

[文章编号] 1004-0609(2001)02-0172-04

深过冷条件下 Cu-Co 合金的二次液相分解与合金的凝固^①

孙占波¹, 宋晓平¹, 胡柱东¹, 王献辉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] 采用熔融玻璃深过冷技术和金相分析法, 对 Cu(10%~30%)Co 合金液态深过冷条件下的二次液相分解和合金的凝固行为进行了分析。研究表明, 由于液相分解后富 Co 液相的溶解度随温度下降而降低, 使 Cu 原子不断从富 Co 液相中分解出来。如果分解出的 Cu 原子不能扩散到富 Cu 液相中, 会在富 Co 液相内形成富 Cu 液滴。但合金凝固后富 Co 相中富 Cu 相并非都来自于二次液相分解, 一部分是来自于富 Co 液相长大和富 Co 相选分结晶。冷却曲线的测定结果和分析显示, Cu-Co 合金液相分解后, 富 Co 液相的结晶温度与合金成分和实验条件有关。富 Co 液滴结晶完成后发生了包晶转变。

[关键词] 深过冷; 液相分解; 凝固; 金相组织; Cu-Co 合金

[中图分类号] TG 132

[文献标识码] A

1958 年 Nakagawa 提出了 Cu-Co 合金中存在液相分解^[1], 并在实验中得到证实。20 世纪 90 年代初, 熔体快淬 Cu-Co 合金巨磁阻(GMR)效应^[2]的发现, 使 Cu-Co 合金的相变问题重新得到高度重视。研究者们利用电磁悬浮^[3]、落管^[4]等无容器深过冷技术和表面熔化^[5~7]快速凝固等手段, 对 Cu-Co 合金的液相分解行为进行了分析。研究得知, 一定成分范围的 Cu-Co 合金在熔体快淬过程中发生液相分解, 可形成直径近 300 nm 的富 Co 相^[8], 而得不到均匀的过饱和固熔体。由于直径大于 10nm 的富 Co 相相对提高 GMR 无效甚至是有害, 因此研究 Cu-Co 合金的液相分解行为, 抑制液相分解, 对提高 Cu-Co 合金的 GMR 效应无疑有重要价值。

作者采用熔融玻璃包覆深过冷技术并配合金相分析, 曾对含 10%~30% Co 的 Cu-Co 合金深过冷条件下的液相分解过程进行了分析^[9]。本文中作者利用金相分析法进一步研究了 Cu(10%~30%)Co 合金二次相分解与合金的凝固过程。

1 实验

试样由纯度为 99.95% 的电解铜和 99.9% 的钴配制而成, 每个试样质量约为 8.5g。将精确称量的 Cu 和 Co 采用电弧熔炼法使其成分均匀之后和专用玻璃(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, 用高频感应加热使合金和玻璃共同熔化并过热至 1750℃后, 切断电源, 使试样自然冷却。在此过程中, 用 NQ09/18C1V250 型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, 抑制合金的固态相变。以液态合金发生再辉的温度和液相线温度之差标示过冷度。

在完全凝固的试样上制取金相样品, 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, 在光学显微镜下观察试样的金相组织, 并利用能谱(EDS)分析测定凝固后试样的微区成分。

2 实验结果

2.1 二次相分解

图 1 所示是带有亚稳液相溶解度限的 Cu-Co 合金相图^[10]。随着温度的降低或过冷度的增加, Cu 在富 Co 液相(产生液相分解)中的溶解度降低, Cu 不断分解出来, 这个过程称为二次相分解。当富 Co 液相尺寸较小时, 二次相分解出的 Cu 原子可通过扩散迁移至富 Cu 液相之中, 观察不到二次液相分解现象。如果富 Co 相尺寸较大, 同时无内界面, 则这些 Cu 原子可在富 Co 液相内部形成富 Cu 的液滴, 在随后的冷却过程之中这些小的富 Cu 液滴会长大和集聚, 见图 2。

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项目 [收稿日期] 2000-06-20; [修订日期] 2000-09-19 [作者简介] 孙占波(1962-), 男, 讲师, 博士研究生。

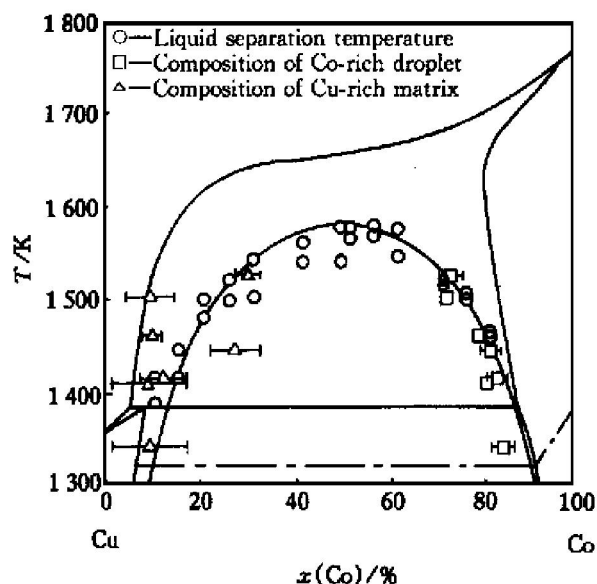


图 1 带有亚稳液相溶解度限的 Cu-Co 合金相图^[10]

