

## 复相合金的快速凝固及电阻率研究

### 摘 要

本文选取偏晶、包晶和共晶三种不同类型的复相合金作为研究对象,较为系统地研究了急冷快速凝固条件下复相合金的组织形成规律,对比分析了急冷与深过冷两种快速凝固过程的共性和差异,同时探索了快速凝固复相合金的电学性能特征。取得了以下主要研究结果:

研究了 Fe-Sn 和 Cu-Pb 系偏晶合金在快速凝固过程中的组织和相选择规律、相分离行为和晶体生长特性,揭示了快速偏晶转变动力学机制。在急冷快速凝固条件下,液相分离在很大程度上受到抑制,各种成分的偏晶合金均获得了均匀弥散的微观组织。在 Fe-Sn 偏晶系合金中,大的冷却速率使较高温度下惯常发生的包晶转变被抑制。Fe-15.6%Sn 亚偏晶合金由单相  $\alpha$ -Fe 固溶体组成;Fe-40%Sn 亚偏晶合金和 Fe-48.8%Sn 偏晶合金除形成过饱和的  $\alpha$ -Fe 相之外,还形成了具有六方晶体结构的亚稳相  $\text{Fe}_{13}\text{Sn}$  和  $\beta$ -Sn; Fe-58%Sn 过偏晶合金则形成了  $\alpha$ -Fe 相与亚稳的  $\beta$ -Sn、 $\text{Fe}_{13}\text{Sn}$  和  $\text{FeSn}_2$  相。随着冷却速率增大,亚稳相种类及数量趋于增多,偏晶、亚偏晶合金的组织形态由柱状晶向等轴晶转变,过偏晶合金则因发生液相分离和熔体流动而形成规则排布的纤维状组织。

在 Cu-Pb 偏晶系合金中,偏晶、亚偏晶合金中富 Cu 相以枝晶方式在过冷熔体中快速生长。其分枝能力很强,将富 Pb 的  $L_2$  液滴包覆其中,凝固形成晶内细小的(Pb)相。富 Pb 相在很大程度上分布于(Cu)枝晶的晶内。过偏晶合金的凝固组织由不规则的团块状富 Cu 相和分布于其间的富 Pb 相加细小的(Cu)枝晶混合相组成。随着冷却速率增大,晶粒尺寸显著减小,组织形态由粗大枝晶向细小的等轴晶转变。

通过系统地研究 Co-Cu 和 Fe-Cu 系包晶系合金急冷快速凝固行为,揭示了包晶合金的组织演变规律和液相分离动力学机制。在 Co-Cu 系合金中,快速凝固使 Co 在(Cu)相中的固溶度从平衡条件下的 7.46%扩展到 20%。当  $C_0 > 80\% \text{Cu}$  时,包晶相(Cu)可从过冷熔体中直接形核析出,形成单相(Cu)的凝固组织。随着冷速增大,组织形态由等轴晶向柱状晶转变。 $C_0$  在 40~70%Cu 成分范围内,液相分离被抑制,凝固组织呈现出明显的分区结构——辊面细晶区和自由面粗晶区。细晶区中  $\alpha\text{Co}$  和(Cu)相竞争形核,并以枝晶方式交互生长,形成形态细密的两相混合组织。粗晶区中  $\alpha\text{Co}$  为领先相,一定量的富 Cu 相分布于  $\alpha\text{Co}$  枝晶间隙,

形成以 $\alpha\text{Co}$ 为主相的凝固组织。

Fe-Cu 包晶合金发生液相分离的成分范围较窄, 约在 40~66.4%Cu 之间。由于液池底部动量和能量传输的共同作用, 液池底部形成了高 160~300 $\mu\text{m}$  的热边界层和 160~240 $\mu\text{m}$  的动量边界层。随着雷诺数的增大, 热边界层厚度单调增大, 而动量边界层厚度先缓慢减小后稍有回升, 随之急剧减小。当  $Re < 1024$  时, 动量传输作用较强, 液相流动对组织形成影响显著, 分离液相易于形成纤维状凝固组织。当  $Re > 1024$  时动量传输受到抑制, 能量传输作用显著增强, 冷速增大, 容易获得均匀细小的等轴晶组织。

系统地探索了共晶合金的快速凝固及其组织演变规律, 揭示了不规则共晶的形成机制。在大的过冷度或冷却速率下, 共晶合金的组织形态以不规则共晶为特征。两相竞争形核、随机分枝和交互生长导致不规则共晶的形成。随着冷速的增大, 共晶组织显著细化, 均匀性明显提高。

对比分析了偏晶、包晶和共晶三种不同类型复相合金快速凝固的个性和共性规律。在深过冷和急冷两种快速凝固方式中, 尽管深过冷熔体可获得较大的形核过冷度, 但其冷却速率相对较小。而急冷快速凝固的冷却速率高达  $10^6\text{K/s}$ 。三类合金的凝固行为对冷却速率均十分敏感。随着冷却速率的增大, 复相合金的竞争形核和生长态势增强, 凝固组织显著细化, 均匀性提高。凝固特性表现为: 不规则共晶凝固、包晶相独立形核生长和相分离受到抑制。急冷快速凝固比深过冷快速凝固更容易获得组织细小、均匀弥散的快速凝固组织。

通过深入研究三种不同类型合金的快速凝固特征, 揭示了复相合金的微观结构与电阻率之间的相关性。随着冷速增大, Fe-Sn 偏晶系合金亚稳相数量增多, 对自由电子散射作用增强, 合金电阻率显著增大; Cu-Pb 偏晶系合金因固溶度、(Pb)相弥散度和晶粒细化及晶体缺陷密度引起的散射源增多, 合金电阻率显著增大。冷速增大使包晶系合金的晶界、位错等晶体缺陷数量增多, 对自由电子的散射作用增强, 合金的电阻率也呈现出明显地增大趋势。由于冷速增大, 共晶合金相中的固溶度增大, 晶界和晶体缺陷数量增多, 对自由电子的散射作用增强, 合金的电阻率显著增大。当晶界散射系数  $r \rightarrow 1$  时, 可使用 M-S 模型对快速凝固复相合金的电阻率进行理论计算。

关键词: 复相合金, 快速凝固, 过冷度, 冷却速率, 组织形态, 电阻率

## Rapid Solidification and Electrical Resistivity of Multiphase Alloys

### Abstract

The phase structure, microstructural morphology and electrical resistivity of rapidly solidified monotectic, peritectic and eutectic alloys have been investigated by rapid quenching method. The main results are obtained as follows.

The microstructure and phase selection, phase separation behavior and crystal growth characteristic of Fe-Sn and Cu-Pb monotectic alloys are systematically investigated during rapid solidification, the dynamic mechanism of monotectic transformation has been revealed. Under rapid solidification conditions, the phase separation is effectively suppressed. The homogeneous microstructure is obtained for various monotectic alloys. For Fe-Sn monotectic alloys, larger cooling rate makes the peritectic transformation generally taking place at elevated temperatures suppressed. The microstructure of Fe-15.6%Sn hypomonotectic alloy consists of single-phase  $\alpha$ -Fe solid solution, and that of Fe-40%Sn hypomonotectic and Fe-48.8%Sn monotectic alloy is composed of hexagonal and metastable  $\text{Fe}_{13}\text{Sn}$ ,  $\beta$ -Sn and  $\alpha$ -Fe phase. Fe-58%Sn hypermonotectic alloy consists of metastable  $\beta$ -Sn,  $\text{Fe}_{13}\text{Sn}$  and  $\text{FeSn}_2$  phase except for producing a few of  $\alpha$ -Fe phase. With the increase of cooling rate, the variety and amounts of metastable phase tends to increase. The microstructure morphology transforms from columnar to equiaxed crystal for monotectic and hypomonotectic alloys. The regular arranged fiber-like microstructure is formed for hypermonotectic alloy.

For Cu-Pb monotectic alloys, due to the higher branching ability of Cu-rich phase growing in a dendritic manner in monotectic and hypomonotectic alloys, which will trap the  $\text{L}_2(\text{Pb})$  droplets in the gap of dendrites and results in the formation of interdendritic fine (Pb) phase. Thus Cu-rich phase distributes in interdendritic spacing to a great extent. The microstructure of hypermonotectic alloy consists of irregular, block-like Cu-rich phase and interdendritic mixture of Pb-rich phase and fine (Cu) dendrite. With the rise of cooling rate, the grain size decreases and the microstructure is refined. The microstructural morphology transforms from coarse dendrite to fine equiaxed grain.

The rapid solidification behavior of Co-Cu and Fe-Cu binary alloys has been investigated systematically. For Co-Cu peritectic alloys, the solubility of Co in (Cu) phase is extended from 7.46% under equilibrium condition to 20%. If  $C_0 > 80\%\text{Cu}$ , the peritectic phase (Cu) will precipitate from undercooled melt immediately, which results in the formation of single phase (Cu). With the increase of cooling rate, the

microstructural morphology transforms from equiaxed to columnar structure. In the composition range of 40~70%Cu, the phase separation is suppressed, solidification microstructure displays obviously two kinds of crystal zones: fine crystal zone near wheel surface and coarse crystal zone in free surface. The  $\alpha$ Co and (Cu) phase nucleate competitively and alternatively grow in a manner of dendrite in fine crystal zone. It leads to the mixture structure of two phase forms. In coarse crystal zone,  $\alpha$ Co is the primary phase, a few of Cu-rich phase distributed in the gap of  $\alpha$ Co dendrites, therefore the main phase is the  $\alpha$ Co phase in the microstructure.

The composition of Fe-Cu alloys with phase separation is in the range of 40~66.4%Cu. Due to the common action of energy and momentum transport, the thermal boundary layer with 160~300 $\mu$ m high and momentum boundary layer with 160~240 $\mu$ m thickness in the bottom of puddle have formed. With the increase of Re number, the thickness of thermal boundary layer monotonously increase. While the thickness of momentum boundary layer slowly decreases at first, then slightly rises and sharply decreases. If  $Re < 1024$ , due to dominant momentum transport, the liquid flow has remarkable effects on microstructure formation. The separated liquid phase is likely to form the fiber-like microstructure. If  $Re > 1024$ , since the momentum transport has been suppressed and the energy transport get dominant, the cooling rate of undercooled melt increases, it leads to the formation of equiaxed microstructure.

The rapid solidification and microstructural evolution of eutectic alloys have been analyzed deeply. Under larger undercooling or cooling rate, eutectic microstructure is characterized by anomalous eutectic. The competitive nucleation, random branching and interaction growth between two eutectic phase result in the formation of anomalous eutectic. With the rise of cooling rate, eutectic microstructure is refined markedly, its uniformity increases obviously.

The similarities and differences of monotectic, peritectic and eutectic alloys in rapid solidification are compared. For the two rapid solidification processes — high undercooling and melt quenching methods, though the high undercooling can obtain the larger nucleation undercooling, its cooling rate is relatively low. The cooling rate during melt quenching reaches up to  $10^6$ K/s. Moreover, the rapid solidification behavior of three kinds of alloys is all sensitive to cooling rate. With the increase of cooling rate, the competitive nucleation and growth tendency of multiphase alloys increase, the microstructure is refined and its uniformity is improved. However, three alloys exhibit different solidification characteristics: anomalous eutectic solidification (eutectic alloy), independent nucleation and growth of peritectic phase (peritectic alloy) and phase separation is suppressed (monotectic alloy). As compared with high undercooling process, the melt quenching method is easy to obtain the fine and uniform rapid solidification microstructure.

The relationships between the microstructure and resistivity of three kinds of multiphase alloys have been studied systematically. With the rise of cooling rate, the

number of metastable phase increases, which intensifies the scattering of free electrons, leading to the remarkable increase of electrical resistivity. Due to the increase of solubility, crystal defects density and dispersion degree of (Cu) phase as well as microstructure refinement, the resistivity of Cu-Pb peritectic alloys increases remarkably with cooling rate. The increase of cooling rate makes the amount of grain boundary and dislocations in peritectic alloys increase, which intensifies the scattering of free electrons, leading to the remarkable increase of electrical resistivity. Due to the increasing of cooling rate, the solubility of solute in eutectic alloy phase and the amount of crystal defects increase, which intensifies the scattering of free electrons, resulting in the remarkable increase of electrical resistivity. Under the condition that the grain boundary reflection coefficient  $r$  approaches 1, the electrical resistivity of rapidly solidified multiphase alloys can be predicted theoretically.

**Key words:** Multiphase alloy; Rapid solidification; Undercooling; Cooling rate; Microstructural morphology; Electrical resistivity

符号表  
List of symbols

$C_0$	Alloy composition	$T$	Interface temperature
$W$	Atom weight	$T_r$	Initial temperature of roller
$\Delta H$	Heat of fusion	$R$	Radius of roller
$\alpha$	Heat diffusion coefficient	$\omega$	Rotation rate of wheel
$\lambda$	Thermal conductivity	$V_r$	Velocity of roller surface
$C$	Specific heat	$U_j$	Velocity of flow at nozzle
$C_E$	Equivalent specific heat	$U$	Vertical velocity of flow
$\rho$	Density	$V$	Horizontal velocity of flow
$\rho_0$	Density coefficient of melt	$Q$	Liquid flux in nozzle
$\eta_0$	Viscosity coefficient of melt	$\Delta T$	Temperature step
$\eta$	Viscosity of melt	$\Delta t$	Time step
$\nu$	Dynamic viscosity	$a$	Thickness of alloy ribbon
$\nu_0$	Dynamic viscosity coefficient	$x$	Abscissa
$E$	Activation energy of viscosity	$y$	Y-coordinate
$T_p$	Temperature of melt	$R$	Gas constant
$T$	Temperature	$g$	Acceleration of gravity
$H$	Height of puddle	$\rho$	Resistivity of alloy
$L$	Width of puddle	$\rho_0$	Intrinsic resistivity
$l$	Width of nozzle		
$P$	Pressure	Subscript	
$P_a$	Atmosphere pressure	L	Liquid phase
$P_j$	Pressure at nozzle	S	Solid phase
$h$	Heat transfer coefficient	r	Roller
$T_+$	Interface temperature	Top arrow	Vector

## 西北工业大学 学位论文知识产权声明书

本人完全了解学校有关保护知识产权的规定，即：研究生在校攻读学位期间论文工作的知识产权单位属于西北工业大学。学校有权保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版。本人允许论文被查阅和借阅。学校可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。同时本人保证，毕业后结合学位论文研究课题再撰写的文章一律注明作者单位为西北工业大学。

保密论文待解密后适用本声明。

学位论文作者签名：徐锦锋

2006年4月25日

指导教师签名：魏炳波

2006年4月25日

---

## 西北工业大学 学位论文原创性声明

秉承学校严谨的学风和优良的科学道德，本人郑重声明：所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下进行研究工作所取得的成果。尽我所知，除文中已经注明引用的内容和致谢的地方外，本论文不包含任何其他个人或集体已经公开发表或撰写过的研究成果，不包含本人或他人已申请学位或其它用途使用过的成果。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。

本人学位论文与资料若有不实，愿意承担一切相关的法律责任。

学位论文作者签名：徐锦锋

2006年4月25日

## 本文的主要成果与创新之处

1、研究了 Fe-Sn 偏晶系合金在急冷快速凝固过程中的组织和相选择特征，理论分析了偏晶合金组织随冷却速率演变规律。发现随着冷速的增大，亚稳相的种类及含量趋于增多，偏晶、亚偏晶合金的组织形态由柱状晶向等轴晶转变。过偏晶合金则因发生液相分离和熔体流动而形成规则排布的纤维状组织。

2、对比分析了 Cu-Pb 偏晶系合金在急冷和深过冷条件下的快速凝固特征。实验结果表明，在深过冷条件下富 Pb 相主要分布于(Cu)枝晶晶界，而在急冷快速凝固条件下晶内(Pb)相含量明显增大。随着冷却速率的增大，基体组织显著细化，富 Pb 相分布更趋均匀。

3、通过系统研究包晶系合金急冷快速凝固过程，揭示出包晶合金的组织形成规律。急冷条件下 Co-Cu 包晶合金的包晶转变被抑制，包晶相可从过冷熔体中直接形核析出。Fe-Cu 包晶合金发生液相分离的成分范围缩减至 40~66.4%Cu。随着冷却速率的增大，凝固组织显著细化。

4、对液相流动与组织形成的相关规律进行了理论计算。发现在急冷快速凝固条件下，具有液相分离行为的偏晶和包晶合金于液池底部高约 200 $\mu\text{m}$  的急冷区内发生液相分离。分离的  $L_2$  液滴在辊面驱动的熔体流动剪应力作用下发生变形，通过碰撞聚合或搭接凝并，经快速凝固形成纤维状组织。

5、对共晶合金的急冷快速凝固研究发现，共晶合金的快速凝固组织以不规则共晶为特征。在大的过冷度或冷却速率下，两相竞争形核、随机分枝和交互生长导致不规则共晶的形成。随着冷速增大，共晶组织显著细化，均匀性明显提高。

6、对比分析了偏晶、包晶和共晶三类合金快速凝固的个性和共性规律。在急冷和深过冷两种快速凝固方式中，急冷快速凝固的冷却速率比大体积深过冷快速凝固高出 2~3 个数量级。三类合金对冷速均十分敏感。随着冷速的增大，复相合金的竞争形核与生长态势增强，凝固组织显著细化，均匀性提高。凝固特性表现为：不规则共晶凝固、包晶相独立形核生长和相分离受到抑制。

7、通过研究三种不同类型合金的快速凝固过程，揭示出快速凝固合金的组织形态与电学性能之间的相关规律。随着冷却速率的增大，固溶度增大、晶体缺陷和亚稳相数量增多，对自由电子的散射作用增强，复相合金电阻率显著增大。



# 第一章 文献综述

本章简要介绍了实现液态金属快速凝固的物理条件及快速凝固特征；概述了偏晶合金、包晶合金和共晶合金的快速凝固研究现状；阐述了低维金属材料的电阻率理论和尺寸效应；指出了本文的研究目标和课题来源。

## 1.1 引言

快速凝固合金材料，如非晶、纳米晶和微晶材料制备技术的发展，为提升传统金属材料性能提供了新的契机。快速凝固材料以其组织精细均匀、偏析程度小、可形成亚稳相甚至非晶结构等组织特征，具有优异的物理化学性能，在微电子、机械、化工和国防工业领域具有广泛的应用前景<sup>[1-3]</sup>。合金的物理、化学和力学性能与合金的成分、相结构和组织形态密切相关。由于快速凝固合金通常为亚稳态材料，其凝固过程受到超常物理条件如深过冷、急速冷却和凝固环境等的制约，凝固动力学机制十分复杂，所获得的凝固组织形态和亚稳相结构具有不确定性，从而造成快速凝固合金性能表征方面的特殊性。

近年来，凝固理论方面的研究已经取得了很大进展：从传热、传质和固液界面动力学三个方面对凝固动力学过程和快速晶体生长行为给出日趋合理的定量描述；日臻完善的固液界面形态稳定性理论，可在低速生长至高速生长的较大范围内，全面预测界面能、曲率效应、溶质截留效应和结晶潜热等对晶体生长方式和组织形态的影响规律，并提供晶体形态演变的定量判据。然而，现有的凝固理论并不能准确预测液态合金在快速凝固过程中可能形成的亚稳新相种类、晶体缺陷的类型及其数量。而且，迄今为止凝固科学界对快速凝固合金的相结构、组织形态和晶体缺陷与合金的物理化学性能之间的相关规律仍缺乏深入系统的研究。因此，有关快速凝固合金的微结构与其物理性能之间相关规律的研究具有一定的理论意义和工程应用价值。

## 1.2 快速凝固的物理条件

快速凝固包括急冷快速凝固和深过冷快速凝固，分别对应着不同的物理条件。

### 1.2.1 冷却速率

急冷快速凝固是通过提高热流从熔体中的导出速率来实现的快速凝固。其

基本原理为，设法减小熔体体积并减小熔体体积与其散热表面积之比，同时，减小熔体与热传导性能很好的冷却介质可能产生的界面热阻<sup>[1]</sup>。本质上，冷却速率是控制急冷快速凝固的重要的物理条件。由于凝固层内部热阻随凝固层厚度的增大而迅速提高，导致冷却速率和凝固速率的下降，这就决定了急冷快速凝固材料的形状至少在一维方向上很小，例如零维粉材、一维线材和二维带材均是在较大的冷却速率下获得的快速凝固材料<sup>[1]</sup>。

根据熔体分离和冷却方式的不同，快速凝固方法可分为模冷法、雾化法、表面熔凝法、沉积法、单辊法、双辊法和溢流法等<sup>[4]</sup>。不同方法所对应的冷却速率不尽相同，例如，模冷法的冷却速率在  $10^6 \sim 10^8 \text{ K/s}$ ；雾化法在  $10 \sim 10^7 \text{ K/s}$ ；单辊法在  $10^6 \sim 10^7 \text{ K/s}$  等。

通过测定合金的冷却曲线可以方便的获得熔体的冷却速率<sup>[5]</sup>。但是，由于急冷材料尺寸微小，制备过程中其飞行速度大，还存在液/固相、固/固相相互干扰等原因，采用热电偶法、光学测定法、高速摄影法等测温法实验难度大，而且精度不易控制。因此，在快速凝固研究中大多采用数值模拟等理论计算方法来获得熔体的冷却速率<sup>[6-16]</sup>。也可以用经验公式来估算实际的冷却速率，晶粒尺寸一般随冷却速率的增加而减小，它们之间呈指数函数关系<sup>[5]</sup>：

$$d_1 = B(dT/dt)^{-m} \quad (1.2)$$

式中， $dT/dt$  为熔体的冷却速率， $d_1$  为晶粒的平均尺寸， $B$ 、 $m$  是与合金成份有关的常数。

### 1.2.2 过冷度

深过冷是指在特殊实验条件下，通过消除异质晶核，使液态金属冷却至远低于其平衡凝固温度以下的温度，尔后发生快速晶体形核与生长的物理现象。过冷的液态金属处于热力学亚稳态，一旦发生晶体形核，其生长速度主要取决于过冷度的大小而不受外部冷却速度控制，凝固过程中释放的潜热被过冷熔体吸收，可大大减小导出的热量，从而在慢速冷却条件下获得很大的凝固速率。与急冷快速凝固的区别在于，深过冷快速凝固不追求大的冷却速率，使熔体达到较大的过冷状态，获得很大的过冷度是实现深过冷快速凝固的基本物理条件。在常规凝固条件下，熔体所能获得的最大过冷度为  $0.2T_L$ <sup>[17]</sup>。在深过冷条件下，由于最大限度的消除了异质晶核，熔体的形核受到抑制，可以获得更大的过冷度。譬如，王楠等人采用熔融玻璃净化技术，使  $\text{Cu-45\%Ge}$  过共晶合金获得  $0.23T_L$  的过冷度<sup>[18]</sup>，韩秀君使  $\text{Ni-75\%Cu}$  合金获得  $0.26T_L$  的过冷度<sup>[19]</sup>。

深过冷法的突出优点在于<sup>[20]</sup>：一是可以实现三维大体积液态金属的快速凝

固，为新型亚稳金属材料的开发提供了一种先进的高技术制备工艺；二是可以在慢速冷却过程中深入并且定量地研究快速凝固过程的动力学规律，为金属材料快速凝固组织形态控制及其性能优化设计奠定必需的理论基础。

实现熔体深过冷的方法大致可有<sup>[21]</sup>：液滴乳化法、熔融玻璃净化法、落管无容器处理技术和悬浮无容器处理技术等四类。

通过测定三维大体积液态金属的冷却曲线可以准确地获得液态金属的过冷度<sup>[22]</sup>。也可以通过理论计算来预测液态金属的过冷度大小。

### 1.2.3 凝固环境

液态金属周围的物理场(引力场、电磁场、温度场)、器壁、气氛和压力等环境因素对快速凝固过程具有显著的影响，从而构成控制快速凝固行为的物理条件。例如，在地面重力场中，由于重力驱动的 Stokes 运动会造成严重的宏观偏析，在偏晶合金凝固的情况下尤其严重<sup>[23-24]</sup>；容器器壁和氧化性气氛往往导致晶体的非自发形核<sup>[25-28]</sup>；压力下的结晶易于获得非晶、准晶结构<sup>[29-32]</sup>。

在各种环境条件中，空间环境是一种特殊的物理环境，空间环境具有三大基本特征<sup>[33]</sup>：微重力、超高真空和无容器。超高真空和无容器条件可最大限度的消除外来界面和异质晶核造成的非自发形核，容易实现液态金属的深过冷快速凝固；微重力条件克服了重力驱动的 Stokes 运动，并使晶体生长过程中的温度场和溶质扩散场具有均匀性和对称性特征，从而获得均匀细小、偏析程度小的凝固组织。

## 1.3 快速凝固特征

快速凝固是指液固转变非常快，使得固/液界面的推进速率（熔体的凝固速度）大于 1cm/s，从而获得常规凝固方法无法获得的成分分布、组织结构和相组成的相变过程<sup>[1,34]</sup>。熔体急冷法(Rapid Quenching)和深过冷法(high Undercooling)是实现快速凝固的两种基本方法<sup>[1]</sup>。深过冷法是通过抑制熔体的形核，使之获得很大的过冷度来实现快速凝固的方法。而急冷法则是通过对合金熔体实施强制冷却，使其获得较大的冷却速率来实现快速晶体生长的物理过程。快速凝固不仅能够避免熔体在常规铸造凝固过程中可能产生的各种伴生缺陷，获得成分均匀、组织精细和相结构特异的微观组织，而且为提高金属材料的物理、化学和力学性能，开发新型亚稳金属材料提供了新的途径<sup>[17]</sup>。快速凝固具有以下特征。

### 1.3.1 溶质截留

在快速凝固条件下, 不仅固相和液相内部溶质来不及充分扩散, 液固界面上的溶质迁移也将偏离平衡, 凝固过程的进行完全处在非平衡状态。随着凝固速率的增大, 液固界面状态经历完全扩散平衡—局域界面平衡—亚稳局域界面平衡—界面非平衡”的转变。当液固界面偏离平衡状态时, 平衡液相线斜率和平衡溶质分配系数均不再适用<sup>[35,36]</sup>, 界面溶质浓度场由实际溶质分配系数所支配。Cahn<sup>[37]</sup>、Jackson<sup>[38]</sup>和 Wood<sup>[39]</sup>等人对快速凝固过程中的实际溶质分配系数进行过研究, 而引用较为广泛的是 Aziz 等提出的溶质截留模型, 实际溶质分配系数表达式为<sup>[40,41]</sup>:

$$k = \frac{k_e + Va_0/D_L}{1 + Va_0/D_L} \quad (1.1)$$

其中  $k_e$  为平衡溶质分配系数,  $D_L$  为液固界面处液相内的溶质互扩散系数,  $a_0$  为固相原子间距,  $V$  为凝固速度。按照这一模型, 不论溶质分配系数  $k_e > 1$  还是  $k_e < 1$ , 实际溶质分配系数  $k$  总是随着凝固速率的增大而向 1 逼近。合金的偏析程度减小, 成分得以均匀化。当熔体凝固速度  $V \rightarrow \infty$  时, 实际溶质分配系数趋于 1, 即发生完全溶质截留, 从而实现无偏析凝固。

成份的均匀化主要表现在: (1) 溶质组元不均匀分布或偏析范围明显减小; (2) 快速凝固使得固液界面出现溶质分配不平衡或溶质截留现象, 使合金成份不均匀程度大大减小。

随着合金熔体冷却速率或过冷度的增大, 界面前沿溶质原子的扩散在很大程度上受到抑制, 溶质截留效应显著, 从而导致固溶体中溶质含量远高于平衡相图上的最大固溶度极限, 形成亚稳态的固溶度扩展的固溶体<sup>[1]</sup>。

### 1.3.2 晶粒细化

在快速凝固条件下, 由于形核过冷度(或冷却速率)大, 形核率高, 在极短的凝固时间内晶粒长大十分有限, 加之再辉过程又会发生枝晶臂熔断现象, 因此, 凝固组织显著细化, 可获得微晶, 乃至纳米晶<sup>[1,20]</sup>。

快速凝固合金从微观结构上可以分为晶态、非晶态、准晶态三大类。其中, 晶态合金是最重要的一类快速凝固合金。

### 1.3.3 亚稳相的形成

亚稳相是指在一定温度、压力、成分等状态条件下吉布斯自由能比稳定相高的相, 它必须在外界环境作用下经过热激活越过势垒才能转变成稳定相。它的特点在于, 既偏离稳定相又偏离不稳定相, 而且能在一定的条件下较长时间保持不变。在快速凝固条件下, 稳定相的形核可能受到抑制, 而某些亚稳相有

可能优先形核析出, 形成亚稳态新相<sup>[4,42,43]</sup>。亚稳相的形成是获得高新材料的物理基础之一。

#### 1.3.4 非晶态凝固

当合金熔体冷却速率极高或被过冷至玻璃态转变温度 $T_g$ 以下时, 结晶过程将被完全抑制, 形成非晶态合金<sup>[44-46]</sup>。自从 Duwez<sup>[47]</sup>等首次利用“喷枪”法得到了 Au-Si 非晶合金以来, 急冷法成为制备非晶材料的主要方法。Turnbull<sup>[48]</sup>等在 1984 年首次采用熔融玻璃净化技术以 1.4K/s 的冷速实现了三维大尺寸 Pd-Ni-P 合金的非晶态凝固, 从此, 利用深过冷技术研究和制备非晶合金成为材料科学研究的热点之一。

### 1.4 不同类型合金的快速凝固

#### 1.4.1 快速枝晶生长

枝晶生长是一种最为常见的凝固形态<sup>[4]</sup>。枝晶生长分为自由生长和强制生长。人们最初在定向凝固研究中发现, 随着晶体生长速率的提高, 界面形貌将依次发生下列转变: 平界面→胞状→枝状→胞状→平界面<sup>[1]</sup>。

1953 年哈佛大学教授 Chalmers 和他的合作者通过对金属凝固过程中固液界面形态的仔细考察, 提出了界面稳定性概念和成分过冷理论, 并导出了著名的成分过冷判据<sup>[49-50]</sup>:

$$G/V \geq \frac{mC_0(k-1)}{kD} \quad (1.3)$$

首次从界面稳定性角度揭示单相凝固结构出现复杂形态的内在原因。该理论不足之处在于: 以热力学平衡态为前提; 忽略界面曲率效应; 忽略液、固两相热物理参数的差异。

1964 年 Mullins 和 Sekerka 将流体动力学分析方法及干扰技术应用于凝固界面稳定性问题, 提出界面稳定性的线性动力学理论<sup>[51]</sup>:

$$\dot{\varepsilon}/\varepsilon = \left( \frac{V}{mG_c} \right) \left( b - \frac{V}{D} \right) (-\omega^2\Gamma - G + mG_c) \quad (1.4)$$

显然, 界面稳定性是由温度梯度, 界面能和溶质边界层三方面因素决定的。当  $V$  很小时, M-S 理论回到成分过冷理论。当  $V$  很大时, 出现平界面绝对稳定条件:

$$V_{\infty} = \frac{D_L \Delta T_0}{k\Gamma} \quad (1.5)$$

M-S 界面形貌稳定性理论, 从假定界面的稳定已稍受干扰出发, 并全面地考虑了界面能的作用, 求解扰动界面继续发展或消失的条件, 从理论上准确全面的解决了界面稳定性的分析问题, 从而在低生长速率至高生长速率, 以及在不同温度梯度状态下, 对固液界面形貌的转变给出了定量的描述。

1977 年, Langer 和 Muller-Krumbhaar<sup>[52]</sup>在 Ivantsov 解的基础上, 通过对枝晶尖端严格的稳定性分析, 提出了边缘稳定性原理, 即枝晶生长中其尖端处于分叉不稳定和侧枝不稳定之间的一种边缘状态, 枝晶生长的稳定性判据为:

$$\sigma^* = \frac{2Dd_0}{VL^2} = \text{const} \quad (1.6)$$

式中,  $\sigma^*$  为常数,  $D$  为扩散系数,  $d_0$  曲率长度,  $V$  为晶体生长速度,  $L$  为组织特征长度。

当  $\sigma > \sigma^*$ ,  $L$  增大, 导致  $\sigma$  减小, 侧向分枝不稳定; 当  $\sigma < \sigma^*$ ,  $L$  减小, 导致  $\sigma$  增大, 尖端分叉不稳定。

利用边缘稳定性, 可分别得到过冷度与枝端半径和生长速度的关系。

在快速凝固凝固条件下, 界面局域平衡假设失效, 液相线斜率、扩散系数、溶质分配系数均是生长速率的函数。

1987 年, Lipton、Kurz 和 Trivedi 等<sup>[53-55]</sup>综合 M-S 平界面和 Langer 的枝晶尖端稳定性理论及 Aziz 关于快速凝固过程中溶质截留理论模型, 建立了包括高生长速率、界面非平衡及界面曲率效应、动力学效应的普遍适用模型, 即 LKT 模型。它给出了枝晶尖端半径与生长速率、过冷度和化学成份之间的定量关系, 并运用临界稳定性的概念定量决定了枝晶尖端半径。在 LKT 模型中, 熔体的实际过冷度  $\Delta T$  由成分过冷度  $\Delta T_c$ 、热过冷度  $\Delta T_t$ 、曲率过冷度  $\Delta T_r$  和动力学过冷度  $\Delta T_k$  组成, 即

$$\Delta T = \Delta T_c + \Delta T_t + \Delta T_r + \Delta T_k \quad (1.7)$$

在自由生长条件下, 枝晶尖端半径可由下式来描述:

$$R = \frac{\Gamma/\sigma^*}{\frac{\Delta H P_t}{C_m} \xi_t - \frac{2m_1 C_0 (1-k) P_c}{1-(1-k)I_v(P_c)} \xi_c} \quad (1.8)$$

式中,  $\Gamma$  为吉布斯-汤姆逊系数,  $\sigma^*$  为常数,  $\Delta H$  为熔化潜热,  $P_c$  为溶质 Peclet 数,  $P_t$  为温度 Peclet 数,  $m_1$  平衡液相线斜率,  $C_0$  为合金成分,  $\xi_c$  为  $P_c$  的函数,  $\xi_t$  为  $P_t$  的函数,  $k$  为平衡分配系数,  $C_{pl}$  为熔体的热容,  $I_v$  为 Ivantsov 函数。

LKT 模型揭示了从枝晶生长到平界面绝对稳定性生长区内的界面形态演变规律及快速定向凝固条件下尖端半径与生长速率之间的定量关系。

### 1.4.2 快速共晶生长规律

共晶生长为另一种最为常见的凝固形态。共晶生长是从液相中同时结晶出两个或多个不同固相的物理过程。由于过冷度是共晶生长的热力学驱动力，而共晶生长速率又是影响最终凝固形态及其特征尺度的主要因素，因此过冷度、共晶层片间距和共晶生长速率三者之间的关系可反映快速共晶生长机制。1966年, Jackson 和 Hunt<sup>[56]</sup>建立了慢速生长条件下共晶生长的理论模型,即著名的 J-H 模型。该模型通过求解稳定扩散场方程,得到耦合生长固液界面前沿液相中的溶质分布,从而获得界面过冷度 $\Delta T$ 与共晶间距 $\lambda$ 及生长速率 $V$ 之间的关系

$$\lambda^2 v = K_2 / K_1 \quad (1.9)$$

$$\Delta T / \sqrt{v} = 2\sqrt{K_1 K_2} \quad (1.10)$$

$$\lambda \Delta T = 2K_2 \quad (1.11)$$

其中,  $K_1$ 、 $K_2$  分别表示为:

$$K_1 = \frac{\bar{m}}{\pi^2 D_l} C_0^* \quad (1.12)$$

$$K_2 = \frac{4\sigma^2 T_m^2}{\Delta H_m^2 \rho_\Delta} \quad (1.13)$$

式中,  $\bar{m} = m_\alpha m_\beta / (m_\alpha + m_\beta)$ ,  $m_\alpha$  和  $m_\beta$  分别为  $\alpha$  相和  $\beta$  相的液相线斜率,  $C_0^*$  为共晶线长度,  $D_l$  为扩散系数,  $\sigma$  是液固两相之间的界面能,  $T_m$  是共晶温度,  $\Delta H_m$  为结晶潜热。该模型确立了共晶生长时过冷度  $\Delta T$ , 共晶生长速率  $v$  及共晶层片间距  $\lambda$  之间的相关关系。此后数十年中的许多共晶生长理论模型都是基于 J-H 模型发展起来的。

在快速凝固条件下, 随着过冷度和冷却速率的增大, 共晶生长速度显著增大, 固液界面偏离平衡, 曲率效应和溶质截留效应显著增强, J-H 模型不再适用; 已有的研究结果亦表明, 二元共晶合金在凝固时存在一个临界过冷度  $\Delta T^*$ , 当  $\Delta T > \Delta T^*$  时, 共晶合金的组织形态由层片共晶转变为不规则共晶<sup>[105-108]</sup>。可见快速凝固是一个相当复杂的物理过程。1987 年, Trivedi、Magnin 和 Kurz 在 J-H 模型的基础上, 建立了适于高生长速率的 TMK 共晶生长理论模型<sup>[57]</sup>, 可表述为:

$$\lambda^2 v = f_1(v, P_e) \quad (1.14)$$

$$\Delta T / \sqrt{v} = f_2(v, P_e) \quad (1.15)$$

$$\lambda \Delta T = f_3(v, P_e) \quad (1.16)$$

在 TMK 模型中, 共晶层片间距和共晶生长速率不仅是过冷度  $\Delta T$  的函数, 而且

也是溶质扩散 Peclet 数  $Pe = V\lambda/2D_L$  的函数。TMK 模型可有效地预测二元共晶合金在快速生长条件下的凝固组织,但不能揭示“层片共晶→不规则共晶”转变。

### 1.4.3 快速包晶转变特点

包晶凝固是由一个固相与液相相互作用生成另一固相的过程。在平衡凝固过程中,合金熔体中首先析出初生相,随后发生包晶转变,生成包晶相<sup>[1]</sup>。相变转变式为  $L + \alpha \rightarrow \beta$ 。包晶合金的凝固分为三个阶段<sup>[58]</sup>: ①包晶反应; ②包晶转变; ③包晶相直接析出。在包晶反应阶段,  $\alpha$ 、 $\beta$  和  $L$  三个相相互接触。当初生相  $\alpha$  被包晶相  $\beta$  完全包裹后,  $\alpha$  相和  $L$  相之间被  $\beta$  相隔离,通过原子在  $\beta$  相中长程扩散进行包晶转变。在非平衡凝固条件下,包晶转变不能彻底进行,最后残留的液相直接生成亚稳的  $\beta$  相。

#### (1) 包晶反应

在液固反应阶段,液相  $L$ 、初生相  $\alpha$  和次生相  $\beta$  存在一个三相交界平衡点。Hillert<sup>[59]</sup>假设该点处三相的表面张力保持平衡,次生相  $\beta$  的生长需要通过溶质扩散以及初生相  $\alpha$  的溶解和局部重凝来维持。Fredriksson<sup>[60-61]</sup>和 John<sup>[62]</sup>等人以 Hillert 的假设为基础,对包晶反应过程进行了实验和理论研究,发现次生相  $\beta$  的生长方式及其生长前沿液相反应层的存在对包晶反应均有影响。

#### (2) 包晶转变

包晶相及其微观结构形态和尺度的形成受到冷却速度、界面移动速度、温度梯度及合金成份等条件的影响<sup>[1]</sup>。如果冷却速率足够慢,当包晶反应结束的时候,  $\beta$  相会把  $\alpha$  相与  $L$  相完全隔离,于是  $\beta$  相的继续生长是靠固相内长程扩散进行的。

#### (3) 包晶相直接析出

当熔体过冷或快冷至包晶转变温度以下时,不仅初生  $\alpha$  相向  $\beta$  相转变的驱动力增大,而且  $\alpha$  相和  $\beta$  相从过冷液相中独立形核析出的趋势增大,从而导致亚稳相  $\beta$  的形成。初生相和包晶相之间存在两种竞争方式,即形核竞争和生长竞争。在深过冷条件下,由于形核后组织的生长速度极高,而在生长过程中放出的大量相变热抑制了其它相的形核及生长,因此相及微观结构形成主要取决于形核竞争。而在定向凝固中,由于存在形核基底,通常两相的形核过冷度较小,因此最终的相组成主要取决于不同相之间的生长竞争。Fredriksson 等研究了 Cu-Sn 和 Ag-Sn 合金中  $\beta$  相直接形核析出行为。在给定界面能数值的前提下,假定液相完全互溶且固相中无扩散,用 Scheil 方程理论计算了定向凝固过程中  $\beta$



相直接从熔体中析出的热力学条件,并通过优化  $\beta$  相中的平均溶质扩散系数获得了与实验结果相吻合的理论分析结果。

包晶合金除具有上述快速包晶转变的特点之外,某些包晶系合金还具有亚稳液相分离的凝固特征。例如, Nakagawa<sup>[63]</sup>在测定过冷液态 Co-Cu 和 Fe-Cu 合金的磁化率时首次发现了这两种合金的亚稳液相分离现象,并实验测定了这两个合金体系在等原子成分附近的液相分离温度。这一研究结果引起人们对包晶合金液相分离及深过冷凝固研究的兴趣<sup>[64-72]</sup>。

#### 1.4.4. 快速偏晶转变及液相分离特征

偏晶合金以其优异的物理化学性能在工程应用领域受到广泛重视,大约至少有 500 种二元合金属于偏晶合金,加上三元合金,则数量更多<sup>[38]</sup>。偏晶合金具有很多独特的物理性能,可作高效的催化剂、高矫顽力永磁材料、耐磨轴承、高效电极等,在一些偏晶合金系中,还发现超塑性和超导现象,如 Cu-Pb 合金是很好的轴承材料和超导材料,Al-Pb 作耐磨材料,Zn-Bi 合金是很好的电化学材料,Bi-Ga 合金具有超导性。此外,Bi-Ga 偏晶合金具有半导体性能,Zn-Pb 偏晶合金是良好的电化学材料。然而,由于在偏晶合金的二元相图中存在着一个两种不同成分液相平衡共存的不混溶区,当合金凝固经过这个区域时,两种液相间的密度差导致该类合金在地面重力场铸造条件下极易产生严重的宏观偏析,乃至组元分层而几乎没有任何应用价值,从而严重地限制了这类偏晶合金在工业上的应用。因此,深入研究偏晶合金的凝固特性及液相分离机制具有一定的理论意义和工程应用价值。

##### (1) 深过冷快速凝固

董长星和魏炳波<sup>[73]</sup>在研究 Cu-37.4%Pb 偏晶合金的深过冷快速凝固组织时发现,随过冷度的增大,枝晶显著细化,但晶间 Pb 块尺寸增大;大的过冷度导致更多的 Pb 偏析于试样底部,表明大的过冷度促进 Pb 的合并、融合和沉淀,促进宏观偏析。另外,在较大的过冷度下,偏晶合金枝晶中会发生显著的溶质截留现象。Wang<sup>[74]</sup>等在研究 Fe-32.1wt%Sn 偏晶合金的深过冷行为及其快速凝固动力学机制时发现大的过冷度和快速枝晶生长促进宏观偏析的形成。曹崇德<sup>[58]</sup>对深过冷 Co-Cu-Fe 三元合金的亚稳相分离研究表明,玻璃和包敷状态及坩埚的润湿作用对分离两液相的偏聚具有重要影响作用。

##### (2) 急冷快速凝固

急冷快速凝固法是制取均匀偏晶合金较为理想的方法。工业上所用的偏晶

合金成分范围在 10-50%。美国 Imperial Clevite 公司率先应用单辊方法制备出高性能的 Al-Pb 轴承合金,展示了快淬技术在挖掘偏晶合金潜力方面的广阔前景<sup>[75]</sup>。在急冷快速凝固条件下,亚偏晶合金的组织存在两种类型<sup>[76]</sup>:等轴晶与共生形态。对于等轴晶凝固,Pb 颗粒得以显著细化;对于共生凝固,其成分范围向亚偏晶的一端延伸,近偏晶共生形态明显改善。共生凝固又可分为规则共生和不规则共生<sup>[77]</sup>。当液滴与母相之间的润湿性较差时,较难获得稳定生长的规则共生复合材料。

### (3) 定向凝固

定向凝固技术可制取原位复合材料,其组织有两类<sup>[78-79]</sup>:类共晶组织和不规则结构。定向凝固组织形成主要与界面张力、润湿角、温度梯度及生长速率等因素有关<sup>[80]</sup>。大的生长速率有利于形成排布规则的类共晶组织<sup>[81]</sup>,快速生长以一种非稳态的生长方式进行,只有在定向凝固速度超出某一足以克服相互接触的两相所产生的排斥压力的临界速度时才有可能实现复合生长。

### (4) 偏晶合金液相分离特征

#### 偏晶合金的形核特点

偏晶合金中第二相也是通过形核和长大形成的。早在 60 年代人们便开始探讨偏晶系材料的形核特点。Sundquist 和 Oriani<sup>[82]</sup>等先后对  $C_7H_{14}$ - $C_7F_{14}$  偏晶系液—液相变形核进行了试验研究。研究结果发现,该系的临界形核过冷度随体系成分的变化而变化。当第二组元的含量较小或较大时,需要很大的过冷度才能形核,但当体系的成分达到临界点成分时形核则不需要过冷度。Perepezko 等<sup>[83]</sup>对 Ga-Bi 合金在组元不混溶区内的形核进行了实验研究,得到形核所需过冷度与合金成分之间的关系:当 Ga 含量在临界点成分至 87at% 之间时液—液相变的形核不需要任何过冷度,而当 Ga 含量小于临界点成分或大于 87at% 时,形核过冷度随 Ga 含量对临界点成分偏离的增加而增大。目前所有有关偏晶系形核的研究都证明了这一点。

#### 偏晶合金液相分离机制

空间微重力环境的开发及航天技术的快速发展,为偏晶合金的研究带来了新的契机。利用空间微重力环境制备均质偏晶合金的尝试,至少可以追溯到 20 世纪 60 年代。1967 年前苏联在“联盟 6 号”宇宙飞船上进行了合金熔化、凝固和焊接的试验。70 年代初,美国 NASA 研究人员 Witt 等人先后在 Skylab 和 Apollo-Soyuz 飞船上生长了 InSb 和 Ge 的晶体。主要运用飞机飞行、空间轨道器

运行(空间站)、宇宙飞船、返回式卫星和航天飞机进行试验。在空间材料实验项目中,至少有 20%的项目为偏晶合金。使用最多的合金是 GaAs GaSb InSb、Zn-Pb 合金等。科学家们原以为,在微重力条件下,重力驱动的 Stokes 运动在很大程度上被削弱,亚稳液相分离将会受到抑制,从而获得第二相均匀分布的凝固组织。然而,初步的试验结果大大出乎人们的预料,重力的消除并未从根本上改善宏观偏析<sup>[84]</sup>。这使人们意识到,除重力条件之外,还有其它未知因素对液相分离产生重要影响。

