文章编号: 1004-0609(2013)04-1012-07

溶质含量对快速凝固 Co-Cu 不混溶合金晶粒细化组织的影响

李 圣1, 刘 峰1, 杨根仓1, 杨 伟2

(1. 西北工业大学 凝固技术国家重点实验室,西安 710072;2. 南昌航空大学 轻合金加工科学与技术国防重点学科实验室,南昌 330063)

摘 要:采用熔融玻璃净化与循环过热相结合手段,研究 Co₇₀Cu₃₀和 Co₅₀Cu₅₀ 亚稳不混溶合金的非平衡凝固组织 细化规律。结果表明:随着过冷度的增加,不混溶合金的初生枝晶主干不断细化,枝晶碎断现象更加明显。在未 发生液相分离条件下,Co₅₀Cu₅₀合金由于具有更高的溶质含量,溶质过冷度增加,动力学过冷度降低,枝晶细化 更加明显而易发生碎断。在大过冷度条件下,合金不混溶效应不断增强,液相分离现象发生,凝固组织中分别出 现富 Co 和富 Cu 区。对于 Co₇₀Cu₃₀(Δ*T*=237 K)和 Co₅₀Cu₅₀(Δ*T*=188 K)合金,溶质含量对快速凝固过程中初生枝晶 的影响程度减弱,非平衡凝固组织的晶粒尺寸及成分未发生明显变化。Co₅₀Cu₅₀合金由于具有更低的临界分离过 冷度,不混溶阶段经历的时间更长,液相分离进行得更彻底。 关键词:不混溶合金;非平衡凝固;晶粒细化;相变动力学

中图分类号: TG111.4; TG146.1 文献标志码: A

Effect of solute content on grain refinement microstructure of rapid solidified Co-Cu immiscible alloy

LI Sheng¹, LIU Feng¹, YANG Gen-cang¹, YANG Wei²

(1. State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University,

Xi'an 710072, China;

2. National Defence Key Discipline Laboratory of Light Alloy Processing Science and Technology, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China)

Abstract: Adopting molten glass purification combined with cycle superheating method, the effect of solute content on grain refinement regularity of $Co_{70}Cu_{30}$ and $Co_{50}Cu_{50}$ immiscible alloys was investigated under non-equilibrium condition. With the increase of initial undercooling, the trunk of primary dendrite decreases, which generates serious dendrite fragmentation. For samples without liquid separation, the solute undercooling of $Co_{50}Cu_{50}$ alloy increases because of its higher solute content. Consequently, the kinetics undercooling for growth is suppressed, which leads to refined and broken-up dendrite. With the further increase of undercooling, the immiscible effect is strengthened and liquid separation occurs, which forms Co-rich and Cu-rich regions. As for $Co_{70}Cu_{30}$ alloy undercooled by 237 K and $Co_{50}Cu_{50}$ alloy undercooled by 188 K, the influence of solute content on rapid solidified microstructure is weakened, which can be inferred from the almost same of the grain size and solute concentration. Moreover, liquid separation proceeds more completely for $Co_{50}Cu_{50}$ alloy due to the sufficient duration time for immiscible stage arising from the lower critical immiscible undercooling.

Key words: immiscible alloy; non-equilibrium solidification; grain refinement; phase transformation kinetics

收稿日期: 2012-08-13; 修订日期: 2012-12-12

通信作者: 刘 峰,教授,博士; 电话: 029-88460374; 传真: 029-88492374; E-mail: liufeng@nwpu.edu.cn

基金项目:国家重点基础研究发展计划资助项目(2011CB610403);国家杰出青年科学基金资助项目(51125002);凝固技术国家重点实验室开放课题 (SKLSP201118)