Fig. 1 Cu-Co phase diagram including boundaries of liquid metastable miscibility gap^[10]

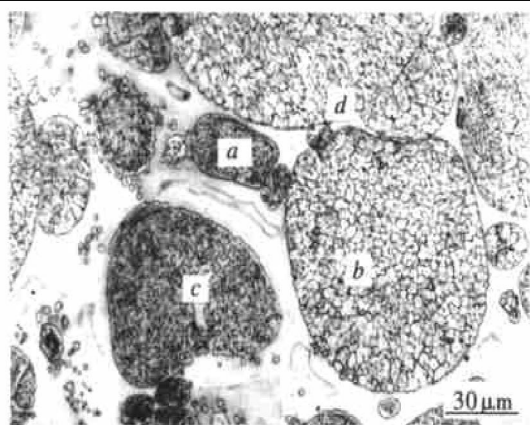


图 2 Cu₇₅Co₂₅合金试样的金相组织

Fig. 2 Microstructure of Cu₇₅Co₂₅ alloy
(a—Liquid separation sphere of monocrystal;
b—Liquid separation sphere of polycrystal;
c, d—Cu-rich phase)

如果富 Co 液相是由小的富 Co 液滴组成的大尺寸集团, 则富 Cu 液滴首先集聚在小的富 Co 液滴之间三角界面的交汇处, 而已长大的富 Cu 液滴可以将富 Co 小液滴完全包覆, 如图 3 所示。但富 Co 相中的富 Cu 相并非都来自二次相分解, 其中一部分来自富 Cu 液滴形状的改变或相互聚集(如图 2 中 c 和 d 所示), 另一部分来自于富 Co 相选分结晶分解出的 Cu 原子。

二次相分解的同时, 随着温度的下降, 富 Cu 液相的溶解度也不断降低, 液相分解继续进行。分解出的 Co 原子可以扩散至已存在的富 Co 液滴表面使其长大, 也可以形成新的小液滴。这些小液滴会和初始液相分解的液滴一样聚集和长大, 见图 4。

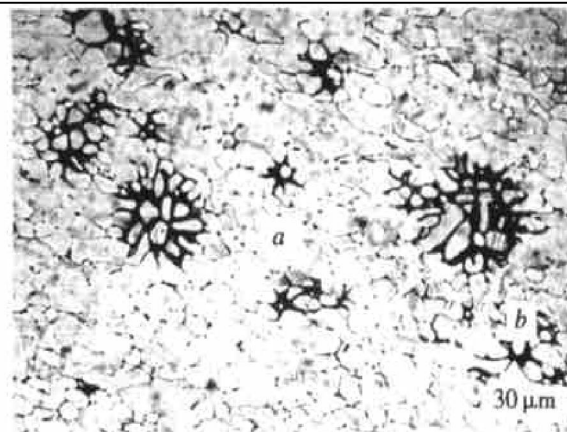


图 3 Cu₇₀Co₃₀合金试样的金相组织

Fig. 3 Microstructure of Cu₇₀Co₃₀ alloy
(a—Cu-rich matrix; b—Cu-rich phase)



图 4 Cu₇₅Co₂₅合金试样的金相组织

Fig. 4 Microstructure of Cu₇₅Co₂₅ alloy
(a—Cu-rich phase with high Co content;
b—Cu-rich phase with low Co content;
c—Cu-rich phase)

2.2 合金的凝固

液相分解之后, 两个液相由于成分不同而造成过冷度不同。一般认为, 由于富 Co 液相的液相线温度较高, 过冷度较大而首先凝固^[4~7]。分析表明, 产生于液相分解的富 Co 液相在凝固方式上与其成分相当的合金无明显不同, 见图 2~5。

发生液相分解的 Cu-Co 合金中, 在一些区域观察到了一次和二次晶基本完整的枝晶, 见图 5。这些枝晶大多以已凝固的富 Co 相为核心, 向富 Cu 液相内生长。分析表明, 这些枝晶是在富 Co 液相凝固后包晶转变尚未开始之前, 由于富 Cu 相中的含 Co 量较高而形成的新枝晶。