Loherg<sup>[85]</sup>对 Al-In 合金进行了微重力条件下的凝固实验,发现 In 对  $Al_2O_3$  坩埚较好的润湿性诱发了液相分离的产生。Potard<sup>[84]</sup>也发现,Al 对 SiC 坩埚良好的润湿性促进了 Al-In 合金液相分离。这说明合金组元外来界面的润湿性是导致液相分离的主要因素之一。

但是,Gells<sup>[86]</sup>等的实验发现,即使不存在外来界面,在空间微重力条件下,Al-In 合金的液相分离仍不可避免。深入的理论分析表明,在微重力条件下,由温度梯度引起的 Marangoni 运动是导致偏晶合金液相分离的根本原因。温度梯度产生界面张力梯度,张力梯度促使相间界面能趋于最低,从而产生 Marangoni 对流。在地面重力场中,Marangoni 运动被 Stokes 运动所掩盖,而在微重力条件下才凸现出来。Fredriksson<sup>[87-88]</sup>等利用火箭飞行过程中形成的微重力条件对 Zn-Bi 合金进行了研究。发现 Marangoni 对流和残余重力驱动的 Stokes 对流促使液滴迁移和 Ostwald 凝并,从而导致粒子的粗化程度超出 Ostwald 方程的预测范围。而且对液滴 Stokes 运动和 Marangoni 运动速度的理论分析表明,在微重力条件下,Marangoni 运动对液相分离的作用比 Stokes 运动更为显著,例如,由  $0.01^{\circ}C/cm$  温度梯度产生的 Marangoni 迁移速度可与重力加速度为  $10^{-4}g$  时液滴的 Stocks 运动相比拟,在较大的温度梯度时,则可与地面条件下液滴的 Stocks 运动相比拟。以后的大量研究,其中包括我国于 1987~1990 年间利用返回卫星对 Al-Pb、及 Zn-Pb 合金进行的微重力凝固研究<sup>[89-92]</sup>,均证明第二相液滴的 Marangoni 迁移是微重力环境下产生宏观偏析主导性因素。

Fredriksson 等<sup>[87]</sup>对 Zn-Bi 合金的微重力凝固研究还表明,冷却速度、第二相体积分数和界面能对液相分离及凝固组织有着直接的影响。当第二相体积分数较高时,第二相颗粒粗化,偏析程度加剧;低冷速条件下,易于获得第二相分布比较均匀的凝固组织,而当冷速较大时,组织的均匀性下降;凝固界面与第二相液滴间的界面能较小时,凝固界面对第二相液滴的推移作用减小,有利于获得均匀的凝固组织。

文献<sup>[48]</sup>认为偏晶合金的相分离过程大致可分为三个阶段。第一,当均一的

熔体冷却至组元互溶温度以下时,熔体通过能量起伏和浓度起伏,迅速形成大量的第二相晶核或液滴,并依赖于溶解在热力学上处于亚稳的一类尺寸较小的质点(Ostwald 凝并),通过扩散长大达到浓度平衡。第二,在液滴较小时,液滴的布朗运动开始起主要作用。在这一过程中,新相液滴不断碰撞、聚合粗化。在以上的两阶段都可能伴随着液滴 Marangoni 运动的进行。第三,当液滴达到一定尺寸后,在组元间密度差的作用下,第二相液滴开始沉积或漂浮,并在运动过程中不断捕捉尺寸较小的液滴,即发生重力凝并,最终导致熔体的分层。

除了在空间微重力条件下开展偏晶合金的凝固研究之外,更多的研究者则是在地面上,利用落塔、落管和正交电磁场等手段,通过模拟空间微重力条件对偏晶合金的液相分离进行研究,如美国 NASA 首先用落塔来研究偏晶合金的凝固行为。魏炳波等人根据空间环境三大特征,建立起地面模拟空间环境实验体系,对 Cu-Pb、Ni-Pb 和 Fe-Sn 等偏晶系合金的落管无容器凝固行为进行了深入研究,在一定的过冷度范围内获得了均匀弥散的偏晶组织<sup>[93]</sup>。Wang<sup>[94]</sup>等人通过对落管中壳核组织的理论分析,阐明微重力条件下 Marangoni 运动与液相分离之间的内在联系。

迄今为止,通过在重力及微重力条件下对偏晶合金凝固过程的研究,人们已经认识到下列各因素对液相分离均具有重要影响。它们是:(1)形核;(2)生长—扩散—对流/扩散;(3)重力造成的沉积或上浮;(4)相间界面能;(5)Ostwald 凝并;(6)Marangoni 运动;(7)第二相含量和冷却速度;(8)形状改变引起的二次对流。

上述研究进展为深入探索超常凝固条件下合金的组织形成规律、快速晶体生长行为及快速凝固动力学机制奠定了良好的理论和实验基础。

### 1.5 低维金属材料的电学性能

快速凝固理论和金属薄膜理论的快速发展,为低维非晶、纳米晶和微晶材料的开发应用奠定良好的理论基础,同时,促进和推动了凝聚态理论中介观物理的研究。金属薄膜材料尺寸微小,通常在纳米至微米级。由于表面和界面的存在,超薄金属薄膜的电阻率呈现尺寸效应,即随着薄膜厚度的减小,电阻率急剧增大<sup>[95-101]</sup>。低维金属薄膜在微电子和各种功能材料中的进展,其电学性能的研究受到材料科学和凝聚态物理研究领域的广泛关注。

金属薄膜的电阻率研究已有一个多世纪的历史,许多人在此领域中进行了广泛的研究。研究金属薄膜的电子输运理论可分为两种<sup>[101]</sup>:半经典的方法和量子方法。两种方法均以自由电子模型为基础。

### 1.5.1 金属薄膜电阻率理论

#### (1) 玻尔兹曼方程(Boltzmann equation)

研究金属薄膜电子输运理论的基本方程为<sup>[97-101]</sup>:

$$\mathbf{v} \cdot \text{grad}_r f - \frac{e\mathbf{E}}{m} \text{grad}_v f = \left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_c \quad (1.18)$$

式中,  $r$  为电子的位置,  $v$  为电子的速度,  $f=f(r, v, t)$  电子分布函数, 一般是时间的函数,  $E$  为外加电场,  $\text{grad}_r$  为与坐标有关的梯度,  $\text{grad}_v$  为与速度有关的梯度,  $(\partial f / \partial t)_c$  为电子间相互碰撞引起的  $f$  的变化量,  $\tau$  为与电子碰撞有关的驰豫时间。通过施加相关边界条件, 求解电子输运方程(1)即可获得金属薄膜的电阻率。

#### (2) Fuchs 理论 (F-S model)

1938 年, Fuchs<sup>[97]</sup>首次研究了表面对薄膜输运特性的影响, 开创了经典的金属薄膜电阻率理论。Fuch 假定, 块体材料中普通的散射机制会在薄膜中发挥作用, 另外, 薄膜表面给电子分布函数施加了一个边界条件, 从而使薄膜材料的总的电阻率增大。该薄膜表面对电阻率的影响被称为尺寸效应。其研究方法是将表面引起的边界条件与 Boltzmann 方程相结合, 并引入镜面反射系数  $p$  即可方便地对方程进行求解, 得出电阻率随膜厚变化的关系<sup>[97]</sup>:

$$\rho = \rho_i \left[ 1 - (3/2k)(1-p) \int_0^\infty \left( \frac{1}{t^3} - \frac{1}{t^5} \right) \frac{1 - e^{-kt}}{1 - pe^{-kt}} dt \right]^{-1} \quad (1.19)$$

$$k = a/l_i \quad (1.20)$$

$$\rho_i l_i = \frac{12\pi^3 \hbar}{e^2 S_F} \quad (1.21)$$

式中,  $\rho$  为薄带电阻率,  $\rho_i$  为固有电阻率(与厚度无关的大块的材料),  $l_i$  为电子平均自由程,  $a$  为薄带厚度,  $p$  为镜面反射系数, 通常取 0~1(单晶材料取 0.5;多晶材料取 0),  $\hbar = 1.0546 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$  为常数,  $e = 1.602192 \times 10^{-19} \text{ Q}$  为电子电荷,  $S_F$  为费米面的自由面积。

Fuchs 理论的适用范围: 试样的某些物理尺寸达到电子平均自由程的量级。

Fuchs 从理论上阐明了碱金属薄膜的电阻率往往高于原始块体材料, 且随膜厚的减小而急剧增大的事实。其适用范围是试样的某些物理尺寸达到电子平均自由程的量级。研究的焦点在于  $p$  值的确定上, 通常的办法是假定  $\rho_i$ 、 $l_i$  为常数, 将测量的数值代入 Fuchs 公式进行拟合, 找出与实测线最为接近的曲线所对应的  $p$  值即可。在所有情况下, 单晶薄膜比多晶薄膜具有的更低的电阻率, 因

而  $p=0$ (单晶):  $p \approx 0.5$ (多晶)。

### 1.5.2 多晶薄膜的尺寸效应

#### (1) M-S 模型 (M-S model)

Mayadas<sup>[102]</sup>发现, 在 F-S 模型中,  $\rho_i$ 、 $l_i$  并不为常数, 比如,  $\rho_i$  随厚度的增大而减小。而且, 薄膜晶粒的尺寸与膜厚相当( $1000\text{\AA} \leq d \leq 10\,000\text{\AA}$ )。因此, Mayadas 和 Shatzkes<sup>[97]</sup>认为,  $\rho_i$  随膜厚的减小是由于增加晶粒的尺寸, 不仅是由于 Fuchs 尺寸效应, 而且与晶粒尺寸的影响有关。薄膜的电阻率可按以下两种途径进行理论估算:

##### 晶界电阻率

考虑体散射和膜长度方向的晶界散射, 谓之晶界电阻率  $\rho_g$ , 表达式为<sup>[97]</sup>:

$$\rho_0 / \rho_g = 3 \left[ \frac{1}{3} - \frac{1}{2} \alpha + \alpha^2 - \alpha^3 \ln \left( 1 + \frac{1}{\alpha} \right) \right] \quad (1.22)$$

$$\alpha = l_0 r / d(1-r) \quad (1.23)$$

式中,  $\rho_0$  和  $\rho_g$  分别为合金固有电阻率和晶界电阻率;  $r$  为晶界散射系数, 通常取值在 0~1 范围;  $l_0$  为电子平均自由程;  $d$  为晶粒平均尺寸。

$$\text{当 } \alpha \ll 1 \text{ 时, } \rho_g / \rho_p \approx 1 + \frac{3}{2} \alpha, \quad (1.24)$$

$$\text{当 } \alpha \gg 1 \text{ 时, } \rho_g / \rho_p \approx \frac{4}{3} \alpha. \quad (1.25)$$

##### 表面—晶界电阻率

在考虑表面散射、薄膜长度方向的晶界散射和体散射的情况下, 合金的电阻率为<sup>[97]</sup>:

$$\rho_f = \left\{ \frac{1}{\rho_g} - \frac{6}{\pi k_0 \rho_0} (1-p) \int_0^{\pi/2} d\phi \int_0^1 dt \frac{\cos^2 \phi}{H^2(t, \phi)} \times \left( \frac{1}{t^3} - \frac{1}{t^5} \right) \frac{1 - e^{-k_0 H(t, \phi)}}{1 - p e^{-k_0 H(t, \phi)}} \right\}^{-1} \quad (1.26)$$

$$H(t, \phi) = 1 + \alpha / \cos \phi (1 - 1/t^2)^{1/2} \quad (1.27)$$

$$k_0 = a / l_0 \quad (1.28)$$

式中:  $\rho_f$  为薄带的电阻率,  $\rho_g$  为由晶界和背景散射引起的电阻率(点缺陷和声子),  $\rho_0$  为无限厚单晶的固有电阻率,  $a$  为薄带厚度,  $l_0$  为背景平均自由程,  $p$  为镜面反射系数, 通常取 0~1。

#### (2) 二流体模型

1982 年, Hoffmann 提出了著名的二流体模型, 建立了晶粒尺寸与金属电阻率之间的函数关系, 其表达式为<sup>[99,104]</sup>:

$$\rho_b = \text{Grain}(\lambda/D, T) = T^{\lambda/D} \quad (1.29)$$

式中,  $\rho_b$  为晶界电阻率,  $D$  为晶粒尺寸,  $T$  为穿透系数。

根据二流体模型, 运动中的电子在每个晶界上都要遭到散射, 如图 1.1 所示, 在  $\lambda_0$  路程中受到  $\lambda_0/D$  次散射, 这将导致参与导电的有效电荷密度降低, 从而造成金属电阻率增大。

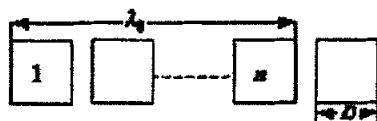


图 1.1 Hoffman 二流体模型示意图<sup>[99]</sup>

Fig.1.1 Schematic diagram of two fluid model by Hoffman<sup>[99]</sup>

### (3) 范平模型

F-S 理论考虑了膜厚方向两个边界对薄膜电阻率的影响, 但没有考虑晶粒间晶界的散射效应<sup>[101]</sup>。Mayadas<sup>[97]</sup>考虑了晶界散射, 但考虑的是膜平面方向上的晶界散射。在 F-S 和 Mayadas 理论的基础上, 范平从玻耳兹曼方程出发, 结合二流体模型, 求解了金属薄膜的电阻率公式<sup>[101]</sup>:

$$\rho = \rho_{\infty} \left\{ 1 - \left[ \frac{1}{2} + \frac{3}{4} \frac{\lambda}{d} \left[ 1 - p \exp\left(-\frac{\zeta}{\lambda} d\right) \right] \exp\left[-\frac{d}{\lambda}\right] \right\}^{-1} \quad (1.30)$$

式中,  $\rho_{\infty}$  为块体材料的电阻率,  $\lambda$  为电子自由程,  $d$  为薄膜的厚度,  $\zeta$  为穿透因子。

理论计算表明, 表面一晶界电阻率模型和范平模型并不适合厚度在微米级金属薄带电阻率的理论预测。

### 1.5.3 金属薄膜的量子尺寸效应

金属薄膜这种小尺寸系统不同于大块的金属系统, 限制在小尺寸系统中的电子可形成离散的量子化能级和相应的束缚态波函数, 对系统的各种物理性能都有影响, 会导致或产生量子尺寸效应<sup>[105-110]</sup>。

量子方法是通过建立金属薄膜的简单量子力学模型, 运用量子统计的久保公式和格林函数, 计算薄膜系统的电阻率及常用物理量<sup>[106-108]</sup>。

1967 年, Sandomirskii<sup>[96]</sup>首次研究了薄膜的量子尺寸效应。研究对象为厚度在 5~100Å 的薄膜, 其电子能级是离散的, 具有不连续性。盛利<sup>[110-112]</sup>等运用格林函数和久保公式分析了金属薄膜中的电子输运, 该理论充分考虑了量子尺寸效应, 比较适合于极薄的薄膜电子输运研究。1995 年, Sheng<sup>[112]</sup>等使量子法与经典 Fuchs 理论归于统一。

可见,研究金属薄膜的电子输运理论可分为两种:一种是讨论块状金属电子输运的半经典方法,以 F-S 理论为主要代表,这种方法将导电过程看成是电子与声子的碰撞,没有考虑薄膜的量子尺寸效应,它不适用于极薄的薄膜,只适用于较厚薄膜的电阻率分析。另一种是近年发展起来的量子方法,较有代表性的是运用格林函数和久保公式研究金属薄膜中的电子输运。该理论充分考虑了量子尺寸效应,比较适合极薄金属薄膜的电阻率分析。但该理论在表面散射的量子处理上仍不够成熟,未能把薄膜系统的两个粗糙表面散射的物理特征清楚地表现出来,诸如两表面散射是否存在相干效应、两表面散射引起的散射率是否能简单相加等。因此,对于较厚的薄膜,以 F-S 为代表的半经典理论在电阻率理论分析方面仍占有主流地位,而量子法主要用于对比和补充分析,其仅用于具有量子效应的超薄膜电导率分析。快速凝固合金薄带的厚度通常在几到几十微米,宜采用半经典理论对合金的电阻率进行理论预测。

在急冷快速凝固条件下,合金基体中往往产生较多的晶体缺陷。按照 Matthiessen<sup>[113-115]</sup>的假设,合金的电阻率是由声子  $\rho_0$  及杂质  $\rho_i$ 、空位  $\rho_v$ 、间隙原子  $\rho_a$ 、位错  $\rho_d$  和晶界  $\rho_{gb}$  共同决定的,在室温下合金的电阻率可表示为

$$\rho = \rho_0 + \Delta\rho_{re} + \Delta\rho_v + \Delta\rho_a + \Delta\rho_d + \Delta\rho_{gb}, \quad (1.31)$$

并且,空穴、间隙原子以及它们的组合、位错等晶体缺陷都会对使金属电阻率增大<sup>[114]</sup>。由于半经典理论和量子方法对表面散射、缺陷、位错等的处理过于简化,用之预测快速凝固的电阻率必然产生较大的误差,很有必要从实验和理论两方面对快速凝固合金的电学性能做深入系统的研究,进一步完善低维材料的电阻率理论。

综上所述,凝固科学界对合金的快速凝固特征、晶体生长行为、快速凝固动力学机制及组织形成规律已做了大量的研究工作,为非晶、纳米晶等特殊亚稳材料的开发和制备提供了新的理论依据。作为亚稳材料,快速凝固特征赋予了合金优异的物理化学和力学性能。定量表征快速凝固合金的性能特点,建立合金微观结构与性能之间的内在联系,是材料科学和凝聚态物理共同关注的课题。

## 1.6 本文的研究目标及课题来源

本文以实验研究为主,同时对复相合金在快速凝固过程中的传热和熔体流动进行深入的理论分析。研究复相合金的急冷快速凝固过程、相结构和组织特



征及合金的电阻率特性。深入探索液相流动与快速凝固组织形成之间的内在联系。重点研究熔体流动和冷却速率对合金微观结构和电阻率的影响规律。

具体研究目标如下：

- (1) 通过深入系统地研究偏晶合金的快速凝固特征，揭示急冷快速凝固过程中液相流动与组织形成的相关规律；
- (2) 深入研究快速凝固包晶合金的晶体生长、相结构和组织特征，揭示包晶合金组织形态随冷却速率演变规律；
- (3) 探索共晶合金快速凝固过程及组织特征，揭示共晶合金组织演变规律；
- (4) 对比分析偏晶、包晶和共晶合金的快速凝固特征，揭示三种不同类型复相合金组织形成的个性和共性规律；
- (5) 在实验研究和理论分析复相合金快速凝固过程和组织特征的基础上，全面揭示晶体位向、相结构和组织形态与合金电阻率之间的相关规律。

本文研究课题来源于国家自然科学基金创新群体项目和重大项目(50121101, 50395105 和 50271058)以及霍英东教育基金项目(71044)。

## 参 考 文 献

- [1] 周尧和, 胡壮麒, 介万奇, *凝固技术*, 机械工业出版社, 1998.
- [2] J.F. XU, N.Wang and B.B.Wei, *Chinese Science Bulletin*, **49**, 2242(2004).
- [3] 赵德强, 杨元政, 李喜峰, 仇在宏, *金属功能材料*, **10**, 36(2003).
- [4] J. Schroes, T. Volkman, D. M. Herlach, D. R. Allen and J. H. perepezko, *Int. J. Rapid Solidification*, **9**, 267 (1996).
- [5] 李月珠, *快速凝固技术与材料*, 国防工业出版社, 1993.
- [6] G.X. Wang and E.F. Matthys. *Mater. Sci. Eng.*, **136 A**, 85(1991).
- [7] G.X. Wang and E.F. Matthys. *Int.J.Heat Mass Transfer.*, **35**, 141(1992).
- [8] K. Takeshita, P. H. Shingu. *Trans. Jap. Inst. Metals*, **27**, 454 (1986).
- [9] Z. Sun and H.A. Davies. *Materials Science and Engineering*, **98**, 71(1988).
- [10] H. Yu. *Metallurgical Transactions*, **18 B**, 557(1987).
- [11] E.M. Gutierrez and J. Szekeely. *Metallurgical Transactions B*, **17**, 695(1986).
- [12] A.B. Stanley and K.AI. Daniel, *Metallurgical Transactions B*, **19**(1988).
- [13] 杨院生, 董文辉, 陈晓明, 朱仕学, 胡壮麒, 惠希东, *金属学报*, **39**, 249(2003).
- [14] 惠希东, 杨院生, 陈晓明, 胡壮麒, *金属学报*, **35**, 1206(1999).
- [15] 张伟堂, 白敏丽, 杨洪武. *金属功能材料*, **9**, 12(2002).

- [16] X D Hui, Y S Yang, X M Chen, Z Q Hu, *Sci. Tech. Advanced Mater.*, **2**, 265(2001).
- [17] 胡汉起, *金属凝固原理*, 机械工业出版社, 2000.
- [18] N Wang, J R Gao and B Wei, *Scripta Materilia*, **41**, 959(1999).
- [19] X J Han, C Yang, B Wei, M Chen, Z Y Guo, *Mater. Sci. Eng.*, **307A**, 35(2001).
- [20] C. G. Levi, *Metall. Trans.*, **19A**, 699 (1988).
- [21] 王楠, 西北工业大学博士学位论文, 2000.
- [22] H P Wang, C D Cao and B Wei, *Chinese Sci. Bulletin*, **49**, 220(2004).
- [23] 贾均, 赵九州, 郭景杰, 刘源, *难熔合金及其制备技术*, 哈尔滨工业大学出版社, 2002.
- [24] 赵九州, *机械工程学报*, **32**, 36(1996).
- [25] 姚文静, 韩秀君, 魏炳波, *科学通报*, **47**, 99(2002).
- [26] 姚文静, 杨春, 韩秀君, 陈民, 魏炳波, 过增元, *物理学报*, **52**, 448(2003).
- [27] 刘向荣, 曹崇德, 魏炳波, *自然科学进展*, **13**, 79(2003).
- [28] N Wang and B Wei, *J. Alloys Comp.*, **302**, 274(2000).
- [29] V V Brazhkin and S V Popova, *Met. Phys.*, **7**, 103(1985).
- [30] V V Brazhkin, S V Popova and J. Less. *Common Met.*, **138**, 39(1988).
- [31] Y F Xu, X M Huang and W K Wang, *Appl. Phys. Lett.*, **56**, 1957(1990).
- [32] 姚斌, 张强, 苏文辉, *高压物理学报*, **4**, 50(1990).
- [33] H. U. 瓦尔特 (主编), 葛培文、王景涛等(译), *空间流体科学与空间材料科学*, 中国科学出版社, 1991.
- [34] W. Kurz and D. J. Fisher, *Fundamentals of Solidification*, 3rd ed, Trans. Tech.Publication, Switzerland, 1989.
- [35] J. C. Baker and J. W. Cahn, in: *Solidification*, ASM, Metals Park, OH, 1971, p23.
- [36] W. J. Bottinger, S. R. Corriell and R. F. Sekerka, *Mater. Sci. Eng.*, **65**, 27 (1984).
- [37] J. W. Cahn, S. R. Corriel and W. J. Boettinger, in: *Laser and Electron Beam Processing of Materials* (Ed.: C. W. White and P. S. Peercy), Academic, NY, 1980, p89.
- [38] K. A. Jackson, G. H. Gilmer and H. J. Leamy, in: *Laser and Electron Beam Processing of Materials* (Ed.: C. W. White and P. S. Peercy), Academic, NY, 1980, p104.
- [39] R. F. Wood, *Appl. Phys. Lett.*, **37**, 302 (1980).
- [40] M. J. Aziz, *J. Appl. Phys.*, **53**, 1158 (1982).
- [41] P. M. Smith and M. J. Aziz, *Acta Metall. Mater.*, **42**, 3515 (1994).
- [42] R. F. Cochrane, P. V. Evans and A. L. Greer, *Mater. Sci. Eng.*, **A 133**, 803 (1991).
- [43] M. Leonhardt, H.G. Lindenkreuz, W. Löser and J. Eckert, *Mater. Sci. Forum*, **312-314**, 275 (1999).
- [44] 闫志杰, 李金富, 王鸿华, 周尧和, *物理学报*, **52**, 1867 (2003).
- [45] 赵德乾, C.H.Shek, 汪卫华, *金属学报*, **37**, 754(2001).
- [46] 陈志浩, 刘兰俊, 张博, XI Yun, 王强, 祖方道等, *物理学报*, **53**, 3839(2004).
- [47] P. Duwez, R. H. Willens and W. Klement, *J. Appl. Phys.*, **31**, 1136 (1960).
- [48] H. W. Kui, A. L. Greer and D. Turnbull, *Appl. Phys. Lett.*, **45**, 615 (1984).
- [49] B Chalmers, *Principles of solidification*, New York: Wiley, 1966.

- [50] 冯端等, 金属物理学, 科学出版社, 北京, 1998.
- [51] W W Mullins and R F Sekerka, *J. Appl. Phys.*, **35**, 44 (1964).
- [52] J Langer and M Krumbhaar, *Acta Metall.*, **26**, 1681(1978).
- [53] J. Lipton, W. Kurz, and R. Trivedi, *Acta Metall.* **35**, 957 (1987).
- [54] R. Trivedi and W Kurz, *Acta Metall.*, **34**, 1663(1986).
- [55] R. Trivedi and W. Kurz, *Inter. Mater. Rev.* **39**, 49 (1994).
- [56] K. A. Jackson and J. D. Hunt, *Trans. AIME*, **236**, 1129 (1966).
- [57] R. Trivedi, P. G. Magnin and W. Kurz, *Acta Metall.* **35**, 971 (1987).
- [58] 曹崇德, 西北工业大学博士学位论文, 2001.
- [59] M Hillert, in: *Solidification and Casting Metals*, The Metals Society, London, 1979, p.81.
- [60] H. Fredriksson and T. Nylén, *Met. Sci.*, **16**, 283(1982).
- [61] M. EL-Bealy and H. Fredriksson, *Metall. Mater. Trans. B*, **27B**, 999(1996).
- [62] D. Ma, Y. Li, S.C. Ng and H. Jones, *Acta mater.*, **48**, 1741(2000).
- [63] Y. Nakagawa, *Acta Metall.*, **6**, 704(1958).
- [64] Q. Chen and Z. Jin, *Metall. Trans.*, **26A**, 417(1995).
- [65] A. Munitz, *J. Mater. Sci.*, **30**, 2901(1995).
- [66] A. Munitz and R. Abbaschian, *J. Mater. Sci.*, **33**, 3639(1998).
- [67] X. Song, S.W. Mahon and R.F. Cochrane, *Mater. Res. Bull.*, **32**, 485(1997).
- [68] G. Wilde and J.H. Perepezko, *Acta Metall.*, **47**, 3009(1999).
- [69] I. Yamauchi, N. Ueno, M. Shimaoka and I. Ohnaka, *J. Mater. Sci.*, **33**, 371(1998).
- [70] C.D.CAO, N. WANG and B.B.WEI, *Science in China (series A)*, **43**, 1318(2000).
- [71] M.B.Robinson, D.Li, T.J.Rathz and G.Williams. *J. Mater. Sci.*, **34**, 3747(1999).
- [72] 孙占波, 宋晓平, 胡柱东, 杨森, 曹崇德, 魏炳波, *中国有色金属学报*, **11**, 68(2001).
- [73] C. Dong and B. Wei, *J. Mater. Sci. Lett.*, **15**, 970(1996).
- [74] N.Wang and B.Wei, *Mater. Sci. Eng.*, **345 A**, 145(2003).
- [75] R.N. Hall, *Phys. Rev.*, **88**, 138(1952).
- [76] 蔡英文, 李建国, 傅恒志, *材料科学与工程*, **12**, 52(1994).
- [77] 蔡英文, 李建国, 傅恒志, *材料工程*, **4**, 20(1995).
- [78] C.Stöcker and L.Ratke, *J. Crystal growth*, **203**, 582 (1999).
- [79] R.N.Grugel, T.A. Lograsso and A.Hellawell, *Metall. Trans.*, **15A**, 1003(1984).
- [80] G.A. Chadwick, *J. Appl. Phys.*, **16**, 1095(1965).
- [81] J.D. Livingston and H.E. Cline, *Trans. Am. Inst. Soc. Eng.*, **245**, 1969(1969).
- [82] B.E. Sundquist, *J. Chem. Phys.*, **36**, 2604 (1962).
- [83] J.H. Perepezko, *Materials Processing in the Reduced Gravity Environment of Space*, Elsevier Science Publishing Co. Inc., New York, 1982, p491.
- [84] C. Potard, in: *Materials Processing in the Reduced Gravity Environment of Space*(Ed.: G. E. Rindone), Elsevier Science Publishing Co. Inc., New York, 1982, p543.
- [85] B. Predel, L. Ratke and H. Fredriksson, in: *Fluid Science and Materials Science in Space* (Ed.: H. U. Walter), Springer Verlag, Berlin, 1987, p517.
- [86] T. Carblerg, H. Fredriksson, 17th AJAA Conf., New Orlean, 1979, paper 79-0173.

- [87] B. Predel, L. Ratke and H. Fredriksson, in: *Fluid Science and Materials Science in Space* (Ed.: H. U. Walter), Springer Verlag, Berlin, 1987, p517.
- [88] T. Carblerg, H. Fredriksson, 17th AJAA Conf., New Orlean, 1979, paper 79-0173.
- [89] 王希季, 林华宝, 苏连凤, *中国空间科学技术* 3, 28 (1995).
- [90] 达道安, 黄良甫, 谢燮等, *中国空间科学技术* 6, 4 (1988).
- [91] 达道安, 黄良甫, 奚日升, *中国空间应用的回顾与展望—1989 年空间应用座谈会文集*, 中国科学技术出版社, 北京, 1990, p160.
- [92] X. R. Zhong, L. Y. Lin and X. Xie, Abstract Proceedings of International Symposium On Microgravity Science and Applications, Beijing, 1993, p71.
- [93] 刘向荣, *西北工业大学博士学位论文*, 2004.
- [94] C.P.Wang, X.J.Liu, I.Ohnuma, R.Kainuma and K.Ishida. *Science*, **297**, 990(2002).
- [95] G. Fishman and D. Calecki, *Physical review letters*, **62**, 1302 (1989).
- [96] N. Trivedi and N.W. Ashcroft. *Physical Review B*, **38**, 12298(1988).
- [97] A.F. Mayadas and M. Shatzkes. *Physical Review B*, **1**, 1382 (1970).
- [98] G.J. van Gorp, *J. Appl. Phys.*, **46**, 1922 (1975).
- [99] 王晓平, 赵特秀, 季航, 梁齐, 董翊, *物理学报*, **43**, 297 (1994).
- [100] 王晓平, 赵特秀, 刘宏图, 施一生, 翁惠民, 郭学哲, *物理学报*, **43**, 823 (1994).
- [101] 范平, 伍瑞锋, 赖国燕, *真空科学与技术*, **19**, 445(1999).
- [102] A.F.Mayadas, *J. Appl. Phys.*, **39**, 4241(1968).
- [103] G. Reiss, J. Vancea and H. Hoffmann, *Phys. Rev. Lett.*, **56**, 2100 (1986).
- [104] U.Jacob, J Vancea and H.Hoffmann. *Physical Review B*, **41**, 11852 (1990).
- [105] 董正超, *物理学报*, **48**, 127(1999).
- [106] 董正超, *大学物理*, **16**, 10(1997).
- [107] 董正超, 盛利, 邢定钰, 董锦明, *物理学报*, **46**, 568(1997).
- [108] 董正超, 盛利, 邢定钰, 董锦明, *物理学报*, **45**, 249(1996).
- [109] 曹晓晖, 唐兆麟, 黄荣芳, 闻立时, 师昌绪, *金属学报*, **32**, 404(1996).
- [110] L.Sheng, Z.D.Wang, D.Y.Xing and J.X. Zhu, *Physical Review B*, **53**, 8203(1996).
- [111] R.Y.Gu, L.Sheng and D.Y.Xing, *Physical Review B*, **55**, 14450 (1997).
- [112] L.Sheng, D.Y.Xing and Z.D.Wang, *Physical Review B*, **51**, 7325(1995).
- [113] 阎守胜, *固体物理基础*, 北京大学出版社, 2001.
- [114] 田莪, *材料物理性能*, 北京航空航天大学出版社, 2001.
- [115] 陈国平, *薄膜物理与技术*, 东南大学出版社, 1993.

## 第二章 研究方案与实验装置

本章主要介绍了一种急冷快速凝固实验装置及其功能特点,简述了本文的研究对象、研究方案和样品的处理过程及分析方法,阐明了急冷熔体温度场和流速场的数值模拟方法。

### 2.1 研究对象

为了深入系统地研究复相合金在急冷快速凝固过程中的晶体生长、相结构和组织特征以及组织形成规律,本文选取三大类六种合金体系作为实验研究对象。主要包括 Fe-Sn 和 Cu-Pb 偏晶系合金, Co-Cu 和 Fe-Cu 包晶系合金, Co-Sn 和 Ni-Sn 共晶系合金为研究对象。

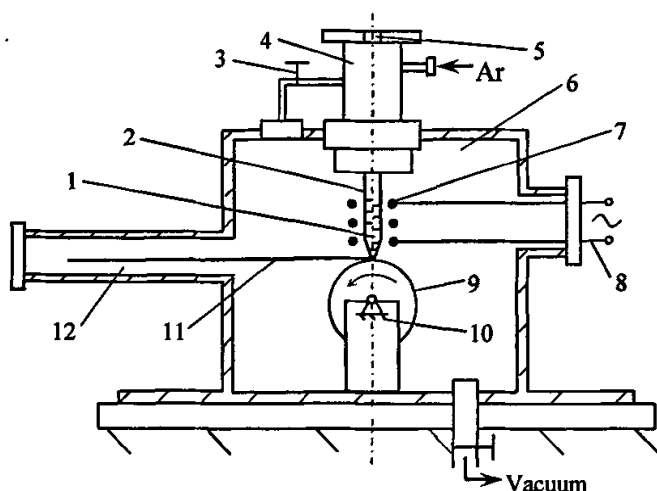
### 2.2 实验装置研制

采用单辊法(Melt-spinning method)实现快速凝固。其原理是采用高速旋转的急冷 Cu 辊将合金液流铺展成液膜并随单辊旋转一定的角度,经快速凝固后与单辊发生分离,进入收集器,制成具有一定厚度的合金条带。根据合金液引入方式的不同,可以分为自由喷射甩出法<sup>[1]</sup> (Free-Jet Melt Spinning (FJMS)法)和平面流铸造法(Planar Flow Casting(PFC)法)。两者的区别在于前者熔体的喷嘴离辊面距离较远,合金液通过喷枪喷射到高速旋转的急冷单辊上,形成薄膜并发生凝固。而后者合金液出口离单辊距离较近,在单辊与喷嘴之间形成一个液池。由于液池对合金液流有缓冲作用,因而可获得更加均匀的薄膜。

#### 2.2.1 急冷快速凝固实验装置

自行研制的急冷快速凝固实验装置如图 2.1 所示。其特点是:

- (1) 真空系统由大小两个真空室组成。两真空室间由导通阀实施导通和关闭操作。既能有效地防止合金在熔化和快速凝固过程中发生氧化;又可实现金属净化、熔体快淬和非晶制备多种功能。
- (2) 真空室用透明材料制作而成,便于对合金的快速凝固过程进行全方位可视化实时监控;
- (3) 选用角速度为  $333\sim 867\text{rad/s}$  的单相异步高速电机,辊面线速度在  $20\sim 52\text{m/s}$  可调。



1 液态合金样品; 2 石英试管; 3 真空室导通阀; 4 小真空室;  
5 远红外测温孔; 6 真空室; 7 感应线圈; 8 高频电源; 9 Cu 辊;  
10 单相异步高速电动机; 11 合金条带; 12 收集室

图 2.1 单辊急冷快速凝固实验装置示意图  
Fig. 2.1 Schematic diagram of melt spinning facility.

### 2.2.2 实验方法及过程

合金样品用高纯金属在超高真空电弧炉中熔配而成。样品质量约 1.0~1.6g。实验过程中,把样品放入底部开有 $\Phi 0.6\text{--}1.5\text{ mm}$ 喷嘴的 $\Phi 16\text{mm}\times 150\text{mm}$ 石英试管中,再将试管置入配有真空罩的辊轮顶部,抽真空至  $2.0\times 10^{-2}\text{Pa}$  后反充高纯 He 气(99.995%)至 1 个大气压。反复“抽真空—充 He 气”3~5 次之后,使用高频感应熔炼设备加热样品,使其熔化并过热 100 K 以上,保温 5~10 分钟后,向石英管中吹入高压 Ar 气,液态合金在高压下呈连续液流喷射到高速旋转的 Cu 辊表面,急冷凝固成合金条带。

通过改变 Cu 辊转速,来调整合金的冷却速率。实验过程中辊面线速度控制在 20~52m/s 之间。

## 2.3 急冷熔体温度场和流速场的理论计算

有关合金熔体快速凝固过程中组织形成规律的研究一直是凝聚态物理和材料科学共同关注的重要研究课题之一<sup>[1-3]</sup>。单辊技术可使液态金属获得较大的冷却速率,实现快速形核与生长,从而获得均匀细小的组织形态和亚稳相结构,它

已成为先进亚稳材料开发制备的重要手段。为了定量描述合金条带形成的物理过程,进而揭示液态金属的快速凝固机制和组织演变规律,上世纪 80 年代初,一些研究者<sup>[4-10]</sup>对合金熔体的急冷快速凝固行为展开了理论研究,建立了分析快速凝固过程中相关物理参量的理论预测模型。YU<sup>[11]</sup>认为,对平面流熔体快淬过程而言,雷诺数较低,可从简单的润滑理论和薄膜理论出发,推导出条带厚度与辊速之间的对应关系。Takeshita 和 Shingu<sup>[12-13]</sup>采用动量传输方程研究了液池的形成过程及液相流动行为,获得了熔池宽度和条带厚度与辊速之间的关系。随后, Sun 等人<sup>[14]</sup>将动量方程和能量方程相结合,进一步研究了合金条带厚度随辊速和换热系数的变化关系。Gutierrez 等人<sup>[15]</sup>通过联立连续方程和能量方程建模时,首次考虑了结晶潜热对传热行为的影响,并对平面流液池中的等温线和平均冷速等凝固参量进行了理论估算。Wang 等人<sup>[16-17]</sup>基于单元细分的 CVI(Control Volume Integral)控制体积积分算法,使用一维传热模型预测了固/液界面的温度及推移速度。惠希东等人<sup>[18-20]</sup>将动量方程、连续方程和热传导方程相结合,建立了单辊法制备非晶合金的二维传热与熔体流动数值模型,利用该模型可对非晶合金的温度场和冷却速率进行理论分析和预测。

上述研究结果为深入探索复相合金的快速凝固行为和组织形成规律奠定了良好的理论基础。

然而,由于大多数研究者均以非晶合金和纯金属为研究对象,在理论建模时或者无需考虑结晶潜热的影响,或者对结晶潜热的处理过于简单,或者采用了简单的一维传热模型,或者忽略 Cu 辊传热对界面换热的动态影响,或者对动量传输和能量传输的耦合处理重视不够,已有的理论模型较难直接用于急冷快速凝固条件下复相合金温度场和冷却速率的理论预测及组织形成规律的研究。而准确预测特定条件下熔体的冷却速率已成为控制快速凝固过程的重要环节之一。

本文在前人工作的基础上,将热传导方程、连续性方程和 Navier-Stokes 方程相耦合,建立了单辊急冷快速凝固条件下复相合金的传热与熔体流动数学模型。采用单元细分和数值差分方法对该模型进行数值求解,可获得不同辊速下急冷熔体的温度场和速度矢量场,进而得出合金条带的冷却曲线及对应的冷却速率,用之分析冷却速率和液相流动对复相合金组织形成的影响。

### 2.3.1 数学模型的建立

如图 2.2 所示为急冷快速凝固过程简图。合金熔体在受到高压气流作用的瞬间从坩埚底部的喷嘴中迅速喷射到高速旋转的 Cu 辊表面,经急速冷却凝固成合金条带。可见,凝固过程中伴有液相的高速流动和热量的急速散失是急冷快速凝

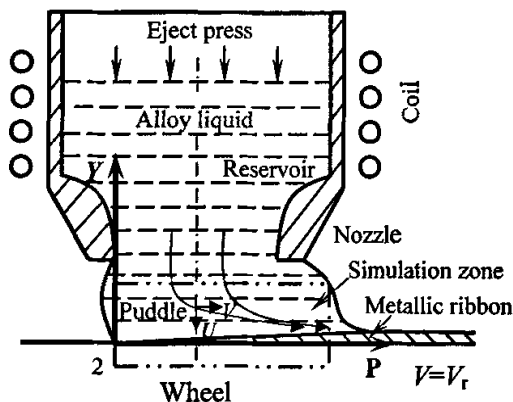


图 2.2 急冷快速凝固过程简图  
Fig.2.2 Schematic diagram of the melt-spinning process

固的基本特征。为了使模型简化，做几点假设：

- (1) 液池/Cu 辊接触界面为水平面，且两者不发生相对滑动；
- (2) 液池中合金液为牛顿流体；
- (3) 液池与环境没有热交换；
- (4) 在辊面以下  $R$  处的温度保持恒温  $293\text{K}$ ；
- (5) 喷嘴处的熔体温度保持恒温  $T_p$ 。

计算区域如图 2.3 所示：

Yu<sup>[11]</sup>认为条带厚度  $a$  与辊面线速度  $V_r$  成反比关系，有关系式：

$$a \approx \text{ribbon thickness} = \frac{Q}{\rho_s V_r} \quad (2.1)$$

根据质量守恒定律

$$U_j \times \Delta t \times l \times \rho_L = V_r \times \Delta t \times a \times \rho_s \quad (2.2)$$

可得喷射速度  $U_j$  与辊面线速度  $V_r$  之间的关系<sup>[9,11]</sup>

$$U_j = \frac{V_r \times a \times \rho_s}{l \times \rho_L} \quad (2.3)$$

其中， $\rho_s$  和  $\rho_L$  分别为固相和液相合金的密度， $Q$  喷嘴处的熔体流量， $l$  为喷嘴的宽度， $\Delta t$  为时间步长。

Navier-Stokes 方程

$$\frac{\partial V}{\partial t} + U \frac{\partial V}{\partial y} + V \frac{\partial V}{\partial x} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial P}{\partial x} + \nu(T) \nabla^2 V \quad (2.4)$$

$$\frac{\partial U}{\partial t} + U \frac{\partial U}{\partial y} + V \frac{\partial U}{\partial x} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial P}{\partial y} + \nu(T) \nabla^2 U \quad (2.5)$$



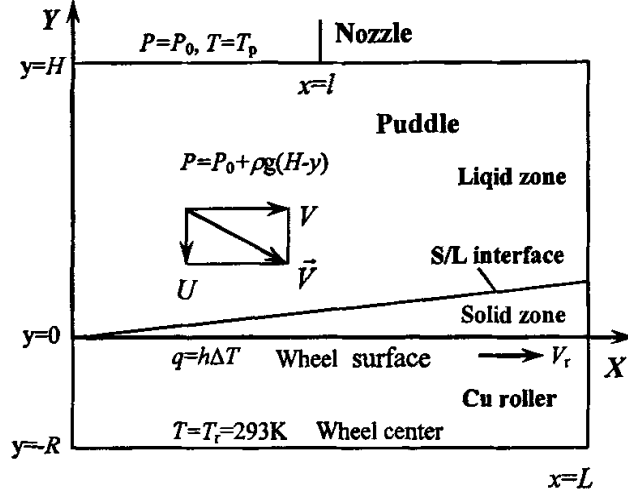


图 2.3 计算区域简图

Fig.2.3 Schematic illustration of calculated zone

其中  $U$  和  $V$  分别为  $x$  和  $y$  方向的分速度,  $g$  为重力加速度,  $\nu(T) = \nu_0 \exp(E/RT)$  为熔体动力学粘度系数,  $\rho(T) = \rho_0 + (T - T_0)(d\rho/dT)$  为熔体密度<sup>[21]</sup>。式中压强  $P$  表达式为:

$$P = P_0 + \rho g(H - y) \quad (2.6)$$

将公式(2.6)代入方程(2.4)和(2.5), Navier-Stokes 方程化简为:

$$\frac{\partial V}{\partial t} + U \frac{\partial V}{\partial y} + V \frac{\partial V}{\partial x} = \nu(T) \nabla^2 V \quad (2.7)$$

$$\frac{\partial U}{\partial t} + U \frac{\partial U}{\partial y} + V \frac{\partial U}{\partial x} = g + \nu(T) \nabla^2 U \quad (2.8)$$

连续性方程:

$$\frac{\partial U}{\partial y} + \frac{\partial V}{\partial x} = 0 \quad (2.9)$$

熔体和固体热传导控制方程

$$\frac{\partial T}{\partial t} + U \frac{\partial T}{\partial y} + V \frac{\partial T}{\partial x} = \alpha \left( \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \right) \quad (2.10)$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} + V \frac{\partial T}{\partial x} = \alpha \left( \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \right) \quad (2.11)$$

式中  $T$  为温度,  $k$  为热导率,  $\alpha$  为热扩散系数,  $\alpha = k/(\rho(T)C_p)$ ,  $C_p$  为热容, 采用表观热容法计入结晶潜热对传热过程的影响<sup>[10]</sup>

$$C_p = \begin{cases} C_L & T > T_L \\ C_E & T_s \leq T \leq T_L \\ C_s & T < T_s \end{cases} \quad (2.12)$$

$$C_E = C_L + \frac{\Delta H}{T_L - T_s} \quad (2.13)$$

其中  $C_L$  和  $C_s$  分别为液体和固体的比热,  $C_E$  为当量比热,  $T_L$  和  $T_s$  分别为液相线和固相线温度,  $\Delta H$  为熔化潜热。

Navier-Stokes 方程

初始条件:

$$0 \leq x \leq l, 0 \leq y \leq H \text{ 时: } U = U_j, V = 0 \quad (2.14)$$

边界条件:

$$\text{当 } x=0, x=L \text{ 时, } \frac{\partial U}{\partial y} + \frac{\partial V}{\partial x} = 0 \quad (2.15)$$

$$\text{当 } y=0 \text{ 时, } U=0, V=V_r \quad (2.16)$$

$$\text{当 } y=H, 0 \leq x \leq l \text{ 时, } U=U_j, V=0 \quad (2.17)$$

$$\text{当 } y=H, l \leq x \leq L \text{ 时, } U=V=0 \quad (2.18)$$

热传导方程

初始条件:

$$\text{当 } 0 \leq y \leq H \text{ 时, } T = T_p \quad (2.19)$$

$$\text{当 } -R \leq y \leq 0 \text{ 时, } T = T_r \quad (2.20)$$

边界条件:

$$\text{当 } y=H \text{ 时, } T = T_p \quad (2.21)$$

$$\text{当 } y=-R \text{ 时, } T = T_r \quad (2.22)$$

式中,  $l$  为喷嘴的宽度,  $H$  为液池的高度,  $L$  液池的宽度,  $R$  为辊轮的半径,  $T_p$  为熔体的初始温度,  $T_r$  为辊轮的初始温度。

