气保护下, 用高频感应加热

① [基金项目] 国家自然科学基金资助项目(59771023), 国家“八六三”计划资助项目(863-2-3-7-19)和西安交通大学研究生院博士论文基金资助 [收稿日期] 2000-03-20; [修订日期] 2000-06-13 [作者简介] 孙占波(1962-), 男, 讲师, 博士研究生。

使合金和玻璃熔化并使之过热至 1750~1800 °C 后, 切断电源, 使试样自然冷却。同时用 NQ09/18C1V250 红外温度计记录冷却曲线。当试样完全凝固后, 立即淬入水中, 以抑制合金的固态相变。以合金的液体发生再辉的温度和液相线温度之差标示合金的过冷度。

将完全凝固的试样解体后, 以常规方法制取金相样品。以氯化铁/盐酸/酒精溶液或氯化铁/盐酸水溶液对抛光好的试样进行腐蚀。在光学金相显微镜下观察试样的金相组织。

2 实验结果

2.1 Cu-Co 合金深过冷条件下的冷却曲线

图 1 为 Cu-Co 合金深过冷条件下的冷却曲线。当合金的含 Co 量高于 20% 时, 在冷却曲线上存在一个明显的折点 T_S 。文献[9]也曾得到过相似的结果, 并指出, T_S 点是液相分解过程中的放热引起的。当合金的含 Co 量低于 15% 时, 难以判定 T_S 在冷却曲线上的位置, 这与低 Co 含量的合金只发生少量的液相分解有关。不同成分的合金发生包晶转变之前都有一个明显的再辉放热过程, 再辉开始的温度 T_N 、结束温度 T_P 与合金的成分和过冷度有关。文献[9]指出, T_N 与 T_P 为液相分解时的富 Co 液滴凝固的开始与终结的温度。

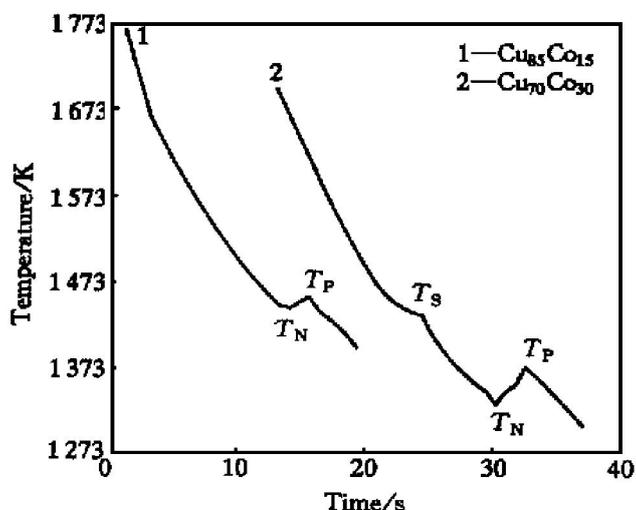


图 1 深过冷 Cu-Co 合金的冷却曲线

Fig. 1 Cooling curves of Cu-Co alloys at deep supercooling

2.2 原始枝晶的形成、重熔与富 Co 液滴的形成

研究表明, 至少在含 Co 量小于 30% 的 Cu-Co 合金凝固后, 试样的表面存在一层无液相分解的 α -

Co 枝晶层。虽然经过了随后的包晶转变, 试样表层的枝晶形态依然保持基本完整。随合金含 Co 量的提高, 枝晶层的厚度有变薄的趋势。典型组织见图 2 所示。在试样内部, 虽然经过了随后的液相分解、包晶反应等相变过程, 原始枝晶已部分被溶解, 但仍可观察到枝晶的痕迹。这个结果说明, 虽然合金的成分不同, 但在相同的冷却条件下, 初晶 α -Co 已贯穿试样的整个截面。