随着温度降低, 包晶转变开始。在本实验条件下, 包晶转变有以下特点: 1) 不同成分的合金,

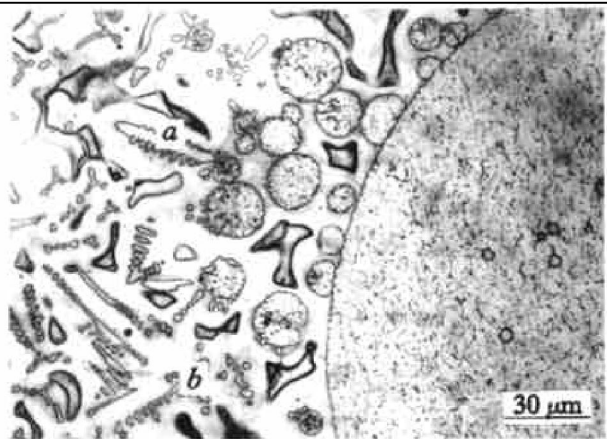


图5 $\text{Cu}_{70}\text{Co}_{30}$ 合金试样的金相组织

Fig. 5 Microstructure of $\text{Cu}_{70}\text{Co}_{30}$ alloy

(a—New dendrite; b—Primary dendrite)

包晶转变都不能进行彻底; 2) 有枝晶存在时, 包晶反应后的组织为: 部分原始枝晶被保留下来, 在残余枝晶的周围为包晶反应形成的含Co量较高的Cu基固熔体(EDS定量分析显示, 其含Co量约为7%); 3) 由于扩散不能充分进行, 剩余的贫Co液相可直接凝固成为 $\alpha\text{-Cu}$ (EDS分析显示, 其含Co量小于2.5%); 4) 包晶转变后富Cu相由于成分不同而耐腐蚀性不同, 包覆在富Co相外层的凸起部分为含Co量较高富Cu相, 而凹陷部分为低含Co量的 $\alpha\text{-Cu}$, 二者间没有明确的界面, 见图4~5; 5) 在一些区域, 悬浮在富Cu液相的富Co粒子密度较高、尺寸较小, 富Co粒子与富Cu液相间界面的增加, 使包晶转变进行得比较彻底。

由于富Co液滴首先凝固, 因此来源于液相分解的尺寸较大并已凝固的富Co相也同时参与包晶反应。凝固后, 在大尺寸富Co相的周围包覆有一层高Co量的Cu基固熔体, 见图4~5。由于这些富Co相与富Cu液相之间的界面相对较小, 包晶转变进行得较慢, 因此这一层Cu基固溶体的厚度不大。

3 讨论

图6所示为 $\text{Cu}_{85}\text{Co}_{15}$ 和 $\text{Cu}_{70}\text{Co}_{30}$ 合金液态深过冷条件下的冷却曲线, 其中 T_S 为液相分解的开始温度, T_N 和 T_P 分别为再辉开始温度和再辉结束温度。从图6可见, 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, $\text{Cu}_{70}\text{Co}_{30}$ 与 $\text{Cu}_{85}\text{Co}_{15}$ 相比, 由于 $\text{Cu}_{70}\text{Co}_{30}$ 合金的含Co量较高导致过冷度增加, 使 T_N 降低, T_P 与 T_N 之差增大, 再辉放热剧烈。由于再辉现象出现在液相分解之后包晶转变之前, 因此再辉放热显然是由于合金中富

Co液滴的凝固造成的, T_N 也即富Co液滴开始凝固的温度。一般认为, 虽然试样所能得到的过冷度与实验条件, 特别是与冷却速度有关, 但合金的含Co量越高, 越容易得到大的过冷度^[5, 10], 这与本实验结果相同。对于富Co液相的凝固, Robinson^[10]认为, T_N 与合金的成分及过冷度无明确的关系, 但图6显示, T_N 受合金的成分和过冷度控制。