辊轮与熔体接触表面的传热按照牛顿方式进行, 即  $k \partial T / \partial y|_{y=0} = h_i(T_+ - T_-)$ , 其中,  $T_+$  和  $T_-$  分别为熔体与辊轮接触界面熔体和辊轮一侧的温度,  $h_i$  为界面换热系数, 当  $y = -R$  时,  $T = T_r$ 。

### 2.3.2 计算方法及流程

采用数值差分法对数学模型进行数值求解, 计算流程如图 2.4 所示。该模拟

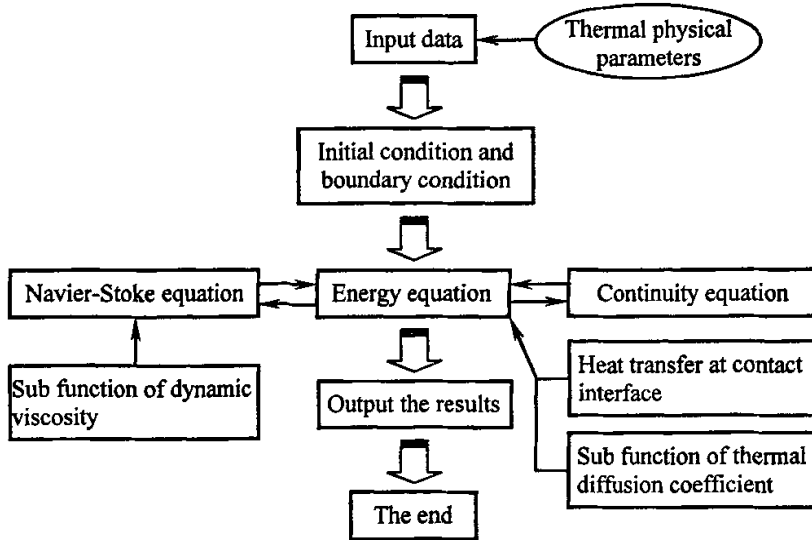


图 2.4 程序流程图  
Fig.2.4 Flow chart of program

程序可以计算的数值结果包括：冷却曲线、温度场、温度梯度、流速场、流速矢量场、速度梯度、粘度场、粘滞力和流线角度等。

## 2.4 总体研究方案

总体研究方案由三部分组成：(1) 分析研究快速凝固合金的组织形态和相结构，揭示复相合金的快速凝固动力学机制；(2) 理论分析液态合金在快速凝固过程中的物理场及其特征参量，阐明复相合金的组织演变规律；(3) 深入系统地探索冷却速率和组织形态与合金电学性能的相关规律。具体方案如下：

### 2.4.1 组织形态及相结构分析

合金条带经镶嵌、抛光和浸蚀后，采用 XJG-05 型金相显微镜、S-2700 型扫描电子显微镜观察和分析合金的组织形态，使用 D/MAX-1200 型 X 射线衍射仪 (XRD) 和能谱仪 (EDS) 分析合金的相结构和微区化学成分。

浸蚀剂及其配方因合金种类而异，见表 2.1。浸蚀时间取决于合金的种类及成分，在 1~10 min 不等。例如，Fe-Sn 合金的浸蚀时间取决于 Fe 的含量，Fe 含量越高则浸蚀时间越短，Fe-15.6%Sn 合金的浸蚀时间仅十秒左右，而 Fe-48.8 %Sn

表 2.1 浸蚀剂及其配方<sup>[22-23]</sup>Table 2.1 Etching solution and its compositions<sup>[22-23]</sup>

Kinds of alloys	Etching solution
Fe-Sn monotectic alloys	5 g FeCl <sub>3</sub> + 100 ml HCl + 100 ml H <sub>2</sub> O
Cu-Pb monotectic alloys	5 g FeCl <sub>3</sub> + 100 ml HCl + 100 ml H <sub>2</sub> O
Co-Cu peritectic alloys	30 ml Aqua regia + 5 g CuCl <sub>2</sub> + 30ml H <sub>2</sub> O
Fe-Cu peritectic alloys	5 g FeCl <sub>3</sub> + 100 ml HCl + 100 ml H <sub>2</sub> O
Co-Sn eutectic alloys	30 ml Aqua regia + 5 g CuCl <sub>2</sub> + 30 ml H <sub>2</sub> O
Ni-Sn eutectic alloys	5 g FeCl <sub>3</sub> + 100 ml HCl + 100 ml H <sub>2</sub> O

合金则需要浸蚀几十秒。

### 2.4.2 快速凝固相关物理量的理论计算

在合理地建立数学模型的基础上, 采用 C 语言编程来求解急冷液相的温度场、速度场、速度矢量场、冷却曲线及边界层厚度等物理参量, 揭示急冷液相的流动行为、冷却速率与组织形成的相关规律。

### 2.4.3 合金电学性能分析

采用经典的 SZ-82 型数字式四探针测试仪测定合金的电阻率。该仪器具有测量精度高、灵敏度高、稳定性好、测量范围宽和使用方便等特点。四探针法测量电阻率的核心问题是边界校正和误差问题<sup>[24]</sup>。而在实际测量中, 由于合金样品的尺寸小, 它的边界效应比较显著, 通常需要对测量结果进行校正。

四探针法测量原理急校正公式如下(附加样品的厚度、形状和测量位置的修正系数):

$$\rho = \rho_0 G\left(\frac{W}{S}\right) D\left(\frac{d}{S}\right) \quad (2.23)$$

式中,  $\rho_0$  为块状体电阻率测量值,  $G(W/S)$  为样品厚度修正函数,  $D(d/S)$  为样品形状与测量位置的修正函数。

## 2.5 本章小结

- 1、研制了一种急冷快速凝固实验装置, 其特点是:

- (1) 真空系统由大小两个真空室组成。两真空室间由导通阀实施导通和关闭操作。既能有效地防止合金在熔化和快速凝固过程中发生氧化；又可实现金属净化、熔体快淬和非晶制备多种功能；
  - (2) 真空室用透明材料制作而成，便于对合金的快速凝固过程进行全方位可视化实时监控；
  - (3) 选用角速度为  $333 \sim 867 \text{ rad/s}$  的单相异步高速电机，辊面线速度在  $20 \sim 52 \text{ m/s}$  可调。
- 2、说明了快速凝固实验方法及过程；
  - 3、阐述了急冷熔体温度场和流速场的理论计算方法；
  - 4、简要介绍了样品的处理过程、分析及电阻率的研究方法。

## 参 考 文 献

- [1] 周尧和, 胡壮麒, 介万奇, *凝固技术*, 机械工业出版社, 1998.
- [2] 徐锦锋, 魏炳波, *物理学报*, **53**, 1909(2004).
- [3] 杨院生, 董文辉, 陈晓明, 朱仕学, 胡壮麒, 惠希东, *金属学报*, **39**, 249(2003).
- [4] L.E. Goodrich, *Int. J. Heat Mass Transfer.*, **21**, 615(1978).
- [5] S-C. Hang and H.C. Fiedler, *Metall. Trans. A*, **12A**, 1107(1981).
- [6] K. Miyazawa and J. Szekely, *Metall. Trans. A*, **12A**, 1047(1982).
- [7] C.G. Levi and R. Mehrabian, *Metall. Trans. A*, **13A**, 221(1982).
- [8] T.W. Clyne, *Metall. Trans. B*, **15B**, 369(1984).
- [9] S.A. Berger and D.K. Al, *Metall. Trans. B.*, **19B**, 571(1988).
- [10] D. Poirier and M. Salcudean, *Trans. the ASME*, **110**, 562(1988).
- [11] H. Yu, *Metall. Trans. B*, **18B**, 557(1987).
- [12] K. Takeshita and P. H. Shingu, *Trans. Japn. Inst. Metals*, **27**, 141(1986).
- [13] K. Takeshita and P. H. Shingu, *Trans. Japn. Inst. Metals*, **27**, 454(1986).
- [14] Z. Sun and H.A. Davies, *Mater. Sci. Eng.*, **98**, 71(1988).
- [15] E.M. Gutierrez and J. Szekely, *Metall. Trans. B*, **17B**, 695(1986).
- [16] G.X. Wang and E.F. Matthys, *Mater. Sci. Eng.*, **136 A**, 85(1991).
- [17] G.X. Wang and E.F. Matthys, *Int. J. Heat Mass Transfer.*, **35**, 141(1992).
- [18] 惠希东, 杨院生, 陈晓明, 胡壮麒, *金属学报*, **35**, 1206(1999).
- [19] 张伟堂, 白敏丽, 杨洪武, *金属功能材料*, **9**, 12(2002).
- [20] X D Hui, Y S Yang, X M Chen, Z Q Hu, *Sci. Tech. Adv. Mater.*, **2**, 265(2001).
- [21] Smithells, in: *Smithells Metals Reference Book* 6<sup>th</sup> Edit, 1984.
- [22] 刘向荣, *西北工业大学博士学位论文*, 2004.
- [23] 姚文静, *西北工业大学博士学位论文*, 2003.
- [24] 田蔚, *材料物理性能*, 北京航空航天大学出版社, 2001.

## 第三章 Fe-Sn 偏晶合金的急冷快速凝固

本章实验研究了 Fe-15.6%Sn 和 Fe-40%Sn 亚偏晶合金、Fe-48.8%Sn 偏晶合金以及 Fe-58%Sn 过偏晶合金在急冷快速凝固过程中的组织和相选择特征。通过求解急冷液相的温度场和速度矢量场,理论分析了冷却速率和液相流动对偏晶合金组织演变的影响。确定了两种亚偏晶合金中 $\alpha$ -Fe 枝晶的生长速度。揭示了偏晶、过偏晶合金的液相分离机制和纤维状组织的形成规律。探索了亚稳相结构与合金电阻率之间的相关性。

### 3.1 引言

对偏晶合金快速凝固组织形成规律的研究一直是凝聚态物理和材料科学共同关注的重要研究课题之一<sup>[1-8]</sup>。早期的研究表明<sup>[9-12]</sup>,偏晶合金的定向凝固组织分为两种类型:规则的类共晶形态和不规则形态。Chardwick 首先提出了组织形态与界面自由能之间的关系<sup>[9-10]</sup>:  $\sigma_{\alpha_1} \leq \sigma_{\alpha_1} + \sigma_{L_1L_2}$ 。若该不等式成立,  $L_2$  液相将润湿固态生成相 S,三相相互接触,其凝固行为类似于共晶,形成的规则类共晶组织可用经典的 JH 共生模型进行理论预测;否则,  $L_2$  液相将形成不规则的组织形态。Cahn<sup>[9]</sup>的研究结果表明,即使在不润湿体系中,三相接触也会发生,从而导致某些偏晶合金在临界生长速率以上仅形成规则类共晶组织形态。Livingston 和 Cline<sup>[9]</sup>也指出,尽管界面能不满足上述不等式,规则排列的纤维仍可能形成。而 Derby 和 Favier<sup>[10]</sup>则发现,即使在满足上述不等式的条件下, Cu-Pb 合金仍可形成不规则偏晶组织。可见,界面自由能理论并不能很好的揭示偏晶合金的凝固机制。在快速凝固条件下,偏晶合金的液相分离和晶体生长行为受到冷却速率、过冷度、重力水平和容器壁等诸多因素的影响,凝固过程具有一定的复杂性。因此,深入探索偏晶合金的组织形成规律,揭示其快速凝固动力学机制,具有一定的理论意义和工程应用价值。

本章实验研究了急冷快速凝固条件下 Fe-Sn 偏晶合金的液相分离行为、相结构和组织特征,理论分析了冷却速率和液相流动与凝固组织形成的相关规律。

### 3.2 合金成分的选择

Fe-Sn 二元合金系相图<sup>[13]</sup>如图 3.1 所示。从中可以看出,偏晶点成分为 Fe-48.8

%Sn, 偏晶转变温度为 1403 K;

不混溶温度区间的成分范围为 48.8~85.1%Sn, 不混溶温度区间较宽, 达 375K 之多, 与之对应的不混溶温度高达 1778 K。在平衡凝固条件下, 成分在 15.6~85.1%Sn 的合金, 当温度降至偏晶点温度(1403K)时, 发生偏晶转变  $L_1 \rightarrow \alpha\text{-Fe} + L_2$ ,  $L_1$  是富 Fe 相,  $L_2$  是富 Sn 相。当温度低于 1403K 时, 存在液固相变和固态相变过程。液固相变包含 4 种包

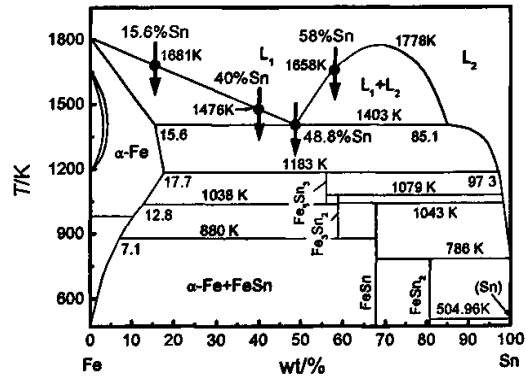


图 3.1 Fe-Sn 二元系合金相图<sup>[13]</sup>

Fig.3.1 Phase diagram of Fe-Sn binary alloys<sup>[13]</sup>.

晶转变, 其分别是: 1183K 时的  $\alpha\text{-Fe} + L_2 \rightarrow \text{Fe}_3\text{Sn}_3$ 、1079K 时的  $\text{Fe}_3\text{Sn}_3 + L_2 \rightarrow \text{Fe}_3\text{Sn}_2$ 、1079K 时的  $\text{Fe}_3\text{Sn}_2 + L_2 \rightarrow \text{FeSn}$ 、786K 时的  $\text{FeSn} + L_2 \rightarrow \text{FeSn}_2$ , 以及 504.96K 时的共晶转变  $L_2 \rightarrow \text{FeSn}_2 + (\text{Sn})$ 。固态相变包括 1038K 时的  $\text{Fe}_3\text{Sn}_3 \rightarrow \alpha\text{-Fe} + \text{Fe}_3\text{Sn}_2$  和 880K 时的  $\text{Fe}_3\text{Sn}_2 \rightarrow \alpha\text{-Fe} + \text{FeSn}$  两个共析转变。成分和冷却速率不同, 合金所经历的热历史、相变类型和组织形成过程以及相分离机制不尽相同。

本文选择了相图中具有代表性的 4 个特征成分点的合金作为研究对象, 其分别为 Fe-15.6%Sn 和 Fe-40%Sn 亚偏晶合金, Fe-48.8%Sn 偏晶合金, Fe-58%Sn 过偏晶合金。合金成分在相图中的位置如图 3.1 中箭头所示。

### 3.3 Fe-48.8%Sn 偏晶合金快速凝固组织特征

Fe-48.8%Sn 偏晶母合金的近平衡凝固组织如图 3.2 所示。图中, 浅色区域为富 Sn 相, 深色区域为富 Fe 相。在缓慢冷却条件下, 由于富 Fe 相和富 Sn 相之间的密度差较大, 偏晶合金发生严重的宏观偏析。粗大的富 Sn 相边界圆滑, 呈球状或不规则球团状分布于富 Fe 相中。由于发生液相分离的温度较高, 在  $L_2(\text{Sn})$  中过饱和地溶入了大量的 Fe 原子。随着温度的降低, 在  $L_2(\text{Sn})$  中产生 Fe 的过饱和和析出, 并以枝晶发生生长, 形成富 Sn 相中的  $\alpha\text{-Fe}$  枝晶。偏晶转变形成的高温  $\alpha\text{-Fe}$  在随后的冷却过程中不仅发生脱溶析出, 而且还要经历多种低温相变。与  $L_2(\text{Sn})$  发生包晶转变所形成的金属间化合物通过共析转变  $\text{Fe}_3\text{Sn}_2 \rightarrow \alpha\text{-Fe} + \text{FeSn}$ , 最终生成  $\alpha\text{-Fe}$  和 FeSn 两相机械混合组织。两相的质量分数分别为 28% 的  $\alpha\text{-Fe}$  和 72% 的 FeSn。由于合金所经历的固态相变过程复杂, 因此在其室温组织中较难辨别出  $\alpha\text{-Fe}$  枝晶的痕迹。

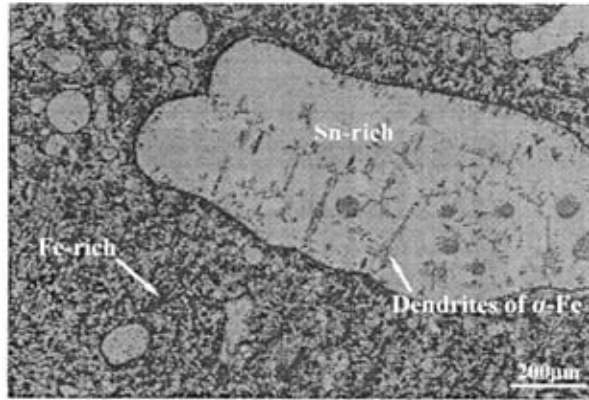


图 3.2 Fe-48.8%Sn 母偏晶合金的凝固组织

Fig.3.2 Solidification microstructure of parent Fe-48.8%Sn monotectic alloy.

在快速凝固条件下，由于合金的冷却速率较平衡凝固过程具有显著的增大，合金的组织形态也将随之发生明显的变化。

### 3.3.1 冷却速率的理论计算

为了定量描述冷却速率对合金快速凝固组织演变的影响，理论计算了不同辊速所对应的冷却速率。理论计算所用物性参数由纯 Fe 和纯 Sn 的物性参数<sup>[14]</sup>拟合而成，列入表 3.1。图 3.3 为计算获得的不同辊速下的急冷熔体的冷却曲线，其对应的冷却速率为  $(1.7\sim 2.2)\times 10^6\text{K/s}$  范围。随着辊速的增大，合金的冷却速率显著增大。

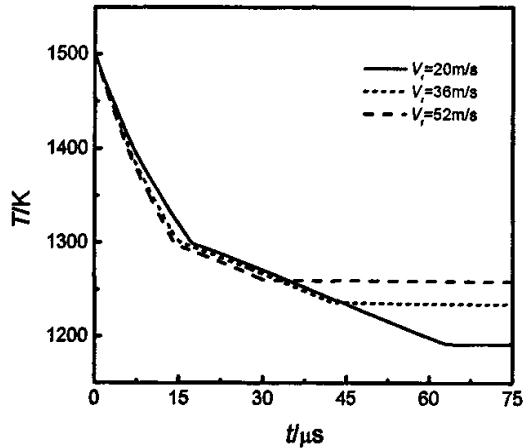


图 3.3 Fe-48.8%Sn 偏晶合金的冷却曲线

Fig.3.3 Cooling curves of melt-spun Fe-48.8%Sn monotectic alloys.

### 3.3.2 合金的相结构分析

图 3.4 为快速凝固 Fe-48.8% Sn 偏晶合金的 XRD 分析图谱。其中，图 3.4(a)和(b)对应的冷却速率分别为  $1.7\times 10^6\text{K/s}$  和  $2.2\times 10^6\text{K/s}$ 。由图可知，冷却速率对合金的相结构有着显著的影响。在冷却速率较小的情况下，合金的凝固组织由体心立方结构的  $\alpha\text{-Fe}$  和六方结构的亚稳  $\text{Fe}_{13}\text{Sn}$  相<sup>[15]</sup>组成。 $\text{Fe}_{13}\text{Sn}$  的衍射强度较高，



表 3.1 理论计算所用物性参数  
Tab.3.1 Physical parameters used in calculation

Parameters	Symbol (unit)	Value			
		15.6%Sn	40%Sn	48.8%Sn	58%Sn
Thermal conductivity of melt	$\lambda_L(\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	54.32	50.98	49.49	47.72
Thermal conductivity of solid	$\lambda_s(\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	74.74	67.86	64.80	61.16
Specific heat of melt	$C_L(\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	750.65	662.69	623.48	576.86
Specific heat of solid	$C_S(\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	663.27	590.42	557.94	519.33
Latent heat	$\Delta H(\text{J}\cdot\text{kg}^{-1})$	$1.91\times 10^5$	$1.58\times 10^5$	$1.43\times 10^5$	$1.26\times 10^5$
Heat transfer coefficient	$\alpha_w(\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1})$	$1.0\times 10^6$	$1.0\times 10^6$	$1.0\times 10^6$	$1.0\times 10^6$
Height of puddle	$H(\text{m})$	$1.2\times 10^{-3}$	$1.2\times 10^{-3}$	$1.2\times 10^{-3}$	$1.2\times 10^{-3}$
Radius of roller	$r(\text{m})$	$6\times 10^{-2}$	$6\times 10^{-2}$	$6\times 10^{-2}$	$6\times 10^{-2}$
Width of puddle	$L(\text{m})$	$1.6\times 10^{-3}$	$1.6\times 10^{-3}$	$1.6\times 10^{-3}$	$1.6\times 10^{-3}$
Width of nozzle	$l(\text{m})$	$8\times 10^{-4}$	$8\times 10^{-4}$	$8\times 10^{-4}$	$8\times 10^{-4}$
Thermal conductivity of wheel	$\lambda_w(\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	397	397	397	397
Density of wheel	$\rho_w(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$	$8.96\times 10^3$	$8.96\times 10^3$	$8.96\times 10^3$	$8.96\times 10^3$
Specific heat of wheel	$C_w(\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	390	390	390	390
Rotation rate of wheel	$\omega(\text{rad}\cdot\text{s}^{-1})$	333~867	333~867	333~867	333~867
Gas constant	$R(\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$	8.3144	8.3144	8.3144	8.3144
Acceleration of gravity	$g(\text{m}\cdot\text{s}^{-2})$	9.8	9.8	9.8	9.8

反应了  $\text{Fe}_{13}\text{Sn}$  比  $\alpha\text{-Fe}$  具有更高的相含量。而当冷却速率较大时, 合金的组织则由  $\alpha\text{-Fe}$ 、 $\text{Fe}_{13}\text{Sn}$ 、 $\beta\text{-Sn}$  和  $\text{FeSn}$  相组成。除形成  $\alpha\text{-Fe}$  和  $\text{Fe}_{13}\text{Sn}$  之外, 还有  $\beta\text{-Sn}$  和  $\text{FeSn}$  相存在。显然,  $\text{Fe}_{13}\text{Sn}$  是  $\text{FeSn}$  的亚稳组态,  $\beta\text{-Sn}$  则是由于高温  $L_2(\text{Sn})$  与  $\alpha\text{-Fe}$  相之间的包晶反应不彻底而存留到室温的结果。 $\beta\text{-Sn}$  和  $\text{FeSn}$  相的质量分数均较高。这说明, 在急冷快速凝固条件下,  $\text{Fe-48.8\% Sn}$  偏晶合金容易形成亚稳  $\text{Fe}_{13}\text{Sn}$  相, 并且随着冷却速率的增大, 亚稳相数量增多, 富 Sn 相含量增大, 合金相结构与平衡凝固产物产生明显的偏离。

### 3.3.3 快速凝固组织演变规律

图 3.5 为不同冷速下偏晶合金急冷快速凝固组织形貌。图中，灰黑色相为富 Fe 相，浅灰色相为富 Sn 相。图 3.5(a)和(b)对应的冷却速率分别为  $1.7 \times 10^6 \text{K/s}$  和  $2.2 \times 10^6 \text{K/s}$ 。图 3.5(a)中，冷却速率较低，合金组织沿条带厚度方向明显分为两个区域：近辊面柱状晶区和远离辊面的液相分离区。两个区域之间存在由富 Fe 相构成的明显的分界线。在液相分离区中，富 Fe 相和富 Sn 相尺寸细小，未产生明显的宏观偏析。凝固组织具类等轴晶特征。随着冷却速率的增大，一方面，近辊面激冷作用增强，形核率增大，辊面柱状晶区消失，取而代之的是等轴晶组织；另一方面，辊轮驱动的液相流动加剧，在试样中部形成了流线状组织。自由表面仍以类等轴晶组织为特征，如图 3.5(b)所示。在快速凝固条件下，液相分离受到抑制，偏晶组织显著细化，Fe-48.8%Sn 偏晶合金未产生明显的宏观偏析。

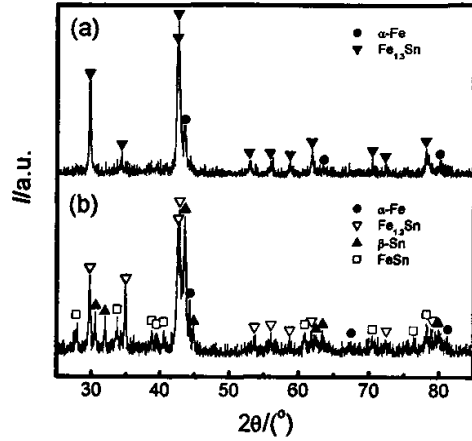


图 3.4 快速凝固 Fe-48.8%Sn 偏晶合金的 XRD 分析图谱

Fig.3.4 XRD spectrum of melt-spun Fe-48.8% Sn monotectic alloys.

(a)  $\dot{T} = 1.7 \times 10^6 \text{K/s}$ ; (b)  $\dot{T} = 2.2 \times 10^6 \text{K/s}$ .

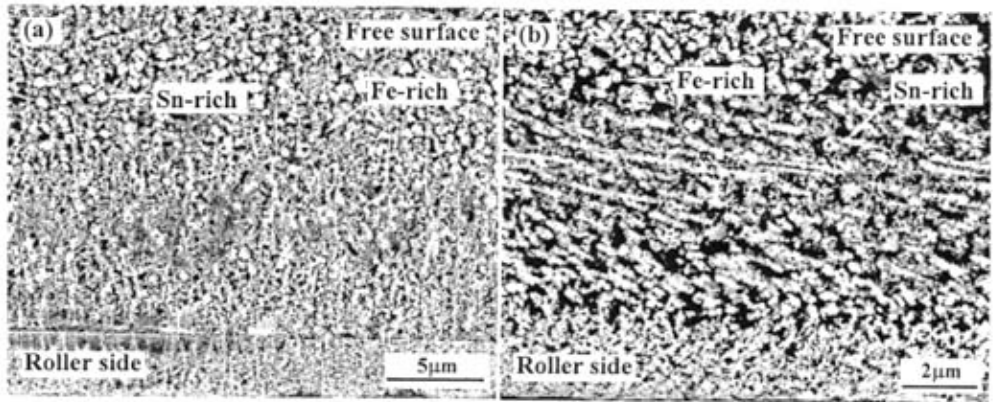


图 3.5 Fe-48.8%Sn 偏晶合金快速凝固组织背散射电子像

Fig.3.5 Rapid solidification microstructure of Fe-48.8%Sn monotectic alloy

(a)  $\dot{T} = 1.7 \times 10^6 \text{K/s}$ ; (b)  $\dot{T} = 2.2 \times 10^6 \text{K/s}$ .

### 3.4 Fe-15.6%Sn 亚偏晶合金的急冷快速凝固

#### 3.4.1 合金的相结构分析

不同冷速下的 Fe-15.6%Sn 亚偏晶合金的 XRD 分析图谱如图 3.6 所示。图 3.6(a) 对应的冷却速率为  $6.3 \times 10^6 \text{K/s}$ 。图中, 仅显示了  $\alpha\text{-Fe}$  的衍射峰。由于  $\alpha\text{-Fe}$  中固溶了原子半径比 Fe 大的 Sn 原子, 与纯 Fe 的标准峰相比,  $\alpha\text{-Fe}$  的衍射峰发生了明显的左移, 而且衍射峰存在一定程度的宽化。这说明在急冷快速凝固条件下, 溶质截留效应显著, Sn 原子全部溶入到  $\alpha\text{-Fe}$  中, 而且在较低温度下发生的脱溶析出和固态相变受到抑制, 而使过饱和的  $\alpha\text{-Fe}$  固溶体一直保留到室温。图 3.6(b) 为高冷速 ( $\dot{T} = 9.6 \times 10^6 \text{K/s}$ ) 条件下 Fe-15.6%Sn 亚偏晶的 XRD 分析图谱。图中所示的实验结果与图 3.6(a) 基本相同。可见, 在急冷快速凝固条件下, 亚偏晶合金的相选择规律基本相同, 较低温度下惯常发生的脱溶转变在很大程度上受到抑制, 过饱和的亚稳  $\alpha\text{-Fe}$  相一直保留到室温, 微观组织均由单相  $\alpha\text{-Fe}$  固溶体组成。

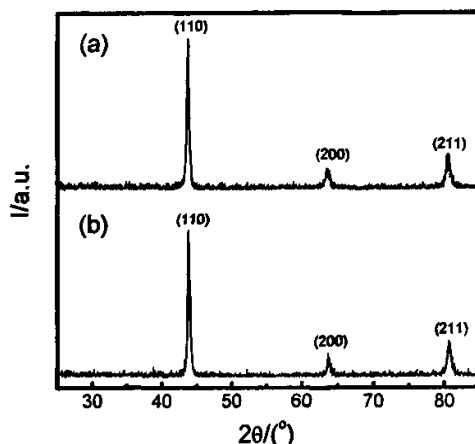


图 3.6 Fe-15.6%Sn 亚偏晶合金的 XRD 图谱  
Fig.3.6 XRD spectrum of rapidly solidified Fe-15.6%Sn hypomonotectic alloys  
(a)  $\dot{T} \approx 6.3 \times 10^6 \text{K/s}$ ; (b)  $\dot{T} = 9.6 \times 10^6 \text{K/s}$ .

#### 3.4.2 单相 $\alpha\text{-Fe}$ 的柱状生长组织形态

Fe-15.6%亚偏晶合金快速凝固微观组织的背散射电子像如图 3.7 所示。合金组织对应的冷却速率较低 ( $\dot{T} = 7.6 \times 10^6 \text{K/s}$ )。从中可以看出,  $\alpha\text{-Fe}$  沿近乎垂直于辊面的方向生长, 组织形态具有明显的方向性, 以平行排列的柱状晶为特征。在柱状晶的内部和晶界处, 可以看出纳米尺度的微小颗粒, 这些颗粒实际上是柱状晶在快速生长过程中所形成的晶内偏析在金相组织中的再现。在近辊面附近, 由于冷速大, 达  $12 \times 10^6 \text{K/s}$ , 枝晶生长速度很快, 溶质截留效应更加显著, 几乎达到无偏析凝固状态, Sn 原子在  $\alpha\text{-Fe}$  中分布十分均匀, 形成厚度约  $1 \mu\text{m}$  的无偏析凝固晶区。随着冷却速率的增大, 凝固组织显著细化, 溶质截留更加显著, 晶内和晶界偏析趋于消失, 形成无偏析的凝固组织。由于单相合金的快速凝固组织偏析程度极小, 采用标准金相技术较难显示出  $\alpha\text{-Fe}$  枝晶的晶界。

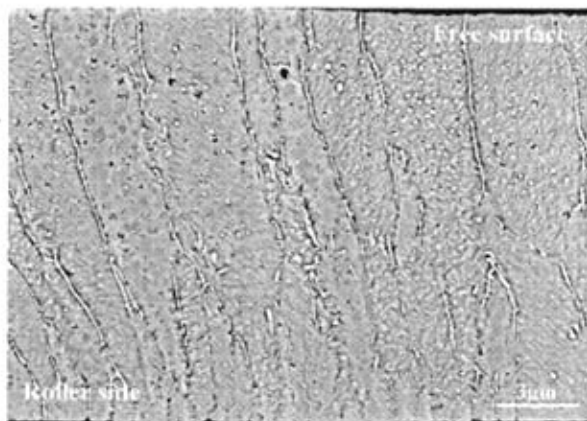


图 3.7 Fe-15.6%Sn 亚偏晶合金快速凝固组织背散射电子像

Fig.3.7 Rapid solidification microstructure of Fe-15.6%Sn hypomonotectic alloy

### 3.4.3 $\alpha$ -Fe 枝晶的快速生长行为

在快速凝固条件下，由于 Cu 辊的单向吸热，在沿垂直于辊面的薄带厚度方向往往存在较大的温度梯度。理论计算获得的温度梯度 ( $G_T=dT/dy$ ) 随液池高度  $y$  的变化如图 3.8 示。从图中可以看出，当  $y \leq 70\mu\text{m}$  时，温度梯度随液池高度的增大急剧减小。而当  $y > 70\mu\text{m}$  时，温度梯度的变化趋于平缓。辊速愈大，合金条带中的温度梯度愈大，温度梯度随液池高度的变化率也愈大。计算得出的温度梯度值在  $(9.0 \sim 12.0) \times 10^6 \text{K/s}$  范围。高的温度梯度导致单相  $\alpha$ -Fe 柱状晶的形成。

在忽略液相过热的条件下，单相凝固速率  $V$  取决于固相中的温度梯度  $G_s$  [16]：

$$V = \frac{\lambda_s G_s}{\rho_s L_m} \quad (3.1)$$

式中， $\lambda_s$  为固相热导率， $G_s$  为温度梯度，此处作  $G_s = G_T$  近似处理， $\rho_s$  为固相

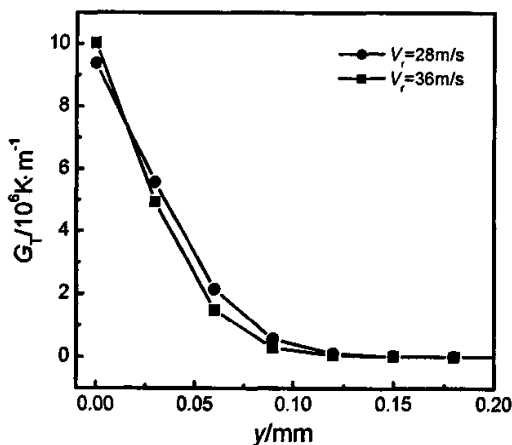


图 3.8 温度梯度随液池高度的变化

Fig.3.8 Temperature gradient versus height of puddle.

的密度,  $L_m$  为熔化潜热, 具体物性参数见表 3.1。计算得到的单相  $\alpha$ -Fe 柱晶生长速率  $V$  随温度梯度的变化关系如图 3.9 所示。由图可知, 随着温度梯度的增大, 柱晶生长速率呈线性增大。实验测定的生长速度与理论计算值十分吻合。

根据快速凝固理论, 绝对稳定性极限生长速率  $V_c$  可由下式求得<sup>[16-17]</sup>:

$$V_c = \frac{D_L \Delta T_0}{k\Gamma} = \frac{D_L \Delta T_0 \Delta S_f}{k\sigma} \quad (3.2)$$

式中,  $\Delta T_0$  为结晶温度区间, 约为 278K;  $k$  为非平衡凝固条件下的溶质分配系数, 取  $k=1$ ;  $\sigma$  为液态合金的表面张力, 系由纯 Fe 和纯 Sn 液体表面张力的线性拟合而成, 为 1764.67mN/m;  $\Delta S_f$  为合金的熔化熵, 取  $1.06 \times 10^6 \text{ J} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}$ ;  $D_L$  为液态合金的原子扩散系数, 可由达肯方程求得<sup>[18]</sup>:

$$D = (x_{\text{Fe}} D_{\text{Sn}}^* + x_{\text{Sn}} D_{\text{Fe}}^*) \left( 1 + \frac{\partial \ln \gamma_{\text{Sn}}}{\partial \ln x_{\text{Sn}}} \right) \quad (3.3)$$

对于 S-正规溶液:

$$\ln \gamma_{\text{Sn}} = \alpha(1 - x_{\text{Sn}})^2 \quad (3.4)$$

由式(3.3)式和(3.4), 可得:

$$D = (x_{\text{Fe}} D_{\text{Sn}}^* + x_{\text{Sn}} D_{\text{Fe}}^*) (1 - 2\alpha(1 - x_{\text{Sn}})x_{\text{Sn}}) \quad (3.5)$$

式中,  $D_{\text{Fe}}^*$  为 Fe 的自扩散系数, 取  $9.0 \times 10^5 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ;  $D_{\text{Sn}}^*$  为 Sn 的自扩散系数, 取  $3.74 \times 10^5 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $\alpha$  为与合金性质有关的常数, 取  $26 \times 10^{-23} \text{ mol}^{-1}$ <sup>[18]</sup>。代入 3.5 式可得合金熔体的原子扩散系数  $D_L$  为  $8.58 \times 10^5 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 。

计算获得的极限生长速率  $V_c$  为  $1.35 \times 10^{10} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ , 远远大于实际的生长速率。这说明在急冷快速凝固条件下,  $\alpha$ -Fe 柱晶的生长速率远远达不到绝对稳定生长的水平。

### 3.5 Fe-40%Sn 亚偏晶合金的急冷快速凝固特征

#### 3.5.1 快速凝固合金的相结构分析

快速凝固 Fe-40%Sn 亚偏晶合金的 XRD 分析图谱如图 3.10 所示。从图中可

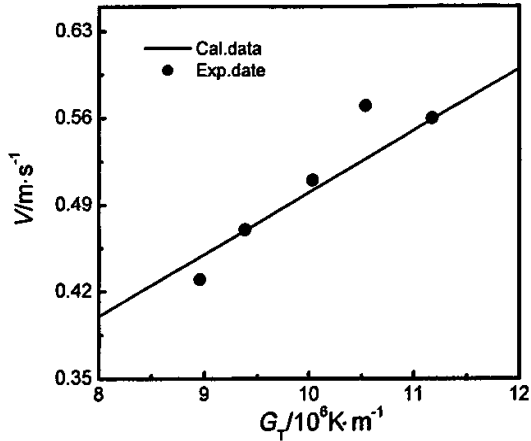


图 3.9 枝晶生长速度随温度梯度的变化  
Fig.3.9 Growth velocity of dendrite versus temperature gradient.

知,快速凝固合金中除形成体心立方的 $\alpha$ -Fe 之外,还形成了具有六方结构的亚稳  $\text{Fe}_{13}\text{Sn}$  相和四方结构的亚稳 $\beta$ -Sn 相,而在平衡条件下可能产生的 FeSn 相则未出现。可见,在急冷快速凝固条件下,较高温度下惯常发生的各种包晶转变和共析转变被抑制,凝固过程及产物均偏离平衡凝固,从而形成亚稳的  $\text{Fe}_{13}\text{Sn}$  和 $\beta$ -Sn 相。

### 3.5.2 快速凝固组织特征

Fe-40%Sn 亚偏晶合金快速凝固组织形态如图 3.11 所示。图 3.11(a)为低冷速( $\dot{T} = 8.79 \times 10^6 \text{ K/s}$ )

条件下的凝固组织。从图中可以看出,凝固组织大致分为两个晶区:辊面柱状晶区和自由面粗大等轴晶区。在两个晶区之间存在一条富 Fe 相的晶带,从而构成两种晶区的分界线。柱状晶区的厚度约为条带厚度的 0.5~1.0 倍。在柱状晶区中,因受辊面的单向吸热,熔体的冷却速率很大,在辊面上方形成极大的温度梯度。初生 $\alpha$ -Fe 枝晶逆热流方向快速生长,形成近乎垂直于辊面的细密柱状晶。由于

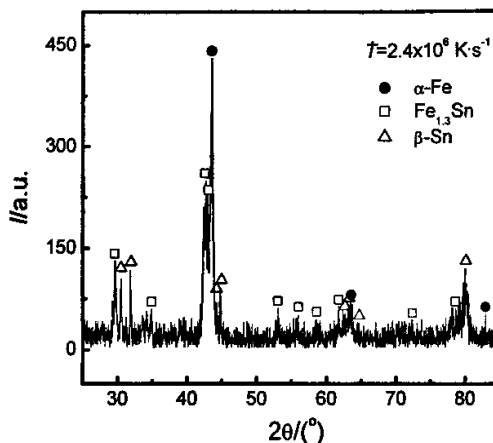


图 3.10 快速凝固 Fe-40%Sn 亚偏晶合金的 XRD 图谱

Fig.3.10 XRD spectrum of rapidly solidified Fe-40%Sn hypomonotectic alloy.

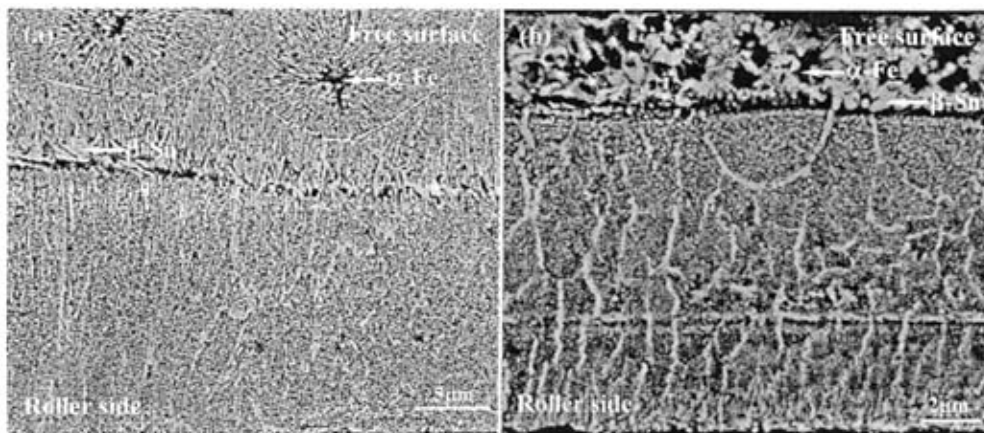


图 3.11 Fe-40%Sn 亚偏晶合金快速凝固组织背散射电子像

Fig.3.11 Rapid solidification microstructure of Fe-40%Sn hypomonotectic alloy

(a)  $\dot{T} = 8.79 \times 10^6 \text{ K/s}$ ; (b)  $\dot{T} = 10.5 \times 10^6$ .

$\alpha$ -Fe 的生长速度快,凝固时间短,处于柱晶间隙中的  $L_2(\text{Sn})$  相没有足够的时间长大、碰撞和凝并,因此合金组织未产生明显的宏观偏析。在自由面等轴晶区靠近分界线一侧,仍形成一定厚度的柱状晶组织,与之毗邻的自由面外侧是粗大的等轴晶组织。晶粒尺寸约  $15\sim 25\mu\text{m}$ ,晶界处存在富 Sn 相的晶带。 $\alpha$ -Fe 相构成晶粒的结晶核心,并呈辐射状向三维空间生长。富 Sn 相分布其间,最后凝固形成类共晶团组织,如图中箭头所示。图 3.11(b) 为高冷速( $\dot{T}=10.5\times 10^6\text{K/s}$ )条件下的组织形貌。在条带厚度方向上形成了 3 层晶区结构:辊面柱状晶区,内部等轴晶区和自由面不规则等轴晶区。前 2 晶区形貌与低冷速条件下获得的组织形态非常相似,不同的是凝固组织显著细化。自由面不规则等轴晶区的形成主要与该区凝固速率小有关。在单辊法实验条件下,尽管通过提高辊速可以获得高的冷却速率,但对于热导率较低的合金而言,如果辊速过大,则会大大缩短合金液体与辊面的接触时间——热传输时间,而且因受辊面激冷凝固层热阻的影响,自由面过冷液层亦难以获得预期的冷却速率,从而引起凝固速率的下降。在甩带惯性力的作用下,过冷液层将发生一定程度的液相分离,最终凝固形成貌似宏观均匀的自由面不规则等轴晶层。因此,欲消除不规则等轴晶层,辊面线速度宜控制在  $36\text{m/s}$  以内。

柱状晶层厚度  $\delta$  随冷速  $\dot{T}$  的变化关系如图 3.12 所示。从图中可以看出,柱状晶层厚度随冷速呈指数规律减小,两者之间的函数关系:

$$\delta = 5.70 + 8.98 \times 10^6 e^{-\dot{T}/0.67} \quad (3.6)$$

可见,随着冷却速率的增大,凝固组织显著细化,柱状晶区厚度明显减小。

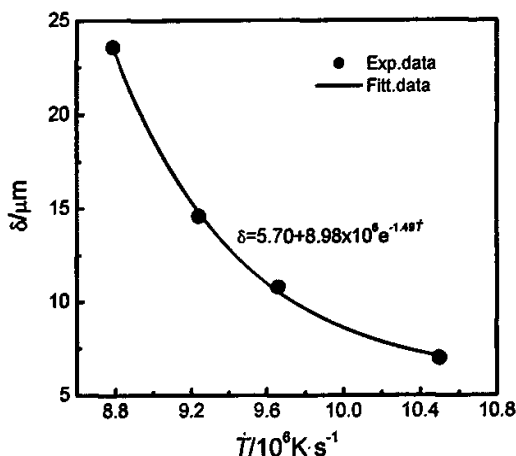


图 3.12 柱状晶层厚度随冷速的变化  
Fig.3.12 Thickness of columnar layer versus cooling rate.

### 3.5.3 柱状晶生长动力学分析

在快速凝固过程中,合金条带的冷却速率沿厚度方向存在较大的差异。计算获得的冷却速率  $\dot{T}$  随液池高度  $y$  的变化关系如图 3.13 所示。从图中可以看出,随离开辊面距离的增大,冷却速率逐渐减小。当  $y < 10\mu\text{m}$  时,过冷液层中的冷却速率很高,达  $5.3\times 10^8\text{K/s}$  之多。当  $y > 10\mu\text{m}$  时,冷却速率  $\dot{T}$  随液池高度  $y$  呈指数

规律陡降至  $10^6 \text{K/s}$  的数量级。辊面附近冷却速率大，且沿垂直于辊面的方向单向传热，温度梯度很大，初生相定向生长的趋势很大，很容易长成柱状晶层。

实验测定的柱状  $\alpha\text{-Fe}$  枝晶的生长速度随冷速的变化如图 3.14 所示。随着冷却速率的增大，枝晶生长速度呈线性增大，最大达  $83 \text{cm/s}$ 。生长速度  $V$  与冷速之间的函数关系为：

$$V = 0.43\dot{T} - 3.71 \quad (3.6)$$

柱状晶在快速生长过程中，会将部分富 Sn 液相包裹在枝晶间隙，形成以柱状晶为特征的辊面柱状晶层，而将部分富 Sn 液相推移到固液界面的前方。当柱状晶生长延伸到一定厚度时，由于结晶潜热的释放和不断增厚的凝固层热阻的增大，必然造成柱状晶区前方冷却速率和温度梯度的减小，从而导致柱状晶生长驱动力减弱，甚至产生瞬间停顿，从而导致粗大等轴晶的形成和液相分离倾向的增大。此时，富 Sn 液相中的 Fe 原子会依附  $\alpha\text{-Fe}$  枝晶的梢部连续生长，形成一薄层  $\alpha\text{-Fe}$  的晶带。同时，在富 Sn 液相内部，由于冷速的减小， $\alpha\text{-Fe}$  形核率较低，生长方向性不强，容易生长成粗大的枝晶，富 Sn 液相在枝晶间发生偏晶转变，最后凝固形成粗大等轴晶晶层。由于枝晶臂熔断和界面张力的共同作用， $\alpha\text{-Fe}$  枝晶已失去了其原始的形貌。

随着冷却速率的增大，柱状晶生长速率显著增大，结晶潜热的释放更加集中，

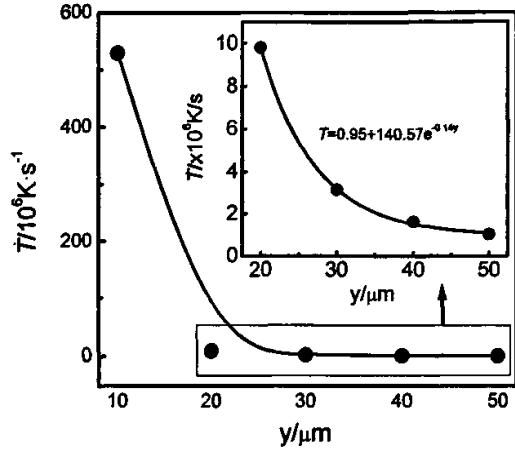


图 3.13 冷却速率随液池高度的变化

Fig.3.13 Variations of cooling rate with the height of puddle from roller surface.