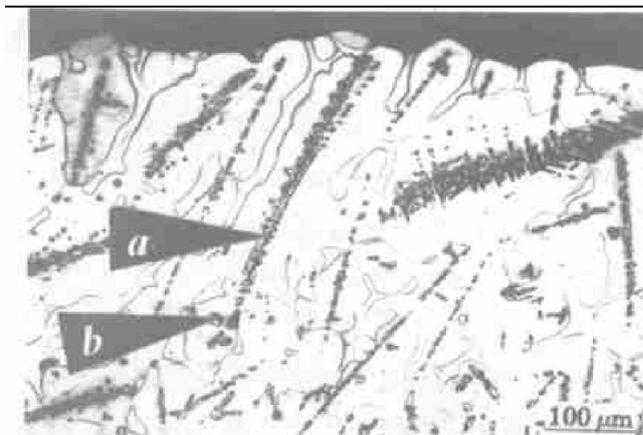


图 2 Cu₉₀Co₁₀ 合金试样的表层组织

Fig. 2 Microstructure of surface layer of Cu₉₀Co₁₀ alloy

a—Residual α -Co dendrite;

b—Co-rich phase resulting from liquid separation

前人的研究表明, 由于 Cu, Co 二元素有正的溶解热, 目前所采取的深过冷方法还无法完全抑制初晶 α -Co 的形成, 液相合金进入 $L + \alpha$ -Co 两相区后会很快形成部分 α -Co 枝晶。这部分枝晶被称为原始枝晶^[5-8]。这与本文的观察是一致的。

图 3 所示为 10% Co-Cu 合金试样内层的显微组织。合金完全凝固后, 原始 α -Co 枝晶的二次晶已大部分消失, 一次晶也已被熔断, 形成了一个独立存在的小的富 Co 颗粒, 但这些富 Co 颗粒依旧按原始枝晶的位向定向排列成串。这个现象说明, 这部分枝晶在包晶转变之前是以固相形式存在的。在发生液相分解的 Co-Cu 合金中, 局部区域还可观察到另外一种虽然经过包晶转变但可以依然保持基本完整的枝晶, 典型形态见图 3。一般认为, 这是在液相分解的富 Co 液滴凝固后, 液相分解停止, 在包晶转变之前形成的新枝晶^[4-8]。

当再辉过冷度为 110 K 时, 10% Co-Cu 合金已有液相分解的现象存在。部分小的液相分解的液滴已聚集成由多个等轴晶粒组成的富 Co 液体球。在 10% Co-Cu 和 15% Co-Cu 合金中, 由多个小晶粒组成的液相分解球有的出现在两个残留枝晶的交汇



图3 Cu₉₀Co₁₀合金试样的显微组织

Fig. 3 Microstructure of Cu₉₀Co₁₀ alloy

a—Residual α-Co dendrite;

b—Co-rich phase resulting from liquid separation;

c—New dendrite

(或形核)点,有的则出现在残留枝晶的主干上,液相分解球出现的位置与原始枝晶无明确的关系(见图3和图4)。对于液相分解形成的方式,一般倾向于液态的Spinodal分解^[6]。本研究表明,从液相分解球出现的位置分析,当液相的过饱和度较低时,液相分解球也可以以原始枝晶为核心,以形核长大方式形成。

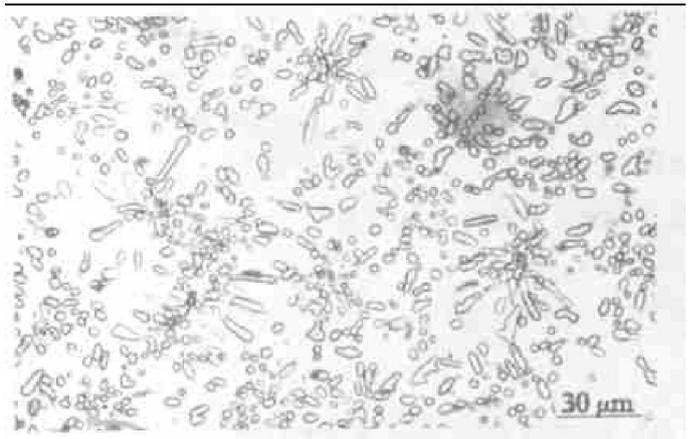


图5 Cu₇₅Co₂₅合金试样的显微组织

Fig. 5 Microstructure of Cu₇₅Co₂₅ alloy

当合金的含Co量超过20%时,试样中已出现了大尺寸的液相分解球(见图5~9)。在自由冷却条件下,这些大的液相分解球可以通过以下方式形成。

1) 当液相(或液、固两相)合金进入液相分解区后,首先形成富Co的液滴。

2) 液相合金中的Co原子向已形成的液滴上进行上坡扩散,使这些液滴直接长大成大的液相球。这些液相球的特点为:整个液相球(在凝固后)只有一个晶粒,球的表面是光滑的。虽然在我们的工作中,液相的冷却或凝固过程中并不存在像电磁悬浮法那样的液体强制流动,但这些单晶的富Co液体也会长大成为各种不规则的形状(见图6)。