自 1956 年,WALKER^[1]在过冷纯 Ni 中首次发现 晶粒细化现象以来,过冷纯金属或单相合金的非平衡 凝固组织细化规律一直受到材料学界的广泛关注。由 于这种细化是在不借助外部干涉条件(如孕育处理,机 械搅拌,电磁搅拌和超声波处理)下所发生的,完全依 靠合金自身的凝固过程,甚至在达到某临界过冷度时, 晶粒度骤然下降约两个数量级,因此,为人们获得细 晶组织、优化材料性能提供了一条新途径^[2]。近年来, 人们在 Fe-Co^[3]、Fe-Ni^[4]、Ni-Cu^[5]和 Ni-O^[6]等多种单 相合金的非平衡凝固组织中还发现,这种晶粒细化现象 不仅存在于大过冷条件下,而且在小过冷度时同样存在 着从发达树枝晶向细小等轴晶转变的现象。根据现有 理论模型,该非平衡细晶组织的形成直接来源于过冷 熔体的凝固历程,即快速凝固过程中所形成的粗大枝 晶在后续近平衡凝固阶段发生碎断或重熔所致^[7-8]。

随着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、Co-Cu 和 Cu-Ag 等^[9-13], 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。在此条件下,液态金属在冷却过程中将 先后经历液相分离、非平衡凝固(再辉)、近平衡凝固 等一系列连续相变过程。由于液相分离过程的进行, 合金熔体也将从单一的均匀熔体转变为富集不同成分 的多相结构,这必将对后续的非平衡/近平衡凝固过程 及最终晶粒细化组织产生进一步的影响。目前,人们 通过熔融玻璃净化法、甩带法、落管法、电磁悬浮熔 炼法及综合热分析法等各种实验手段对不混溶合金的 液相分离机制、壳/核组织的形成规律进行了深入的研 究,并通过精确的热力学计算实现了合金不混溶区间 的定量预测[14-16]。孙占波等[17]深入研究了不同溶质含 量下的液相分离过程。然而,非平衡条件下溶质含量 对不混溶合金晶粒细化机制, 尤其是液相分离前后的 非平衡凝固组织细化规律的研究依然不够深入。

本文作者采用熔融玻璃净化与循环过热相结合技 术,实现亚稳不混溶 Co₇₀Cu₃₀ 与 Co₅₀Cu₅₀ 合金的深过 冷及快速凝固。通过对比不同过冷条件下,尤其是液 相分离前后的非平衡凝固组织特征变化,揭示合金溶 质含量对非平衡条件下不混溶合金液/液相变、液/固 相变动力学过程及晶粒细化组织的影响,用来指导该 类结构材料的组织性能优化及开发。

1 实验

采用熔融玻璃净化和循环过热相结合的手段实现 Co-Cu不混溶合金的深过冷与快速凝固。具体实验步

骤如下: 首先对纯度为 99.98%(质量分数)的 Cu 块进 行机械打磨去除表面氧化皮,并用稀盐酸和无水酒精 进行超声波清洗以充分去除表面油渍及其他杂质。将 纯度为 99.8%(质量分数)的 Co 粉经专用模具压成饼 状。然后在高频真空感应炉中严格按照 Co₇₀Cu₃₀ 和 Co50Cu50 的化学计量比进行原位熔配,制备出约 5 g 的试样。为了充分去除熔体中的异质核心, B₂O₃ 玻璃 净化剂使用前首先在陶瓷坩埚中低温下充分脱水,然 后加热到1073K保温4h后随炉冷却,破碎后分别放 置在原料底部、中间和上部,以提高与熔体的接触面 积,增强吸附效果。在合金加热和冷却过程中,利用 标定并校正过的高精度红外测温系统进行温度曲线的 实时测量。通过控制净化剂的加入量(1~3 g)、过热温 度(100~200 K)、保温时间(1~3 min)及循环过热次数 (3~5次)等工艺参数,从而获得具有不同过冷度的合金 试样。

所制备试样经线切割后进行镶嵌、打磨、抛光、 腐蚀等一系列金相处理步骤,其中腐蚀液成分为 5 g FeCl₃+15 mL 盐酸+20 mL 蒸馏水。采用 VHX-600 超 景深三维光学显微镜与 Quanta 200 扫描电子显微镜上 观察不同过冷度下合金凝固组织的形貌变化,并通过 能谱分析(EDS, INCA)手段对初生 α-Co 枝晶的溶质成 分进行定量分析。