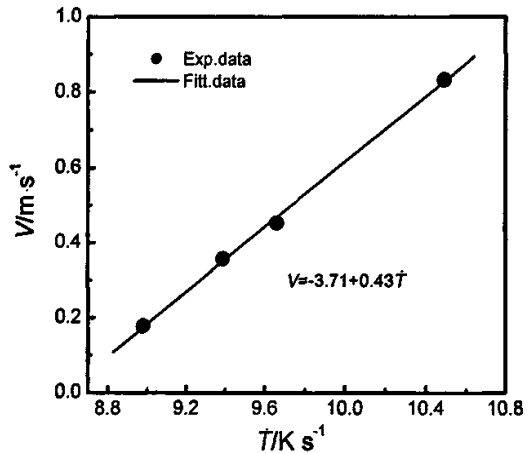


图 3.14  $\alpha\text{-Fe}$  枝晶的生长速度

Fig.3.14 Growth velocities of  $\alpha\text{-Fe}$  dendrite versus cooling rates



固液界面前沿温度波动增强,进而打破了柱状晶生长的连续性,使合金条带沿厚度方向的分层趋势增大,容易形成多层组织。

### 3.6 Fe-58%Sn 过偏晶合金组织形成规律

与普通二元偏晶合金相比, Fe-58%Sn 过偏晶合金在液固转变过程中具有多种类型的相变,组织的形成更为复杂。在平衡凝固条件下,当高温熔体的温度降至约 1658K 时,合金熔体处于亚稳状态,温度稍低于该温度时,母液会分离出第二液相  $L_2$  相。随着温度的进一步降低,第二相的体积分数不断增大。 $L_1$  和  $L_2$  相的成分分别沿难混溶区两侧的液相线向低温方向变化。温度趋近 1403K 时,  $L_1$  和  $L_2$  相的重量分数分别达到 74.7%和 25.3%,对应的成分各为 48.8%Sn 和 85.1%Sn。当温度稍稍低于 1403K 时,  $L_1$  相发生  $L_1 \rightarrow \alpha\text{-Fe} + L_2$  的偏晶转变。 $\alpha\text{-Fe}$  在母液中形核,往往以枝晶方式生长。随着温度的继续下降,过饱和的  $L_2$  相会析出少量的 Fe 原子,同时  $\alpha\text{-Fe}$  中的 Sn 含量会有所增大,从而使  $\alpha\text{-Fe}$  相的体积分数有所增大。温度降至 1183K 时,  $\alpha\text{-Fe}$  相与富 Sn 的  $L_2$  相发生包晶反应,即  $\alpha\text{-Fe} + L_2 \rightarrow \text{Fe}_5\text{Sn}_3$ 。由于包晶点的成分为 56.1%Sn,故包晶反应之后  $L_2$  相稍有剩余,约为 4.6wt%。随后,由于  $L_2$  相溶解度曲线变陡,  $\text{Fe}_5\text{Sn}_3$  相成分几乎保持恒定,因而两相体积分数变化不大。温度再降至 1079K 时,发生  $\text{Fe}_5\text{Sn}_3 + L_2 \rightarrow \text{Fe}_3\text{Sn}_2$  的包晶反应,此时  $\text{Fe}_5\text{Sn}_3$  相稍有剩余,而  $L_2$  相已消耗完毕。温度进一步降至 1038K 时,  $\text{Fe}_3\text{Sn}_2$  相发生共析反应,即  $\text{Fe}_3\text{Sn}_2 \rightarrow \alpha\text{-Fe} + \text{Fe}_3\text{Sn}_2$ 。当温度最后降至 880K 时,发生  $\text{Fe}_3\text{Sn}_2 \rightarrow \alpha\text{-Fe} + \text{FeSn}$  的共析反应。故室温下的平衡凝固组织应为  $\alpha\text{-Fe} + \text{FeSn}$  两相混合组织。

上述相变过程仅是建立在平衡相变热力学基础上的,没有考虑对偏晶合金凝固过程有着显著影响的各种动力学因素,如相间密度差、润湿性、冷却速率、温度梯度等的影响。实际上,在各种动力学因素的支配下, Fe-Sn 偏晶合金的相结构和组织形成过程远比平衡相图所预示的结晶过程要复杂得多。而且,在快速凝固条件下,晶体的形核、生长和相分离机制均发生了显著的变化,从而形成与平衡凝固条件下不尽相同的相结构和组织形态。

#### 3.6.1 合金的相选择特征

在快速凝固条件下,由于冷却速率很大,条带整体过冷度较大,晶体的形核、生长均发生很大的变化,固液界面前沿的局部平衡可能被打破,从而获得特殊的相结构和组织形貌。图 3.15 为 Fe-58%Sn 合金快速凝固条带的 XRD 分析图谱。由图可知,合金条带快速凝固组织主要由  $\alpha\text{-Fe}$  和  $\beta\text{-Sn}$  相组成,同时含有少量

$\text{Fe}_{13}\text{Sn}$ 、 $\text{FeSn}$  和  $\text{FeSn}_2$  相。与平衡凝固组织相比,快速凝固合金中除了形成  $\alpha\text{-Fe}$ 、 $\beta\text{-Sn}$ 、 $\text{FeSn}_2$  和  $\text{FeSn}$  相之外,还形成了具有六方晶体结构的亚稳  $\text{Fe}_{13}\text{Sn}$  相。按照相变热力学原理, $\beta\text{-Sn}$  相为高温液相分离的产物,而  $\text{FeSn}_2$  和  $\text{FeSn}$  则是较低温度下固态相变的产物。这表明,在急冷快速凝固条件下,继偏晶反应之后所发生的包晶反应在很大程度上受到抑制,从而使高温下已分离出来的  $\beta\text{-Sn}$  相和  $\alpha\text{-Fe}$  相大量保存下来。在  $\alpha\text{-Fe}$  相和  $\beta\text{-Sn}$  相的界面处发生了有限的包晶转变而形成少量的  $\text{FeSn}$  相。考虑到

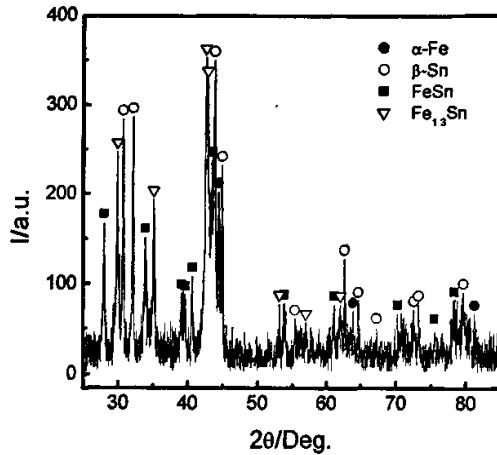


图 3.15 快速凝固 Fe-58.8%Sn 过偏晶合金的 XRD 图谱

Fig.3.15 XRD spectrum of rapidly solidified Fe-58.8%Sn hypermonotectic alloy.

$\text{Fe}_{13}\text{Sn}$  相和  $\text{FeSn}$  相原子浓度和电子浓度十分接近,在快速包晶转变过程中  $\text{Fe}_{13}\text{Sn}$  相具有较大的析出趋势,因而生成了一定数量的亚稳的  $\text{Fe}_{13}\text{Sn}$  相。少量  $\text{FeSn}_2$  相的形成是  $\text{FeSn}$  与  $\beta\text{-Sn}$  发生低温包晶转变的产物。另外,由于  $\alpha\text{-Fe}$  和  $\beta\text{-Sn}$  相中均固溶了较多的异质原子,使两相的衍射峰均产生一定程度的偏移。因此,在急冷快速凝固条件下,Fe-58%Sn 合金于平衡条件下惯常发生的包晶、共析转变在很大程度上被抑制,形成了以过饱和的  $\alpha\text{-Fe}$  和  $\beta\text{-Sn}$  相为主相的快速凝固组织。

### 3.6.2 快速凝固组织特征

Fe-58%Sn 过偏晶合金条带的快速凝固组织如图 3.16 示。图中组织十分细密,未产生明显的宏观偏析。按照化学浸蚀原理,在  $\text{FeCl}_3$  的盐酸水溶液中,富 Fe 相更容易被腐蚀,在 SEM 图像中呈灰黑色,而富 Sn 相不容易被腐蚀,因而在 SEM 图像中呈灰白色。根据 XRD 分析,合金条带的凝固组织主要由均匀细小的  $\alpha\text{-Fe}$ 、 $\beta\text{-Sn}$  相及少量金属间化合物组成。其中  $\alpha\text{-Fe}$  相和少量的  $\text{FeSn}$  以及  $\text{Fe}_{13}\text{Sn}$  相中的含 Fe 量均高于  $\beta\text{-Sn}$  相,并且  $\text{FeSn}$  和  $\text{Fe}_{13}\text{Sn}$  相是高温  $\alpha\text{-Fe}$  与  $\beta\text{-Sn}$  经包晶反应转变而成。根据晶体生长理论和包晶转变机制不难得知,图中灰黑色区本质上反映了高温  $\alpha\text{-Fe}$  的形貌特征和分布情况。只是由于  $\text{FeSn}$  和  $\text{Fe}_{13}\text{Sn}$  相成分十分接近,且晶粒尺寸非常细小,因而对腐蚀液的敏感性差异不大,加之含量少,很难用现有腐蚀技术把它们精确地区别开来。为了便于分析凝固机制,本文将包

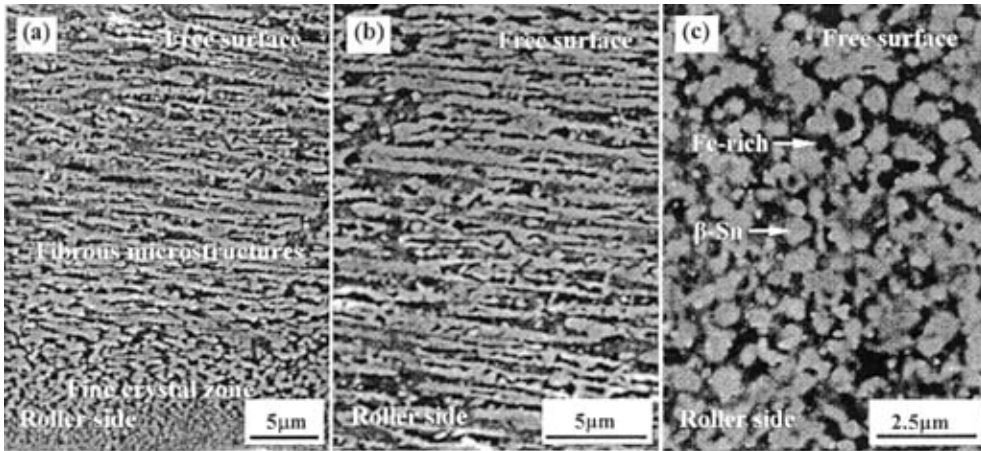


图 3.16 Fe-58.8%Sn 过偏晶合金的快速凝固组织

Fig.3.16 Rapid solidification microstructure of Fe-58.8%Sn hypermonotectic alloy.

(a) Lognitudinal section microstructure morphology; (b) amplification of figure (a); (c) cross section microstructure morphology.

括  $\alpha$ -Fe 及少量  $\text{Fe}_{13}\text{Sn}$  和  $\text{FeSn}$  的灰黑色区用主相  $\alpha$ -Fe 来表征, 而把富 Sn 的灰白色区标定为  $\beta$ -Sn 相, 如图 3.16(b)、(c)所示。因此可以认为, 极少量富 Sn 的  $\text{FeSn}_2$  分布于  $\beta$ -Sn 相的外围, 构成灰白色相区的一部分。

图 3.16(a)为合金条带纵截面组织形貌。辊面附近晶粒非常细小, 尺寸在  $0.1 \sim 0.5\mu\text{m}$  范围, 分布十分均匀, 构成条带中的激冷细晶区, 其厚度仅  $5\mu\text{m}$  左右。随离开辊面距离的增大,  $\beta$ -Sn 相沿纵向尺寸逐渐变长,  $\alpha$ -Fe 相分布其间。晶体形貌由细小的等轴晶向沿纵向规则排列的长条状晶体形貌过渡。图 3.16(b)为 a 的放大, (b)中  $\beta$ -Sn 相呈长条状沿纵向规则排列, 分布十分均匀。(c)为条带横截面组织, 图中  $\beta$ -Sn 相呈团块状分布, 凝固组织似以细小、弥散分布的等轴晶为特征。综合分析(b)、(c)两幅剖面发现, 长条状晶体具有纤维状立体形貌。显然, 横截面中的“等轴晶”实际上是对纤维状组织沿横向截切的结果。因此, 在单辊急冷快速凝固条件下, Fe-58%Sn 合金条带的凝固组织由规则排列地纤维状  $\alpha$ -Sn 相与分布其间的  $\alpha$ -Fe 相及少量金属间化合物构成。纤维状晶体的几何排列方向与辊面线速度方向近乎平行而与热流方向相垂直。

通常, 类共晶的规则偏晶组织只有在定向凝固或大的凝固速率下才能获得<sup>[19]</sup>。其凝固特点是类共晶相逆热流方向生长, 即两相的排列方向与热流方向平行。然而, 在单辊条件下却获得了与热流方向近乎垂直的规则纤维状组织。该组织的形成主要与熔体的粘滞性流动有关。为了揭示液相流动等因素对过偏晶合金

凝固组织形成的影响, 本文将 Navier-Stokes 方程、连续方程和热导方程相耦合, 对液池中的流体流速场、剪应力和温度梯度等参量进行了理论计算, 理论计算中所用参数表 3.1。

### 3.6.3 液相流动与组织形态的对应关系

图 3.17(a)为 Fe-58%Sn 过偏晶合金在辊速  $V_f=20\text{m/s}$  时的速度矢量场模拟结果。矢量的方向为模拟单元中微元体的流动方向, 矢量的长度就是微元体流动速度的大小。图中, 愈接近辊面液相流动的速度愈大, 流动方向愈趋向与辊面线速度方向平行。

液相流线分布如图 3.17(b)所示。图中, 随熔池高度  $y$  的降低和水平距离  $x$  的增大, 流线切线与辊面之间的夹角  $\theta$  逐渐减小。下方的小三角表示业已凝固的合金条带。在稳态下, 流体的流速仅是空间位置的函数。图 3.17(b)中的流线方向和图 3.17(c)中的纤维状晶体的排布方向形成鲜明的对比。这表明纤维状组织的形成是辊面驱动的液体流动引起的。图 3.18(a)为流线夹角  $\theta$  随离开辊面距离  $y$  的变化关系。图中理论计算的  $\theta$  角与实测纤维状组织与条带表面之间的夹角基本一致, 其值在  $0\sim 15^\circ$  范围。随离开辊面距离的增大,  $\theta$  角有所增大。

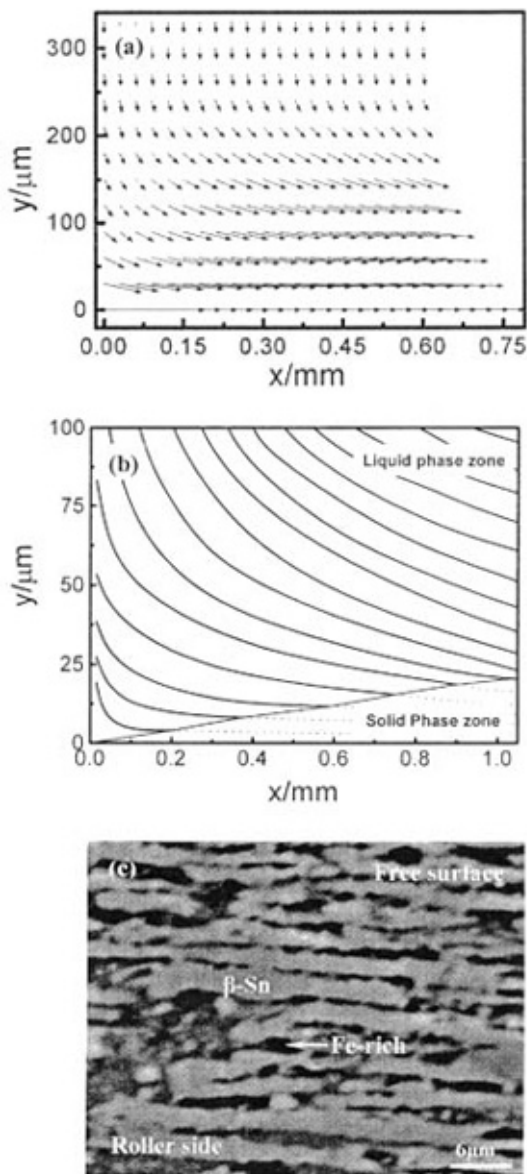


图 3.17 流速矢量场、流线与纤维状组织的关系  
Fig.3.17 Fibrous microstructures versus vector field of flow velocity and stream lines. (a) vector field of flow velocity; (b) distribution of stream lines; (c) Fibrous microstructures.

### 3.6.4 剪应力对凝固组织形成的影响

液池中流体速度场的形成与液态金属的流体力学特性有着密切的关系。对牛顿流体而言，相邻液膜间的剪应力 $\tau$ 可用牛顿粘滞定律来描述：

$$\tau = \eta \times \nabla V \quad (3.7)$$

式中， $\eta$ 为熔体动力学粘度系数，它是温度的函数， $\nabla V$ 为剪切速率。通过该式可求得辊面附近液池中的剪应力大小。图 3.18(b)为剪切速率 $dV/dy$ 和剪应力 $\tau$ 随液池高度的变化。愈靠近辊面，剪切速率愈大，剪应力亦愈大，液膜间的相互作用愈显著，愈易形成纤维状组织。

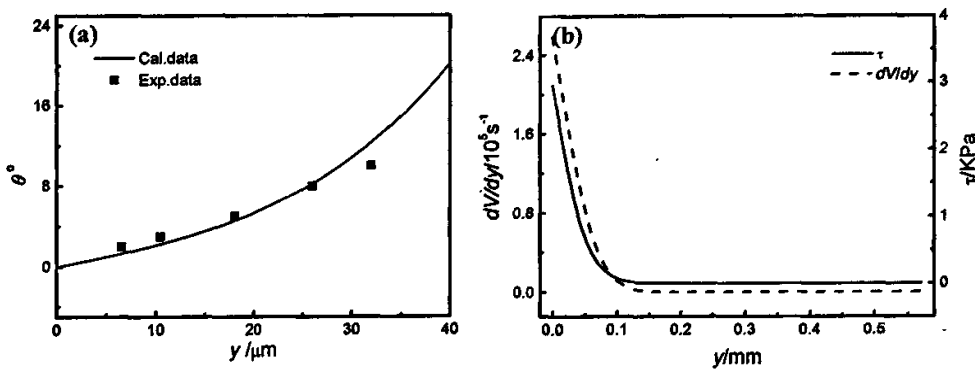


图 3.18 流线角、剪切速率和剪应力随液池高度的变化

Fig.3.18 Stream-line angle (a), shearing rate and shearing stress (b) versus the height of puddle.

### 3.6.5 冷却速率对凝固组织形成的影响

冷却速率对快速凝固组织的形成有着十分重要的影响。图 3.19(a)为通过理论计算得到的合金条带的冷却曲线。计算得到的平均冷却速率为  $5.5 \times 10^6 \text{ Ks}^{-1}$ 。而熔体/辊轮接触界面的液膜由于 Cu 辊的激冷作用最强，冷却速率达  $1.6 \times 10^7 \text{ Ks}^{-1}$ ，熔体形核率大，在极短的时间即可形成几十至 400nm 的细小等轴晶而迅速凝固，形成厚度约  $5\mu\text{m}$  左右的激冷晶层。尽管辊面处剪切应力最大，但热传导占主导地位，由此可见，大的冷却速率有助于抑制纤维状组织的形成。随着离开辊面距离的逐渐增大，由于细晶区结晶潜热的释放和凝固层热阻的影响，冷却速率有所降低，凝固时间亦稍有延长，才形成了激冷晶层以外的纤维状组织。

### 3.6.6 快速凝固组织的形成机制

Fe-58%Sn 过偏晶合金条带中纤维状组织的形成是过偏晶合金单辊快速凝固过程中呈现出来的特有现象。其形成主要与偏晶合金液相分离和液池底部上下液

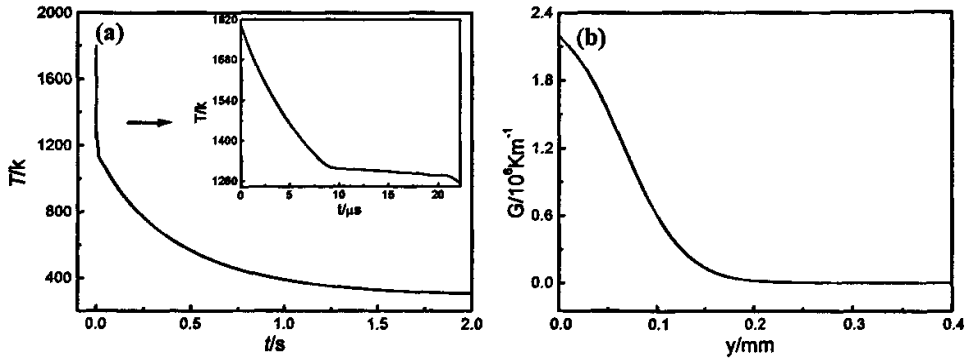


图 3.19 合金的冷却曲线及液池中温度梯度随离开辊面距离的变化

Fig.3.19 Cooling curve (a) and temperature gradient (b) versus the height of puddle.

膜间的剪应力的作用有关。图 3.19(b)为熔池中温度梯度  $G$  随离开辊面距离  $y$  的变化。可知，随离开辊面距离的增大，温度梯度急剧减小，当距离辊面 0.2mm 时，温度梯度变化趋近于零。这表明 Cu 辊的激冷作用范围可波及到距离辊面  $200\mu\text{m}$  处。当喷射出来的高温熔体下落至离辊面约  $200\mu\text{m}$  处时，受铜辊的强制冷却，温度急剧下降，开始发生液相形核和两相分离，形成首批  $L_2$  相液滴。随着熔体的快速下移， $L_2$  相液滴数量迅速增多，体积分数不断增大。同时， $L_1$  相在辊面驱动的剪应力的作用下迅速改变方向，带动  $L_2$  液滴沿着流体流线方向运动。在水平方向运动过程中，夹在液膜之间的  $L_2$  液滴因其上下界面的剪切速率不同，会受到上下两层液膜的剪应力（等同于一对力偶）和液池静压力的作用而发生体积变形，从球状变为椭球状。椭球体的长轴与流线平行，如图 3.20 示（图中  $t$  和  $x$  分别表示在不同时刻和  $x$  向位置时  $L_2$  液滴的动态变化过程）。形状的变化使  $L_2$  液滴之间的距离变短，或碰撞聚合，或相互搭接凝并，从而变成体积较大而尺寸不等的柱状液滴（液柱）。这一凝并机制随  $L_2$  液柱在液池中沿水平方向行进距离的增大而增强， $L_1$  相夹于其间，经偏晶凝固最后形成纤维状组织。

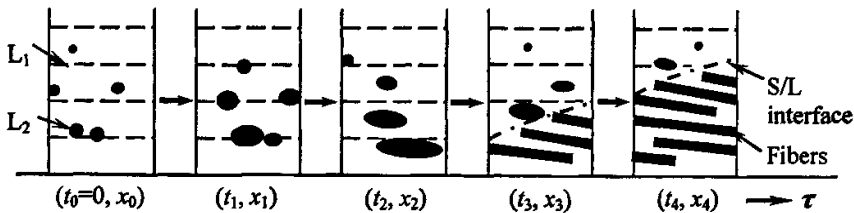


图 3.20 纤维状组织的形成机制

Fig.3.20 Forming mechanism of fibrous microstructure

而且, 由于  $L_2$  液柱受流体速度矢量场和运动惯性的制约, 使纤维方向与条带表面形成  $0\sim 15^\circ$  范围的夹角。因此, 大的冷却速率和熔体内部的剪应力是造成过偏晶合金中规则纤维状组织形成的主要因素。

另外, 由于液池底部冷却速率大、凝固时间短, 又受到辊面驱动的剪应力的强制作用,  $L_2$  液滴的 Stokes 运动和 Marangoni 运动等相分离机制受到抑制, 组织的均匀性大幅度提高。

### 3.7 快速凝固 Fe-Sn 二元合金的电学特性

快速凝固不仅为先进材料的开发和制备提供了技术手段, 而且可有效地改善和提高合金的物理化学性能。快速凝固可使液态金属获得较大的冷却速率, 实现熔体的快速形核与晶体生长, 进而有效地抑制凝固过程中的液相分离, 最大限度地扩展合金相的固溶度并获得亚稳相结构。这种显著细化的组织和特异的相结构必然会引起合金物理化学性能的改变。而且, 晶体取向、缺陷、晶界及表面状态对合金的电磁学特性也有着显著的影响<sup>[20-22]</sup>。因此, 快速凝固合金电学特性的研究是材料科学关注的重要课题之一。本章采用经典的电阻率分析法, 定量测试了 Fe-Sn 合金的电阻率, 探讨了微观结构与合金电阻率之间的相关规律。

#### 3.7.1 亚稳相结构与合金电阻率的相关规律

在冷却速率一定的条件下, 合金成分对组织形态具有显著的

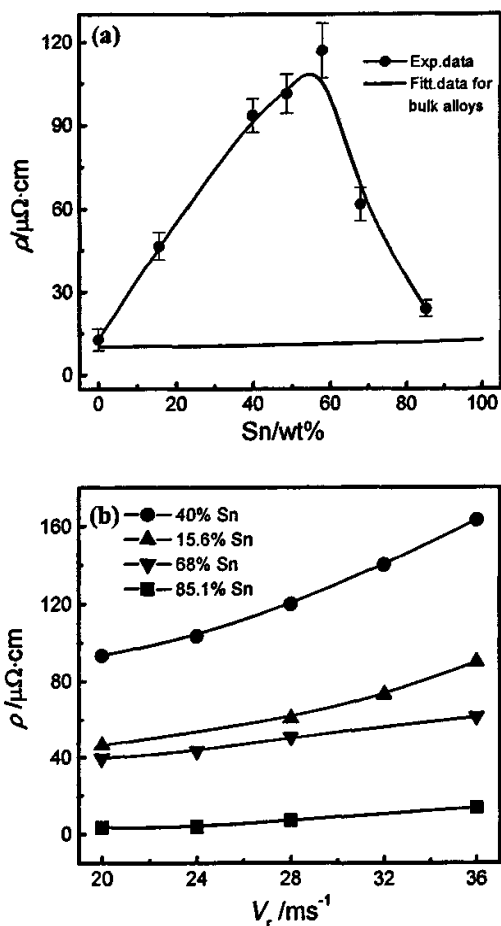


图 3.21 合金电阻率随化学成分和辊速的变化  
Fig.3.21 Resistivity of alloys versus chemical composition (a) and wheel velocity (b).

影响,进而影响到合金的电导特性。图 3.21(a)为辊速  $V_r=28\text{m/s}$  时实验测定的合金电阻率随化学成分的变化。从中可以看出,随着 Sn 含量增大,合金电阻率升高。在 58%Sn 成分点,电阻率达到峰值。但随着 Sn 含量进一步增大,电阻率迅速减小。实验测定的电阻率在  $12.76\sim 116.8\mu\Omega\cdot\text{cm}$  范围。而通过线性拟合得到的块体材料的电阻率则基本上不随含 Sn 量的变化而改变,如图 3.21(a)下方的平直线所示。在拟合时,纯 Fe 的电阻率取  $10.1\mu\Omega\cdot\text{cm}$ ,纯 Sn 的电阻率为  $12.6\mu\Omega\cdot\text{cm}^{[14]}$ 。

由此可见,与平衡凝固合金相比,快速凝固合金的电阻率随成分的变化具有截然不同的规律性。快速凝固合金电阻率随成分改变而发生的变化,主要与合金的组织形态和亚稳相结构密切相关。随着 Sn 含量增大,合金的固态相变趋于复杂,亚稳相数量增多,其对自由电子的散射作用增强,导致电阻率的显著增大。在 Sn 含量约为 58%时,合金中的亚稳相数量多达 5 种,对应着电阻率的峰值—— $116.8\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 。该峰值所对应的成分点与合金的偏晶包顶峰非常贴近,这种“巧合”现象间接地反映出合金电阻率与相图中液相分离区间的对应关系。而成分点接近纯金属端的合金则因其中的组成相数量相对较少,电阻率趋于减小。

### 3.7.2 冷却速率对合金电阻率的影响

在成分一定的情况下,增大辊速可使合金的冷却速率显著增大。而在一般情况下,冷却速率不仅取决于辊速的大小,而且同时也是合金热物性参数的函数。为了在相同实验条件下,应用相同的物理参量对比研究冷却速率对合金电阻率的影响,实验中对不同辊速下的合金电阻率进行了定量分析。实验测定的合金电阻率  $\rho$  随辊速  $V_r$  的变化如图 3.21(b)所示。可知,随着冷速的增大,合金电阻率显著增大。其原因在于,冷速的增大使合金组织显著细化,  $L_2(\text{Sn})$  相在基体中的分布更趋弥散,晶界增多,对自由电子的散射作用增强,从而造成合金电阻率的增大。

## 3.8 本章小结

对急冷快速凝固条件下 Fe-Sn 二元合金的晶体生长行为、相结构和组织特征以及液相分离机制进行了研究。研究结果表明:

- 1、在冷却速率较小的情况下, Fe-48.8%Sn 偏晶合金的凝固组织由  $\alpha\text{-Fe}$  和  $\text{Fe}_{13}\text{Sn}$  相组成。而当冷却速率较大时,凝固组织则由  $\alpha\text{-Fe}$  和亚稳的  $\text{Fe}_{13}\text{Sn}$ 、 $\beta\text{-Sn}$  及  $\text{FeSn}_4$  相组成。随着冷却速率的增大,一方面,亚稳相含量增多,另一方面,合金条带在厚度方向上的分区结构消失,形成均匀弥散的偏晶组织。



2、Fe-15.6%Sn 亚偏晶合金由过饱和的单相 $\alpha$ -Fe 固溶体组成。大的冷却速率使较低温度下惯常发生的低温相变被抑制，以致过饱和的亚稳 $\alpha$ -Fe 相一直存留到室温。凝固组织以细密的柱状晶为特征。随着温度梯度的增大，枝晶生长速率呈线性增大。

3、Fe-40%Sn 亚偏晶合金除形成 $\alpha$ -Fe 相之外，还形成了具有六方结构的亚稳  $\text{Fe}_{13}\text{Sn}$  和  $\beta$ -Sn 相。凝固组织沿条带厚度方向呈现出层状结构：柱状晶层和等轴晶层。随着冷却速率的增大，柱状晶生长速度呈线性增大，最大达 83cm/s，分层结构亦由两层向多层结构转变。

4、Fe-58%Sn 过偏晶合金快速凝固组织由规则排布的纤维状  $\beta$ -Sn 相和分布其间的 $\alpha$ -Fe 相及少量金属间化合物组成。纤维方向与条带表面成  $0\sim 15^\circ$  的夹角。纤维状组织细小、均匀，没有产生宏观偏析。

5、在快速凝固条件下，较高温度下发生的 $\alpha\text{-Fe} + \text{L}_2 \rightarrow \text{Fe}_5\text{Sn}_3$  和  $\text{Fe}_5\text{Sn}_3 + \text{L}_2 \rightarrow \text{Fe}_3\text{Sn}_2$  包晶转变在很大程度上被抑制，从而形成亚稳的  $\text{Fe}_{13}\text{Sn}$ 、 $\beta$ -Sn 和过饱和的 $\alpha$ -Fe 相，并且冷速的增大使亚稳相含量增大。

6、随着 Sn 含量的增加和冷速的增大， $\text{L}_2(\text{Sn})$ 相弥散程度加大，合金的固态相变趋于复杂，亚稳相数量增多，对自由电子散射作用增强，从而导致合金电阻率的显著增大。

本章主要内容发表于：

1、徐锦锋，魏炳波，“急冷快速凝固过程中液相流动与组织形成的相关规律”，物理学报，53，1909-1915 (2004)。(SCI、EI 收录)

## 参 考 文 献

- [1] C.P. Wang, X.J. Liu, I. Ohnuma, R. Kainuma and K. Ishida, *Science* **297**, 990(2002).
- [2] X. R. Liu, C. D. Cao and B. B. Wei, *Chinese Physics*, **12**, 1266(2003).
- [3] 姚文静、杨春、韩秀君、陈民、魏炳波和过增元, *物理学报*, **52**, 448(2003).
- [4] N. Wang and B. Wei, *Mater. Sci. Eng. A*, **345**, 145(2003).
- [5] M. B. Amar and E. Brener, *Phys. Rev. Lett.*, **26**, 589(1993).
- [6] U. Bisang and J. H. Bilgram, *Phys. Rev. E*, **54**, 5309(1996).
- [7] W.J. Yao and B. B. Wei, *Chinese Physics*, **12**, 1272(2003).
- [8] N. Wang, J. Zhang, B.B. Wei and G.Z. Dai, *Chinese Physics*, **9**, 532(2000).

- [9] N.Wang, B.Wei. *Materials Science and Engineering*, **A345**, 145 (2003).
- [10] J.Aoi, M.Ishino and M. Yoshida et al. *Journal of Crystal Growth*, **222**, 806(2001).
- [11] B.Nestler, A.A. Wheeler, L. Ratke, C. Stöcker. *Physica D*, **141**, 133(2000).
- [12] C. Stöcker, L.Ratke. *Journal of Crystal Growth*, **212**, 324(2000).
- [13] T.B. Massalski, J.L. Murray and L.H. Bennett, *Binary Alloy Phase Diagrams* ASM International, **2**, 1110(1986).
- [14] Smithells, in: *Smithells Metals Reference Book*, **14**, 6(1984).
- [15] Yamamoto, J.Phys.Soc.Jpn, **21** 1058(1966).
- [16] 周尧和, 胡壮麒, 介万奇, *凝固技术*, 机械工业出版社, 1998。
- [17] W. Kurz and D. J. Fisher, *Fundamentals of Solidification*, 3rd ed, Trans. Tech.Publication, Switzerland, 1989.
- [18] 毛裕文, *冶金熔体*, 冶金工业出版社, 1994。
- [19] C.Stöcker, L.Ratke *J.Cryst. Growth*, **203** 582(1999).
- [20] G. Reiss, J. Vancea and H. Hoffmann, *Phys. Rev. Lett.*, **56**, 2100 (1986).
- [21] G.J. Gurr, *J. Appl. Phys.*, **46**, 1922 (1975).
- [22] A.F. Mayadas and M. Shatzkes. *Physical Review B*, **1**, 1382 (1970).

## 第四章 Cu-Pb 偏晶合金的快速凝固组织演变

对比研究了急冷和深过冷条件下 Cu-10%Pb 亚偏晶合金、Cu-37.4%Pb 偏晶合金和 Cu-64%Pb 过偏晶合金的组织演变规律、液相分离行为及晶体生长特性,揭示了晶内(Pb)相形成的动力学机制。阐明了急冷和深过冷条件下偏晶合金组织演变的共性和个性规律。理论分析了冷却速率和液固相变时间对偏晶合金组织形成的影响,指出均匀偏晶合金的形成条件。

### 4.1 引言

Cu-Pb 合金是性能优异的超导、栅极和轴承材料,在航空航天和微电子等工业领域有着诱人的应用潜力<sup>[1-4]</sup>。但由于组元间密度差异大,在常规凝固条件下,处于重力场中的分离液相受重力驱动的 Stokes 运动作用,在液固相变过程中往往发生严重的宏观偏析,从而影响合金的物理化学性能。因此,对偏晶合金液固相变机理的研究一直是凝聚态物理和材料科学共同关注的热点之一<sup>[5-13]</sup>。文献[14]对偏晶合金的深过冷快速凝固研究发现,大的过冷度可显著地细化枝晶组织,但促使  $L_2$  液滴的合并。急冷技术可使液态金属获得较大的冷却速率,实现瞬间形核、生长,从而最大限度地缩短液固相变时间,有利于获得无偏析的合金微结构。

本章实验研究了 Cu-Pb 偏晶合金的急冷快速凝固行为及组织特征,对比分析了深过冷和急冷快速凝固 Cu-10%Pb 亚偏晶合金、Cu-37.4%Pb 偏晶合金和 Cu-64%Pb 过偏晶合金的组织形态、液相分离特征和晶体生长行为,理论分析了冷却速率和液固相变时间对偏晶合金组织形成的影响规律,揭示出重力场中获得均匀偏晶、过偏晶合金的物理条件。

### 4.2 合金成分的选择

选取 3 种具有代表性的合金作为研究对象,合金成分(质量分数,%)为: Cu-10%Pb 亚偏晶合金、Cu-37.4%Pb 偏晶合金和 Cu-64%Pb 过偏晶合金。合金成分在相图<sup>[15]</sup>中的位置如图 1 中箭头所示,分别对应着相图中的 3 个特征点——偏晶点、偏晶包顶点和匀晶成分点。固态的 Pb 和 Cu 几乎互不相溶,两者之间也不形成化合物,因此, Cu-Pb 合金平衡相图主要由图 1 所示的 5 个相区组成(忽

略纯 Pb 端共晶反应引起的微小相区的存在)。其中, 偏晶点成分为 37.4%Pb, 偏晶转变成分范围为 0~86%Pb, 偏晶转变温度为 1228K。相图的主要特点是, 液相分离温度区间很窄, 最大处约 40K, 而液固相共存区间则很大, 在 629~759K 范围, 前种温区仅占到后者的 6.4%。这种特有的相区结构注定了 Cu-Pb 偏晶合金凝固过程的特殊性。

### 4.3 Cu-Pb 偏晶合金的快速凝固组织特征

在平衡凝固条件下, 当 Cu-37.4%Pb 偏晶合金的温度降至 1228K 时, 会发生  $L \rightarrow (Cu) + L_2$  偏晶转变, 生成的固相(Cu)和液相  $L_2$ (Pb)的质量分数分别为 56.5%和 43.5%。随着温度的进一步降低, 从  $L_2$  相中不断有少量(Cu)的过饱和析出。当温度降低到 599K 时, (Cu)和  $L_2$  相的质量分数分别达到 62.6%和 37.4%。在此温度下,  $L_2$  液相发生共晶转变, 生成由(Cu)和(Pb)相组成的共晶组织。

亚偏晶合金在偏晶温度(1228K)以上有初生(Cu)相的析出。成分  $C_0$  在 37.4~86%Pb 范围的过偏晶合金在偏晶温度以上会发生不同程度的液相分离。但在偏晶温度及其以下, 两类合金所经历相变过程与偏晶合金相同。

由于受重力、温度和器壁等因素的影响, 在常规凝固条件下偏晶合金往往产生严重的宏观偏析。然而, 在快速凝固条件下, 大的冷却速率对合金的液相分离行为、 $L_2$  相的形核、长大和凝固动力学机制以及组织形态均产生重要影响, 从而形成与平衡凝固不同的微观结构。

#### 4.3.1 Cu-10%Pb 亚偏晶合金的组织演变规律

图 4.2 为不同辊速下 Cu-10%Pb 亚偏晶合金快速凝固组织的背散射电子像。图 4.2(a)为  $V_r=20\text{m/s}$  时的凝固组织。图中, (Cu)以枝晶方式生长, 但其沿条带厚度方向上的组织形态存在明显的不同, 可分为 2 个晶区: I 区为近辊面等轴

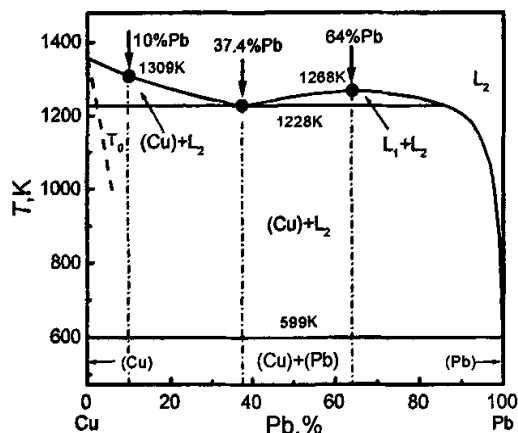


图 4.1 合金成分在相图中的位置  
Fig.4.1 Selection of alloy compositions

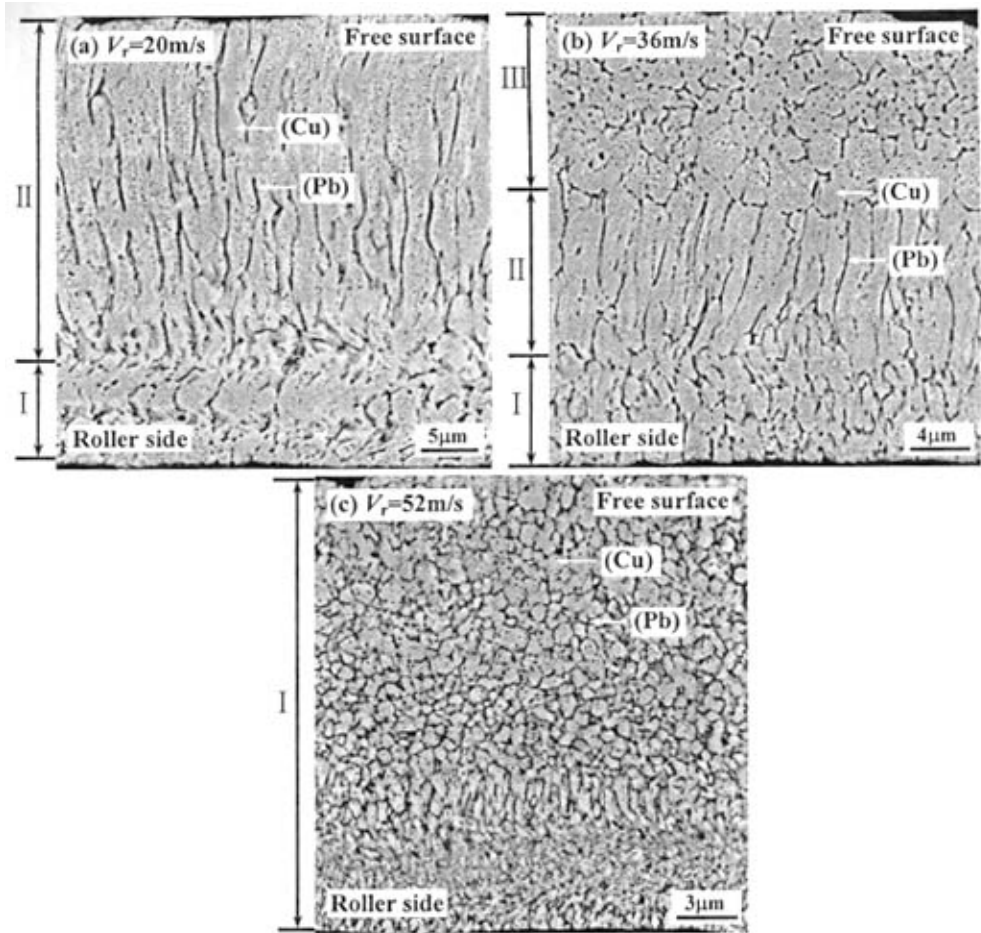


图 4.2 Cu-10%Pb 亚偏晶合金快速凝固的微观组织背散射电子相

Fig.4.2 BSE Photos of rapid solidification microstructure of Cu-10%Pb hypomonotectic alloy

晶区，厚度约  $8\sim 11\mu\text{m}$ 。该区合金液体受辊面的激冷作用最大，凝固组织以均匀细小的等轴晶为特征，晶粒尺寸约  $3\sim 5\mu\text{m}$ 。II 区为自由面柱状晶区，厚度约  $25\sim 30\mu\text{m}$ 。由于受辊轮的单向吸热，该区在离开辊面的方向上形成较大的温度梯度，晶体的生长形态以定向生长的柱状晶为特征。图 4.2(b) 为  $V_r=36\text{m/s}$  时的凝固组织。沿条带厚度方向上的组织形态分为 3 个晶区：I 区为近辊面等轴晶区，厚度约  $8\mu\text{m}$ ；II 区为内部柱状晶区，厚度约  $1\sim 3\mu\text{m}$ ；III 区为自由面等轴晶区，厚度约  $13\mu\text{m}$ 。该区受 Cu 辊传热和环境散热的双重作用，温度梯度较中部有所减缓，凝固组织以等轴晶为特征，晶粒尺寸在  $1.5\sim 4\mu\text{m}$  范围。图 4.2(c) 为  $V_r=52\text{m/s}$  时的快速凝固组织。图中组织细小，分区结构不明显，组织形态以等轴晶为特

征, 晶粒尺寸在  $0.3\sim 1.5\mu\text{m}$  范围。由于冷却速率沿辊面的外法线方向逐渐减小, 自由面附近的晶粒有所粗化。可见, 随着冷却速率的增大, 凝固组织显著细化, 柱状晶区厚度缩小, 直至形成全部的等轴晶组织。

图 4.3 为图 4.2(c)组织的局部放大图。从图中可以看出, 在(Cu)枝晶的内部, 弥散分布着细小的块状富 Pb 相, 尺寸约  $100\sim 250\text{nm}$ 。富 Pb 相或分布于(Cu)枝晶的间隙, 或分布于(Cu)枝晶的内部。这说明在急冷快速凝固过程中, 枝晶生长速度很快, 将一定量的  $L_2(\text{Pb})$  包覆其中, 最后凝固形成尺寸细小、分布均匀的晶内(Pb)相。并且, 尽管冷却速率有所改变, 但(Pb)相的分布特征并未发生明显的变化。

EDS 分析结果表明, 在快速凝固条件下, 溶质截留效应显著, Pb 在(Cu)基体中的固溶度得到大幅度的扩展, 从  $600^\circ\text{C}$  下的最大固溶度  $0.29\%$  扩展到  $4\%$ 。

相比较而言, 亚偏晶合金的急冷快速凝固组织与深过冷快速凝固组织存在明

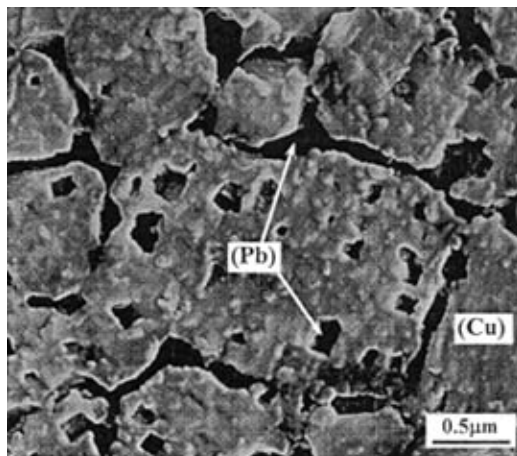


图 4.3 (Pb)与(Cu)晶体之间的生长关系  
Fig.4.3 Relation of growth between (Pb) and (Cu) crystals

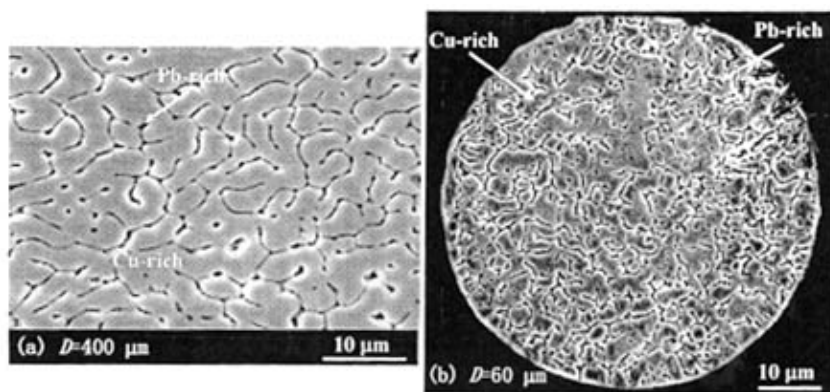


图 4.4 落管无容器处理条件下 Cu-10% Pb 亚偏晶合金的深过冷快速凝固组织  
(a)  $D=400\mu\text{m}$ , 粗大的(Cu)枝晶; (b)  $D=60\mu\text{m}$ , (Cu) 等轴。

Fig.4.4 Microstructure of high undercooled Cu-10% Pb hypomonotectic alloy under drop-tube no-container condition, (a)  $D=400\mu\text{m}$ , coarse (Cu) dendrite; (b)  $D=60\mu\text{m}$ , equiaxed (Cu) dendrite.