3) 业已存在的小液滴也可以直接汇集成由若干小液滴组成的团絮状的较大液滴或液相分解球。这些较大尺寸的液滴特点为:液滴的表面并非光滑,而是由一个个更小的球面组成(见图6~9)。那些球状或棒状的液滴在合金中的某一个区域首先形成一个高密度的液滴区(图5)。之后,如果不发生凝固,这些不完整的球逐渐向完整的球形过度(见图7)。在这个过程中,那些杆状以及不完整球状的液滴似乎有更大的凝聚动力。

2.3 富Co液滴的长大

在初始的较大液滴形成之后,随温度的降低和液相分解的继续,为减少富Co和富Cu两个液相的表面积,较小的液相分解球通过以下几个方式继续

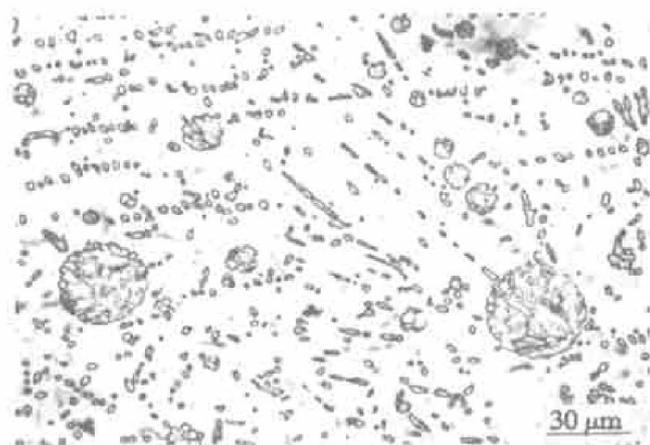
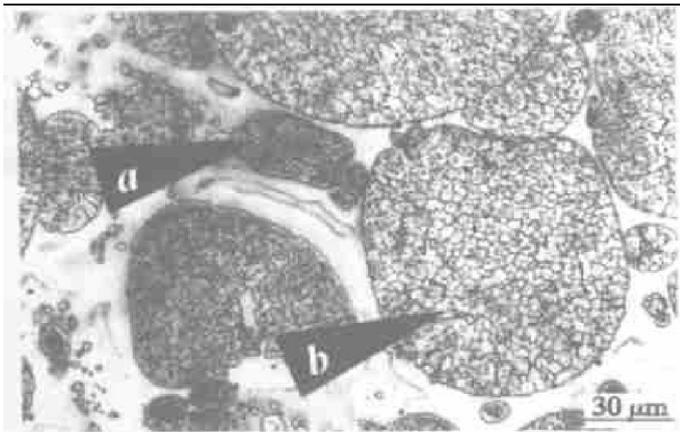


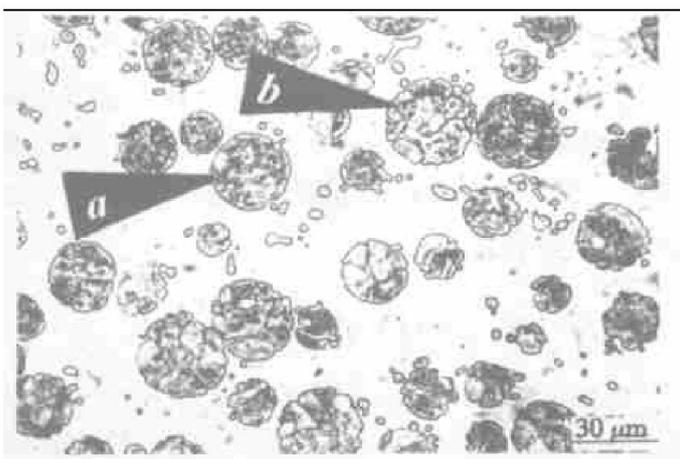
图4 Cu₈₅Co₁₅合金试样的显微组织

Fig. 4 Microstructure of Cu₈₅Co₁₅ alloy

在再辉过冷度为174 K时,15% Co-Cu合金中已出现了直径约30 μm的由细小液滴组成的大富Co液滴(见图4)。在含Co量为10%~30%的Cu-Co合金凝固后,都出现了形状为棒状或针状的富Co相,典型组织见图5。这些棒状或针状的富Co相在形态上与熔断后残留的原始枝晶非常相似,但它们可以直接汇集成团再变成大的液相分解球。分析显示,由于富Co液相的球化非常容易,在发生液相球的聚集之前会首先进行小液滴的球化以减小