2 实验结果

2.1 液相分离前的非平衡凝固组织

图 1 所示为 $Co_{70}Cu_{30}$ 合金在 ΔT =60 K 和 100 K 时 的微观组织形貌。此时,试样内部主要表现为单相组 织。当 ΔT =60K 时,凝固组织以粗大等轴枝晶为主, 并且具有发达的二次枝晶臂(图 1(a))。随着过冷度增 加, ΔT =100 K 时,合金非平衡凝固组织中枝晶开始 细化,其中枝晶主干及枝晶臂具有不完整的形貌,即 发生了严重的枝晶碎断现象,凝固组织逐渐转变为细 小的粒状晶,但仍然表现出比较明显的定向特征(图 1(b))。

图2所示为Co₅₀Cu₅₀合金在过冷度为62K和105K 时的微观组织形貌。与图1变化规律一致,随过冷度 增加,枝晶主干不断细化,碎断现象更加明显。对比 图1和2可知,同等过冷度条件下,随溶质含量的增 加,Co₅₀Cu₅₀合金中所形成的枝晶更加细小,碎断现 象更加严重并且碎断后的粒状晶粒尺寸进一步降低。

为进一步研究溶质含量对不混溶合金非平衡凝固 组织的影响规律,图3所示为扫描电镜下所观测到的



- 图 1 液相分离前 Co₇₀Cu₃₀ 合金非平衡凝固组织形貌
- Fig. 1 Non-equilibrium solidification microstructures of $Co_{70}Cu_{30}$ alloy without liquid separation: (a) $\Delta T=60$ K; (b) $\Delta T=100$ K



- 图 2 液相分离前 Co₅₀Cu₅₀ 合金非平衡凝固组织形貌
- **Fig. 2** Non-equilibrium solidification microstructures of $Co_{50}Cu_{50}$ alloy without liquid separation: (a) $\Delta T=62$ K; (b) $\Delta T=105$ K



图 3 液相分离前 Co-Cu 合金的形貌与能谱分析结果

Fig. 3 Morphologies((a), (b)) and energy dispersive analysis results((a'), (b')) of Co-Cu alloy without liquid separation: (a), (a') $Co_{70}Cu_{30}$, $\Delta T=100$ K; (b), (b') $Co_{50}Cu_{50}$, $\Delta T=105$ K

Co₇₀Cu₃₀(Δ*T*=100 K)及 Co₅₀Cu₅₀(Δ*T*=105 K)合金的微 观组织。通过对图中不同位置处的能谱分析,两种合 金凝固组织中的初生相均为 α-Co 相,其中 Cu 元素的 含量分别为 14.27%(摩尔分数)(图 3(a)和(a'))和 18.18%(摩尔分数)(图 3(b)和(b'))。由此可知,同等过 冷条件下,随合金溶质含量的增加,初生 α-Co 相中 Cu 元素的含量也显著增加。根据李金富等人提出的化 学过热理论^[8],这进一步降低了快速凝固过程中所形 成初生相的液相线温度,有利于其在后续慢速凝固阶 段发生熔断,这与图 1 和 2 中的变化结果一致。

2.2 液相分离后的非平衡凝固组织

由于不混溶合金具有正的混合焓,当过冷度足够 大时,液态金属将过冷到液相分离区域。图4所示为 Co₇₀Cu₃₀合金在 Δ*T*=237 K 时的微观组织特征。与图1 对比可发现,试样宏观组织发生明显变化。此时试样 内部不再为单相组织,而是表现为具有明显液相分离 特征的多相结构,其中富 Co 基体组织完全表现为细 小的粒状晶。由于液相分离进行的不彻底,在富 Co 相中还分布有大量的富 Cu 相,这些区域同时呈现出 圆球形状(图 4(a))及不规则形状(图 4(b))。由于富 Cu 部位发生近平衡凝固,因此,导致富 Cu 相内部具有 枝晶形貌的富 Co 枝晶。