显的差异。图 4.4 为落管无容器处理条件下 Cu-10%Pb 亚偏晶合金的深过冷快速凝固组织形貌<sup>[16]</sup>。其中,图 4.4(a)对应的液滴直径  $D=400\mu\text{m}$ ,过冷度  $\Delta T=126\text{K}$ ;图 4.4(b)对应的液滴直径  $D=60\mu\text{m}$ ,过冷度  $\Delta T=315\text{K}$ 。从图中可以看出,(Cu)相以枝晶方式生长,枝晶形态粗大,晶界圆滑,富 Pb 相主要分布于(Cu)枝晶的间隙。过冷度的增大使粗大的树枝晶和晶间  $L_2(\text{Pb})$ 相显著细化。

为了深入地分析急冷和深过冷快速凝固组织在枝晶形态、尺寸和富 Pb 相分布方面存在的差异,对深过冷液滴的冷却速率进行了理论计算。计算结果表明,直径为  $400\mu\text{m}$  和  $60\mu\text{m}$  的液滴所对应的冷却速率  $\dot{T}$  分别为  $4.93 \times 10^2 \text{K/s}$  和  $7.61 \times 10^4 \text{K/s}$ ,均比急冷快速凝固可达到的冷却速率( $10^6 \text{K/s}$ )小约  $10^2 \sim 10^4$  量级。这说明,尽管深过冷快速凝固可使液态合金获得较大的形核过冷度,但合金的冷却速率却远远小于急冷快速凝固。正是由于液态合金在急冷快速凝固过程中冷却速率大,形核率高,再辉引起的晶粒粗化被抑制,从而更易获得均匀弥散的偏晶凝固组织。可见,冷却速率是影响晶体生长和液相分离行为的显著性因素。急冷快速凝固是制取均匀偏晶合金最为有效的方法。

#### 4.3.2 Cu-37.4%Pb 偏晶合金的组织特征

图 4.5 为 Cu-37.4%Pb 偏晶合金的快速凝固组织的二次电子像。图 4.5(a)为合金条带的整体组织形貌。图中,(Cu)按枝晶方式生长,组织形态大致分为三个晶区:辊面细小的等轴晶区(I区)、内部柱状晶区(II区)和自由面粗大等轴晶区(III区)。II区中的柱状晶是 I 区等轴晶沿一次晶轴定向生长的结果。因此, I 区和 II 区中组织过渡良好,没有明显的分界线。而 II 区和 III 区之间存在明显的分界线(面),界面组织局部放大照片如图 4.5(b)所示。图 4.5(c)为 I 区组织的局部放大。从图中可以看出, I 区受辊面的激冷作用最强,形成了均匀细小的等轴晶组织,晶区厚度约  $20 \sim 30\mu\text{m}$ 。晶粒尺寸十分细小,在  $40 \sim 100\text{nm}$  范围。等轴晶晶界圆滑,犹如枝晶生长的萌芽,其间隙分布着细小的富 Pb 相。图 4.5(d)为 II 区组织的局部放大。该区受辊轮的单向吸热,在离开辊面的方向上形成较大的温度梯度,强迫 I 区边缘的等轴晶逆热流方向择优生长,形成细密的柱状晶组织。富 Pb 相或分布于柱状晶的间隙,或分布于柱状晶内部。随着离开辊面距离的增大,温度梯度趋于减缓,在 III 区中形成了粗大的等轴状偏晶胞组织。图 4.6 为图 4.5(b)中偏晶胞组织的局部放大照片。从图 4.6(a)可以看出,两个相邻的偏晶胞均分别发源于一个(Cu)晶核。在晶核的周围,形成较多的分枝。分枝间生长位向不同,以(Cu)核心为中心向四周辐射生长。在分枝内部,弥散分布着大量细小的富 Pb 相块状颗粒,颗粒尺寸最大为  $125\text{nm}$ 。这种包覆着细小(Pb)颗粒的分枝结构在

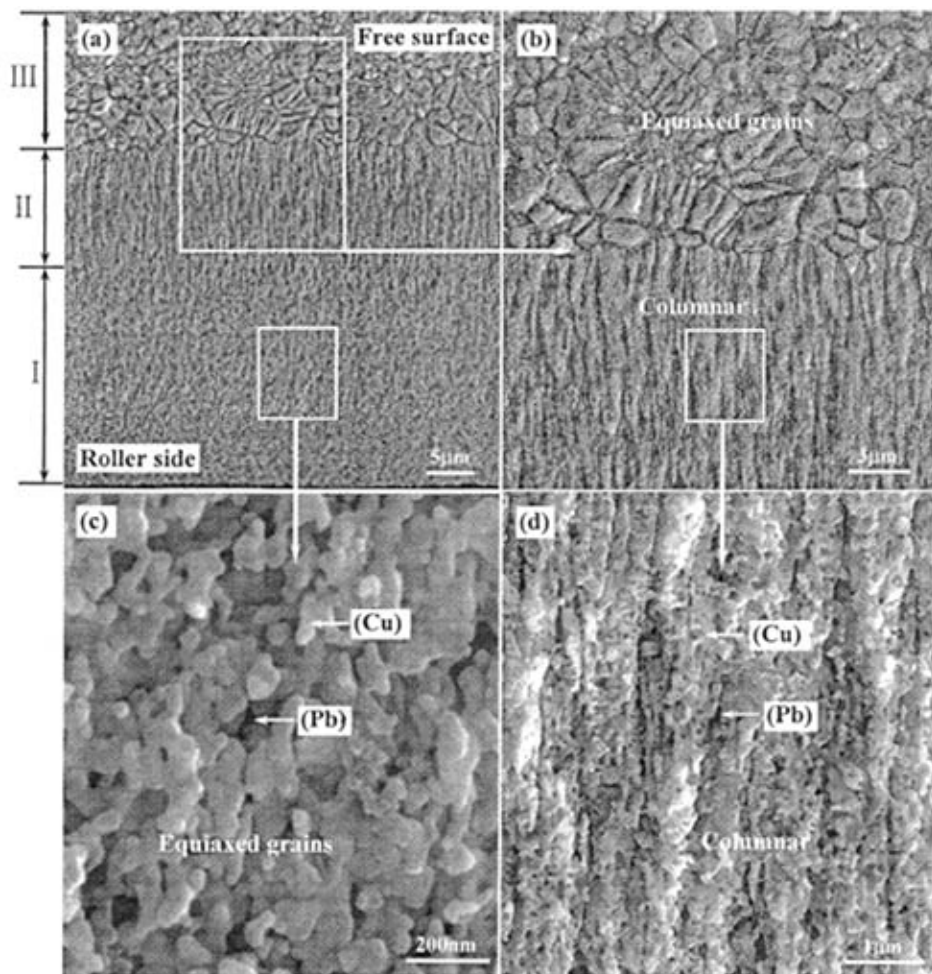


图 4.5 Cu-37.4%Pb 偏晶合金快速凝固的微观组织二次电子相  
(a)整体组织形貌；(b) II区和III区界面组织的放大图；(c) I区的放大图；(d) II区的放大图。

Fig.4.5 SEM photos of rapid solidification microstructure of Cu-37.4%Pb monotectic alloy  
(a) Whole microstructural morphology; (b) enlarged view of interface between II and III zones; (c) enlarged view of I zone; (d) enlarged view of II zone.

SEM 下形如珊瑚，故称为珊瑚状晶体，如图 4.6(b)所示。富 Pb 相在富 Cu 相中的这种分布特点与前述亚偏晶合金的分布情况颇为相似，体现出一种全新的偏晶生长模式。

在急冷快速凝固条件下，(Cu)枝晶生长速率大，并快速分枝，将富 Pb 的  $L_2$



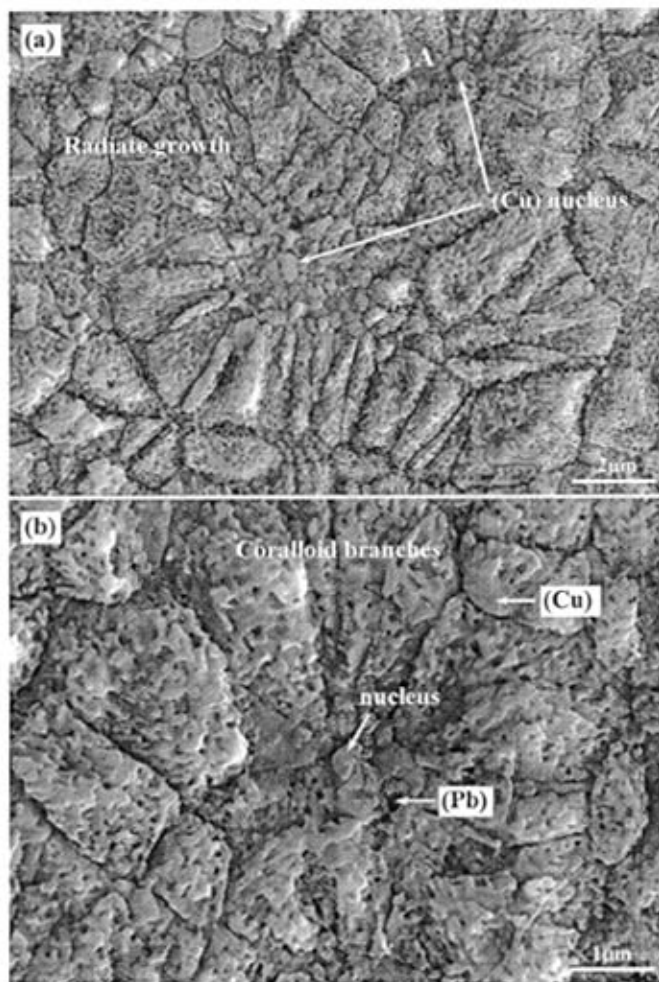


图 4.6 自由面等轴晶的生长形貌

Fig.4.6 Growth morphology of equiaxed grain in free surface zone,  
(a) Radicalized growth, (b) enlarged view of A zone

液相包覆其中，最后凝固形成晶内富 Pb 颗粒。这种生长模式既不同于 Stokes 运动产生的液相分离，也不同于定向凝固过程中的类层片共晶生长机制。EDS 分析结果表明，枝晶内部的 Pb 含量较高，平均含量高达 27%。这说明合金中大部分的 Pb 量以细小 Pb 块的方式存在于 Cu 基体中，只有少量的 Pb 以网状结构分布于晶界。这种生长机制可有效地避免 Cu-Pb 偏晶合金的宏观偏析，获得均匀弥散的偏晶合金组织。

在落管无容器处理条件下，Cu-37.4%Pb 偏晶合金的快速凝固组织如图 4.7

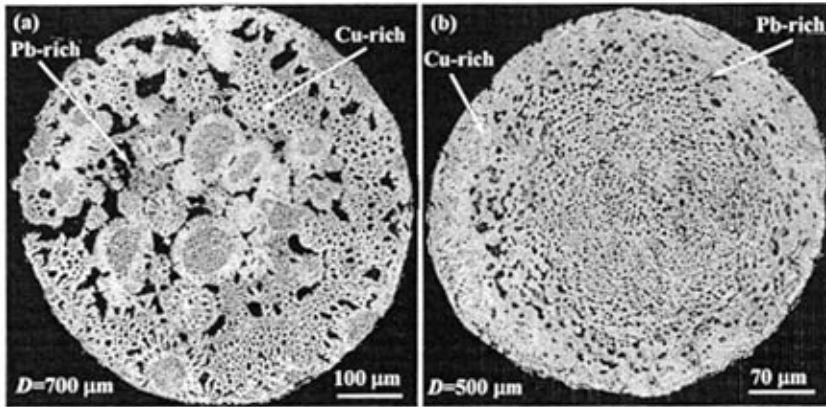


图 4.7 落管无容器处理条件下 Cu-37.4%Pb 偏晶合金深过冷快速凝固组织：  
(a)  $D=700\ \mu\text{m}$ , 含多个偏晶胞; (b)  $D=500\ \mu\text{m}$ , 均匀弥散分布的单个偏晶胞。

Fig.4.7 Rapid solidification microstructure of Cu-37.4% Pb monotectic alloy under drop-tube no-container condition, (a)  $D=700\ \mu\text{m}$ , multiple monotectic cell; (b)  $D=500\ \mu\text{m}$ , single monotectic cell showing homogenous microstructure.

所示<sup>[16]</sup>。当冷却速率为  $1.11 \times 10^2 \text{K/s}$  时, 液滴中形成了为数较多的偏晶胞, 并发生明显的宏观偏析, 如图 4.7(a)所示。当冷却速率增大至  $2.76 \times 10^2 \text{K/s}$ , 晶体生长速率显著增大, 液滴快速凝固成一个偏晶胞, 偏析程度得到较大的改善, 如图 4.7(b)所示。尽管两种液滴获得的过冷度分别高达 84K 和 100K 之多, 但由于液滴的冷却速率较小, 仅在  $10^2 \text{K/s}$  数量级, 液相分离引发的宏观偏析仍难以避免。深过冷快速凝固组织与急冷快速凝固组织迥异。

#### 4.3.3 偏晶凝固过程中(Cu)枝晶快速生长行为

观察发现, 在急冷快速凝固条件下, 亚偏晶和偏晶合金中(Cu)相均以枝晶方式生长, 在枝晶内部弥散分布着大量细小的(Pb)块。其形成原因与(Cu)枝晶/ $L_2$ (Pb)快速共生生长动力学过程密切相关。当急冷熔体过冷至液相线温度及偏晶转变温度以下时, 富 Cu 相领先形核析出, 形核率较高, 并以枝晶方式在过冷液体中快速生长。(Cu)枝晶在快速生长过程中, 分枝能力很强, 将富 Pb 的  $L_2$  液滴包覆其中, 形成孤立的微小液团。随着温度的进一步下降,  $L_2$  液滴处于 Cu 的过饱和状态。通过原子互扩散,  $L_2$  液滴中的过饱和的 Cu 原子向  $L_2/S(\text{Cu})$  界面上沉积。 $L_2/S(\text{Cu})$  界面结构决定了晶内(Pb)的晶体形貌。根据 Jackson<sup>[17]</sup>提出的界面相对自由能变化与界面上沉积原子几率  $x$  的关系式:

$$\frac{\Delta F_s}{NkT_m} = \alpha\alpha(1-x) + x \ln x + (1-x) \ln(1-x) \quad (4.1)$$

$$\alpha = \frac{\Delta H_0}{kT_m} \left( \frac{\eta}{\gamma} \right) \quad (4.2)$$

式中,  $\Delta F_s$  为固液界面相对自由能变化,  $N$  为阿佛加德罗常数,  $k$  为玻尔兹曼常数,  $T_m$  为金属熔点,  $\Delta H_0$  为 1 个原子的熔化焓,  $\eta$  为界面原子配位数,  $\gamma$  为固体内原子的配位数。凡  $\alpha < 2$  的物质凝固时, 其固液界面是粗糙的; 凡  $\alpha > 5$  的物质凝固时, 其固液界面是光滑的;  $\alpha = 2 \sim 5$  的物质凝固界面结构比较复杂, 它们是多种长大方式的混合。Cu 和 Pb 的结晶潜热分别为 13.02KJ/mol 和 4.81KJ/mol, 熔点分别为 1356.4K 和 600.4K<sup>[18]</sup>。计算得到的 Cu 和 Pb 的  $\alpha$  值分别为 0.58 和 0.48, 即  $\alpha < 2$ ,  $L_2/S(\text{Cu})$  界面应该是粗糙界面。然而, 实验观察得到的晶内(Pb)是由平整晶面所包围, 具有比较规则的几何外形, 反映出  $L_2/S$  界面为光滑界面的特性。这说明在急冷快速凝固条件下, 尽管(Cu)、(Pb)两相的晶体结构相似, 但由于两种物质之间几乎互不相溶, 原子结合键力的差别大, 在大的冷却速率下界面厚度变薄,  $L_2/S(\text{Cu})$  界面呈现出小平面界面结构特征。被小平面界面包围着的富 Pb 相最后凝固, 形成具有规则外形的晶内(Pb)相。

#### 4.3.4 Cu-64%Pb 过偏晶合金的组织形态

图 4.8 为 Cu-64%Pb 过偏晶合金在  $V_f=20\text{m/s}$  下的快速凝固组织。图 4.8(a)为合金组织的整体形貌。从图中可以看出, 合金组织十分均匀, 未发生明显的宏观偏析。图 4.8(b)为条带中部组织的局部放大照片。图 4.8(c)为辊面组织的局部放大照片。图中亮白色区为富 Cu 相, 呈不规则团块状均匀分布于合金中, 并具有液相流动的特征, 其间包裹着的黑灰色区域为富 Pb 相。经高倍 SEM 观察发现, 黑灰色区域由(Pb)相和形态细小的(Cu)枝晶组成, 如图 4.8(d)所示。在混合组织中, 富 Pb 相为连续相, 细小的(Cu)枝晶分布其间。

在团块状富 Cu 相中, 未发现细小富 Pb 相的存在。这说明过冷液相在偏晶转变温度之上业已发生液相分离, 形成了大量的富 Cu 液团。在随后的偏晶转变过程中, 富 Cu 液团中的 Pb 很容易扩散沉积到临近的富 Pb 液团中去, 因而未形成晶内(Pb)相。同时, 富 Cu 液团受到 Cu 辊驱动的剪应力的作用, 发生一定程流动弯曲和变形, 经冷却凝固后, 其形态被保留下来, 形成具有液相流动特征的不规则的富 Cu 相。偏晶、亚偏晶合金中富 Cu 相和富 Pb 相的形成与过偏晶合金有着明显的差异。

当辊速增大至  $V_f=36\text{m/s}$  时, 富 Cu 相形貌呈现为团絮状, 其间分布着与图

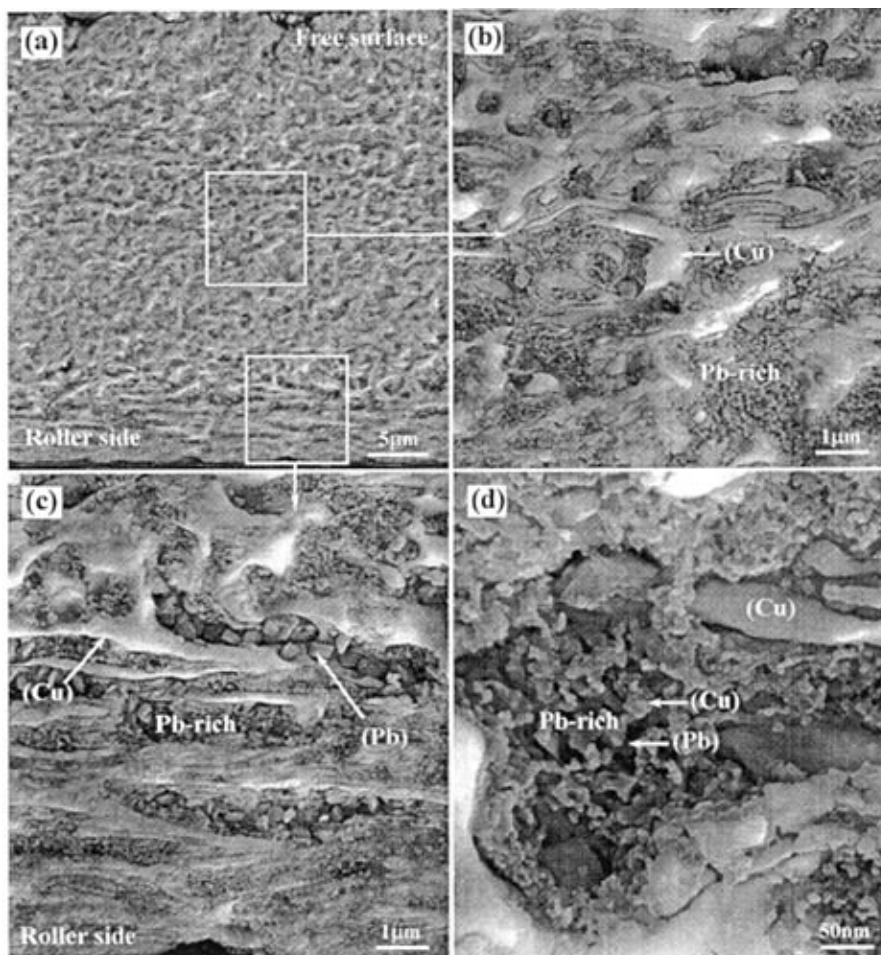


图 4.8 Cu-64%Pb 过偏晶合金快速凝固的微观组织二次电子相 ( $V_f=20\text{m/s}$ )

Fig.4.8 SEM photos of rapid solidification microstructure of Cu-64%Pb hypermonotectic alloy at  $V_f=20\text{m/s}$ .

(a) Whole microstructural morphology; (b) enlarged view of (a); (c) enlarged view of roller side; (d) enlarged view of (b).

4.8 中相类似的富 Pb 相和富 Cu 相的两相混合物，如图 4.9 所示。图 4.9(a)为合金条带纵向截面的组织形貌。图 4.9(b)为图 4.9(a)中组织的局部放大。从图中可以看出，尽管在急冷快速凝固过程中也会发生液相分离现象，但合金组织从宏观上仍然是十分均匀的。

随着辊速的进一步增大至  $V_f=52\text{m/s}$  时，团絮状富 Cu 相被显著细化，并且在富 Cu 相上长出细小的晶须，晶须间分布着分离的富 Pb 相，如图 4.10 所示。

其中, 图 4.10(a)为合金条带的整体形貌, 图 4.10(b)为图 4.10(a)的局部放大照片。晶须的形成与高冷速下(Cu)枝晶的分枝倾向大有关。同时,  $L_2(\text{Pb})$ 液相中过饱和溶解的 Cu 为晶须的生长提供了溶质扩散源。

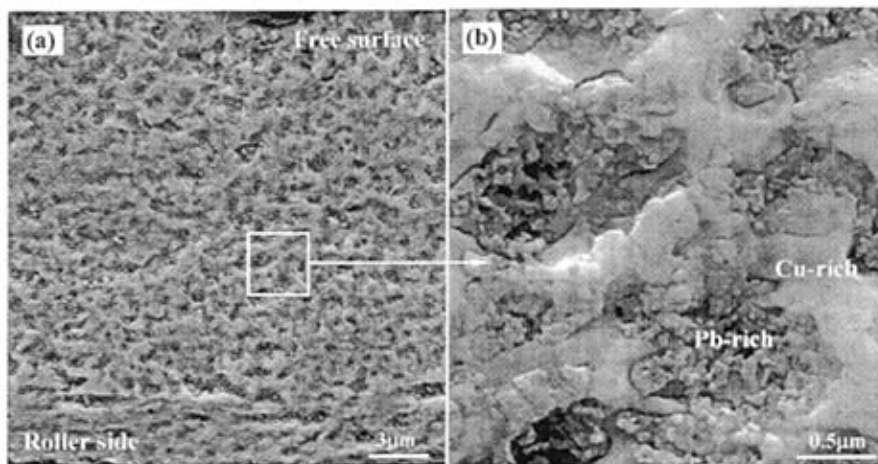


图 4.9 Cu-64%Pb 过偏晶合金快速凝固的微观组织( $V_f=36\text{m/s}$ )

Fig.4.9 Microstructural morphology of rapidly solidified Cu-64%Pb hypermonotectic alloy at  $V_f=36\text{m/s}$ .

(a) Whole microstructural morphology; (b) enlarged view of (a).

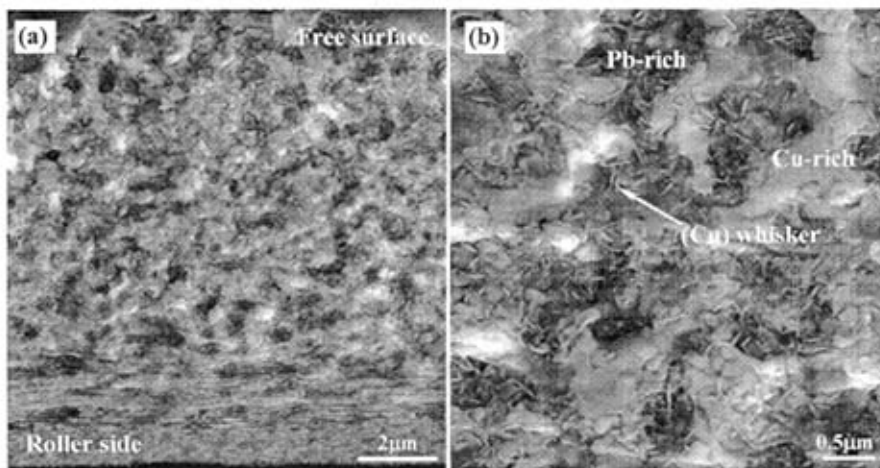


图 4.10 快速凝固 Cu-64%Pb 过偏晶合金的组织形态( $V_f=52\text{m/s}$ )

Fig.4.10 Microstructural morphology of rapidly solidified Cu-64%Pb hypermonotectic alloy at  $V_f=52\text{m/s}$ .

(a) Whole microstructural morphology; (b) enlarged view of (a).

在急冷快速凝固条件下，大的冷却速率可有效地抑制了  $L_2$  液相的形核、长大和凝并过程，过偏晶合金未发生明显的宏观偏析，合金组织十分均匀。随着冷却速率的增大，合金组织显著细化，富 Pb 相分布更趋均匀，富 Cu 相形态由不规则的流线状向团絮状转变。

图 4.11 为落管实验获得的 Cu-64%Pb 过偏晶合金深过冷快速凝固组织形貌<sup>[16]</sup>。由于合金的 Pb 含量较高，成分点位于液相分离的最高点，因而凝固过程中液相分离引发严重的宏观偏析，形成了壳核组织，如图 4.11 所示。图 4.11(a) 对应的液滴直径  $D=450\mu\text{m}$ ，形成三层壳核组织。图 4.11(b) 对应的液滴直径  $D=400\mu\text{m}$ ，形成两层壳核组织。两种液滴的冷却速率分别为  $5.07\times 10^2\text{K/s}$  和  $6.79\times 10^2\text{K/s}$ ，过冷度分别为 100K 和 107K。在落管深过冷快速凝固条件下，尽管液态合金可获得较大的形核过冷度，但由于合金的冷却速率小，较难获得均匀弥散的过偏晶凝固组织。可知，冷却速率是制约偏晶转变和液相分离的主导性因素。

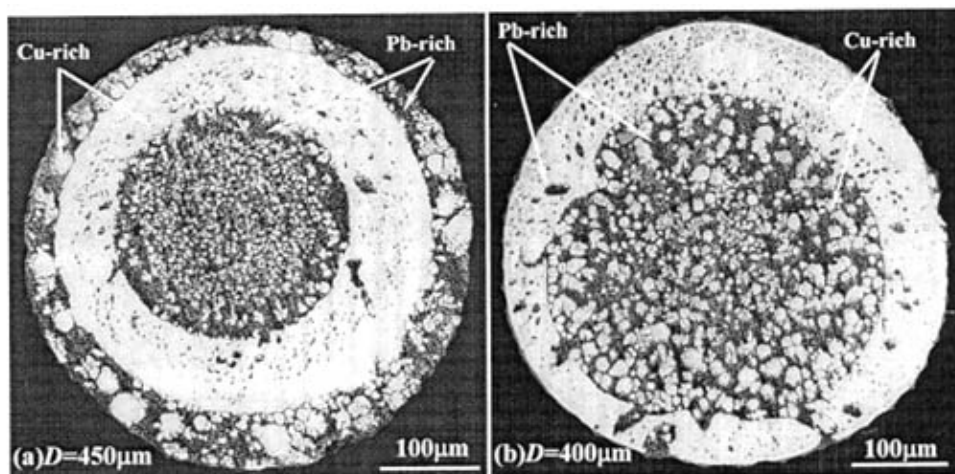


图 4.11 落管无容器处理条件下 Cu-64%Pb 过偏晶合金的微观组织

(a) 三层壳核组织；(b) 两层壳核组织

Fig.4.11 Microstructure of Cu-64%Pb hypermonotectic alloy under drop-tube no-container condition, (a) triple-layer core microstructure; (b) two-layer core microstructure.

#### 4.4 Cu-Pb 偏晶合金快速凝固动力学机制

在缓慢冷却条件下，由于金属 Cu 和 Pb 的密度差异大，凝固过程中重力驱动的 Stokes 运动往往使 Cu-Pb 偏晶合金产生严重的宏观偏析。然而，在急冷快速凝固条件下，尽管重力场的作用依然存在，Cu-10%Pb 亚偏晶、Cu-37.4%Pb 偏晶合金和 Cu-64%Pb 过偏晶合金均获得了均匀弥散的显微组织。这主要与对合

金熔体实施急速冷却密切相关。为了揭示冷却速率 $\dot{T}$  ( $\dot{T} = -dT/dt$ )与合金微观结构之间的内在联系, 本文将热传导方程、Navier-Stokes 方程和连续方程相耦合, 对液态合金的温度场和冷却速率进行了理论分析。动量传输和能量传输主控方程表达如下<sup>[19]</sup>:

Navier-Stokes 方程为

$$\frac{\partial V}{\partial t} + U \frac{\partial V}{\partial y} + V \frac{\partial V}{\partial x} = \nu(T) \nabla^2 V, \quad (4.3)$$

$$\frac{\partial U}{\partial t} + U \frac{\partial U}{\partial y} + V \frac{\partial U}{\partial x} = g + \nu(T) \nabla^2 U. \quad (4.4)$$

连续方程为

$$\frac{\partial U}{\partial y} + \frac{\partial V}{\partial x} = 0. \quad (4.5)$$

熔体和固体能量方程分别为

$$\frac{\partial T}{\partial t} + U \frac{\partial T}{\partial y} + V \frac{\partial T}{\partial x} = \alpha \left( \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \right), \quad (4.6)$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} + V \frac{\partial T}{\partial x} = \alpha \left( \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \right). \quad (4.7)$$

具体计算方法和过程及方程说明详见文献[18]。理论计算用物性参数列入表 4.1, 系纯 Cu 和 Pb 的物性参数<sup>[18]</sup>拟合而成。计算获得的 Cu-Pb 合金条带的冷却曲线如图 4.12 所示。从图中可以看出, 偏晶合金在快速凝固过程中, 熔体温度先是急剧下降, 继而因大量形核释放的结晶潜热而出现温度平台, 直至凝固完毕。与常规凝固冷却曲线相比, 急冷偏晶合金均未发生再辉现象, 这主要与 Cu 辊的快速吸热有关。急冷凝固过程中液固相变时间极短, 由液相急冷时间( $t_l$ )和快速凝固时间( $t_{\text{mono}}$ )两部分组成, 总凝固时间( $t_{\text{LS}}$ )不超过 25 $\mu\text{s}$ 。但是, 不同成分合金的冷却曲线走势及相变特征点之间存在明显的差异。例如, Cu-86%Pb 合金几乎不发生偏晶转变, 其冷却曲线呈现出连续下

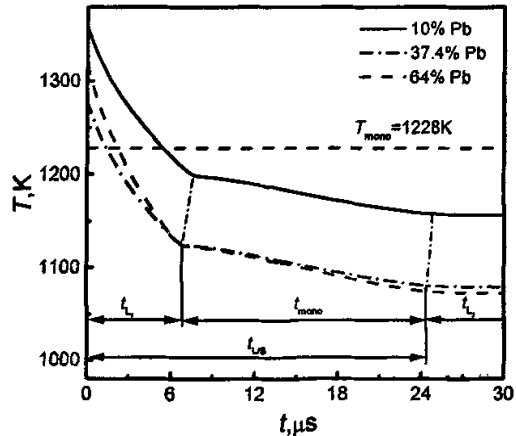


图 4.12 Cu-Pb 合金的冷却曲线  
Fig.4.12 Cooling curves of Cu-Pb alloys

表 4.1 理论计算所用 Cu-Pb 合金物性参数  
Tab.4.1 Physical parameters of Cu-Pb alloys used in calculation

Physical parameters	Symbols (unit)	Values		
		10%Pb	37.4%Pb	64%Pb
Thermal conductivity of melt	$\lambda_L(\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	161.29	143.47	114.54
Thermal conductivity of solid	$\lambda_s(\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	236.62	209.32	164.96
Specific heat of melt	$C_L(\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	483.7	441.92	374.03
Specific heat of solid	$C_s(\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	462.42	423.32	359.79
Latent heat	$\Delta H(\text{J}\cdot\text{kg}^{-1})$	$1.97\times 10^5$	$1.72\times 10^5$	$1.32\times 10^5$
Heat transfer coefficient	$\alpha_w(\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1})$	$1.0\times 10^6$	$1.0\times 10^6$	$1.0\times 10^6$
Height of puddle	$H(\text{m})$	$1.0\times 10^{-3}$	$1.0\times 10^{-3}$	$1.0\times 10^{-3}$
Radius of roller	$r(\text{m})$	$6\times 10^{-2}$	$6\times 10^{-2}$	$6\times 10^{-2}$
Width of puddle	$L(\text{m})$	$1.6\times 10^{-3}$	$1.6\times 10^{-3}$	$1.6\times 10^{-3}$
Width of nozzle	$l(\text{m})$	$8\times 10^{-4}$	$8\times 10^{-4}$	$8\times 10^{-4}$
Thermal conductivity of wheel	$\lambda_w(\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	397	397	397
Density of wheel	$\rho_w(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$	$8.96\times 10^3$	$8.96\times 10^3$	$8.96\times 10^3$
Specific heat of wheel	$C_w(\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	390	390	390
Rotation rate of wheel	$\omega(\text{rad}\cdot\text{s}^{-1})$	333~867	333~867	333~867
Gas constant	$R(\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$	8.3144	8.3144	8.3144
Acceleration of gravity	$g(\text{m}\cdot\text{s}^{-2})$	9.8	9.8	9.8

降的趋势，而且由冷却曲线所表征的冷却速率也与亚偏晶和偏晶合金有所不同。理论计算获得的冷却速率在  $6\times 10^6\sim 1.4\times 10^7\text{K/s}$  范围。比落管无容器处理条件下偏晶合金所能达到的冷却速率大  $10^2\sim 10^3$  数量级。

#### 4.4.1 冷却速率对凝固组织形成的影响

冷却速率对偏晶合金快速凝固组织的影响规律如图 4.13 所示。随着冷速的增大，一方面，晶粒尺寸明显减小，凝固组织显著细化；另一方面，晶体形态由粗大枝晶向细小的等轴晶过渡。图中，Cu-10%Pb 亚偏晶合金的主相为(Cu)相，少量富 Pb 相分布于(Cu)枝晶的晶界处。实验获得的(Cu)的晶粒尺寸随冷却速率呈指数函数关系：

$$D_{\text{typo}}^{\text{Cu}} = -0.3 + 43.2e^{-2.63f} \quad (4.8)$$



对于 Cu-37.4%Pb 偏晶合金, 由于冷却速率大, 经偏晶转变产生的  $L_2$  液滴未发生明显的凝并, 细小的富 Pb 相均匀分布于 (Cu) 枝晶的间隙之中。就 Cu-64%Pb 和 Cu-86 %Pb 过偏晶合金而言, 由于  $L_2$  相含量高, 容易形成连续分布的合金基体, 一定数量的 (Cu) 以细小的枝晶弥散分布于 (Pb) 基体中, 构成合金结构中的第二相。在结晶潜热和界面张力的共同作用下, (Cu) 枝晶明显粒化。实验获得的偏晶和过偏晶合金中 (Cu) 的晶粒尺寸比较接近, 其随冷速的变化关系为:

$$D_{\text{hyper}}^{\text{Cu}} = 5.6 - 5.8\dot{T} + 1.6\dot{T}^2. \quad (4.9)$$

在图 4.13 中, 亚偏晶合金的组织形态和晶粒尺寸随冷速的变化最为显著。冷速的增大使急冷熔体的形核率增大, 有利于形成均匀弥散的偏晶凝固组织。

#### 4.4.2 液固相变时间与组织形成的相关性

液固相变时间对偏晶合金的凝固行为和组织形成具有重要影响。相变时间  $t_{LS}$  愈短, 愈容易形成晶粒细小、分布均匀的偏晶凝固组织。其中, 熔体急冷时间对过偏晶合金组织形成的影响尤为显著。有别于液-固形核机制, 处于不混溶间隙的过偏晶合金, 其液-液形核功很小, 几乎不需要激活便可形核而形成  $L_2$  液滴。在  $L_2$  液滴形成的同时, 重力驱动的 Stokes 运动及温度梯度引起的 Morangoni 运动会驱使  $L_2$  液滴发生定向运动, 从而导致合金的宏观偏析。然而, 当  $t_L$  趋向于无限小时, 即使  $L_2$  液滴的加速度拟或初速度很大, 极短的液态保持时间使  $L_2$  液滴与母液  $L_1$  难以产生相对位移。这便是急冷快速凝固能够有效地抑制液相分离, 获得均匀弥散偏晶凝固组织的根本原因。总凝固时间的减小对于防止偏晶转变过程中的液相分离具有十分重要的作用。

凝固时间减小与冷却速率增大的效果是相一致的。理论分析获得的液固相变时间随冷却速率的变化关系如图 4.14 所示。冷却速率增大使熔体急冷时间、快速凝固时间和总凝固时间均按指数律呈减小趋势。 $t_L$ 、 $t_{\text{mono}}$  和  $t_{LS}$  随冷速  $\dot{T}$  的变化关系分别为:

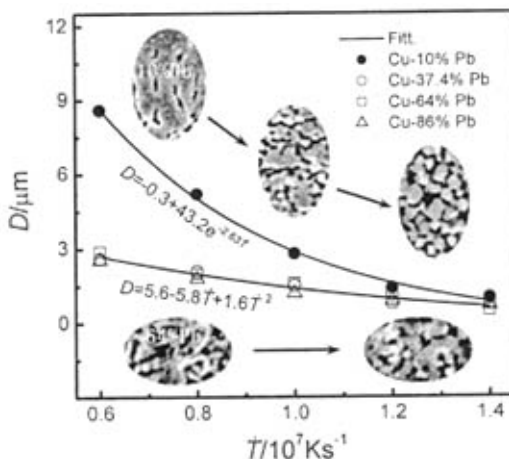


图 4.13 冷却速率对快速凝固 Cu-Pb 合金组织形态和晶粒尺寸的影响

Fig.4.13 Effects of cooling rate on microstructure morphology and grain size of rapidly solidified Cu-Pb alloys

$$t_L = 5.6 + 71.8e^{-2.63\dot{T}}, \quad (4.10)$$

$$t_{\text{mono}} = 49.3 - 25.7\dot{T} + 5.8\dot{T}^2, \quad (4.11)$$

$$t_{L/S} = 24.2 + 92.4e^{-1.75\dot{T}}, \quad (4.12)$$

Cu-Pb 偏晶合金的不混溶温度间隙较小, 在冷速一定的情况下展现出较小的温降和较短的液相分离时间。通过对偏晶合金熔体实施急冷快速凝固, 可极大地缩短液固相变时间, 很容易获得无偏析的快速凝固组织。

#### 4.4.3 液相流动的影响作用

液相流动对偏晶合金的组织形成过程具有显著的影响<sup>[19]</sup>。通过分析液态合金的流动行为, 可深入探讨偏晶合金的组织形成规律。在偏晶合金相图中, 成分位于偏晶包顶点附近的合金的组织形成过程受液相流动的影响最为显著。通过对 Cu-64% Pb 过偏晶合金的液相流动场进行理论计算后发现, Cu-64%Pb 过偏晶合金由辊轮驱动的液相流动影响区约在高于辊面 160 $\mu\text{m}$  处。这比 Fe-Sn 过偏晶合金<sup>[19]</sup>的液相流动影响区位置要低。愈接近液池底部, Cu 辊的激励作用愈强, 热传输对组织形成的影响愈显著。加之 Cu-Pb 合金的热导率远高于 Fe-Sn 合金的热导率, 快速的热量散失使液池底部的液相流动在很大程度上受到抑制, 削弱了液相流动对凝固组织形成的影响作用。因而 Cu-Pb 偏晶、过偏晶合金在急冷快速凝固过程中未形成类似纤维状的凝固组织( $L_2$  液滴沿剪应力方向变形、凝并和拉长)。

另外, 液池底部冷却速率大、凝固时间短, 同时还受到辊面驱动的剪应力的冲击作用, 因而  $L_2$  液滴的 Stokes 运动和 Marangoni 运动等相分离机制受到抑制, 凝固组织均匀性很高。

#### 4.4.4 均匀偏晶合金的形成条件

在非平衡凝固条件下, 由于动力学过冷和曲率过冷之缘故, 平衡液相线温度  $T_L$  和偏晶转变温度  $T_{\text{mono}}$  在相图中会产生一定的偏离, 分别对应着实际液相线温度  $T'_L$  和偏晶温度  $T'_{\text{mono}}$ , 如图 4.15 中虚线所示。  $T'_L$  和  $T'_{\text{mono}}$  线相交于  $M'$ ,

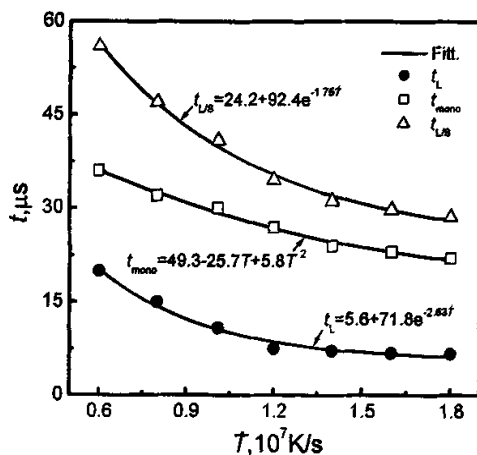


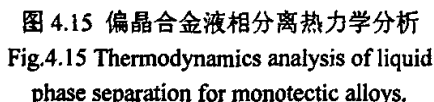
图 4.14 液固相变时间随冷速的变化

Fig.4.14 Solidification time versus cooling rate

当  $C_0 < C'_m$  时, 偏晶合金的液固相变以初生(Cu)枝晶生长为主要特征。在枝晶生长过程中, 由于液/固界面处的溶质再分配, 富 Pb 液相被排挤到枝晶的间隙。当合金温度降至实际偏晶温度时, 富 Pb 液相于枝晶间发生偏晶转变, 生成  $L_2$  液滴。由于 Cu 的含量多, (Cu)相在快速枝晶生长进程中很容易形成网络状枝晶骨架, 富 Pb 液相和  $L_2$  液滴的运动受限于骨架的毛细孔中, 液滴之间的凝并长大

当  $C_0 > C'_m$  时, 温度介于难混溶临界温度线和  $T'_{\text{mono}}$  之间的合金均处于热力学不稳定状态。同时,  $L_2$  液相的形核属于液液形核, 其形核能障远小于液固形核, 很容易发生液相分离。如果 Pb 的含量大,  $L_2$  液滴数量多, 液相分离的趋势将更大。只要合金温度降至临界温度线及其延长线以下,  $L_2$  液滴的形核、长大就不可避免。一旦  $L_2$  相形核, 就意味着偏晶转变的发生——液相分离的开始。由于难混溶温度区间上的差异, 近偏晶成分合金的液相分离主要产生于实际偏晶温度附近及偏晶转变进程之中, 而过偏晶合金的液相分离则主要产生于偏晶转变之前。

另外，液相分离过程总是以两种液相的伴生共存为特征。如前所述，Cu-Pb 偏晶系合金在偏晶转变温度之下，仍存在较宽温度范围的单一液相与固相并存



**图 4.15 偏晶合金液相分离热力学分析**  
**Fig.4.15 Thermodynamics analysis of liquid phase separation for monotectic alloys.**

区。该区存在增加了固相和液相分离的机会，谓之固液相分离。有别于液相分离，固液分离所处的温度低， $L_2$  相粘度大，加之体系中枝晶的阻碍作用，固液区间的相分离对均匀偏晶凝固组织形成的影响不甚显著。

## 4.5 快速凝固 Cu-Pb 偏晶合金的电阻率分析

### 4.5.1 Pb 含量对合金电阻率的影响

一般情况下，在处理金属电导问题时，常采用零级近似，即自由电子近似，便可得到典型金属的电导率<sup>[20]</sup>：

$$\sigma = \frac{ne^2\tau(\epsilon_F)}{m^*} \quad (4.13)$$

那么，电阻率为：

$$\rho = \frac{m^*}{ne^2\tau(\epsilon_F)} \quad (4.14)$$

式中， $m^*$  为有效电子质量， $e$  为电子电荷， $\tau(\epsilon_F)$  为费米面上电子的驰豫时间，与费米半径有关， $n$  为导电电子的密度。

Cu 在元素周期表中属于  $I_B$  族，每个原子的  $3d$  和  $4s$  电子数共 11 个， $3d$  填满后又填  $4s$  至半满，外层电子结构为  $3d^{10}4s^1$ ；Pb 在元素周期表中属于  $IV_B$  族，内层  $d$  壳层都是满的， $6p$  层只有 2 个电子，最外层电子结构为  $6s^26p^2$ 。

Cu、Pb 晶体均属于面心立方结构，假定它们的组合仍为面心立方结构。对 Cu 晶体而言，每个原胞只有一个原子，而每个原子只有一个价电子。设晶格常数为  $a$ ，则每个原胞体积为  $a^3/4$ ，所以价电子密度为  $4a^{-3}$ ，费米波矢  $k_F \approx 1.56\pi/a$ 。按照刚性能带模型，以 Cu 为基体，当掺入 Pb 后，一方面，Cu 的能带不发生变化，而 Pb 原子的  $d$  壳层分裂成部分充满的  $d$  能带和外围  $s$  能带。因此，Pb 原子含量越高，价电子进入  $d$  壳层的几率越大，传导电子数量将减少，由它与 Cu 原子组成的固溶体合金的阻值愈高。另一方面，Cu 的原子半径要比 Pb 的小，合金晶格常数将变大， $k_F$  的减小将导致  $\tau(\epsilon_F)$  的急剧降低，从而，造成 CuPb 合金电导率的减小。因此，理论上，合金的电阻率随 Pb 原子含量增加会升高。

然而，在常规凝固条件下，固态的 Cu 和 Pb 几乎互不相溶。在  $600^\circ\text{C}$  下 Pb 在 (Cu) 中的固溶度最大为 0.29%，Cu 在 (Pb) 中的固溶度则小于 0.07%。因此，作为溶质原子，Pb 对 (Cu) 基体的电阻率影响并不显著。

在急冷快速凝固条件下，一方面，Pb 在 (Cu) 固溶体中的固溶度得以扩展，高达 4%；另一方面，富 Cu 相和富 Pb 相被显著细化，晶界增多，由此造成溶质原子和晶界对自由电子的散射作用显著增强，合金电阻率增大。图 4.16(a) 为辊

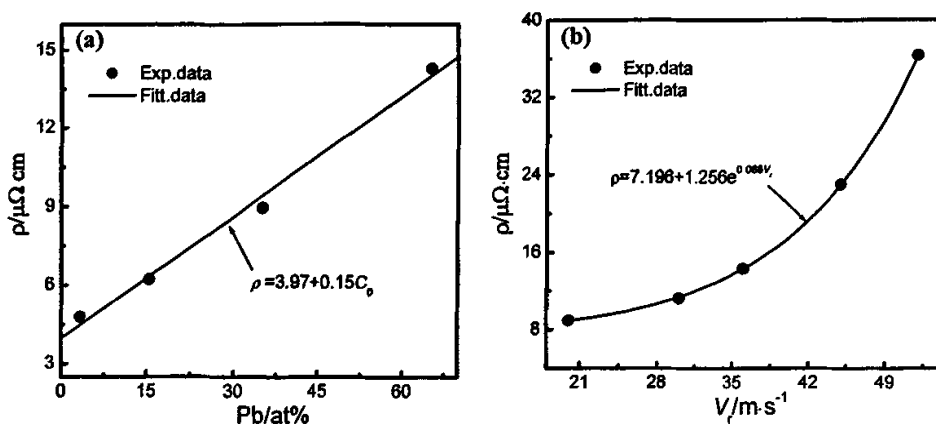


图 4.16 快速凝固 Cu-Pb 偏晶合金的电阻率随 Pb 含量和辊速的变化。

Fig.4.16 Resistivities of rapidly solidified Cu-64% Pb monotectic alloys versus concentration of lead (a) and wheel velocity (b).