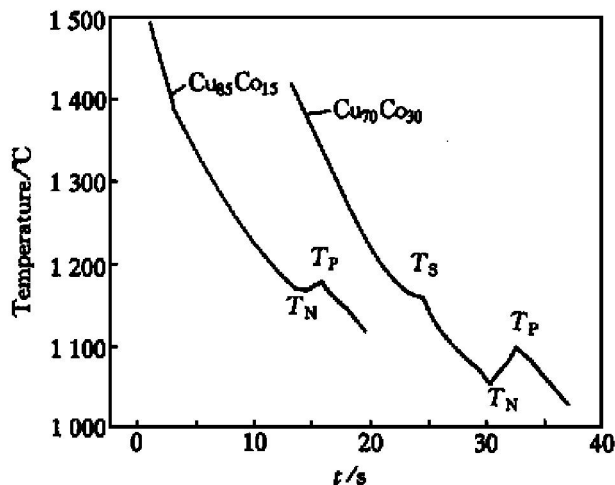


图6 Cu-Co合金深过冷条件下的冷却曲线

Fig. 6 Cooling curves of Cu-Co alloys at deep supercooling

过冷度不足会使试样出现无扩散凝固, 处于液相分解区的液相会发生一次或二次液相分解; 而成分在液相分解区外的液相凝固虽然也受过冷度控制, 但不会发生液相分解。因此, 富Co一侧亚稳溶解度曲线实际上代表该温度下富Co液相凝固所需的最低含Co量。由于亚稳溶解度曲线大多是将合金过冷到某一温度后, 采取快速凝固的方法将其强制固化, 用EDS或电子探针进行成分分析得到的, 因而大致反映的是各相凝固时的成分。如果二次相分解甚至凝固过程进行的程度不同, 测定的结果将有所不同。这可能是不同研究者得到的亚稳溶解度曲线(成分)略有不同的原因(见图1)。在一定的温度下已发生液相分解的合金, 富Co液相是否凝固取决于二次相分解的速度与冷却速度间的关系。当合金的过冷度较小或液相分解开始的温度较高时, 原子的扩散能力较强, 二次相分解进行得很快。而在亚稳溶解度曲线上, 富Co液相一侧较高温度时Co量较低, 有助于富Co液相的成分达到亚稳溶解度限; 当合金过冷度较大时, 液相分解开始的温度低于亚稳溶解度曲线上的名义温度, 形成的富Co相含Co量较低。而过冷度的增加使富Co相的二次相分解在较低的温度下进行, 速度变缓, 连续冷却条件下达到凝固所需成分条件的时间延长, 凝固温

度降低。冷却速度高于某一临界速度时, 二次相分解的速度滞后于由于温度的降低引起的亚稳溶解度曲线上富 Co 侧 Co 量增加的速度, 可使富 Co 液相在一个确定温度下凝固, 这样就得到文献[10]的结果, 即富 Co 液相的凝固温度与合金的成分无关。在富 Co 液相的凝固过程中, 并非所有的富 Co 液相同时凝固。部分富 Co 相的凝固放热使合金的冷却速度变缓甚至发生一定程度的再辉, 温度的升高使未凝固富 Co 液相的含 Co 量高于液相实际温度的亚稳溶解度曲线, 促使剩余富 Co 液相的凝固。由于液相分解是一个连续转变过程, 前期的相变会影响后续过程。即使成分相同的合金, 富 Co 液相形成的温度、尺寸、分布状态会有一定差别, 也直接影响合金的凝固。

[REFERENCES]

- [1] Nakagawa Y. Liquid immiscibility in copper-iron and copper-cobalt system in the supercooled state [J]. *Acta Metall*, 1958, 6: 704– 711.
- [2] Wecker J, R von Helmolt, Schultz L, et al. Giant magnetoresistance in melt spun Cu-Co alloys [J]. *Appl Phys Lett*, 1993, 52(16): 1985– 1987.
- [3] 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.
- [4] 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.
- [5] Munitz A and Abbaschian R. Microstructure of Cu-Co alloys solidified at various supercoolings [J]. *Met Mat Trans*, 1996, 27A: 4049– 4059.
- [6] Munitz A, elder-randail S P and Abbaschian R. Supercooling effects in Cu-10 wt Pct Co alloys solidified at different cooling rates [J]. *Met Trans*, 1992, 23A: 1817 – 1827.
- [7] Munitz A and Abbaschian R. Undercooling, liquid separation and solidification of Cu-Co alloys [J]. *J Met Sci*, 1998, 33: 3639– 3649.
- [8] 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.
- [9] SUN Zhan-bo(孙占波), SONG Xiao-ping(宋晓平), WANG Xian-hui(王献辉), et al. 深过冷条件下 Cu-Co 合金的液相分解 [J]. *中国有色金属学报*, 2001, 11 (1): 68– 73.
- [10] 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.

Secondary liquid separation and solidification of Cu-Co alloys under deep supercooling

SUN Zhan-bo¹, SONG Xiao-ping¹, HU Zhu-dong¹, WANG Xian-hui¹,
YANG Sen¹, CAO Chong-de², WEI Bing-bo²

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

2. Department of Physics, Northwest Polytechnic University, Xi'an 710072, P. R. China)

[Abstract] The secondary liquid separation and solidification behaviors of Cu(10% ~ 30%) Co alloys under deep supercooling were investigated by means of fluxing glass deep supercooling technology and metallographic analysis. The results reveal that Cu is continuously separated from Co-rich liquid as temperature decreasing. If Cu atoms can not diffuse into Cu-rich liquid phase, new Cu-rich liquid drops will form. Not all of Cu-rich phases in Co-rich matrix come from the secondary liquid separation, one originates select solidifying and another result from Co-rich clusters growing. The cooling curves of alloys reveal that the crystallizing temperature of Co-rich phase is different with the variations of the composition and experiment condition. Peritectic reaction will occur after solidification of Co-rich liquid drops.

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

(编辑 杨 兵)