图 5 所示为 Co₅₀Cu₅₀ 合金在过冷度为 188 K 时的 组织形貌。由图 5 可以看出,此时形成了具有分层结 构的宏观偏析组织(图 5(a)),经能谱分析可知,白色区 域为富 Co 相,黑色区域为富 Cu 相。图 5(b)所示为发 生分相现象后富 Co 区的组织,主要以熔断后的粒状 晶为主。与液相分离前所形成的枝晶尺寸变化规律不 同,此时细化后的晶粒尺寸随合金成分的变化不是很 明显。此外,与图 4 对比可知,该过冷条件下,富 Cu 区面积大幅度降低,从而说明该过冷条件下液相分离 进行的更加充分。

图 6 所示为 Co₇₀Cu₃₀ 合金(ΔT=237 K)与 Co₅₀Cu₅₀ 合金(ΔT=188 K)的显微组织。通过能谱分析可知, 图 6(a)与 6(b)中 Cu 元素的含量分别为 14.92%和 15.08%



图 4 液相分离后 Co₇₀Cu₃₀ 合金非平衡凝固组织形貌(ΔT=237 K)

Fig. 4 Non-equilibrium solidification microstructures of $Co_{70}Cu_{30}$ alloy after liquid separation (ΔT =237 K): (a) Regular Cu-rich region; (b) Irregular Cu-rich region



图 5 液相分离后 Co₅₀Cu₅₀ 合金非平衡凝固组织形貌(ΔT=188 K)

Fig. 5 Non-equilibrium solidification microstructures of $Co_{50}Cu_{50}$ alloy after liquid separation (ΔT =188 K): (a) Interface morphology between Cu-rich and Co-rich layers; (b) Grain morphology of Co-rich layer



图 6 液相分离后 Co-Cu 合金的 SEM 像及能谱分析

Fig. 6 SEM images((a), (b)) and energy dispersive analysis((a'), (b')) of Co-Cu alloy after liquid separation: (a), (a') $Co_{70}Cu_{30}$, $\Delta T=237$ K; (b), (b') $Co_{50}Cu_{50}$, $\Delta T=188$ K

(摩尔分数),而且此时熔断后的晶粒尺寸大小也基本 接近。对比图 3 中的变化结果可以得出,随过冷度的 增加,由于发生了液相分离的现象,此时初生枝晶的 成分及晶粒尺寸并没有受合金溶质含量的影响。

3 分析与讨论

枝晶在过冷熔体中的生长,总过冷度主要由四部 分组成,如图7所示^[18]:

$$\Delta T = \Delta T_{\rm R} + \Delta T_{\rm C} + \Delta T_{\rm K} + \Delta T_{\rm T} \tag{1}$$

式中: $\Delta T_{\rm R}$ 、 $\Delta T_{\rm C}$ 、 $\Delta T_{\rm K}$ 和 $\Delta T_{\rm T}$ 分别为曲率过冷、溶质 过冷、动力学过冷及热过冷。图 7 中 $T_{\rm m}$ 、 $T_{\rm L}$ 、 $T_{\rm i}$ 、 T_{∞} 分别为纯剂温度、考虑曲率效应后纯熔剂温度、液/ 固界面处温度和远离液/固界面处熔体的温度; c_0 为合 金原始成分; $c_{\rm S}^*$ 、 $c_{\rm L}^*$ 分别为界面处固、液两相成分; $c_{\rm S}^{\rm eq'}$ 、 $c_{\rm L}^{\rm eq'}$ 分别为考虑曲率效应后界面处固、液两相平 衡成分。其中溶质过冷可表示为





Fig. 7 Components of undercooling under non-equilibrium solidification

$$\Delta T_{\rm C} = mc_0 \left[1 - \frac{1}{1 - (1 - k_0)Iv(P_{\rm C})} \right] \tag{2}$$