速  $V_r=20\text{m/s}$  时快速凝固偏晶合金的电阻率随 Pb 含量的变化关系。从图中可以看出, 随着 Pb 含量的增大, 合金的电阻率升高。合金电阻率  $\rho$  与 Pb 原子含量  $C_0$  之间成线性函数关系:

$$\rho = 3.97 + 0.15C_0 \quad (4.15)$$

实际上, 对于业已发生液相分离的 Cu-Pb 偏晶合金而言, 合金的电阻率是(Cu)晶体和(Pb)晶体电阻率叠加的结果。纯 Cu 的电阻率仅为  $1.678\mu\Omega\cdot\text{cm}$ , 而纯 Pb 的电阻率却高达  $20.684\mu\Omega\cdot\text{m}^{[18]}$ 。因此, 随着 Pb 含量的增加, 电阻率必然升高。

#### 4.5.2 冷却速率与合金电阻率之间的关系

实验测定的快速凝固 Cu-64%Pb 过偏晶合金在不同辊速下的电阻率如图 4.16(b)所示。从图中可以看出, 随着辊速的增大, 合金电阻率急剧升高。合金电阻率  $\rho$  与辊速  $V_r$  之间呈指数函数关系:

$$\rho = 7.20 + 1.26e^{0.088V_r} \quad (4.16)$$

在合金条带中, 弥散分布于(Cu)枝晶内部的 Pb 块和连续分布在晶界上的不规则的网络状(Pb)相, 以及在过偏晶合金中呈流线状分布的(Pb)相均是现成的散射源, 对自由电子具有散射作用。随着辊速的增大, 冷速增大, 枝晶组织得到细化, (Pb)相在(Cu)晶体内和晶界处的分布更加弥散化, 致使快速凝固合金中的散射源数量增多。同时, 熔体快淬和辊轮驱动的剪应力必然造成合金基体中的晶体缺陷, 如空位、位错和孪晶等数量增多, 亦构成与晶体结构相关的散射源。各种散射源数量的增多必然导致参与导电的有效电荷数量的减小, 使快速凝固合金的

电阻率显著增大。

### 4.6 本章小结

通过对比分析深过冷和急冷快速凝固 Cu-10%Pb 亚偏晶合金、Cu-37.4%Pb 偏晶合金和 Cu-64%Pb 过偏晶合金的组织形态、液相分离行为和晶体生长特性, 获得以下研究结果:

1、在深过冷和急冷两种快速凝固方法中, 尽管深过冷偏晶合金可以获得较大的形核过冷度, 但过冷熔体的冷却速率相对较小。而急冷快速凝固过程的冷却速率高达  $10^6\text{K/s}$ 。大的冷却速率可有效地抑制了  $L_2$  液相的形核、长大和凝并过程。急冷快速凝固比深过冷快速凝固更容易获得均匀弥散的偏晶凝固组织。

2、Cu-10%Pb 亚偏晶合金和 Cu-37.4%Pb 偏晶合金在快速凝固过程中, 富 Cu 相以枝晶方式在过冷熔体中快速生长。(Cu)枝晶分枝能力很强, 将富 Pb 的  $L_2$  液滴包覆其中, 形成孤立的微小液团, 最后凝固形成晶内细小的(Pb)相。在落管深过冷条件下, 枝晶形态粗大, 晶界圆滑, 富 Pb 相主要分布于(Cu)枝晶晶界。而在急冷快速凝固条件下, Pb 在(Cu)相中的固溶度明显扩大, 富 Pb 相或分布于(Cu)枝晶的晶界或分布于枝晶晶内。

3、对于 Cu-64%Pb 过偏晶合金, 在急冷快速凝固条件下液相分离在很大程度上受到抑制, 快速凝固组织由不规则的团块状富 Cu 相和其间分布着的富 Pb 相加细小的(Cu)枝晶两相混合物组成。组织细小、均匀,  $L_2$  弥散程度高, 未产生明显的宏观偏析。而在落管深过冷快速凝固过程中, 液相分离引发严重的宏观偏析, 形成了壳核组织。

4、急冷和深过冷快速凝固组织演变有着相同的规律性。富 Cu 相以枝晶方式在过冷液体中快速生长。随着冷却速率的增大, 晶粒尺寸明显减小, 凝固组织显著细化, 晶体形态由粗大枝晶向细小的等轴晶转变。

5、液固相变时间对偏晶合金凝固组织的形成具有显著影响。提高冷却速率, 缩短液固转变时间是重力场中抑制液相分离, 获得均匀偏晶凝固组织的重要物理条件。

6、随着冷却速率的增大, 由固溶度、(Pb)相的弥散度和晶粒细化及晶体缺陷密度引起的散射源增多, 快速凝固 Cu-Pb 偏晶合金的电阻率显著增大。

本章内容发表于:

1、徐锦锋, 魏炳波, 急冷条件下 Cu-Pb 偏晶合金的相分离研究, 自然科学进展, 已投稿。

## 参 考 文 献

- [1] A. Wawro, *J.Phys.: Condens.Matter*, **5**, 8391(1993).
- [2] J.J. Hoyt, J.W. Garvin, E.B. Webb, M. Asta, *Mater.Sci.Eng.*, **11**, 287(2003).
- [3] S.J. Battersby, J.R. Waldram, *J.Phys.F: Met.Phys.*, **14**, L109(1984).
- [4] M.Gijs, C.V. Haesendonck, Y. Bruynseraede, G. Deutscher, *J.Phys.F: Met.Phys.*, **14**, 1217(1984).
- [5] T. Ohashi, Y. Tanaka, *Materials Transactions, JIM*, **32**, 587(1991).
- [6] C.P. Wang, X.J. Liu, I. Ohnuma, R. Kainuma, K. Ishida, *Science*, **297**, 990(2002).
- [7] J. Aoi, M. Ishino, M. Yoshida, H. Fukunaga, H. Nakae, *Journal of Crystal Growth*, **222**, 806(2001).
- [8] C. Stöcker, L. Ratke, *Journal of crystal growth*, **212**, 324(2000).
- [9] B. Wei, M. Herlach, *Materials Science and Engineering*, **A173**: 357(1993).
- [10] M.B. Amar, E. Brener, *Phys. Rev. Lett.*, **71**, 589(1993).
- [11] U. Bisang, J.H. Bilgram, *Phys. Rev. E*, **54**, 5309(1996).
- [12] W.J. Yao, B.B. Wei, *Chinese Physics*, **12**, 1272(2003).
- [13] N. Wang, J. Zhang, B.B. Wei, G.Z. Dai, *Chinese Physics*, **9**, 532(2000).
- [14] 王海鹏, 曹崇德, 魏炳波, *科学通报*, **48**, 2505(2003).
- [15] T.B. Massalski, J.L. Murray and L.H. Bennett, In: *Binary Alloy Phase Diagrams ASM International*, **2**, 1110(1986).
- [16] 刘向荣, 西北工业大学博士学位论文, 2004.
- [17] B. Chalmers, *Principles of solidification*, 1964.
- [18] Smithells, In: *Smithells Metals Reference Book*, **14**: 6(1984).
- [19] 徐锦锋, 魏炳波, *物理学报*, **53**, 1909(2004).
- [20] 陈长乐编, *固体物理学*, 西北工业大学出版社, 2002.

## 第五章 包晶合金的快速凝固及其电学特性

本章研究了  $\text{Co-}x\%\text{Cu}$  ( $x=40、50、60、70、80、90$ ) 和  $\text{Fe-}y\%\text{Cu}$  ( $y=40、50、60$ ) 过包晶合金急冷快速凝固过程的组织和相选择特征; 测定了快速凝固合金的电阻率; 揭示了  $\text{Co-Cu}$  包晶合金组织随冷速的演变规律及  $\text{Fe-Cu}$  包晶合金的液相流动行为; 阐明了合金成分、组织形态、晶体位向和液相分离与合金电阻率之间的内在联系。

### 5.1 快速凝固 $\text{Co-Cu}$ 包晶合金的电学特性

#### 5.1.1 引言

钴铜合金以磁致电阻效应和优良的导电导热性能, 在电磁学研究领域受到广泛的重视<sup>[1-10]</sup>。但是, 由于受重力水平、过冷条件、异质晶核和液相流动的影响,  $\text{Co-Cu}$  合金在液固相变过程中会发生液相分离现象<sup>[11-13]</sup>。急冷方法可使液态金属获得较大的冷却速率, 实现快速形核及生长, 从而有效地抑制液相分离过程, 最大限度地扩展合金相的固溶度并获得亚稳相结构。显著细化的组织和特异的相结构必然引起合金物理化学性能的变化。而且, 晶体取向、缺陷、晶界及表面状态对合金的电磁学特性有着显著的影响<sup>[14-20]</sup>。因此,  $\text{Co-Cu}$  合金急冷快速凝固及其电磁学特性的研究是凝聚态物理和材料科学共同关注的研究课题。然而, 对于  $\text{Co-Cu}$  合金快速枝晶生长行为、晶粒大小和晶体位向与电学性能之间的相关规律仍缺乏系统的研究。

本章实验研究了  $\text{Co-Cu}$  合金的急冷快速凝固行为和组织特征, 测定了快速凝固合金的电阻率, 将热传导方程和 Navier-Stokes 方程相耦合, 对合金熔体的冷却速率进行了理论计算, 并对合金的组织形态、晶体位向和电阻率的相关规律进行了理论探讨。

#### 5.1.2 合金成分的选择

$\text{Co-Cu}$  合金属于具有典型包晶转变的合金系。各合金成分在相图中的位置如图 5.1 所示<sup>[21]</sup>。在平衡凝固条件下, 成分为  $C_0=13.6\sim95.3\%\text{Cu}$  的液态合金凝固时首先从液相中析出  $\alpha\text{Co}$  枝晶, 当温度降至 1385K 时, 剩余液体与  $\alpha\text{Co}$  枝晶发生包晶转变, 即  $\text{L}+\alpha\text{Co}\rightarrow(\text{Cu})$ 。包晶点的成分为 92.54%Cu。因此,  $C_0\geq92.54\%\text{Cu}$



的合金将形成(Cu)的单相固溶体组织;  $C_0=13.6\sim92.54\%\text{Cu}$  的合金会形成初生  $\alpha\text{Co}$  加包晶(Cu)相的两相混合组织;  $C_0<13.6\%\text{Cu}$  的合金则凝固成单相  $\alpha\text{Co}$ 。当熔体温度下降至包晶线及两相固溶度曲线以下时,  $\alpha\text{Co}$  和(Cu)相均会发生脱溶转变。温度进一步降低到 695K 时,  $\alpha\text{Co}$  还发生同素异构转变  $\alpha\text{Co}\rightarrow\epsilon\text{Co}$ 。另外, 在 1323K 下, Co-Cu 合金具有磁性转变特性。然而, 在急冷快速凝固条件下, Co-Cu 合金的组织特征和相选择与平衡凝固相比将会发生明显的偏离, 从而引起合金物理性能的显著变化。

为了系统地探讨快速凝固 Co-Cu 偏晶合金的微观组织和电学性能之间的内在联系, 本文选择了成分范围较宽的 Co- $x\%\text{Cu}$  ( $x=40、50、60、70、80、90$ , 质量分数)二元包晶系合金作为研究对象, 如图 5.1 中箭头所示。

### 5.1.3 快速凝固过程中的相选择

Cu 含量分别为 70%、80% 和 90% 的快速凝固 Co-Cu 合金的 XRD 分析图谱如图 5.2 所示。可以看出, Co-70%Cu 合金除(Cu)的衍射峰之外, 还出现了具有面心立方结构的  $\alpha\text{Co}$  的衍射峰, 与文献[12]的实验结果十分符合。而 Co-80%Cu 和 Co-90%Cu 合金的 XRD 图谱中仅展现出具有面心立方结构的(Cu)晶体的衍射峰, 其中 Co-80%Cu 合金的衍射峰无宽化迹象。这说明在急冷快速凝固条件下, 当  $C_0\geq80\%$  时, 平衡条件下惯常发生的  $L\rightarrow\alpha\text{Co}$  初生转变和  $L+\alpha\text{Co}\rightarrow(\text{Cu})$  包晶转变均受到抑制。(Cu)

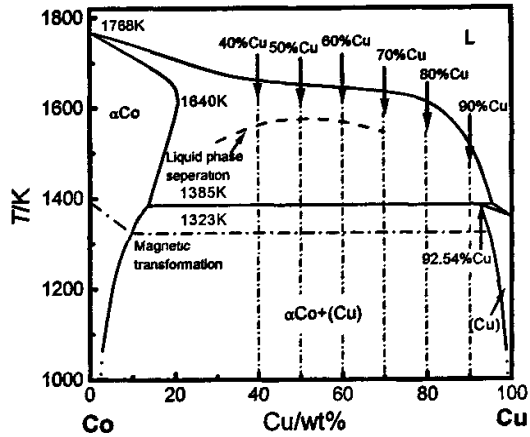


图 5.1 合金成分在相图中的位置<sup>[21]</sup>

Fig.5.1 Selection of alloy compositions in Co-Cu binary phase diagram<sup>[21]</sup>

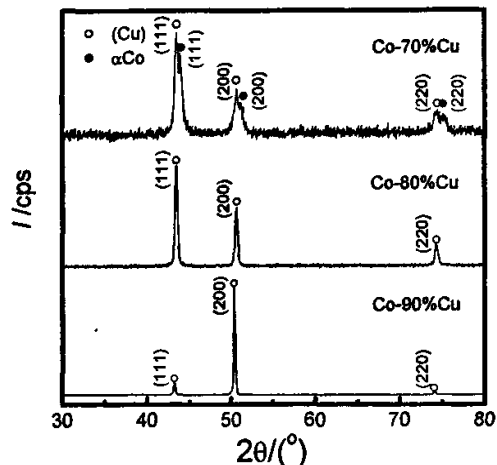


图 5.2 快速凝固 Co-Cu 合金的 XRD 分析图谱

Fig.5.2 XRD spectrum of rapidly solidified Co-Cu alloys

相在急冷熔体中独立形核生长,液/固界面前沿溶质原子扩散和迁移受到抑制,溶质截留效应显著,Co原子在很大程度上固溶在(Cu)相中,以致于当Cu含量达到80%时仍形成以(Cu)为主相的过饱和固溶体组织。这一实验数据比Klement<sup>[21]</sup>先前报道的Co在(Cu)中最大固溶度为14%要高出6%。急冷快速凝固在很大程度上扩展了Co在(Cu)中的固溶度。随着Cu含量的增大, $\alpha$ Co的析出倾向减小,凝固组织趋于由过饱和的单相(Cu)固溶体组成。

图5.2所示XRD分析结果还表明,在快速凝固条件下,大的冷却速率使 $\alpha$ Co的同素异构转变 $\alpha$ Co $\rightarrow$  $\epsilon$ Co受到抑制,从而使亚稳的过饱和 $\alpha$ Co相一直保留到室温。

#### 5.1.4 冷却速率的理论计算

冷却速率是影响合金快速凝固组织和相选择的重要物理条件,通过改变辊速可实现对冷速的调整。为了揭示冷却速率与辊速之间的相关规律,将热传导方程、Navier-Stokes方程和连续方程相耦合,对液态合金的温度场和冷却速率 $\dot{T}$  ( $\dot{T} = -dT/dt$ )进行了理论计算。动量传输和热量传输主控方程表达如下<sup>[22]</sup>:

Navier-Stokes 方程

$$\frac{\partial V}{\partial t} + U \frac{\partial V}{\partial y} + V \frac{\partial V}{\partial x} = \nu(T) \nabla^2 V, \quad (5.1)$$

$$\frac{\partial U}{\partial t} + U \frac{\partial U}{\partial y} + V \frac{\partial U}{\partial x} = g + \nu(T) \nabla^2 U. \quad (5.2)$$

连续方程

$$\frac{\partial U}{\partial y} + \frac{\partial V}{\partial x} = 0. \quad (5.3)$$

熔体和固体能量方程分别为

$$\frac{\partial T}{\partial t} + U \frac{\partial T}{\partial y} + V \frac{\partial T}{\partial x} = \alpha \left( \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \right), \quad (5.4)$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} + V \frac{\partial T}{\partial x} = \alpha \left( \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \right). \quad (5.5)$$

具体计算方法和过程及方程说明详见文献[22]。理论计算用物性参数列入表5.1。计算获得的Co-90%Cu合金的冷却曲线如图5.3所示。图中,高温熔体的温度开始发生急剧下降,继而呈现平缓的温度平台。温度平台显然是由于急冷熔体发生瞬间形核和快速生长时释放结晶潜热之缘故。这说明在急冷快速凝固条件下,合金熔体的冷却速率很大,快速结晶所释放的潜热在很大程度上已通过Cu辊散失掉,而未能引起合金的再辉。总凝固时间很短,仅30 $\mu$ s。辊速的增大使

表 5.1 理论计算所用物性参数  
Tab. 5.1 Physical parameters used in calculation

Parameters	Symbol (unit)	Value		
		$C_0=70\%$	$C_0=80\%$	$C_0=90\%$
Thermal conductivity of melt	$\lambda_l(\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	125.9	138.91	152.14
Thermal conductivity of solid	$\lambda_s(\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	197.0	212.40	228.07
Specific heat of melt	$C_L(\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	525.17	515.29	505.23
Specific heat of solid	$C_S(\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	603.22	560.55	517.15
Latent heat	$\Delta H(\text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	13.68	13.55	13.29
Heat transfer coefficient	$\alpha_w(\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1})$	$1.0\times 10^6$	$1.0\times 10^6$	$1.0\times 10^6$
Height of puddle	$H(\text{m})$	$1.0\times 10^{-3}$	$1.0\times 10^{-3}$	$1.0\times 10^{-3}$
Radius of roller	$r(\text{m})$	$6\times 10^{-2}$	$6\times 10^{-2}$	$6\times 10^{-2}$
Width of puddle	$L(\text{m})$	$1.6\times 10^{-3}$	$1.6\times 10^{-3}$	$1.6\times 10^{-3}$
Width of nozzle	$l(\text{m})$	$8\times 10^{-4}$	$8\times 10^{-4}$	$8\times 10^{-4}$
Thermal conductivity of wheel	$\lambda_w(\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	397	397	397
Density of wheel	$\rho_w(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$	$8.96\times 10^3$	$8.96\times 10^3$	$8.96\times 10^3$
Specific heat of wheel	$C_w(\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1})$	390	390	390
Rotation rate of wheel	$\omega(\text{rad}\cdot\text{s}^{-1})$	333~867	333~867	333~867
Gas constant	$R(\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$	8.3144	8.3144	8.3144
Acceleration of gravity	$g(\text{m}\cdot\text{s}^{-2})$	9.8	9.8	9.8

冷却速率显著增大, 如图 5.4 所示。计算得到的冷却速率在  $5.6\sim 9.7\times 10^6\text{K/s}$  范围。高的冷却速率使金属熔体在快速形核与生长过程中的溶质扩散受到抑制, 原子扩散时间极短, 易于形成单相乃至非晶合金。

### 5.1.5 快速凝固合金的组织特征

快速凝固 Co-Cu 合金具有两种不同的组织形态: 柱状晶和等

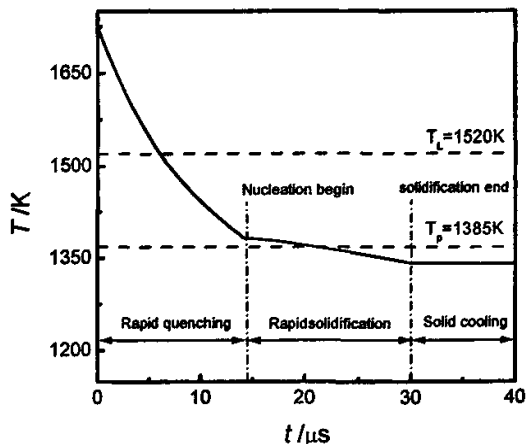


图 5.3 Co-90%Cu 合金的冷却曲线  
Fig.5.3 Cooling curve of Co-90%Cu alloy

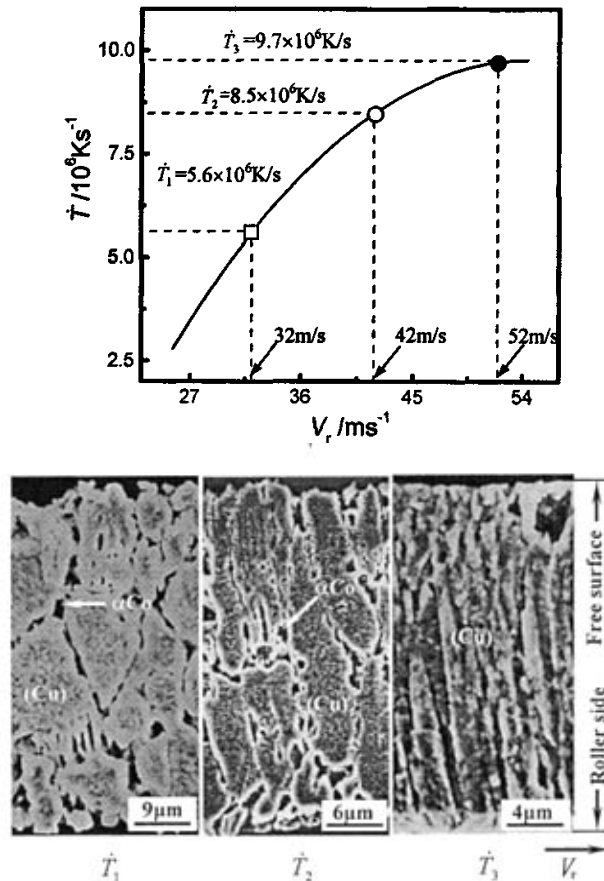


图 5.4 Co-90%Cu 合金冷却速率和组织形态与辊速之间的关系  
Fig.5.4 Relationships between microstructure morphologies and roller velocities for Co-90%Cu alloy.

轴晶。从图 5.4 可以看出，随着冷却速率的增大，Co-90%Cu 合金的组织形态由粗大的等轴晶向柱状晶、细密的柱状晶过渡。这表明冷却速率的增大使晶体生长方向性增强。晶体生长的方向性与 XRD 图谱中各晶面的衍射强度有着良好的对应关系。对比图 5.2 中各晶面的衍射峰可以看出，Co-90%Cu 合金的(200)晶面的衍射强度明显高于(111)晶面的衍射强度，(200)晶面对应于(Cu)相的择优生长方向 $\langle 001 \rangle$ 晶向。因而形成与辊面近乎垂直的柱状晶。而 Co-80%Cu 和 Co-70%Cu 合金的(111)晶面的衍射强度却高于(200)晶面，表明后二种合金的择优生长性减弱，各向同性生长趋势增强，因而形成以等轴晶为特征的凝固组织。

在本文实验条件下，Cu 含量在 40~70%范围时，Co-Cu 合金的液相分离受到

抑制, 晶体形貌以均匀细小的等轴晶为特征。图 5.5 为 Co-60%Cu 合金的快速凝固组织形态。图中, 合金条带的凝固组织明显分为两个晶区, 辊面细晶区和自由面粗晶区。细晶区因冷却速率高达  $9 \times 10^6 \text{K/s}$ ,  $\alpha\text{Co}$  和  $(\text{Cu})$  相竞争形核, 以枝晶方式交互生长。 $\alpha\text{Co}$  枝晶形态细密, 细小的  $(\text{Cu})$  等轴晶均匀分布于  $\alpha\text{Co}$  的基体之中, 如图 5.5a、c 所示。而粗晶区冷速有所减小, 凝固过程中  $\alpha\text{Co}$  为领先相, 并快速生长为较粗大的等轴晶, 一定数量的富 Cu 相分布于  $\alpha\text{Co}$  枝晶的晶界处, 形成以  $\alpha\text{Co}$  为主相的快速凝固组织, 如图 5.5a、b 所示。两个晶区之间存在明显的分界线(面), 这是晶区之间极薄的组织过渡区。界面两侧晶粒尺寸迥异, 无明显的交互结晶迹象。即界面两侧的晶粒均是独立形核生长的结果。

实验测定的晶粒尺寸随冷速和成分的变化如图 5.6 所示。可见, 随着冷速的增大和 Cu 含量的减小, 凝固组织明显细化, 均匀性提高。在成分一定的情况下, 冷速的增大使形核率增大, 晶粒尺寸明显减小。

实际上, 在 XRD 分析的基础上, 可采用 Scherrer 公式对晶粒尺寸进行理论估算:

$$D_{\text{hkl}} = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta_{\text{hkl}}} \quad (5.6)$$

式中,  $k$  为常数, 对半高宽取 0.9;  $\lambda = 1.5406 \text{\AA}$  为常数,  $\beta$  为半高宽,  $\theta_{\text{hkl}}$  为衍射角。为提高计算精度, 在计算时扣除了仪器宽化因素。当冷速为  $9 \times 10^6 \text{K/s}$  时,

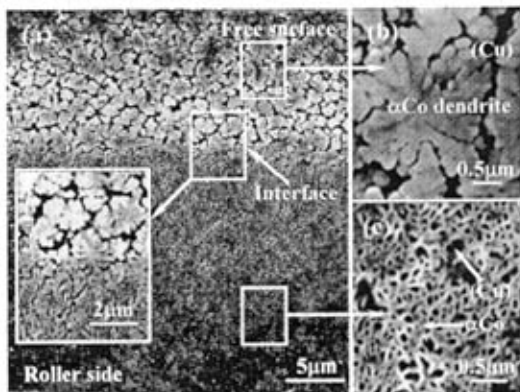


图 5.5 Co-60%Cu 合金的快速凝固组织形态  
Fig.5.5 Rapid solidification microstructure of Co-60%Cu alloy.

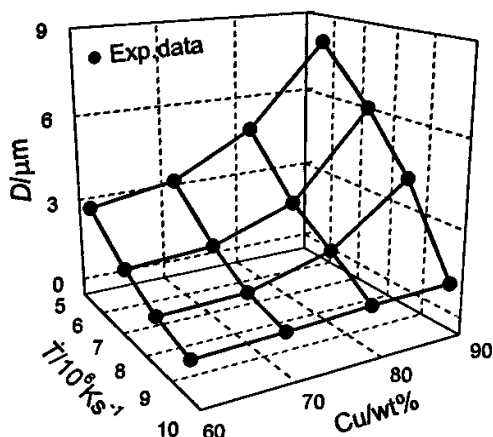


图 5.6 晶粒尺寸随冷速和成分的变化  
Fig.5.6 Variation of grain size with cooling rate and composition of alloy.

用(Cu)相的(111)衍射峰半高宽计算得到的晶粒大小分别为 14nm (80%Cu)和 30nm (70%Cu), 与实测值相符合。

### 5.1.6 快速凝固 Co-Cu 包晶合金的电学特性

在冷速一定的条件下, 合金电阻率随 Cu 含量的变化如图 5.7(a)所示。Cu 为优良导体, 常温下块体材料的电阻率仅为  $1.694\mu\Omega\cdot\text{cm}$ , 而 Co 的导电性不及 Cu, 其块体材料电阻率达  $6.34\mu\Omega\cdot\text{cm}$ <sup>[23]</sup>。因此, 快速凝固合金的电阻率  $\rho$  随 Cu 含量的增大而减小。数据回归得到的  $\rho$  与  $C_0$  之间的关系可用下式来描述:

$$\rho = 17.50 + 8.87 \times 10^{-4} C_0 - 0.0016 C_0^2 \quad (5.7)$$

图 5.7(b)为合金电阻率随冷速的变化关系。随着冷速的增大, 合金的电阻率明显增大。电阻率随冷速的变化关系间接地反映了合金相结构和组织形态对电阻率的影响。实验发现, 在快速凝固条件下, 由于冷速变化所引起的合金组织形态和晶粒尺寸的变化要比相结构的变化更为显著。冷速增大, 不仅使凝固组织显著细化, 晶界明显增多, 而且还会发生组织形态的变化。

组织形态及晶粒大小与合金的电学特性有着密切的联系。根据金属薄膜 F-S 理论<sup>[24]</sup>和二流体模型理论<sup>[14]</sup>, 运动的电子在薄膜表面和晶界上都会受到散射, 这将导致参与导电的有效电荷密度的降低, 从而使合金电阻率显著增大, 这便是金属薄膜电阻率尺寸效应。然而, 由于快速凝固样品的厚度通常在几到几十微米, 远大于电子平均自由程, 急冷合

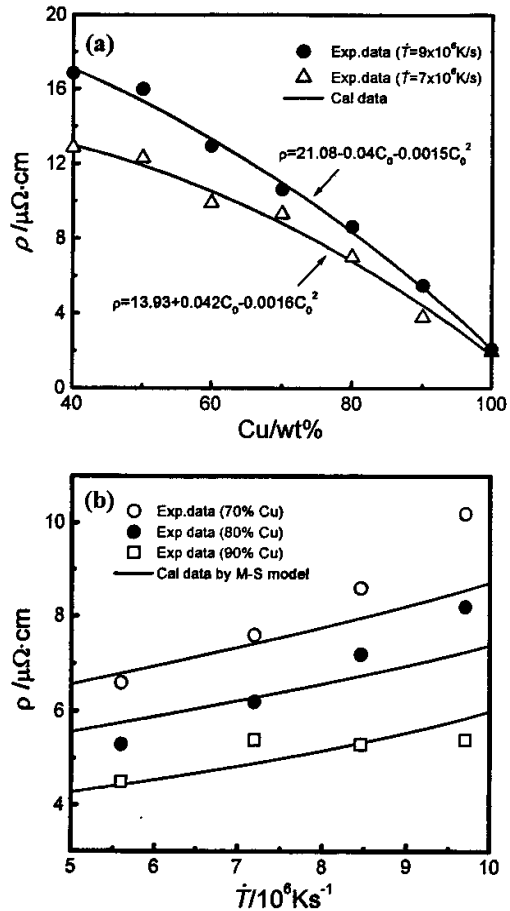


图 5.7 电阻率与成分和冷速之间的关系  
Fig.5.7 Resistivity versus composition of alloy (a) and resistivity versus cooling rate (b).

金样品实际上并不存在明显的电阻率尺寸效应。因此,对快速凝固合金而言,晶界散射便成为影响合金电阻率的主导性因素。

包含体散射(声子和空位引起的散射)和晶界散射的多晶薄膜的电阻率可用 Mayadas 和 Shatzkes<sup>[24]</sup>提出的晶界电阻率模型(M-S 模型)来描述:

$$\rho_0 / \rho_s = 3 \left[ \frac{1}{3} - \frac{1}{2} \alpha + \alpha^2 - \alpha^3 \ln \left( 1 + \frac{1}{\alpha} \right) \right] \quad (5.8)$$

$$\alpha = l_0 r / d(1-r) \quad (5.9)$$

同时考虑薄膜表面散射和晶界散射的电阻率  $\rho_f$  可用经典的 Fuchs 理论来描述<sup>[24]</sup>

$$\rho_f = \left\{ \frac{1}{\rho_s} - \frac{6}{\pi k_0 \rho_0} (1-p) \int_0^{\pi/2} d\theta \int_0^\infty dt \frac{\cos^2 \theta}{H^2(t, \theta)} \right\} \quad (5.10)$$

$$H(t, \theta) = 1 + \alpha / \cos \theta (1 - 1/t^2)^{1/2} \quad (5.11)$$

$$k_0 = a / l_0 \quad (5.12)$$

式中,  $\rho_0$  和  $\rho_s$  分别为合金固有电阻率和晶界电阻率,不同成分的合金的  $\rho_0$  值用纯 Cu 和纯 Co 的固有电阻率<sup>[23]</sup>拟合而成,分别为  $\rho_{0(70\%Cu)} = 3.17 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ ,  $\rho_{0(80\%Cu)} = 2.69 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ ,  $\rho_{0(90\%Cu)} = 2.19 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ , 对(5.10)式取  $\rho_s = \rho_0$ ;  $p$  为膜表面镜面反射系数,对于多晶薄膜,  $p \rightarrow 0$ , 取  $10^{-3} \sim 10^{-4}$ ;  $r$  为晶界散射系数,通常取值在 0~1 范围;  $l_0$  为电子平均自由程,取  $450 \text{\AA}$ <sup>[24]</sup>;  $a$  和  $d$  分别为合金条带厚度和晶粒平均尺寸。其中,晶粒尺寸  $d$  的定义为:柱状晶为一次轴间距,等轴晶为晶粒直径。计算时,三种成分合金样品的晶粒尺寸在同一数量级,这有助于对晶粒尺寸随辊速的变化做合理的简化。实验测定的合金样品厚度和晶粒尺寸随辊速的变化关系为:

$$a = 37.88 - V_r + 0.0078 V_r^2, \quad (5.13)$$

$$d_{70} = 7.35 - 0.28 V_r + 0.0029 V_r^2, \quad (5.14)$$

$$d_{80} = 0.65 + 20.15 e^{-0.10 V_r}, \quad (5.15)$$

$$d_{90} = 14.27 - 0.35 V_r + 0.0018 V_r^2, \quad (5.16)$$

式中,  $d_{70}$ 、 $d_{80}$ 、 $d_{90}$  分别为 Co-70%Cu、Co-80%和 Co-90%Cu 合金样品的厚度。

结合(5.8)~(5.16)式对合金电阻率进行了理论计算,得到的电阻率如图 5.7(b)所示。计算结果表明,对于 M-S 模型,电阻率对晶界散射系数十分敏感,当  $r = 0.996 \sim 0.999$  时理论计算值与实测值符合良好。尽管 Fuchs 模型也考虑了晶界散射,但该模型是基于薄膜表面散射建立起来的,对于较厚的多晶合金条带而言,不论  $p$  和  $r$  如何取值,对合金的电阻率影响均相对较小,计算值与实测值差异均较大,因此,该模型不适于快速凝固合金电阻率的分析。

M-S 模型仅考虑了膜长度方向的晶界散射和体散射,而未考虑膜厚方向的散射,更未考虑各种晶体缺陷如位错、层错和李晶等对电阻率的影响。对比实验数据和理论计算值发现,欲使二者达成较好的拟合效果, $r$ 的取值往往趋近于1,要比按 Fuchs 模型计算的电阻率大得多,这应该归因于膜厚方向的晶界和晶体缺陷的散射。实际上,在合金快速凝固过程中,沿样品长度方向的凝固区中存在着较大的剪应力<sup>[22]</sup>,必然导致快速凝固合金中位错密度和李晶数量的增多,因此 $r$ 的取值实际上综合反映了晶界和晶体缺陷对合金电阻率的影响。

另外,组织形态对合金电阻率也有着明显的影响。快速凝固 Co-70%Cu 和 Co-80%Cu 合金均获得了细小的等轴晶组织,合金的电阻率随冷速的增大呈现连续增大的趋势,并且实测值的增大趋势要稍高于理论计算值。而对于快速凝固 Co-90%Cu 合金而言,由于组织形态存在由等轴晶向粗大柱状晶及细密柱状晶的转变,随着冷速的增大,实测值与理论计算值均十分符合,这主要归功于柱状晶的排列位向更接近于 M-S 物理模型。这种合金电阻率随冷速的变化趋势与前两种合金相比形成鲜明的对比,见图 5.7(b)。这充分说明,膜厚方向上的晶界散射对电阻率是有贡献的。正是由于膜厚方向晶界散射的存在,在晶粒尺寸一定的情况下,等轴晶合金的电阻率要高于柱状晶合金的电阻率。

## 5.2 Fe-Cu 包晶合金的快速凝固特征及其电学特性

### 5.2.1 引言

铁铜包晶合金是性能优异的磁性材料<sup>[25-27]</sup>。其凝固过程除按正常的包晶转变方式进行之外,还会出现“异常的”液相分离现象<sup>[28-30]</sup>。同时,凝固过程还受到合金成分、过冷状态、异质晶核、环境条件和重力水平等诸因素的制约,具有一定的复杂性<sup>[31-36]</sup>。急冷方法可使液态金属获得较大的冷却速率,实现快速形核与生长,从而获得与常规凝固组织不同的合金微结构和超常的物理化学性能。在急冷快速凝固过程中,熔体的快速冷却和剧烈的液相流动贯穿于凝固过程的自始至终,对合金的晶体生长行为、相结构和组织形态产生显著的影响<sup>[22]</sup>。因此,深入系统地研究液态金属在急冷快速凝固过程中的液相流动行为和组织演变规律具有一定的理论意义。

本文根据液态金属的凝固理论和粘性流动理论,通过求解急冷条件下 Fe-Cu 包晶合金熔体的速度场和温度场,获得了过冷熔体动量/热量传输的特征参数,从而揭示了冷却速率和液相流动与组织形成的相关规律。并对理论计算结果进行了实验验证和分析。



### 5.2.2 合金成分的选择

Fe-Cu 包晶合金相图<sup>[21]</sup>如图 5.8 所示。在缓慢冷却的条件下,合金成分位于两种组元等原子百分比附近的合金凝固过程中通常发生液相分离现象,形成具有宏观偏析特征的凝固组织,从而影响合金的物理化学性能。为了深入系统地探索 Fe-Cu 包晶合金的急冷快速凝固行为和组织特征及其对合金电学性能的影响规律,重点研究冷却速率和液相流动对合金相分离行为和组织形成规律的影响。本文选择了三种具有代表性的 Fe-40 %Cu、Fe-50 %Cu 和 Fe-60%Cu 合金作为研究对象,各合金成分在相图中的位置图 5.8 中箭头所示。

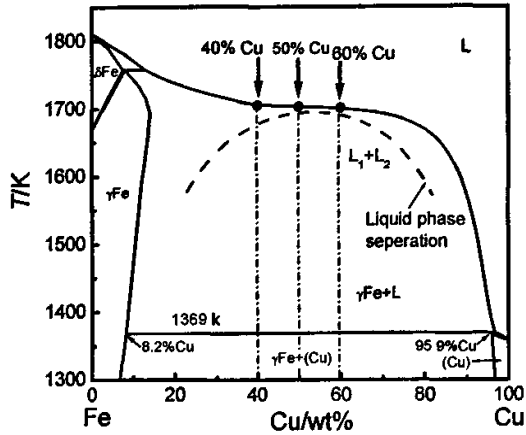


图 5.8 合金成分在相图中的位置<sup>[21]</sup>

Fig.5.8 Position of alloy composition in phase diagram<sup>[21]</sup>.

实际上,合金熔体在快速凝固过程中所伴随的液相流动行为是一种十分普遍而且非常重要的物理现象。在急冷快速凝固过程条件下,产生液相分离相变的合金如偏晶和部分包晶合金,其液相流动表现得尤为突出,而且具有高流速和高冷速的特征。为了揭示 Fe-Cu 包晶合金的急冷快速凝固机制,阐明冷却速率和液相流动与组织形成的相关规律,本文将 Navier-Stokes 方程、连续方程和热传导方程相耦合,理论计算了 Fe-50%Cu 包晶合金急冷液池的温度场和速度场。动量传输和能量传输主控方程见(5.1)~(5.5)式。理论计算用物性参数列入表 5.2。

### 5.2.3 液池的温度场

当辊面线速度  $V_r=52\text{m/s}$  时,计算获得的急冷液池的温度场如图 5.9 所示。从图中可以看出,沿液池的高

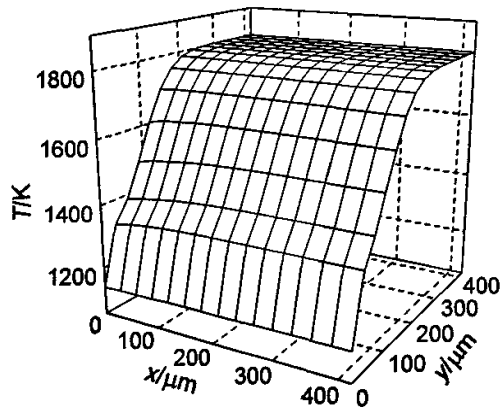


图 5.9 液池的温度场

Fig.5.9 Temperature field of puddle at  $V_r=52\text{m/s}$ .