图 6 Cu₇₅Co₂₅合金试样的显微组织Fig. 6 Microstructure of Cu₇₅Co₂₅ alloy

- a—Liquid separation sphere of monocrystal;
b—Liquid separation sphere of polycrystal

图 7 Cu₇₅Co₂₅合金试样的显微组织Fig. 7 Microstructure of Cu₇₅Co₂₅ alloy

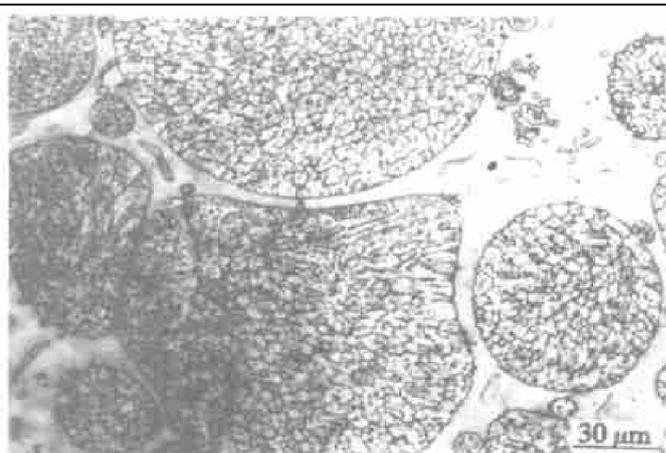
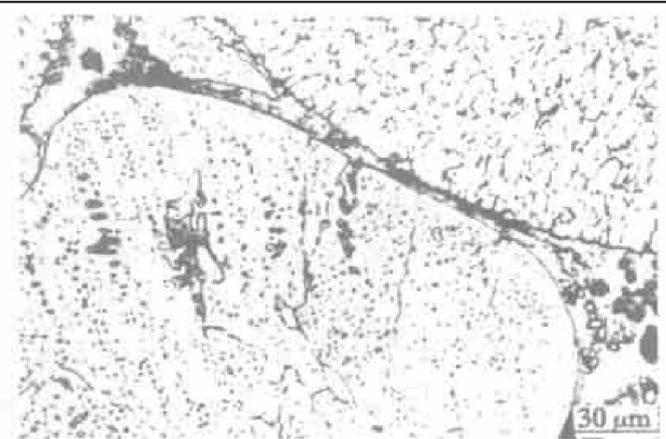
- a—Liquid separation sphere of monocrystal;
b—Liquid separation sphere of polycrystal

增大它的体积。

1) 独立的小液滴附着在大液滴的表面, 使液滴继续长大。如果业已存在的大液滴是无内界面的(即一个大液滴在凝固后只有一个晶粒), 则小液滴和大液滴之间相互接触时形成的界面可以完全消失, 使原来的大液滴保持(凝固后)单晶体不变(见图 6)。如果大的液滴是由多个有界面分开的小液滴所组成, 在相互接触时, 大小液滴之间的界面可以完整的保持下来, 在合金完全凝固后, 形成了由多个小晶粒组成的大的富 Co 集团(见图 8)。

2) 如果业已存在的液滴尺寸较大或已部分长大, 这些较大尺寸的液滴可以直接聚集成为更大尺寸的液滴。这些较大尺寸的液滴在合金整体凝固后, 形成了由大尺寸晶粒组成的富 Co 相(见图 9)。

3) 经过上述两种方式形成的大液滴之间为减

图 8 Cu₇₀Co₃₀合金试样的显微组织Fig. 8 Microstructure of Cu₇₀Co₃₀ alloy图 9 Cu₇₀Co₃₀合金试样的显微组织Fig. 9 Microstructure of Cu₇₀Co₃₀ alloy