由式(2)可以看出,随着合金原始成分 *c*₀的增加,溶质 过冷 Δ*T*_C的值也将增加,在曲率过冷和热过冷不变情 况下,同等过冷度条件下,Co₇₀Cu₃₀合金的动力学过 冷更大,因此,一旦发生形核,将迅速长大。枝晶快速生长的同时,凝固潜热大量释放,熔体温度得以提升,从而抑制了形核的进一步发生,导致晶粒尺寸增加。形成图 1(a)中较为粗大的枝晶。

根据 PALUMBO 等^[19]优化后的 Co-Cu 二元相图, Co₇₀Cu₃₀ 及 Co₅₀Cu₅₀ 合金的液相线温度 *T*_L 分别为 1 692 K 和 1 645 K。由于过冷度 Δ*T*=*T*_L−*T*,其中 *T* 为 凝固发生时的熔体温度。对于 Δ*T*=237 K 的 Co₇₀Cu₃₀ 合金,其液相线温度较高,因此,快速凝固发生时熔 体温度与 Co₅₀Cu₅₀ 合金在 Δ*T*=188 K 时基本一致,可 以判断所对应的分相后富 Co 相与富 Cu 相的成分大致 相同,主要区别在于二者体积分数不同。在此条件下, 合金原始成分对快速凝固的影响不大。因此,具有相 同成分的富 Co 液相将在同一熔体温度下发生快速凝 固,导致枝晶主干比较接近,而且熔断后的晶粒尺寸 也基本一致。

此外,由于 Co₇₀Cu₃₀ 合金液相分离发生的临界温度 1 517 K,低于 Co₅₀Cu₅₀ 合金的 1 555 K,因此,快速凝固发生时,实际经历不混溶阶段的时间较短,这 也导致图 4 中液滴凝并现象不完全,富 Co 区残存有更多的富 Cu 相,没有发生比较完整的分层组织。

4 结论

1) 较小的过冷度条件下,由于溶质成分较低,未 发生液相分离的 Co70Cu30 合金较 Co50Cu50 合金的溶质 过冷度更低,动力学过冷较大,枝晶的快速生长及其 对形核的抑制导致最终形成更为粗大的原始枝晶。大 过冷度下枝晶熔断现象更加明显,晶粒尺寸降低。

2) 液相分离发生后的 Co₇₀Cu₃₀ 与 Co₅₀Cu₅₀ 合金, 溶质成分对枝晶生长的影响程度减弱。由于熔体成分 的改变, Co₇₀Cu₃₀ 合金(Δ*T*=237 K)与 Co₅₀Cu₅₀ 合金 (Δ*T*=188 K)具有相近成分的富 Co 相,所对应晶粒尺 寸未发生明显变化。此外,富 Cu 区由于近平衡凝固 的发生,枝晶主干得以保存。

3) Co₅₀Cu₅₀合金由于具有更低的亚稳临界分离过 冷度,不混溶阶段经历时间更长,液相分离更彻底。

REFERENCES

 WALKER J L. The chemistry of process metallurgy[M]. New York: Interscience, 1959: 845–858.

- [2] LIU F, YANG G C. Rapid solidification of highly undercooled bulk liquid superalloy: recent developments, future directions[J]. International Materials Reviews, 2006, 51(3): 145–170.
- [3] LIU N, LIU F, YANG G C, CHEN Y Z, YANG C L, LU Y P, CHEN D, ZHOU Y H.Grain refinement of undercooled single-phase Fe₇₀Co₃₀ alloys[J]. Physica B, 2007, 387: 151–155.
- [4] Barth M, ECKLER K, HERLACH D M. Rapid crystal growth in undercooled Fe-Ni melts[J]. Materials Science and Engineering A, 1991, I33: 790–794.
- [5] YANG W, LIU F, XU Z F, LU B P, YANG G C. Use of recalescence behavior analysis for the prediction of grain refinement in undercooled Cu-Ni alloy[J]. Journal of Materials Science, 2011, 46: 3101–3107.
- [6] JONES B L, WESTON G M. The structural features of undercooled nickel and nickel-oxygen alloys[J]. Journal of the Australian Institute of Metals, 1970, 15: 167–171
- SCHWARZ M, KARMA A, ECKLER K, HERLACH D M.
 Physical mechanism of grain refinement in undercooled melt[J].
 Physical Review Letters, 1994, 73: 1380–1383
- [8] LI J F, ZHOU Y H, YANG G C. Solidification behavior of undercooled Cu₇₀Ni₃₀ alloy melt[J]. Materials Science and Engineering A, 2000, 277: 161–168.
- [9] 翟秋亚,张 兴,徐锦锋,郭学锋. Fe-Cu 包晶合金急冷箔点 焊接头的快速凝固与相分离[J]. 中国有色金属学报, 2009, 19(6): 1080-1086.