表 5.2 理论计算所用物性参数  
Tab.5.2 Physical parameters used in calculation

Parameters	Symbol (unit)	Value
Thermal conductivity of melt	$\lambda_L(\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	96.15
Thermal conductivity of solid	$\lambda_S(\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	93.39
Specific heat of melt	$C_L(\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	654.41
Specific heat of solid	$C_S(\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	652.29
Latent heat	$\Delta H(\text{J}\cdot\text{Kg}^{-1})$	$2.87\times 10^4$
Heat transfer coefficient	$\alpha_w(\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1})$	$1.0\times 10^6$
Height of puddle	$H(\text{m})$	$1.0\times 10^{-3}$
Radius of roller	$r(\text{m})$	$6\times 10^{-2}$
Width of puddle	$L(\text{m})$	$1.6\times 10^{-3}$
Width of nozzle	$l(\text{m})$	$8\times 10^{-4}$
Thermal conductivity of wheel	$\lambda_w(\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	397
Density of wheel	$\rho_w(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$	$8.96\times 10^3$
Specific heat of wheel	$C_w(\text{J}\cdot\text{Kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	390
Rotation rate of wheel	$\omega(\text{rad}\cdot\text{s}^{-1})$	333~867
Gas constant	$R(\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$	8.3144
Acceleration of gravity	$g(\text{m}\cdot\text{s}^{-2})$	9.8

度方向( $y$  轴方向)存在着较大的温度梯度,而沿与辊面相切的水平方向( $x$  轴方向)液池温度变化不甚显著。

沿液池高度方向,由于受 Cu 辊表面的快速吸热,液池底部温度急剧下降,形成高度约 160~300 $\mu\text{m}$  的液相急冷区。该区实际上是液池底部发生能量传输的热边界层。而在急冷区的上方,因远离辊面,该区温度变化相对平缓,由凝固温度逐渐向熔体的初始温度过渡。

## 5.2.4 快速凝固过程中的液相流动行为

### 5.2.4.1 液相流动速度场

图 5.10 为液池中液相流动速度场。其中图 5.10(a)为  $x$  方向速度场,图 5.10(b)为  $y$  方向的速度场。从图 5.10(a)可以看出,近辊面液层的水平流速随高度的增加急剧减小,从辊面处的最大流速 52m/s 骤降到 0m/s。随着水平距离的增大,近辊面液层流速增大,在 0.4~0.6mm 处达到最大值后,流速变得稳定,不再随

距离的变化而改变。但是,随着液池高度的增大,水平流速逐渐减小,当高度大于  $180\mu\text{m}$  时,水平流速  $V_x \rightarrow 0$ 。

由图 5.10(b)可知,在  $y$  方向上,随液池高度的增大,垂直流速  $V_y$  急剧升高。但是,当高度超过  $180\mu\text{m}$  时,  $V_y$  变化趋缓,逐渐地达到垂直方向上的最大流速——喷嘴的出流速度。而在水平方向上,随着水平距离的增大,  $V_y$  不断降低。当水平距离大于  $0.6\text{mm}$  时,流速趋于稳定。可见,液池在水平方向和高度方向上的流速分布呈现出截然不同的规律性。

#### 5.2.4.2 流速矢量场及流态分析

液相流动速度为矢量,通过求解速度矢量场可直观地分析流体的流线分布和流态特征。流体速度矢量场如图 5.10(c) 所示。从中看出,流体在自上而下、自左至右的流动过程中,于高度为  $\delta=180\mu\text{m}$  处迅速改变流速的大小和方向。在与辊面接触处,液相的垂直方向流速趋于零,同时,横向速度则变为辊面线速度。速度矢量场直观而真实地反映了液池中各微元体的流速大小和方向。

为了定量分析急冷液相的流动状态及其对合金凝固行为的影响规律,引入了流体力学中表征牛顿流体流态特性的无量纲数——雷诺数  $Re$ 。依据单辊条件下速度矢量场的结构特点,定义:

$$Re = \frac{V_y^* \delta}{\gamma} \quad (5.17)$$

式中,  $V_y^*$  为液池中热边界层上部液态金

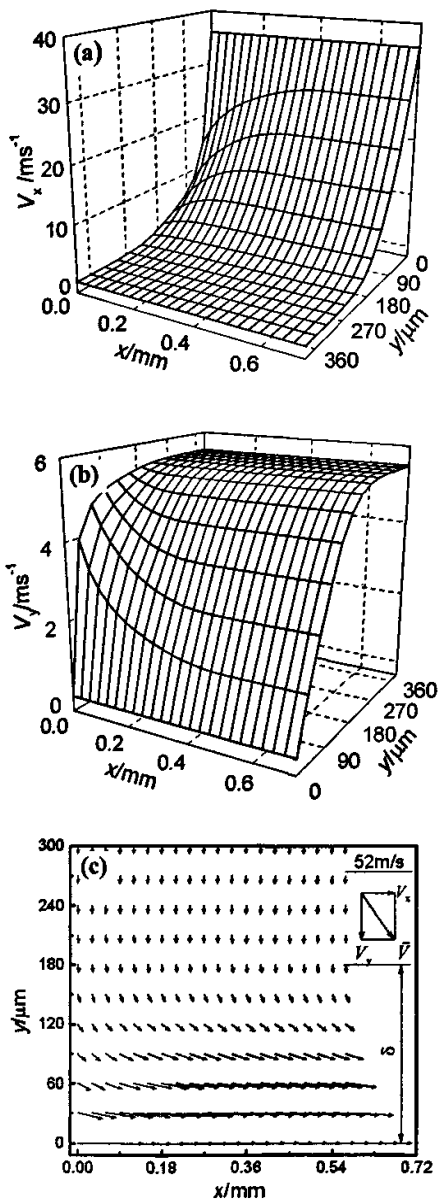


图 5.10 液相流动速度场

Fig.5.10 Flow velocity field of liquid phase, (a) is horizontal velocity field, (b) vertical velocity field and (c) vector field of velocity.

属的最大平均速度,  $\delta$  为液池底部动量边界层的厚度, 其值在  $160\sim 240\mu\text{m}$  范围,  $\gamma$  为液态金属的平均运动粘度, 计算得到的  $\gamma$  值在  $(1.0\sim 2.0)\times 10^{-6}\text{m}^2/\text{s}$  范围。

雷诺数既可表征流体的流态特征, 又可综合反映熔体本身的粘滞性和辊速对合金凝固行为的影响。通常, 流体流过淹没体的流动, 其紊流临界  $Re$  数在  $10^5\sim 10^7$  量级<sup>[37]</sup>, 而理论计算获得的  $Re$  数在  $870\sim 1070$  范围, 远小于  $10^5$ 。因此, 尽管辊面线速度高达  $52\text{m/s}$ , 急冷液相仍属于牛顿流体, 其流态为典型的层流流动。

#### 5.2.4.3 动量和能量传输边界层分析

在单辊法急冷快速凝固条件下, 熔体内部的动量和能量传输的共同作用决定了液池底部动量边界层和能量边界层的形成及厚度。由于水平方向的速度梯度远大于垂直方向的速度梯度(见图 5.10(a)、(b)), 因此, 水平方向的液相流动成为急冷液相动量传输的主流, 对合金的凝固行为和组织形成的影响最为显著。图 5.11(a) 为水平方向切应力  $\tau$  随液池高度  $y$  和  $Re$  数的变化关系。从中可以看出, 一方面, 随着液池高度的增大, 切应力明显减小; 另一方面, 随着  $Re$  数的增大, 切应力急剧增大, 应力作用区域迅速向液池底部缩减。根据温度场和速度场的计算结果, 可得到图 5.11(b) 所示的动量边界层厚度、热边界层厚度以及冷却速率随  $Re$  数的变化关系。图中, 当  $Re < 1024$  时, 随  $Re$  的增大, 动量边界层厚度先是有所减小尔后略有回升, 变化幅度不大, 但当  $Re > 1024$  时, 动量边界层厚度急剧减小。这主要与图 5.11(a) 所示的切应力沿垂直方向的分布特点有关。在图 5.11(a) 中,  $Re$  数为 1024 和 1072 时所对应的两条切应力曲线相交于 A 点, 对应的液池高度为  $45\mu\text{m}$ 。当  $y > 45\mu\text{m}$  时,  $\tau_{Re=1024} > \tau_{Re=1072}$ , 这预示着  $Re=1024$  时的动

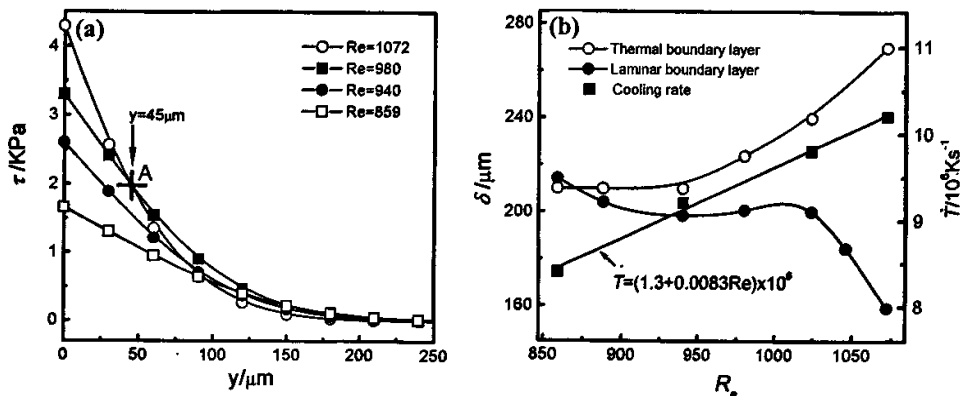


图 5.11 液相流动切应力、边界层厚度和冷却速率随液池高度及雷诺数的变化  
Fig.5.11 Shearing stress of liquid phase flow versus height of puddle (a), and thickness of boundary layer and cooling rate versus Reynolds number of liquid phase flow.

量传输范围变大,从而导致动量边界层厚度的增大。同理,随着  $Re$  数的增大,缓慢减小的切应力在液池的高处( $y > 45\mu\text{m}$ )仍具有较大的数值,并且切应力值比较接近,这便是  $Re < 1024$  时动量边界层厚度变化较小的原因。

与动量边界层不同,热边界层厚度则随  $Re$  数的增大呈现出单调增加的趋势。通常,在求得流体动量边界层(速度场)分布的同时,可采用普朗特数  $Pr = \gamma/\alpha$  来判别热边界层的分布。其中,  $\gamma$  为液态金属的运动粘度,  $\alpha$  为热扩散系数。计算得到的  $\gamma$  值在  $(1.0 \sim 2.0) \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$  范围,  $\alpha \approx 2.0 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ , 则  $Pr = 0.05 \sim 0.075$ 。由此可知,热边界层的厚度要大于动量边界层厚度,这与图 5.11(b)中的规律相一致。而且,随着  $Re$  数的增大,冷却速率也呈线性增大。冷却速率  $\dot{T}$  随  $Re$  数的变化关系为

$$\dot{T} = (1.3 + 0.0083Re) \times 10^6 \quad (5.18)$$

可见,能量传输作用的加强是热边界层厚度随  $Re$  数增大而显著增大的主要原因。

当  $Re < 1024$  时,动量传输作用较强,液相流动表现得比较显著;而当  $Re > 1024$  时,热量传输过程占主导地位,液态合金的冷却速率显著增强,液相流动受到抑制。

### 5.2.5 快速凝固 Fe-Cu 包晶合金的组织演变规律

在平衡凝固条件下,当熔体温度降至液相线以下时便从过冷熔体中析出  $\gamma\text{Fe}$  枝晶,该相变过程一直持续到包晶温度 1369K 止。随之发生包晶反应直至凝固结束。业已证实<sup>[28-30]</sup>,对于凝固温度区间较大的 Fe-Cu 包晶合金,成分点位于相图中部的合金在液固相区内往往处于亚稳态,通常会发生液相分离现象,如图 5.8 所示。图中虚线为发生液相分离的临界温度  $T_0$ 。 $T_0$  线以等原子百分比的成分点为对称,其表达式为<sup>[28]</sup>:

$$T_* = \frac{W(1-2n_A)}{R \log[(1-n_A)/n_A]} \times [1 - c_2 \{1 - 2(1-2n_A)^2\}] \quad (5.19)$$

式中,  $W$  为互换能,  $R$  为气体常数,  $W/R = 3930$ ,  $n_A$  为铁的原子分数,  $c_2$  为常数,取 0.089。由于发生液相分离的过冷度很小,仅 10K 左右,过冷液相很容易分离成富 Fe 的  $L_1$  相和富 Cu 的  $L_2$  相。与单相和非晶合金熔体相比,这种复合液相在研究液态金属的流动行为方面极具优越性:①在热力学界定的较宽凝固温度区间和成分范围内可使合金保持为纯液态(牛顿流体);②通过对快速凝固合金样品进行化学浸蚀及元素偏析行为分析,可清晰地再现出复合液相的流动(流线)特征。

在急冷快速凝固条件下,急冷液相的快速传热和高速流动赋予了快速凝固过程的复杂性及其凝固组织的特异性。因此,在理论分析的基础上,分别对 Fe-40%

Cu、Fe-50%Cu 和 Fe-60%Cu 包晶合金的快速凝固组织特征进行了实验观察和研究。

### 5.2.5.1 Fe-50%Cu 包晶合金的快速凝固组织

图 5.12 为不同辊速下 Fe-50%Cu 包晶合金急冷液相的快速凝固组织形态。图中浅色区域为(Cu)相, 深色区域为 $\gamma$ Fe 相, 两相相间生长。图 5.12(a)对应的辊速为  $V_r=20\text{m/s}$ , 雷诺数较小,  $Re=859$ 。从图中可以看出, 近辊面冷却速率大, 形核率高, 凝固组织以均匀细小的等轴晶为特征。该晶区厚度很薄, 仅  $5\sim 6\mu\text{m}$ 。而在远离辊面区域则形成了为数较多的纤维状组织, 该区厚度约  $24\mu\text{m}$ 。图 5.12(b)为辊速  $V_r=52\text{m/s}$  时的凝固组织, 雷诺数相对较高,  $Re=1072$ 。在近辊面和自由面之间也形成了纤维状凝固组织, 其厚度约  $14\mu\text{m}$ 。在纤维状晶区的两侧, 凝固组织均以均匀细小的等轴晶为特征。随着辊速的增大, 纤维形态变直, 纤维间距趋于缩小, 纤维晶区的厚度亦显著减小。纤维状组织本质上反映了液相流动对分离液相凝固形态的影响, 是在凝固组织中流体流线的再现。可见, 在急冷快速凝固过程中, 过冷熔体首先发生液相分离, 即  $L \rightarrow L_1 + L_2$ , 形成富 Fe 和富 Cu 混合液相。混合液相在辊轮驱动剪应力作用下, 发生沿流体流线方向上的体积变形, 从球状变为椭球状乃至棒状。同时, 变形液体或碰撞聚合, 或相互搭接凝并, 经快速凝固后形成纤维状组织。这种凝固机制与 Fe-Sn 过偏晶合金的凝固机制<sup>[22]</sup>十分相似。当  $Re < 1024$  时, 动量传输作用相对较强, 易于形成为数较多的纤维状凝固组织。而当  $Re > 1024$  时, 热传输作用显著增强, 熔池底部冷却速率增大,

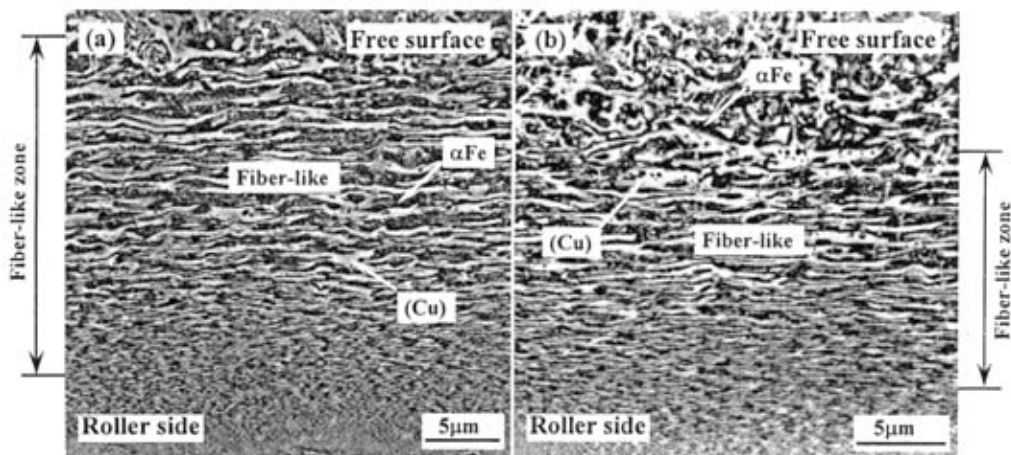


图 5.13 快速凝固 Fe-50%Cu 合金的组织形态

Fig.5.13 Rapid solidification microstructure of Fe-50%Cu alloy

(a)  $V_r=20\text{m/s}$ ; (b)  $V_r=52\text{m/s}$ .

液相流动受到抑制,致使纤维状晶区变窄,纤维形态变得细密,同时在辊面和自由面处形成细密的等轴晶组织。纤维状组织生动地刻画和再现了急冷液相粘性流动的印迹。实验观察与理论分析结果具有良好的一致性。

#### 5.2.5.2 Fe-60%Cu 包晶合金的组织演变

图 5.13 为 Fe-60%Cu 合金急冷液相的快速凝固组织形貌。从图中可以看出,在急冷快速凝固过程中合金发生了液相分离现象,而且不同辊速对应着程度不同的液相分离组织。随着辊速(雷诺数)增大,纤维状晶区变薄,纤维形态趋于平直。

Fe-60%Cu 合金快速凝固组织形态与 Fe-50%Cu 合金有着相同的规律性。

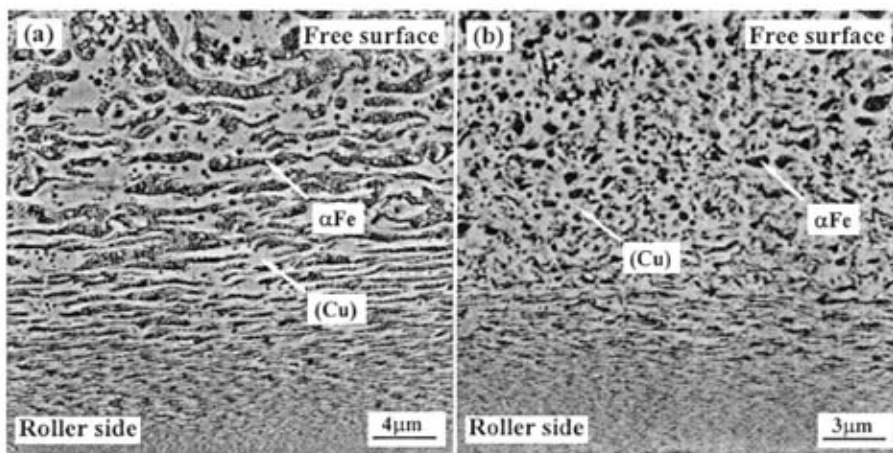


图 5.13 快速凝固 Fe-60%Cu 合金的组织形态

Fig.5.13 Rapid solidification microstructure of Fe-60%Cu alloy

(a)  $V_r=20\text{m/s}$ ; (b)  $V_r=52\text{m/s}$ .

#### 5.2.5.3 Fe-40%Cu 包晶合金的快速凝固组织特征

图 5.14 为 Fe-40%Cu 合金急冷液相的快速凝固组织。从中可以看出, Fe-40%Cu 合金形成了与 Fe-50%Cu 和 Fe-60%Cu 合金截然不同的组织形态。图中没有出现如图 5.12 和图 5.13 中所示的流线状组织,取而代之的是由  $\gamma\text{Fe}$  柱晶和晶间 (Cu) 组成的凝固组织。可见, Fe-40%Cu 合金在凝固过程中并未发生明显的液相分离现象。这说明在急冷快速凝固条件下,随着含 Cu 量的减小,凝固温度区间有所增大,尽管仍存在液相分离的可能性,但由于  $\gamma\text{Fe}$  的析出倾向显著增大,液相分离受到抑制,凝固过程按“正常的”初生凝固方式进行,其结果形成了  $\gamma\text{Fe}$  枝晶及分布于其间的 (Cu) 相组织。由此可见,  $C_0 \leq 40\% \text{Cu}$  的 Fe-Cu 合金基本上不发生液相分离现象。而且随着辊速的增大,凝固组织由柱状晶向细小的等轴晶转

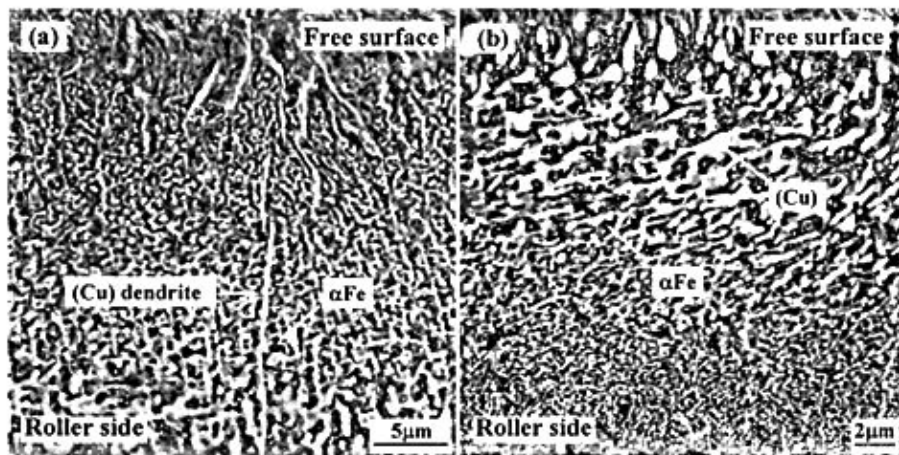


图 5.14 快速凝固 Fe-40%Cu 合金的组织形态

Fig.5.14 Rapid solidification microstructure of Fe-40%Cu alloy

(a)  $V_r=20\text{m/s}$ ; (b)  $V_r=52\text{m/s}$ .

变。

通过对比不同成分 Fe-Cu 合金的快速凝固组织可知,在快速凝固条件下,凝固组织形态主要取决于合金的结晶特性,而液相流动对组织形态的影响则相对较小。只有在发生液相分离的情况下才会形成流线状组织。

Fe-40%Cu、Fe-50%Cu 和 Fe-60%Cu(质量分数)合金所对应的原子分数成分分别为 Fe-36.8at%Cu、Fe-46.8at%Cu 和 Fe-56.8at%Cu。其中,Fe-40%Cu 合金的成分离等原子分数成分点相对较远,凝固组织以“正常的”初生枝晶加晶间包晶相为特征;而 Fe-50%Cu 和 Fe-60%Cu 合金的成分非常接近等原子分数成分点,凝固过程中两者均发生了明显的液相分离,形成了纤维状组织。根据 Fe-Cu 合金相分离区间以等原子分数成分点为对称的特征,可以推知,在急冷快速凝固条件下,合金实际发生液相分离的成分范围较窄,约在 40~66.4%Cu 之间,远小于文献[28]所预测的液相分离几乎发生于整个包晶反应区间的成分范围。

### 5.2.6 快速凝固 Fe-Cu 包晶合金的电阻率

快速凝固 Fe-Cu 合金的电阻率随辊速和成分的变化如图 5.15 所示。从图中可以看出,一方面,在辊速一定的情况下,随着 Cu 含量的增大,合金的电阻率明显减小。Cu 为优良导体,Cu 含量的增大必然带来合金电阻率的减小。另一方面,在化学成分不变的条件下,随着辊速的增大,合金的电阻率增大。一般认为,



冷速的增大不仅使合金相的固溶度增大,而且使凝固组织显著细化(晶界增多)。加之辊轮驱动的剪应力使合金中的空位、位错、孪晶等晶体缺陷数量增多,对参与导电的自由电子的散射作用增强,因而导致合金电阻率的显著增大。然而,实验结果表明,辊速在 20~52m/s 范围内,Fe-40%Cu、Fe-50%Cu 和 Fe-60%Cu 合金电阻率的增幅分别为  $8.13\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 、 $5.54\mu\Omega\cdot\text{cm}$  和  $3.87\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 。Fe-50%Cu 和 Fe-60%Cu 合金发生了严重的液相分离现象,但其电阻率随辊速的增幅却相对较小。其主要原因在于,液相分离

发生的温度较高,液态原子活性大,扩散能力较强,液相分离在一定程度上降低了合金相的过饱和度;另外,液相的抗剪切能力小,分离液相可通过体积改变来减缓辊轮驱动的剪应力以及对合金的冲击作用,从而在很大程度上减小了快速凝固合金中晶体缺陷的数量。这些使得具有液相分离的 Fe-50%Cu 和 Fe-60%Cu 合金的电阻率随辊速的变化并不像无液相分离的 Fe-40%Cu 合金那样敏感,电阻率的增幅不甚显著。

### 5.3 本章小结

对 Co-Cu、Fe-Cu 包晶合金的急冷快速凝固行为、组织特征及其电阻率进行了实验和理论研究,得出如下研究结果:

1、在急冷快速凝固条件下,大的冷却速率可使 Co 在(Cu)相中的固溶度从平衡条件下的 7.46%扩展到 20%。当 Cu 含量大于 80%时,  $L+\alpha\text{Co}\rightarrow(\text{Cu})$  包晶转变被抑制, (Cu)可从过冷熔体中直接形核析出,形成以(Cu)为主相的快速凝固组织。组织形态分为两种:柱状晶和等轴晶。随冷速的增大,晶体生长的方向性增强。

2、Cu 含量在 40~70%范围时, Co-Cu 合金的液相分离被抑制,合金条带的凝固组织明显分为两个晶区,辊面细晶区和自由面粗晶区。细晶区因冷却速率大,  $\alpha\text{Co}$  和 (Cu) 相竞争形核,以枝晶方式交互生长,  $\alpha\text{Co}$  枝晶形态细密,细小的 (Cu)

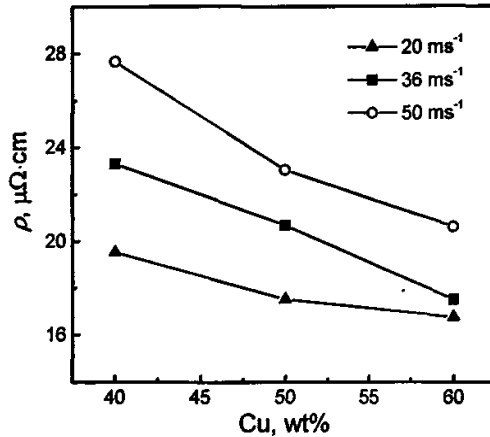


图 5.15 辊速和化学成分对 Fe-Cu 包晶合金电阻率的影响

Fig.5.15 Resistivity of Fe-Cu alloys versus roller velocity and composition

等轴晶均匀分布于 $\alpha\text{Co}$ 的基体之中。粗晶区 $\alpha\text{Co}$ 为领先相,一定量的富Cu相分布于 $\alpha\text{Co}$ 枝晶的晶界处,形成以 $\alpha\text{Co}$ 为主相的快速凝固组织。较低温度下惯常发生的 $\alpha\text{Co}$ 的同素异构转变也受到抑制,致使亚稳的过饱和 $\alpha\text{Co}$ 相一直保留到室温。

3、随着冷速的增大,合金组织显著细化,晶界、位错等晶体缺陷数量增多,对自由电子的散射作用增强,合金电阻率显著增大。当晶界散射系数 $r \rightarrow 1$ 时,采用M-S模型可综合分析快速凝固Co-Cu合金的电导特性。

4、在急冷快速凝固条件下,Fe-Cu合金沿液池的高度方向存在着较大的温度梯度,而沿与辊面相切的水平方向液池温度变化不甚显著。流体在自上而下、自左至右的流动过程中,于高度约 $180\mu\text{m}$ 处迅速改变流速的大小和方向:水平流速迅速增大,而高度方向的流速则急剧减小,两者在 $x > 0.6\text{mm}$ 时均趋于稳定。速度矢量场可直观地表征液池中各微元体的流动特征。

5、在液池底部,形成了高 $160 \sim 300\mu\text{m}$ 的热边界层和 $160 \sim 240\mu\text{m}$ 的动量边界层。随着雷诺数的增大,热边界层厚度单调增大,而动量边界层厚度先缓慢减小后稍有回升,随之急剧减小,致使两种边界层厚度差值的增大。并且冷却速率也随Re数呈线性增大。

6、液池底部动量和能量传输共同作用的结果,在快速凝固合金中形成形态迥异的组织形态。当 $Re < 1024$ 时,动量传输作用较强,液相流动对组织的形成影响比较显著,分离液相易于形成纤维状凝固组织;而当 $Re > 1024$ 时动量传输受到抑制,能量传输作用显著增强,冷速增大,容易获得均匀细小的等轴晶组织。

7、在急冷快速凝固条件下,Fe-Cu合金发生液相分离的成分范围较窄,约在 $40 \sim 66.4\%\text{Cu}$ 之间。分离液相可通过体积改变来减缓辊轮驱动的剪应力以及对合金的冲击作用,从而在很大程度上减小了快速凝固合金中晶体缺陷的数量。因而液相分离对合金电阻率影响不甚显著。

本章内容发表于:

1、徐锦锋,魏炳波,快速凝固Co-Cu包晶合金的电学性能,物理学报,54(7),2005.(SCI收录)

2、徐锦锋,代富平,魏炳波,快速传热传质对Fe-Cu包晶合金凝固过程的作用机制,中国科学,已投稿。

## 参考文献

- [1] J. He, Z.D. Zhang, J. P. Liu and D.J. Sellmyer, *Appl. Phys Lett.*, **80**, 1779(2002).
- [2] J.Q. Wang, N. Dao, N.H. Kim and S.L. Whittenburg, *J. Appl. Phys.*, **95**, 6762(2004).
- [3] M.H. Su, C.C. Hwang, Chang J G, S.H. Wang, *J. Appl. Phys.*, **93**, 4566(2003).
- [4] W.D. Wang, F.W. Zhu, J. Weng and J.M. Xiao, *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 1118(1998).
- [5] S. Merkourakis, M.J. Hÿtch, E. Chassaing, M.G. Walls and Y. L. Wang, *J. Appl. Phys.*, **94**, 3035(2003).
- [6] M. Tsunoda, D. Takahashi and M.Takahashi, *J. Appl. Phys.*, **93**, 6513(2003).
- [7] J.A. Katine, F.J. Albert and R.A. Buhrman, *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 354(2000).
- [8] J.A. Katine, A. Palanisami and R.A. Buhrman, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 1883(1999).
- [9] A. Paul, T. Damm, D.E. Bürgler, S. Stein, H. Kohlstedt and P. Grünberg, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 1905(2003).
- [10] F. Spizzo, E. Angeli, D. Bisero, P. Vavassori and F. Ronconi *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 3293(2001).
- [11] C.D. Cao, X.Y. Lu and B.B. Wei, *Chin. Sci. Bull.*, **44**, 1338(1999).
- [12] R. Busch, F. Gärtner, C. Borchers, P. Haasen and R. Bormann, *Acta mater.*, **44**, 2567(1996).
- [13] C.D. Cao, N. Wang and B.B. Wei, *Sci. in China (series A)*, **43**, 1318(2000).
- [14] G. Reiss, J. Vancea and H. Hoffmann, *Phys. Rev. Lett.*, **56**, 2100(1986).
- [15] G.J. Van Gorp, *J. Appl. Phys.*, **46**, 1922(1975).
- [16] P.E. Fitzgerald and W.F. Leonard, *J. Appl. Phys.*, **42**, 2944(1971).
- [17] Y.Q. Zhou, I. Matsubara, W. Shin, N. Izu and N. Murayama, *J. Appl. Phys.*, **95**, 625(2004).
- [18] S.U. Jen, T.P. Chen and S. Chang, *J. Appl. Phys.*, **70**, 5831(1991).
- [19] U. Jacob, J. Vancea and H. Hoffmann, *Phys. Rev. B*, **41B**, 11852(1990).
- [20] L. Sheng, D.Y. Xing and Z.D. Wang, *Phys. Rev. B*, **51B**, 7325(1995).
- [21] T. B. Massalski, in: *Binary Alloy Phase Diagrams*, ASM, New York, 1990.
- [22] 徐锦锋, 魏炳波, *物理学报*, **53**, 1909(2004).
- [23] Smithells, in: *Smithells Metals Reference Book*, **14**, 6(1984).
- [24] A.F. Mayadas and M. Shatzkes, *Phys Rev.*, **1**, 1382(1970).
- [25] B.C. Choi, A. Samad, C.A.F. Vaz and J.A.C. Bland, *Applied Physics Letters*, **77**, 892(2000).
- [26] D.J. Larson, P.H. Clifton, N. Taba, *Applied Physics Letters*, **77**, 726(2000).
- [27] A. Paul, T. Damm, D.E. Bürgler, S. Stein, H. Kohlstedt, P. Grünberg, *Applied Physics Letters*, **82**, 1905(2003).
- [28] Y. Nakagawa, *Acta metallurgica*, **6**, 704(1958).
- [29] Y.Y. Chuang, R. Schmid, Y.A. Chang, *Metallurgical Transactions A*, **15A**, 1921(1984).
- [30] Q. Chen, Z.P. Jin, *Metallurgical and Materials Transactions A*, **26A**, 417(1995).
- [31] X.Y. Lu, C.D. Cao, B. Wei, *Acta Metall. Sinica*, **12**, 198(1999).
- [32] C.D. Cao, X.Y. Lu, B.B.Wei, *Chinese Science Bulletin*, **44**, 1338(1999).

- [33] F. Soisson, A. Barbu and G. Martin, *Acta mater*, **44**, 3789(1996).
- [34] X.Y. Lu, C.D. Cao, B. Wei, *Prog.Nat.Sci.*, **9**, 286(1999).
- [35] M.H. Mathon, A. Barbu, F. Dunstetter, F. Maury, N. Lorenzelli, C.H. de Novion, *J. Nuclear Materials*, **245**, 224(1997).
- [36] X.Y. Lu, C.D. Cao, B. Wei, *Mat. Sci. Eng. A*, **313A**, 198(2001).
- [37] G.H. Geiger and D.R. Poirier, in: *Transport phenomena in metallurgy*, Addison-Wesley Publishing company, 1972, P83.

## 第六章 共晶合金的快速凝固组织与性能

通过对 Ni- $x\%$ Sn( $x=28, 30, 32.5$ )和 Co- $y\%$ Sn( $y=20, 34.2$ )二元合金快速凝固的研究,揭示了 Ni-32.5%Sn 和 Co-34.2%Sn 两种共晶合金的组织特征和不规则共晶的形成机制。在测定共晶合金电阻率的基础上,理论分析了微观结构和组织形态与电学性能之间的相关规律,指出晶界散射系数  $r \rightarrow 1$ , 使用 M-S 模型可综合分析快速凝固合金的电导特性。

### 6.1 引言

共晶合金的凝固过程涉及到两个固相的竞争形核及协同生长,受冷却速率、过冷度、形核条件和重力水平等因素的制约。在平衡凝固条件下,共晶体的凝固开始于领先相的形核,另一相依附领先相形核生长。两相通过侧向扩散协同生长。凝固界面比较平整,溶质扩散场和温度场具有周期性和对称性。这种平整的生长界面和侧向扩散特性使共晶组织呈现出层片状的结构特征。而在非平衡凝固条件下,两相协同生长模式被打破,呈现出竞争生长的态势,从而导致凝固组织形貌发生显著变化<sup>[1-6]</sup>。譬如,在深过冷条件下,随着过冷度的增大,凝固组织由规则层片状共晶向不规则共晶转变<sup>[4]</sup>。急冷技术可使液态金属获得较大的冷却速率,实现快速形核和生长,从而获得组织精细、偏析程度小的复相微晶材料及亚稳相结构。显著细化的组织和特异的相结构必然引起合金物理化学性能的变化。晶体取向、缺陷、晶界及表面状态对合金电阻率具有显著的影响<sup>[7-12]</sup>。因此,对共晶合金快速凝固组织形成规律和合金电学特性的研究具有重要的理论意义。本章采用单辊实验技术研究了 Ni-Sn、Co-Sn 共晶合金的急冷快速凝固行为及其组织特征,测定了合金条带的电阻率,并对合金的偏析行为、组织形态及电阻率与冷却速率之间的相关规律进行了理论探索。

### 6.2 Ni-Sn 合金的快速凝固特征

Ni-Sn 二元合金相图的左侧部分如图 6.1 所示<sup>[13]</sup>。图中,共晶温度是 1403K,共晶点成分为 32.5%Sn,合金发生共晶转变的成分区间在 19.3-37.8%Sn 范围。

在平衡凝固条件下,不同成分合金的结晶特性存在着差异。对于共晶合金,当合金液体的温度降低到略低于共晶温度时,将会发生  $L \rightarrow \alpha\text{-Ni} + \beta\text{-Ni}_3\text{Sn}$  共晶转

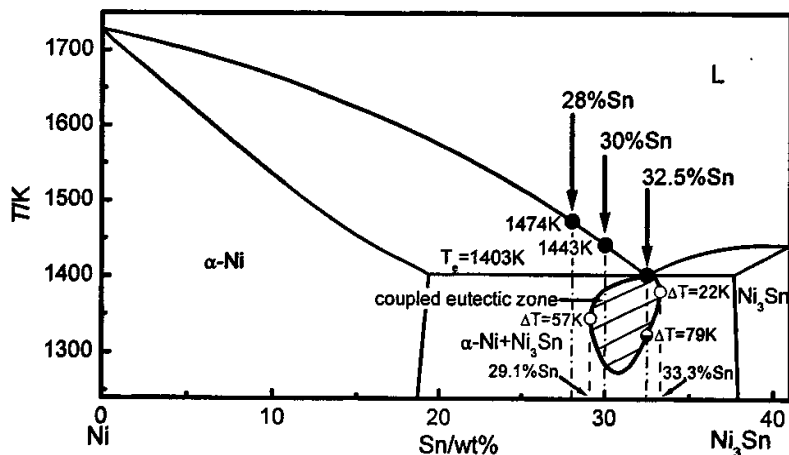


图 6.1 Ni-Sn 合金相图及共晶共生区

Fig.6.1 Phase diagram and coupled eutectic zone of Ni-Sn alloy

变, 生成具有面心立方结构的 $\alpha$ -Ni 固溶体和六方结构的 $\beta$ -Ni<sub>3</sub>Sn 金属间化合物。共晶两相协同生长, 形成规则层片状共晶组织。对于亚共晶合金, 当合金液体的温度降至液相线温度时, 首先从过冷液体中析出初生 $\alpha$ -Ni 枝晶, 随着温度的进一步下降, 枝晶数量不断增多, 处于枝晶间隙中的残余液体不断减少, 液体成分逐渐向共晶点逼近。当温度到达共晶温度时, 残余液体于枝晶间发生共晶转变 $L \rightarrow \text{Ni}_3\text{Sn} + \alpha\text{-Ni}$ , 形成规则的层片共晶。其组织通常由粗大的 $\alpha$ -Ni 枝晶和晶间层片共晶体组成。然而, 在快速凝固条件下, 结晶相的竞争形核趋势增大, 生长界面偏离局部平衡, 通常导致晶体生长行为和组织形态的显著变化。

### 6.2.1 共晶共生区及共晶生长动力学分析

在非平衡凝固条件下, 两相生长速度随过冷条件的变化呈现出较大的差异, 致使共晶生长在较宽的成分区间内均可发生, 这就是所谓的共晶共生区(coupled eutectic zone)。按照最小过冷度原理, 可采用快速枝晶生长模型(LKT)和快速共晶生长模型(TMK)对共生区进行理论预测。

由 LKT/BCT 快速枝晶生长理论可知, 根据非平衡界面动力学, 枝晶生长速率  $V$ 、枝晶顶端半径  $R$  和过冷度  $\Delta T$  之间存在如下关系<sup>[14-16]</sup>:

$$\Delta T = \Delta T_c + \Delta T_i + \Delta T_r + \Delta T_k \quad (6.1)$$

$$R = \frac{\Gamma/\sigma^*}{\frac{\Delta H P_i}{C_m} \xi_i - \frac{2m_1 C_0 (1-k) P_c}{1-(1-k) I_v(P_c)} \xi_c} \quad (6.2)$$

式中,  $\Delta T_c$  为成分过冷度,  $\Delta T_l$  为热过冷度,  $\Delta T_r$  为曲率过冷度,  $\Delta T_k$  为动力学过冷度,  $\Gamma$  为 Gibbs-Thomson 系数,  $\sigma^*$  为稳定性常数,  $\Delta H$  为熔化潜热,  $P_c$  为溶质 Peclet 数,  $P_i$  为温度 Peclet 数,  $m_1$  平衡液相线斜率,  $C_0$  为合金成分,  $\xi_c$  为  $P_c$  的函数,  $\xi_i$  为  $P_i$  的函数,  $k$  为平衡分配系数,  $C_{pl}$  为熔体的热容,  $I_v$  为 Ivantsov 函数, 具体形式见参考文献[14-15]。

根据非平衡界面动力学理论, TMK 快速共晶生长模型建立了共晶生长速率  $V$ 、层片间距  $\lambda$  和过冷度  $\Delta T$  之间的关系<sup>[17]</sup>:

$$\lambda^2 V = \alpha^L / Q^L \quad (6.3)$$

$$\lambda \Delta T = m \alpha^L \left[ 1 + \frac{P}{P + \lambda (\partial P / \partial \lambda)} \right] \quad (6.4)$$

其中,  $P$  为溶质 Peclet 数,  $\alpha^L$  为与毛细常数、平衡液相线斜率、溶质分配系数和两相体积比有关的函数,  $Q^L$  为与层片间距、两相体积比和  $P$  函数有关的函数, 具体形式详见文献[17]。

利用 LKT 模型和 TMK 模型对 Ni-Sn 合金的共晶共生区进行了理论计算。计算中所用物性参数列入表 6.1, 系统 Ni 和 Sn 的物性参数<sup>[18]</sup>拟合而成。计算得到的 Ni-Sn 合金的共晶共生区如图 6.1 中的阴影区所示。可以看出, 共生区沿共晶成分线是非对称型的。在适当的过冷度条件下, Ni-Sn 合金发生共晶共生生长的成分范围在 29.1~33.3%Sn 之间。对于共晶合金, 发生共生生长的温度下限为 1324K, 对应的过冷度为 79K。换言之, 当过冷度  $\Delta T > 79K$  时, 共晶两相协同生长将难以为继, 容易形成不规则共晶组织。

图 6.2 为生长速度和层片间距随过冷度的变化关系。可以看出, 随着过冷度的增大, 共晶生长速度明显增大, 而层片间距急剧减小。当过冷度超

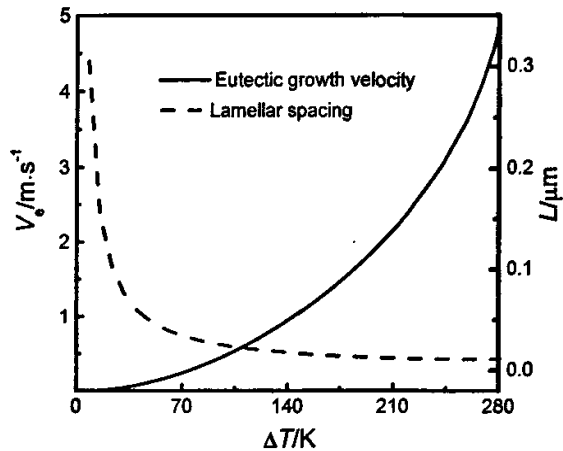


图 6.2 共晶生长速度和层片间距随过冷度的变化  
Fig.6.2 Eutectic growth velocity and lamellar spacing  
versus cooling rate

## 第六章 共晶合金的快速凝固组织与性能

表 6.1 理论计算用 Ni-32.5%Sn 共晶合金的物性参数  
Tab.6.1 Physical parameters of Ni-32.5%Sn eutectic alloy used in calculation

Physical parameters	Symbol (unit)	Values
Alloy composition	$C_0(\text{wt}\%)$	32.5
Eutectic temperature	$T_e(\text{K})$	1403
Latent of heat	$\Delta H(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1})$	14419.1
Specific heat of melt	$C_L(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	35.1
Specific heat of solid	$C_S(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	34.14
Equilibrium liquidus slope	$m_{L\alpha}(\text{K}\cdot(\text{wt}\%)^{-1})$	-14.27
Equilibrium liquidus slope	$m_{L\beta}(\text{K}\cdot(\text{wt}\%)^{-1})$	13.05
Thermal diffusion coefficient of melt	$\alpha_L(\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1})$	$1.05\times 10^{-5}$
Diffusion coefficient	$D_L(\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1})$	$6.05\times 10^{-7}\exp(-21094/RT)$
Characteristic length of diffusion	$a_0(\text{m})$	$4.96\times 10^{-10}$
Gibbs-Tomson coefficient	$\Gamma_\alpha(\text{K}\cdot\text{m})$	$2.88\times 10^{-7}$
Gibbs-Tomson coefficient	$\Gamma_\beta(\text{K}\cdot\text{m})$	$3.02\times 10^{-7}$
Surface tension of liquid $\alpha$ phase	$\sigma_{L\alpha}(\text{J}\cdot\text{m}^{-2})$	0.42
Surface tension of liquid $\beta$ phase	$\sigma_{L\beta}(\text{J}\cdot\text{m}^{-2})$	0.35
Solute partition coefficient of $\alpha$ phase	$k_{e\alpha}$	0.61
Solute partition coefficient of $\beta$ phase	$k_{e\beta}$	0.31
Sound velocity	$V_0(\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$	3000
Heat conductivity of melt	$\lambda_L(\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	43.07
Heat conductivity of solid	$\lambda_S(\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	56.81
Density of melt	$\rho_L(\text{Kg}\cdot\text{m}^{-3})$	7720.05
Density of solid	$\rho_S(\text{Kg}\cdot\text{m}^{-3})$	8592.36

过 70K 时, 层片间距趋于稳定。这说明, 当层片间距减小到某一临界值时, 由于受界面能的强烈作用, 其不再随过冷度的继续增大而发生进一步的细化。

### 6.2.2 Ni-28%Sn 和 Ni-30%Sn 亚共晶合金快速凝固的组织形态

Ni-28%Sn 和 Ni-30%Sn 亚共晶合金均为近共晶合金。尽管两种合金的成分与共晶成分十分接近, 但是, 根据上述共晶生长动力学分析, Ni-30%Sn 亚共晶



合金却位于共晶共生区内, 在较大的过冷度下, 过冷熔体极有可能转变为全部的共晶组织。而 Ni-28%Sn 亚共晶合金则处于共晶共生区之外, 凝固过程必然呈现出不同的生长特性。

图 6.3(a) 为 Ni-28%Sn 亚共晶合金的快速凝固组织。图中浅色相为金属间化合物  $\text{Ni}_3\text{Sn}$ , 暗色相为  $\alpha\text{-Ni}$  固溶体。从中可以看出, 组织中存在少量粗大的初生  $\alpha\text{-Ni}$  晶粒, 呈现出典型的等轴晶特征。在初生相周围, 弥散分布着为数较多的、由  $\alpha\text{-Ni}$  相和  $\text{Ni}_3\text{Sn}$  相组成的细小的不规则共晶。近辊面组织细小, 初生相较难分辨, 而自由面组织相对粗大, 初生相数量也相对较多。可见, 冷却速率的增大不仅可以细化共晶组织, 而且也使初生相显著细化。图 6.3(b) 为 Ni-30%Sn 亚共晶合金快速凝固的组织形态。可知, 在急冷快速凝固条件下, Ni-30%Sn 亚共晶合金形成了全部的不规则共晶组织。由于冷却速率沿辊面到自由面方向趋于减小, 沿条带厚度方向上的共晶组织也相应地呈现出一定的粗化趋势。Ni-28%Sn 和 Ni-30%Sn 亚共晶合金快速凝固组织的形成规律与 LKT 和 TMK 理论预测结果完全一致。

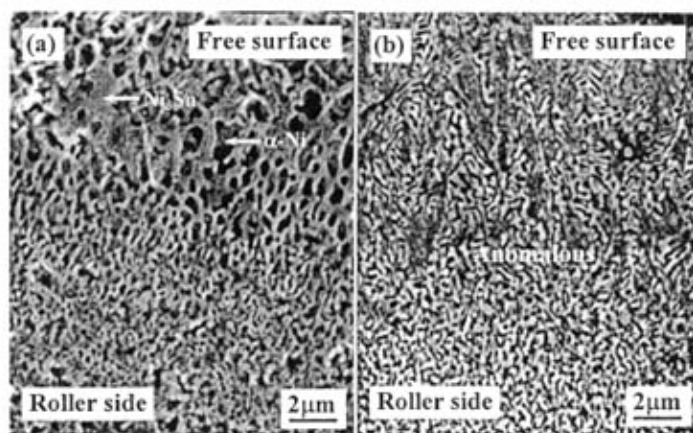


图 6.3 Ni-28%Sn 和 Ni-30%Sn 亚共晶合金的快速凝固组织  
Fig.6.3 Rapid solidification microstructures of hypoeutectic alloys.  
(a) Ni-28%Sn hypoeutectic alloy; (b) Ni-28%Sn hypoeutectic alloy.