少表面能还会继续相互聚集, 形成更大尺寸的液滴。在这个过程中, 在一些区域无内界面的液滴与由小液滴组成的大液滴集团也可以相互聚集, 使凝固后出现了大小晶粒尺寸差别很大的富 Co 相(见图 8)。

4) 在上述几种长大方式进行的同时, 另外一种长大形式时刻都在进行之中, 即随温度的降低和液相分解的继续, Co 原子(或原子集团)不断从富 Cu 液相中向富 Co 液相球的表面扩散, 使富 Co 液相球连续地长大。这是合金凝固后, 由小晶粒组成的大的富 Co 集团中, 细小富 Co 晶粒具有椭圆(椭球)形状, 同时有些富 Co 集团具有以球的中心为原点由细小晶粒组成放射形态的重要原因(图 8, 图 9)。

3 讨论

前人的研究表明^[5~8], 在目前所进行的深过冷 Cu-Co 合金的液相分解研究中, 即使试样的质量很

小(如 1.5 g), 甚至采取快速凝固的方法也不能完全抑制初晶的形成。由于 Cu-Co 合金二元相图中, α -Co 的溶解度曲线在 1367 °C, 20.9% Co 点有一个明显的转折, 即随温度的降低, α -Co 的分数减小(约 2%)。因此, 即使在平衡冷却条件下, α -Co 枝晶也会有一个部分重熔的过程。但这种重熔的分数是有限的。

在 10% ~ 30% Co-Cu 合金中, 液相分解的富 Co 液滴凝固后出现了新的枝晶。虽然同样经过了包晶转变, 但这些枝晶基本可以保持完整; 而原始枝晶的二次晶已基本消失, 一次晶即使残存下来也溶解得非常严重。这些现象都说明, 原始枝晶存在另外一种重熔方式。

液相分解开始之后, 由于液体中原子的扩散速度很快, 富 Co 的液滴很快形成。这样, 在合金中就已存在 3 个相: 初晶 α -Co、富 Co 的液相、富 Cu 的液相。在二元合金中尽管是非平衡转变, 但合金尚处于两相区内, 必然有一相是不稳定的。液相分解区内, 富 Co 和富 Cu 的两个液相共存显然比 α -Co 和富 Cu 的液相或 α -Co 和富 Co 的液相共存更能降低系统的自由能; 富 Co 液相的存在, 同时破坏了该冷却条件下原有的 α -Co 与液相的平衡(趋势), 这样, 趋于消失的必是初晶 α -Co 枝晶, 即可发生枝晶的重熔。

图 1 显示, 对于 30% Co-Cu 合金, 液相分解开始(T_S)到富 Co 液滴的凝固(T_N)的温度约为 100 °C 和需经过约 7s 的时间, 同时液相分解放出的热量随合金成分和液相分解程度的不同或多或少会使系统的温度下降速度变缓甚至使系统或系统局部的温度提高, 为初晶 α -Co 的重熔提供了必要的动力学条件。

原始枝晶的重熔并非完全将 Co 原子重新溶入液体合金中, 而是将原来较完整的枝晶首先熔断成一段一段不连续的、形状各异的富 Co 固相, 溶解的 Co 原子参与液相分解。在此之后, 如果液相分解与凝固间隔的时间较长, 这些初晶 α -Co 可能会变成富 Co 的液滴悬浮于富 Cu 的液相之中, 其后的行为会与直接来自于液相分解的液滴无任何差别, 这是 30% Co-Cu 合金发生液相分解的实际温度虽较低但却较少出现残余枝晶的原因之一。如果发生液相分解的温度较低(20% ~ 25% Co-Cu 合金), 枝晶熔断后, 可以以固相形式悬浮在液相中, 为了减小表面能, 会与来自于液相分解的液滴一道进行积聚。这是在这个成分范围内存在大量的棒状富 Co 相的原因。枝晶重熔的程度、熔断后的行为与冷却

速度、过冷度、液相分解前枝晶体积分数的大小等因素有关, 凝固后具有不同的组织表现形式。如果枝晶重熔的动力不足, 原始枝晶可以成为液相分解球的非均匀形核中心, 促进液相分解和随后的凝固。