ZHAI Qiu-ya, ZHANG Xing, XU Jin-feng, GUO Xue-feng. Rapid solidification and phase separation of micro spot weld joint of rapidly solidified Fe-Cu peritectic alloy foils[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2009, 19(6): 1080–1086.

- [10] HE J, ZHAO J Z. Behavior of Fe-rich phase during rapid solidification of Cu-Fe hypoperitectic alloy[J]. Materials Science and Engineering A, 2005, 404: 85–90.
- [11] CAO C D, HERLACH D M, KOLBE M, WEI B. Rapid solidification of Cu84Co16 alloy undercooled into the metastable miscibility gap under different conditions[J]. Scripta Materialia, 2003, 48: 5–9.
- SUMIYAMA K, NISHI K, SHIGA M, SAKURAI M, SUZUKI
 K. The amorphous structure of immiscible Fe-Cu-Ag alloys[J].
 Journal of Non-Crystalline Solids, 1992, 150: 391–395.
- [13] YU Y, LIU X J, JIANG Z P. Thermodynamics and liquid phase separation in the Cu-Co-Nb ternary alloys[J]. J Mater Res, 2010, 25: 1706–1712.
- [14] YANG W, YU H, WANG J H, CAI C C, XU Z F, LI S, LIU F, YANG G C. Application of dendrite fragmentation to fabricate the homogeneous dispersed structure in undercooled Cu-Co immiscible alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2011, 509: 9675–9678.

[15] 罗炳池, 王海鹏, 魏炳波. 自由落体条件下三元 Ni-Pb-Cu 偏晶合金的快速凝固[J]. 中国有色金属学报, 2009, 19(2): 279-285.
LUO Bing-chi, WANG Hai-peng, WEI Bing-bo. Rapid solidification of ternary. Ni Pb Cu monotactic allow under free

solidification of ternary Ni-Pb-Cu monotectic alloy under free fall conditions[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2009, 19(2): 279–285.

- [16] KAPTAY G. A Calphad-compatible method to calculate liquid/liquid interfacial energies in immiscible metallic systems[J]. Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry, 2008, 32: 338–352.
- [17] 孙占波,宋晓平,胡柱东,王献辉,杨 森,曹崇德,魏炳波. 深过冷条件下 Cu-Co 合金的二次液相分解与合金的凝固[J]. 中国有色金属学报,2001,11(2):172-175.

SUN Zhan-bo, SONG Xiao-ping, HU Zhu-dong, WANG Xian-hui, YANG Sen, CAO Chong-de, WEI Bing-bo. Secondary liquid separation and solidification of Cu-Co alloys under deep supercooling[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2001, 11(2): 172–175.

- [18] WANG H F, LIU F, CHEN Z, YANG G C, ZHOU Y H. Analysis of non-equilibrium dendrite growth in bulk undercooled alloy melt; model and application[J]. Acta Materialia, 2007, 55: 497–506.
- [19] PALUMBO M, CURIOTTO S, BATTEZZATI L. Thermodynamic analysis of the stable and metastable Co-Cu and Co-Cu-Fe phase diagrams[J]. Calphad, 2006, 30: 171–178.

(编辑 李艳红)