4 结语

作者利用红外测温计测定了 Cu-Co 合金深过冷条件下的冷却曲线, 得到了不同成分的合金液相分解和富 Co 液滴的凝固温度。第一次利用光学金相分析法对 Cu-Co 合金深过冷条件下的液相分解行为进行了观察研究。这种分析法比组织的扫描电镜分析更能清晰地显示 Cu-Co 合金凝固后的组织。Cu-Co 合金的液相分解可分为富 Co 液滴的形成、长大、积聚等几个过程, 各个过程进行的程度不同决定了合金凝固后具有不同的组织。首次报道了棒状富 Co 相参与液相分解的现象, 对这种反常现象产生的原因及对 Cu-Co 合金液相分解的影响有必要进行进一步研究。

[REFERENCES]

- [1] Wecker J, von Helmolt R, Schultz L, et al. Giant magnetoresistance in melt spun Cu-Co alloys [J]. Appl Phys Lett, 1993, 52(16): 1985- 1987.
- [2] Song X, Mahon S W, Cochrane R F, et al. Liquid phase separation in melt-spun Cu₇₀Co₃₀ ribbon [J]. Mater Lett, 1997, 31: 261- 269.
- [3] Nakagawa Y. Liquid immiscibility in copper-iron and copper-cobalt system in the supercooled state [J]. Acta Metall, 1958, 6: 704- 711.
- [4] Elder S P, Munitz A and Abbaschian G J. Metastable liquid immiscibility in Fe-Cu and Co-Cu alloys [J]. Mater Sci Forum, 1989, 50: 137- 150.
- [5] Munitz A and Abbaschian R. Two-melt separation in supercooled Cu-Co alloys solidifying in a drop-tube [J]. J Mater Sci, 1991, 26: 6458- 6466.
- [6] Munitz A and Abbaschian R. Microstructure of Cu-Co alloys solidified at various supercoolings [J]. Met Mat Trans, 1996, 27A: 4049- 4059.
- [7] Munitz A, Pelder-randail S and Abbaschian R. Supercooling effects in Cu-10 wt Pct Co alloys solidified at different cooling rates [J]. Met Trans, 1992, 23A: 1817- 1827.
- [8] Munitz A and Abbaschian R. Liquid separation in Cu-Co and Cu-Co-Fe alloys solidified at high cooling rates [J]. J Mater Sci, 1998, 33: 3639- 3649.

- [9] Robinson M B, Li D, Rathz T J, et al. Undercooling, liquid separation and solidification of Cu-Co alloys [J]. *J Mater Sci*, 1999, 34: 3747– 3753.
- [10] CAO Chong-de(曹崇德), LU Xiaoyu(鲁晓宇) and WEI Bing-bo(魏炳波). 深过冷条件下扩散控制的枝晶生长 [J]. *Chin Phys Lett(中国物理快报)*, 1998, 15(11): 840.
- [11] CAO Chong-de(曹崇德), LU Xiaoyu(鲁晓宇) and WEI Bing-bo(魏炳波). 深过冷液态 $\text{Co}_{85}\text{Cu}_{15}$ 亚包晶合金的快速凝固 [J]. *Acta Metallurgica Sinica(金属学报)*, 1998, 34(5): 489– 496.

Liquid separating behavior of Cu-Co alloys under deep supercooling

SUN Zhan-bo¹, SONG Xiao-ping¹, HU Zhu-dong¹, YANG Sen¹,
CAO Chong-de², WEI Bing-bo²

(1. Department of Materials Physics, Faculty of Science, Xi'an Jiaotong University,
Xi'an 710049, P. R. China;

2. Department of Physics, Northwestern Polytechnical University,
Xi'an 710072, P. R. China)

[Abstract] The liquid separation behaviors of 10% ~ 30% Co-Cu alloys were investigated by means of melt glass deep supercooling technology. The results reveal that α -Co dendrites are firstly crystallized under the condition of deep supercooling. Because the fraction of α -Co dendrites is less than that of equilibrium condition, the remnant liquid phase is supersaturated. When temperature is below the liquid separation line, the melt will separate into the Co-rich and Cu-rich liquid phases. Separation process includes formation, growth, collection of liquid drops and coarseness of Co-rich clusters. The abnormal phenomena that the primitive dendrites remelt and participate in liquid separating after supersaturating liquid separation were observed firstly.

[Key words] deep supercooling; liquid separation; Cu-Co alloy; microstructure

(编辑 袁赛前)