### 6.2.3 Ni-32.5%Sn 共晶合金的快速凝固组织演变规律

#### 6.2.3.1 快速凝固共晶合金的相结构

合金的相结构和组织形态在很大程度上取决于合金的冷却速率。根据急冷条件下的熔体传热模型, 可求得 Ni-32.5%Sn 共晶合金的冷却速率、条带厚度和辊

速之间的关系,如图 6.4 所示。可以看出,随着辊速的增大,条带厚度减小,冷却速率急剧增大。计算得到的合金条带的冷却速率在 $(3.1\sim 7.9)\times 10^6\text{K/s}$  范围。

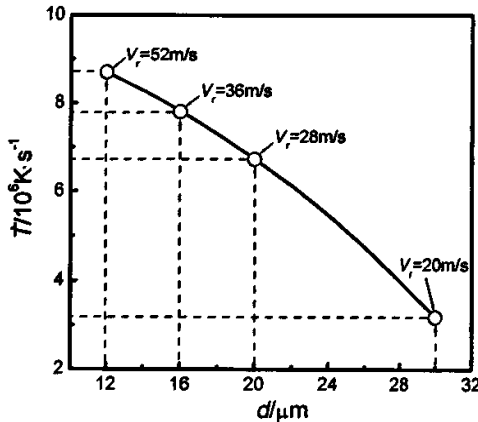


图 6.4 冷却速率与条带厚度的关系

Fig.6.4 Cooling rate versus thickness of alloy ribbon

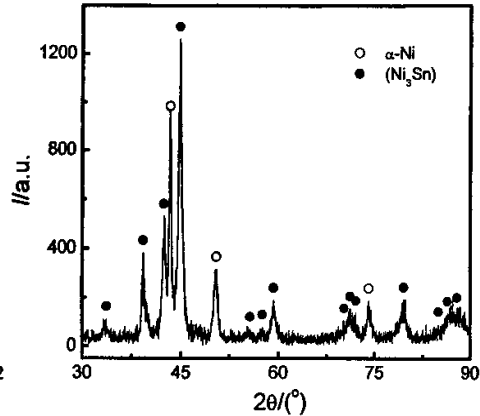


图 6.5 合金的 XRD 分析图谱

Fig.6.5 XRD spectrum of rapidly solidified Ni-32.5%Sn eutectic alloy

图 6.5 为快速凝固 Ni-32.5%Sn 共晶合金的 XRD 分析图谱,图中展现出具有六方结构的  $\text{Ni}_3\text{Sn}$  和面心立方结构的  $\alpha\text{-Ni}$  的衍射峰。由于  $\alpha\text{-Ni}$  中固溶了原子半径较大的 Sn 原子而使  $\alpha\text{-Ni}$  的晶格常数显著增大。从  $d$  值计算的  $\alpha\text{-Ni}$  的晶格常数约为  $3.615\text{\AA}$ ,而纯 Ni 的晶格常数仅为  $3.524\text{\AA}$ 。并且 Sn 在  $\alpha\text{-Ni}$  中的固溶度较大,从而使  $\alpha\text{-Ni}$  的晶格产生畸变,在图谱中表现为  $\alpha\text{-Ni}$  的衍射峰发生一定程度的左移。这表明,在急冷快速凝固条件下,  $\alpha\text{-Ni}$  的生长速度很快,固/液界面前沿溶质原子的扩散受到阻碍,溶质截留效应显著,从而形成了由过饱和的  $\alpha\text{-Ni}$  和  $\text{Ni}_3\text{Sn}$  金属间化合物组成的快速凝固组织。XRD 分析结果还表明,即使在快速凝固条件下, Ni-32.5%Sn 共晶组织仍以  $\text{Ni}_3\text{Sn}$  为主相。

### 6.2.3.2 快速凝固共晶合金的组织形态

图 6.6 为急冷快速凝固条件下 Ni-32.5%Sn 共晶合金的组织形态。图中亮色相为  $\text{Ni}_3\text{Sn}$  金属间化合物,暗色相为  $\alpha\text{-Ni}$  固溶体。图 6.6(a)和(b)对应的冷却速率分别为  $3.1\times 10^6\text{K/s}$  和  $6.7\times 10^6\text{K/s}$ 。从图中可知,在急冷快速凝固条件下, Ni-32.5% Sn 共晶合金形成了全部的不规则共晶组织。图 6.6(a)中,  $\text{Ni}_3\text{Sn}$  相形态粗大,且沿条带厚度方向呈现出一定的方向性,  $\alpha\text{-Ni}$  分布其间。而图 6.6(b)中的  $\text{Ni}_3\text{Sn}$  相则以均匀细小的以等轴晶为特征。随着冷却速率的增大,晶体生长方向性减弱,不规则共晶组织显著细化,晶体形态由粗大枝晶向细小的等轴晶转变。

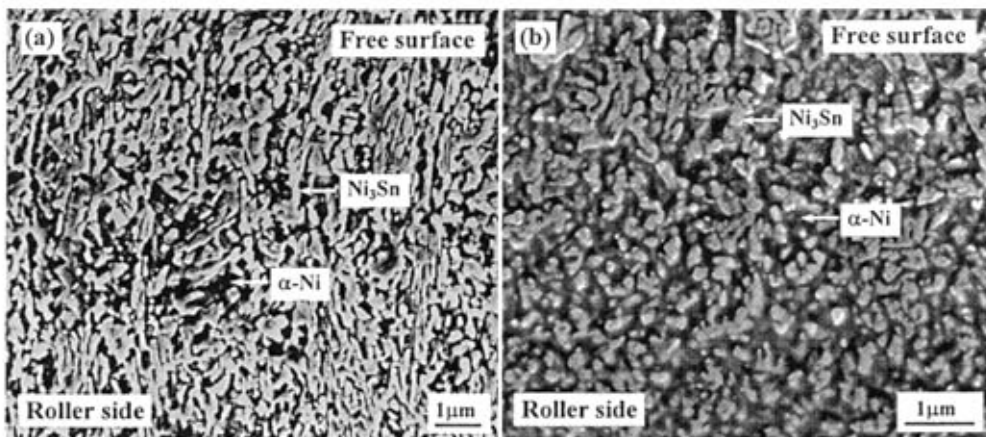


图 6.6 Ni-32.5%Sn 共晶合金快速凝固的微观组织  
Fig.6.6 Rapid solidification microstructure of Ni-32.5%Sn eutectic alloy.  
(a)  $V_f=20\text{m/s}$ ; (b)  $V_f=36\text{m/s}$

## 6.2.4 急冷和深过冷条件下快速凝固对比分析

### 6.2.4.1 合金的过冷度和冷却速率

在落管实验中，由于液滴的尺度在微米级，并且不同直径的粒子同时混合下落，因此很难精确地测定液滴下落过程中的温度变化、凝固前达到的过冷度及冷却速率。E.S. Lee 和 S. Ahn 等<sup>[19-20]</sup>采用参考函数法建立了飞行液滴过冷度 $\Delta T$ 与液滴直径  $D$  的函数关系，参考函数 $\Phi$ 和 $\Psi$ 的表达式如下：

$$\frac{\Psi(T_N, D)}{T_N \cdot \Delta T^2} = \ln \Phi(T_N, D) \quad (6.5)$$

$$\Phi(T_N, D) = \frac{\frac{\pi}{6} D^3 K_v \Delta T^3 T_N^2}{\Psi(T_N, D) \left( -\frac{dT_d}{dt} \right) (3T_L - T_N) + [\kappa + 2\varepsilon(T_N - T_g)] \Delta T^3 T_N^2} \quad (6.6)$$

上式中，

$$\Psi(T_N, D) = \frac{16\pi\sigma_{sl}^3 T_L^2 f(D)}{3k_b \rho_d^2 \Delta H^2} \quad (6.7)$$

$$\kappa = \frac{12k_g}{\rho_d C_p D^2} \quad (6.8)$$

其中， $T_N$  为合金液滴形核温度； $T_d$  为合金液滴的温度； $T_L$  为液相线温度； $T_g$  为

气体的温度； $\varepsilon$ 为热辐射系数； $k_B$ 为玻尔兹曼常数， $k_g$ 为气体热传导系数； $\sigma_{SL}$ 为液固界面能； $\rho_d$ 为合金液滴的密度； $C_P$ 为液态合金的比热； $\Delta H$ 为合金的结晶潜热。

联立式(6.5)~(6.8)，通过求解不同直径飞行液滴的参考函数 $\Psi(T_N, D)/(T_N \Delta T^2)$ 和  $\ln\Phi(T_N, D)$ 与形核温度  $T_N$  之间的函数关系，可获得液滴形核过冷度  $\Delta T$  与液滴直径  $D$  之间的相关性。液滴在下落过程中的冷却速率可用 Newtonian 模型来描述<sup>[19]</sup>：

$$-\frac{dT_d}{dt} = \frac{6h}{\rho_d C_{PL} D} (T_d - T_g) \approx [\kappa + \varepsilon(T_d - T_g)] (T_d - T_g) \quad (6.9)$$

式中， $\rho_d$ 为液滴的密度， $C_{PL}$ 为液态比热， $h$ 为热辐射系数， $T_d$ 为液滴的温度， $T_g$ 为环境气体的温度， $D$ 为液滴的直径， $\kappa$ 和 $\varepsilon$ 为相关函数，具体形式见参考文献[19]。理论计算获得的 Ni-32.5%Sn 共晶合金液滴的过冷度和冷却速率与液滴直径之间的关系如图 6.7 所示。从中可以看出，过冷度和冷却速率随液滴直径的增大均呈减小趋势。但是，随液滴直径的增大，过冷度的减小呈连续均匀的变化，反映在图中曲线过渡比较平滑。而冷速的变化则呈现出明显的阶段性：当液滴直径小于 100 $\mu\text{m}$  时，随液滴直径增大冷却速率急剧减小；当液滴直径大于 100 $\mu\text{m}$  时，冷却速率的变化趋于平稳。落管实验条件下粒子的直径在 60~1000 $\mu\text{m}$  范围。综上所述，对于直径在 100 $\mu\text{m}$  以下的小液滴宜采用冷却速率来表征液滴的温度变化，而对于直径大于 100 $\mu\text{m}$  的液滴采用过冷度来表征液滴的温度变化更则为合适。计算结果表明，液滴过冷度在 31~400K 范围，最大过冷度达 0.29 $T_L$ K；冷却速率小于 10<sup>4</sup>K/s。液滴过冷度和冷却速率随液滴直径的变化列入表 6.2。与液滴的冷却条件相比较，合金条带的冷却速率通常大于 10<sup>6</sup>K/s，远大于同等尺度的液滴所能达到的冷却速率，高出 10<sup>1</sup>~10<sup>3</sup> 数量级。由于存在冷却条件（冷却速率）方面的差别，合金条带的组织形态

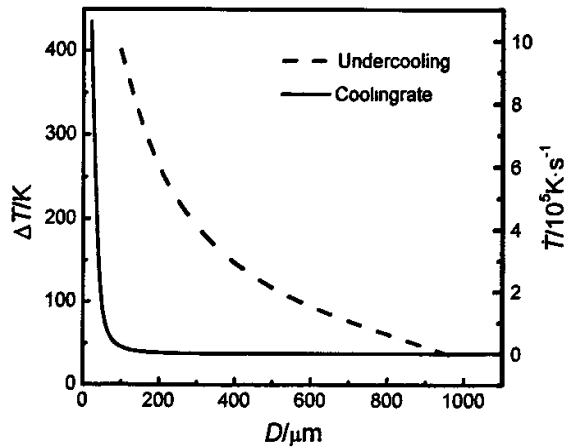


图 6.7 过冷度和冷却速率随液滴直径的变化  
Fig.6.7 Undercooling and cooling rate versus diameter of droplet

表 6.2 快速凝固条件下 Ni-32.5%Sn 共晶合金的冷却速率和过冷度

Tab.6.2 Cooling rate and undercooling of Ni-32.5%Sn eutectic alloy during rapid solidification

Kinds of specimen	Size (diameter $D$ or thickness $d$ )/ $\mu\text{m}$	Undercooling, $\Delta T/\text{K}$	Cooling rate, $\dot{T}/\text{K}\cdot\text{s}^{-1}$
Droplet	$D \leq 20$	—	$>10^6$
	$20 < D \leq 57$	—	$10^5 \sim 10^6$
	$57 < D \leq 200$	$0.29T_L$	$10^4 \sim 10^5$
	$200 < D \leq 300$	$0.17T_L$	$10^3 \sim 10^4$
	$D > 300$	$0.13T_L$	$< 10^3$
Alloy ribbon	$d < 40$	—	$>10^6$

与落管粒子有着显著的差异。

#### 6.2.4.2 深过冷条件下共晶合金的组织形态

图 6.8 为落管无容器处理条件下 Ni-32.5%Sn 共晶合金深过冷快速凝固组织。图中浅色相为  $\text{Ni}_3\text{Sn}$  金属间化合物，暗色相为  $\alpha\text{-Ni}$  固溶体。图 6.8(a) 为液滴直径较大时的快速凝固组织。从图中可以看出，凝固组织由球状的共晶体组成，在共晶体内部，存在着不规则的共晶组织，位于不规则共晶边缘处的  $\text{Ni}_3\text{Sn}$  晶粒稍显粗大。在不规则共晶的外围，生长着规则的层片共晶。可以看出，层片共晶均发源于粗大不规则共晶的外侧，是不规则  $\text{Ni}_3\text{Sn}$  晶粒的外侧界面破裂，继而分枝，进行外延生长的产物。很明显，球形共晶体的生长是从球心沿径向向外围推进的结果。在不规则共晶中， $\text{Ni}_3\text{Sn}$  相是连续相；构成了不规则共晶的网络状骨架，

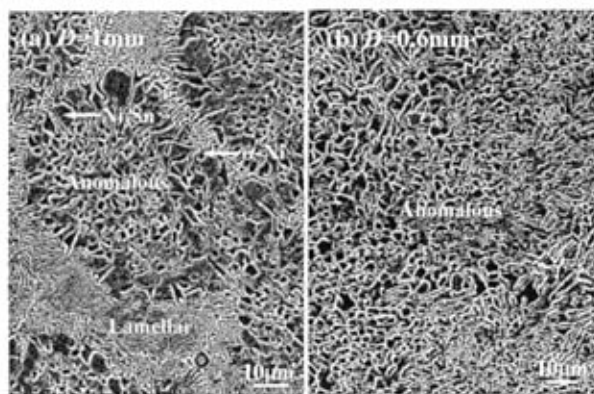


图 6.8 落管无容器处理条件下 Ni-32.5%Sn 共晶合金的生长形貌

Fig.6.8 Microstructure of Ni-32.5%Sn eutectic alloy under drop-tube no-container condition.

$\alpha$ -Ni 相贯穿于  $\text{Ni}_3\text{Sn}$  网络的间隙。当液滴直径减小时, 合金组织全部由不规则共晶组成, 如图 6.8(b)所示。这清楚地说明, 随着过冷度或冷却速率的增大, 共晶形态由层片共晶向不规则共晶转变。这种组织演变规律与文献[21]在熔融玻璃净化条件下所得出的研究结果相一致。

在落管无容器处理条件下, 合金液滴避免了外来界面的形核作用, 容易获得较大的过冷度, 同时, 该法兼有雾化成型的特点, 液滴直径在微米级, 从而获得较大的冷却速率。因此, 过冷度和冷却速率是制约合金快速凝固行为和组织形态的两个重要物理参量。

在单辊急冷快速凝固条件下, 合金熔体是通过与辊面的快速热交换来实现快速冷却的。依附外来界面(辊面)的快速形核生长是单辊急冷快速凝固过程的主要特征。理论计算获得的 Ni-32.5%Sn 共晶合金条带的冷却速率均在  $10^6\text{K/s}$  量级, 而落管液滴的冷却速率则小于  $10^4\text{K/s}$ 。因此, 落管实验中, 只有在冷速较大的细小粒子中才会形成不规则共晶, 而单辊法制取的合金条带则趋向于形成单一的不规则共晶组织。由于合金条带的冷却速率大, 其中的不规则共晶组织显著细化, 晶粒尺寸在亚微米级, 而落管粒子中的不规则共晶尺寸却在微米级, 即合金条带的组织要比落管粒子的组织细小得多。

### 6.2.5 不规则共晶的形成机制

在快速凝固条件下, 合金熔体处于亚稳态, 共晶两相均具有较大的析出倾向。对 Ni-32.5%Sn 共晶合金而言,  $\text{Ni}_3\text{Sn}$  相是领先形核相。 $\text{Ni}_3\text{Sn}$  相领先形核之后, 由于过冷度大, 固/液界面变得粗糙, 晶体生长方向性减弱, 分枝能力增强, 在过冷液体中往往以枝晶方式快速生长。为了适应晶体的快速生长需要, 晶体分枝方式背离了晶体学上的择优生长位向, 具有一定的随机性。非平衡凝固动力学因素所产生的各种晶体缺陷, 如层错、位错和孪晶等, 构成了晶体改变生长方向、随机分枝的结构条件, 又加剧了生长方向的随机性。在领先相随机分枝、快速生长的同时,  $\alpha$ -Ni 在不规则枝状晶间隙中快速形核, 其生长速度很快, 并发生快速无序分枝, 迅速争夺生长空间而形成空间不规则晶粒。可知, 领先相随机分枝式的快速枝晶生长打破了两相协同生长所必须的固/液界面浓度和温度条件, 迫使第二相也以枝晶生长方式在过冷液体中独立形核并快速生长, 与领先相共同争夺生长空间。两相竞争形核、随机分枝和交互生长的结果便形成了不规则共晶形态。这种随机分枝机制可使生长着的晶体方便地从三维空间获得自身所需的原子或排挤不需要的原子, 从而实现快速共晶生长。

从共晶两相的分布和依从关系来看, 不规则共晶在形成过程中, 为数较多

的先析相的生长始终处于支配地位。图 6.9 为 Ni-32.5%Sn 共晶合金在落管中快速凝固形成的不规则共晶形态。从中可以看出,  $\text{Ni}_3\text{Sn}$  相具有网络状生长形态,  $\alpha\text{-Ni}$  呈孤立状分布其间, 充分展现出先析相在不规则共晶生长中的主导作用。在不规则共晶中之所以不易观察到枝晶生长的痕迹, 是由于共晶两相在快速枝晶生长过程中, 再辉引起的温度回升会造成枝晶重熔或高温熟化, 在界面能的作用下发生凝聚收缩, 形成不规则块状晶体之缘故。而再辉引起温度的变化取决于熔体初始过冷度的大小。在过冷度较小的情况下, 再辉不仅引起不规则共晶晶粒的粗化, 而且导致凝固前沿过冷度降低, 使共晶形态由不

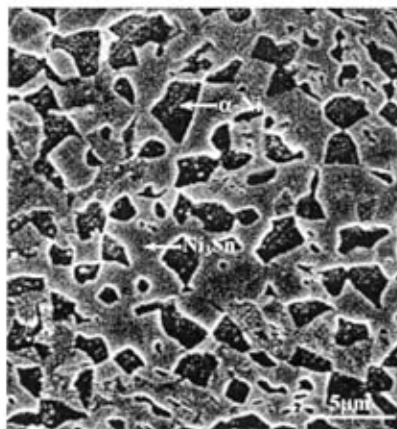


图 6.9 落管实验条件下 Ni-32.5%Sn 共晶合金中的不规则共晶组织

Fig.6.9 Irregular eutectic of Ni-32.5%Sn eutectic alloy under drop-tube conditions.

规则共晶向规则层片共晶转变, 如图 6.8(a)所示。在过冷度或冷却速率很大的情况下, 不规则共晶的生长成为主流, 再辉的作用被减弱, 容易形成全部的不规则共晶。可见, 在大的过冷度或冷却速率下, 两相竞争形核、随机分枝和交互生长是形成不规则共晶的动力学机制, 也是随过冷度增大共晶形态从规则共晶向不规则共晶转变的原因之所在。

## 6.2.6 快速凝固 Ni-32.5%Sn 共晶合金的电学性能

图 6.10 为快速凝固 Ni-32.5%Sn 共晶合金电阻率  $\rho$  随辊速  $V_r$  的变化关系。随着辊速增大, 合金电阻率呈指数增大, 其数值在  $18.2\sim 35.6\mu\Omega\cdot\text{cm}$  范围。数学回归获得的电阻率与辊速之间的函数关系为

$$\rho = 14.46 + 1.80e^{0.055V_r} \quad (6.10)$$

电阻率随辊速的变化本质上反映了快速凝固组织对电阻率的影响。根据图 6.6 所示的组织演变规律, 一方面, 随着辊速的增大, 共晶组织显著细化, 晶界增多, 根据二流体模型<sup>[11]</sup>, 运动中的电子在每个晶界上都要遭到散射, 这将导致参与导电的有效电荷密度降低, 从而使合金的电阻率显著增大; 另一方面, 熔体快淬和辊轮驱动的剪应力使晶体缺陷数量增多, 按照 Matthiessen 的假设<sup>[22]</sup>, 空穴、间隙原子以及它们的组合、位错等晶体缺陷都会使电阻率增大。在室温下, 合金的电阻率可以表示为:

$$\rho = \rho_0 + \Delta\rho_i + \Delta\rho_v + \Delta\rho_{in} + \Delta\rho_d + \Delta\rho_{gb} \quad (6.11)$$

式中,  $\rho_0$  为声子和典型杂质引起的电阻率,  $\Delta\rho_i$ 、 $\Delta\rho_v = Ae^{-E/KT}$ 、 $\Delta\rho_{in}$ 、 $\Delta\rho_d$  和  $\Delta\rho_{gb}$  分别为第二组元、空位、间隙原子、位错和晶界引起的电阻率增值;  $A$  为常数,  $E$  为空位形成能,  $T$  为淬火温度。实测的电阻率值实际上是上述各因素综合影响的结果。

在上述影响因素中, 点缺陷所引起的剩余电阻率变化远比线缺陷的影响大, 对于很薄的金属薄带, 晶界散射比表面散射对电阻率的贡献要大<sup>[23]</sup>。因此, 空位、固溶度和晶界是影响快速凝固合金电阻率的显著性因素。

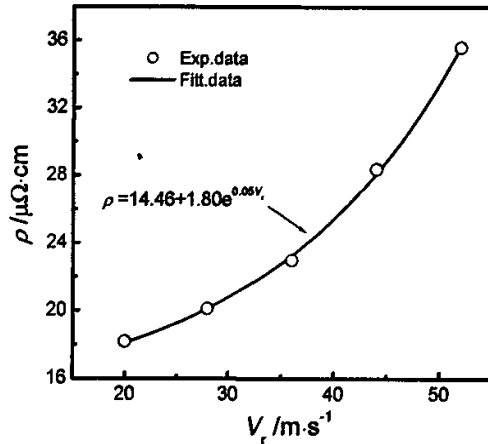


图 6.10 合金电阻率随辊速的变化

Fig.6.10 Resistivity of alloy versus roller velocity

### 6.3 快速凝固 Co-Sn 合金的组织形态与电学特性

选择 Co-20%Sn 亚共晶合金和 Co-34.2%Sn 共晶合金作为研究对象。合金成分在 Co-Sn 二元合金相图<sup>[13]</sup>中的位置如图 6.11 中箭头所示。在平衡凝固条件下, 当熔体温度下降到 1588K 时, Co-20%Sn 合金首先析出初生相  $\alpha$ Co 枝晶, 在到达共晶温度时  $\alpha$ Co 枝晶析出量为 51.3wt%。处于枝晶间隙的剩余液体在 1385 K 下发生共晶转变, 形成由 Co 和  $\text{Co}_3\text{Sn}$  相构成的含量为 48.7%的规则层片共晶组织。Co-34.2%Sn 合金则全部形成层片状两相共晶组织。在共晶转变过程中, Co 相和  $\text{Co}_3\text{Sn}$  相按

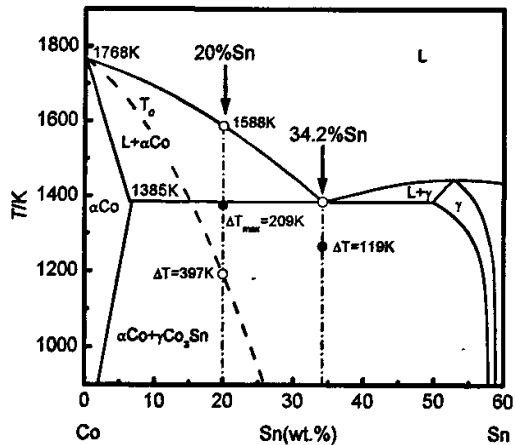


图6.11 两种合金成分在相图中的位置

Fig.6.11 The left part of Co-Sn phase diagram. The alloy compositions investigated in this work are marked by arrows.



比例协同生长, 两相重量分数分别为 40.2%和 59.8 %。然而, 在急冷快速凝固条件下, 两相形核与生长条件发生了变化, 因而形成与平衡凝固组织形态迥异的快速凝固组织。

### 6.3.1 Co-20%Sn 亚共晶合金的组织形态

Co-20%Sn 亚共晶合金在不同辊速下的快速凝固组织如图 6.12 所示。图中

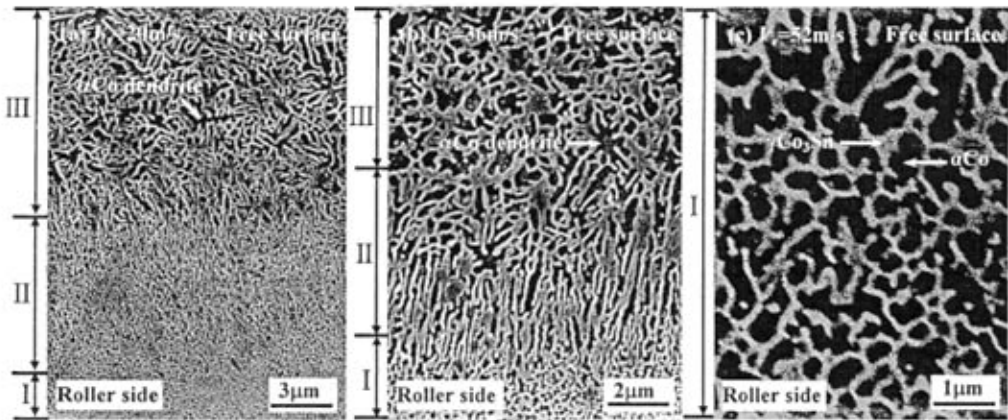


图 6.12 Co-20%Sn 亚共晶合金的快速凝固组织

Fig.6.12 Rapid solidification microstructures of Co-20%Sn hypoeutectic alloy at different wheel velocities

黑色相为 $\alpha\text{Co}$ , 灰白色相为 $\gamma\text{Co}_3\text{Sn}$ 。初生 $\alpha\text{Co}$ 相按枝晶方式生长,  $\gamma\text{Co}_3\text{Sn}$ 相分布其间。图 6.12(a)是辊速为 20m/s 的快速凝固组织。图中, 条带组织沿厚度方向明显分为三个晶区: 近辊面激冷等轴晶区(I 区)、中部柱状晶区(II 区)和自由面粗大等轴晶区(III 区)。I 区金属熔体因受铜辊的激冷作用最强, 形核率大, 凝固组织以均匀细小的等轴晶为特征。II 区因受辊轮的单向吸热, 在离开辊面的方向上形成较大的温度梯度,  $\alpha\text{Co}$ 的生长形态以定向生长的细长柱状晶为特征。由于 I 区和 II 区凝固层热阻的影响, III 区的传热作用减弱, 温度梯度较中部有所减小, 该区中初生 $\alpha\text{Co}$ 枝晶的生长方向具有明显的随机性, 凝固组织以粗大的等轴晶为特征。图 6.12(b)为辊速  $V_r=36\text{ m/s}$  的凝固组织。从图中可以看出, 等轴晶区扩大, 而柱状晶区明显缩小。当  $V_r=52\text{ m/s}$  时柱状晶区完全消失,  $\alpha\text{Co}$ 相全部转变为细小的等轴晶组织, 如图 6.12(c)示。三个晶区的厚度  $D$  随辊速的变化趋势如图 6.13 所示。

6.3.2 Co-34.2%Sn 共晶合金的组织形态

图 6.14 为 Co-34.2%Sn 共晶合金在不同辊速下的快速凝固组织形态。从中可知，在  $V_r=20\sim52$  m/s 的范围内，合金均获得了全部的不规则共晶组织。同样，由于受 Cu 辊较大的急冷作用，近辊面晶区组织细化程度非常显著。另外，随着冷速的增大，不规则共晶组织得到了显著地细化，并且在条带厚度方向上的组织均匀性也获得了明显地改善。

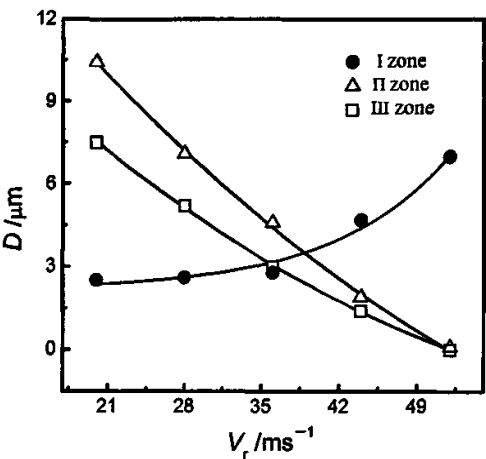


图 6.13 晶区厚度随辊速的变化  
Fig.6.13 Thickness of crystal zone versus wheel velocity

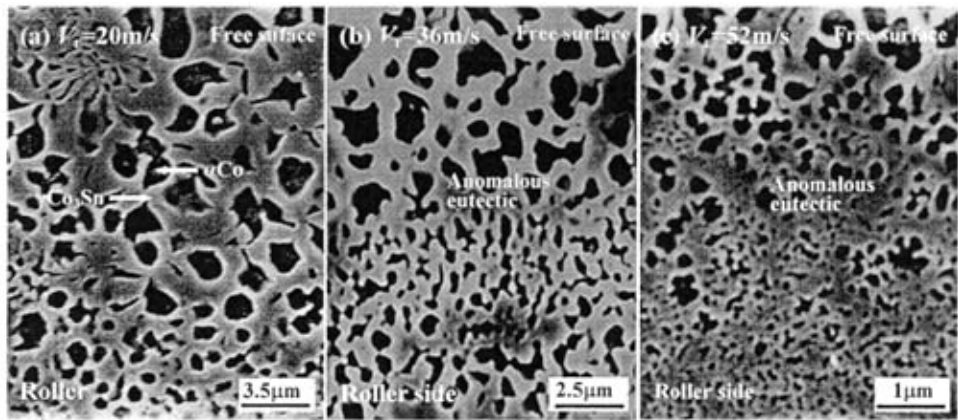


图 6.14 Co-34.2%Sn 共晶合金的快速凝固组织  
Fig.6.14 Rapid solidification microstructures of Co-34.2%Sn eutectic alloy at various wheel velocities

6.3.3 冷却速率的理论计算

合金条带组织的形成规律与液态合金的冷却速率密切相关。理论计算用物性参数见表 6.3。计算获得的冷却速率  $\dot{T}$  ( $\dot{T} = -dT/dt$ ) 随辊速的变化关系如图 6.15 所示。可见，随着辊速的增大，冷却速率增大。实验过程中熔体的冷却速率在  $(3.0\sim5.0) \times 10^6 \text{K/s}$  范围。这说明冷却速率是影响合金组织形态演变的重要物理条件。

表 6.3 理论计算所用 Co-Sn 合金物性参数  
Tab.6.3 Physical parameters of Co-Sn alloys used in calculation

Physical parameters	Symbol (unit)	Values	
		Co-20%Sn	Co-34.2%Sn
Thermal conductivity of melt	$\lambda_L(\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	53.76	51.78
Thermal conductivity of solid	$\lambda_s(\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	76.19	74.47
Specific heat of melt	$C_L(\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	551.78	518.62
Specific heat of solid	$C_S(\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	814.22	755.22
Latent heat	$\Delta H(\text{J}\cdot\text{kg}^{-1})$	$2.4\times 10^5$	$2.2\times 10^5$
Heat transfer coefficient	$\alpha_w(\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1})$	$1.0\times 10^6$	$1.0\times 10^6$
Height of puddle	$H(\text{m})$	$1.2\times 10^{-3}$	$1.2\times 10^{-3}$
Radius of roller	$r(\text{m})$	$6\times 10^{-2}$	$6\times 10^{-2}$
Width of puddle	$L(\text{m})$	$1.6\times 10^{-3}$	$1.6\times 10^{-3}$
Width of nozzle	$l(\text{m})$	$8\times 10^{-4}$	$8\times 10^{-4}$
Thermal conductivity of wheel	$\lambda_w(\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	397	397
Density of wheel	$\rho_w(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$	$8.96\times 10^3$	$8.96\times 10^3$
Specific heat of wheel	$C_w(\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1})$	390	390
Rotation rate of wheel	$\omega(\text{rad}\cdot\text{s}^{-1})$	333~867	333~867
Gas constant	$R(\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$	8.3144	8.3144
Acceleration of gravity	$g(\text{m}\cdot\text{s}^{-2})$	9.8	9.8

#### 6.3.4 $T_0$ 线和 $\alpha\text{Co}$ 枝晶生长速度的理论计算

在快速凝固条件下, 晶体生长速度很快, 液固界面前沿溶质扩散受到抑制, 溶质截留效应显著, 从而可大幅度地扩展合金相的固溶度, 甚至发生无偏析凝固。非平衡凝固条件下的溶质分配系数  $k$ 、液相线斜率  $m$  和生长速度  $v$  之间的关系为 [24]

$$m = m_e \{1 + \{k_e - k[1 - \ln(k/k_e)]\}/(1 - k_e)\} \quad (6.12)$$

$$k = (k_e + V/V_d)/(1 + V/V_d) \quad (6.13)$$

$$k = C_s/C_L \quad (6.14)$$

式中,  $m_e$  为平衡液相线斜率,  $m$  为非平衡液相线斜率,  $k_e$  为平衡溶质分配系数,  $k$  为非平衡溶质分配系数,  $V$  为生长速度,  $V_d = D_0/a_0$  为扩散速度,  $a_0$  为原子间距, 取  $3\text{\AA}$ ,  $D_0$  为扩散系数, 取  $5\times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ ,  $C_s$  和  $C_L$  分别为固相和液相的成分。根据相变热力学理论, 当一定成分的合金熔体过冷至固液两相自由能相等所对应的

温度  $T_0$  时, 就有可能实现无偏析凝固。此时, 液、固两相的成分相同, 溶质分配系数  $k=1$ 。  $T_0$  线的表达式为

$$T_0 = T_m + C_L^* m \quad (6.15)$$

式中,  $T_m$  为纯组元的熔点;  $C_L^*$  为界面浓度。

将(6.12)式代入(6.15)式, 并令  $k=1$ , 可得 Co-Sn 合金的  $T_0$  线如图 6.9 中虚线所示。图中, Co-20% Sn 合金对应的无偏析凝固过冷度为 397K。理论计算表明, 本文实验过程中达到的最大过冷度仅 209 K, 亦即熔体的冷却速率尚未达到实现无偏析凝固所需的水平。由于液固界面前沿溶质再分配的结果, 富 Sn 的残余液体被快速生长的液固界面推到枝晶间, 最后凝固形成晶间  $\gamma\text{Co}_3\text{Sn}$  相。

基于平衡相图, 分别将平衡条件下 Co-20%Sn 合金的液/固相成分  $C_L^*$  和  $C_S^*$  代入(6.14)式, 可得  $k_e = 0.161$ 。并结合(6.13)式可求得固相成分  $C_S$  与枝晶生长速度之间的关系, 如图 6.16 所示。根据 EDS 分析结果, Sn 在  $\alpha\text{Co}$  中的固溶度达 16.8%Sn, 相应地,  $\alpha\text{Co}$  枝晶的生长速度为 71m/s。

### 6.3.5 Co-Sn 合金的电阻率

图 6.17 为合金电阻率  $\rho$  随辊速的变化关系。随着辊速的增大, 合金电阻率急剧增大。Co-20%Sn 和 Co-34.2%Sn 合金的电阻率变化范围分别为  $34.6 \sim 93.5 \mu\Omega \text{ cm}$  和  $46.7 \sim 83.7 \mu\Omega \text{ cm}$ 。电阻率随辊速的变化本质上反映了组织形态对电阻率的影响。冷速增大使凝固组织显著细化, 晶界明显增多。根据金属薄膜 F-S 理论<sup>[22]</sup>

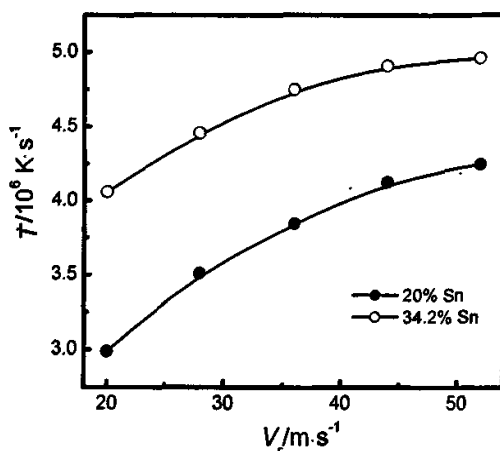


图 6.15 冷却速率随辊速的变化

Fig.6.15 Cooling rate versus wheel velocity

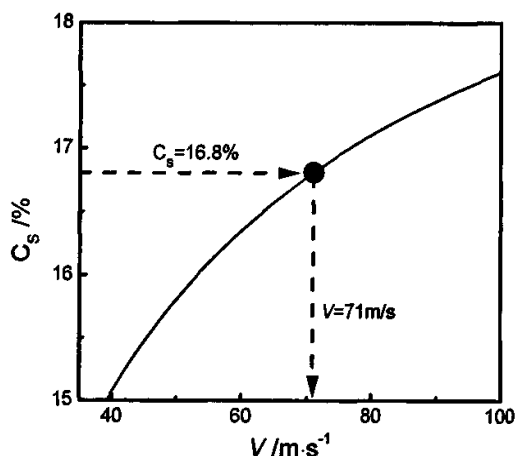


图 6.16 固相成分随生长速度的变化

Fig.6.16 Solute concentration in solid phase versus dendrite growth velocity

和二流体模型理论<sup>[11]</sup>,运动的电子在薄膜表面和晶界上都会受到散射,这将导致参与导电的有效电荷密度的降低,从而使合金电阻率显著增大,这便是金属薄膜电阻率尺寸效应。然而,由于快速凝固条带的厚度通常在几到几十微米,远大于电子平均自由程,即急冷合金条带实际上并不存在明显的电阻率尺寸效应。因此,对快速凝固合金而言,晶界散射便成为影响合金电阻率的主导性因素。包含体散射(杂质和空位引起的散射)和晶界散射的多晶薄膜的电阻率可用 Mayadas 和 Shatzkes<sup>[25]</sup>提出的晶界电阻率模型(M-S 模型)来描述:

$$\rho_0 / \rho_s = 3 \left[ \frac{1}{3} - \frac{1}{2} \alpha + \alpha^2 - \alpha^3 \ln \left( 1 + \frac{1}{\alpha} \right) \right] \quad (6.16)$$

$$\alpha = l_0 r / d(1-r) \quad (6.17)$$

式中,  $\rho_0$  为合金固有电阻率,  $l_0$  为电子平均自由程,  $r$  为晶界散射系数,  $d$  为晶粒尺寸(可观测测量)。实验测定的亚共晶和过共晶合金的  $\rho_0$  值分别为 10.22 和 15.05  $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ , 晶粒尺寸随辊速的变化关系为

$$d = 0.16 + 4.88e^{-0.038/r} \quad (6.18)$$

由于现有文献缺少 Co-Sn 合金的电子平均自由程数据,此处按 Co 薄膜的  $l_0 = 365 \text{ \AA}$ <sup>[8]</sup>取值,将其代入(6.17)式,并结合(6.16)、(6.18)式对合金电阻率进行理论估算。计算得到的不同  $r$  值下的电阻率如图 6.17 所示。从图中可以看出,电阻率对晶界散射系数十分敏感,当  $r = 0.992$  时理论计算值与实测值吻合良好。这说明在急冷快速凝固合金中,晶界散射对合金的电阻率影响十分显著,并且晶界散射系数  $r \rightarrow 1$ 。

根据  $\rho_s / \rho_0 - \alpha$  曲线<sup>[25]</sup>可对重要的物理量  $l_0$  值进行验算,发现当  $r \rightarrow 1$  (取 0.992) 时,  $l_0$  值在 336~420  $\text{\AA}$  范围,即理论计算用  $l_0$  取值合理。

实际上,液态合金在快速凝固过程中,大的冷却速率不仅使晶粒细化,晶界数量增多,而且使合金相的固溶度和空位数也显著增大。另外,在辊轮驱动的剪

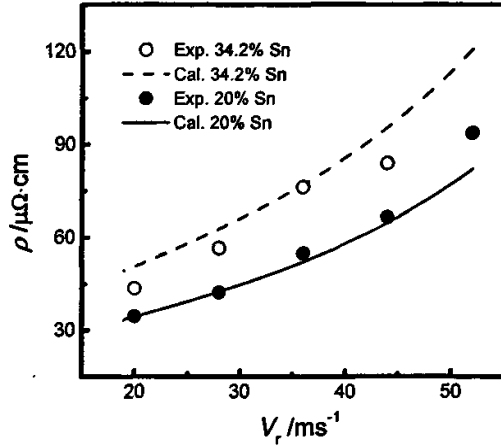


图 6.17 Co-Sn 合金电阻率随辊速的变化  
Fig.6.17 Variation of electrical resistivity with wheel velocity

应力强烈冲击下,凝固组织中不可避免地产生各种晶体缺陷如位错、层错和孪晶等。因此,快速凝固合金的电阻率实际上是块体材料的电阻率与各种晶体缺陷引起的电阻率增值之和。理论计算中 $r$ 的取值实际上综合地反映了晶界及晶体缺陷对合金电阻率的影响。有鉴于目前尚缺乏各种晶体缺陷对合金电阻率影响的定量分析模型,可通过合理的选取 $r$ 值,应用 M-S 模型对快速凝固合金的电阻率进行理论计算。

随着冷速的增大,晶界、位错等晶体缺陷数量增多,对自由电子的散射作用增强,从而导致电阻率的显著增大。

### 6.4 本章小结

对 Ni-Sn 和 Co-Sn 二元合金快速凝固及两种共晶合金电学性能的研究获得以下研究成果:

1、Ni-Sn 合金的共晶共生区沿共晶成分线是非对称型的。对于共晶成分,共生区的温度下限为 1324K,相应的临界过冷度为 79K。Ni-Sn 合金发生共晶共生生长的成分范围在 29.1~33.3%Sn 之间。

2、在大的过冷度或冷却速率下,两相竞争形核、随机分枝和交互生长是形成不规则共晶的动力学机制,也是随过冷度增大共晶形态从规则共晶向不规则共晶转变的原因之所在。

3、在急冷快速凝固条件下, Ni-32.5%Sn 和 Co-34.2%Sn 共晶合金均获得了全部的不规则共晶组织。随着冷速的增大,共晶组织明显细化,沿条带厚度方向的均匀性显著提高。

4、Co-20%Sn 亚共晶合金初生 $\alpha$ Co 相的生长形态对冷速变化十分敏感。低冷速下,合金条带中部会形成一定量的柱状 $\alpha$ Co 枝晶。随着冷速的增大,柱状晶区逐渐缩小并趋于消失,条带组织也变得明显细化并均匀化,以致在高冷速下形成以均匀细小的 $\alpha$ Co 等轴晶和其间分布的 $\gamma$ Co<sub>3</sub>Sn 相为特征的凝固组织。

5、随着冷速的增大,晶界、位错等晶体缺陷数量增多,对自由电子的散射作用增强,从而导致共晶合金电阻率的显著增大。当晶界散射系数 $r \rightarrow 1$ 时,使用 M-S 模型可综合分析快速凝固合金的电导特性。

本章部分内容发表于:

1、XU Jinfeng, WANG Nan, WEI Bingbo. Microstructural characteristics and electrical resistivity of rapidly solidified Co-Sn alloys. *Chinese Science Bulletin*, 49(21), 2242(2004). (SCI 收录)

## 参考文献

- [1] W.J. Xie, C.D. Cao, Y.J. Li, B. Wei, *Physical Review Letters*, **89**, 104304(2002).
- [2] X.J. Han, N. Wang, B. Wei, *Applied Physics Letters*, **81**, 778(2002).
- [3] K. Kassner, C. Misbah, *Phys. Rev. A*, **44**, 6533(1991).
- [4] W.J. Yao, X.J. Han, B.B. WEI, *Chinese Science Bulletin*, **47**, 1316(2002).
- [5] K. Kassner, C. Misbah, *Physical Review Letters*, **66**, 445(1991).
- [6] G. Ghosh, *J. Appl. Phys.*, **88**, 6887(2000).
- [7] G. Reiss, J. Vancea, H. Hoffmann, *Physical Review Letters*, **56**, 2100(1986).
- [8] G.J. van Gorp, *Journal of Applied Physics*, **46**, 1922(1975).
- [9] Y.Q. Zhou, I. Matsubara, W. Shin, Noriya Izu, *J. Appl. Phys.*, **95**, 625(2004).
- [10] S.U. Jen, T.P. Chen, S. Chang, *J. Appl. Phys.* **70**, 5831(1991).
- [11] U. Jacob, J. Vancea, H. Hoffmann, *Physical Review B*, **41**, 11852 (1990).
- [12] L. Sheng, D.Y. Xing, Z.D. Wang, *Physical Review B*, **51**, 7325(1995).
- [13] T. B. Massalski, in: *Binary Alloy Phase Diagrams*, ASM, New York, 1990.
- [14] J. Lipton, W. Kurz and R. Trivedi, *Acta Metall.* **35**, 957 (1987).
- [15] W. J. Boettinger, S. R. Coriell and R. Trivedi, in R. Mehrabian (eds.), *Proc. 4th conf. On Rapid Solidification Processing, Principles and Technologies*, Claitors, Baton Rouge, LA, 1987, p13.
- [16] R. Trivedi, J. Lipton and W. Kurz, *Acta Metall.* **35**, 965 (1987).
- [17] R. Trivedi, P. G. Magnin and W. Kurz, *Acta. Metall.* **35**, 971 (1987).
- [18] Smithells, in: *Smithells Metals Reference Book*, **14**, 6(1984).
- [19] E. S. Lee, S. Ahn, *Acta Metall Mater.*, **42**, 3231 (1994).
- [20] C. G. Levi, R. Mehrabian, *Metall Trans. A*, **13A**, 221 (1982).
- [21] B. Wei, G.C. Yang and Y.H. Zhou, *Acta Metall. Mater.*, **39**, 1249 (1991).
- [22] 田蔚, *材料物理性能*, 北京航空航天大学出版社, 2001.
- [23] 王晓平, 赵特秀, 季航, 梁齐, 董翊, *物理学报*, **43**, 297(1994).
- [24] W. Kurz and D.J. Fisher, *Fundamentals of solidification*, 4th ed. Netherlands: Trans. Tech. Publications, 1998, P137.
- [25] A.F. Mayadas and M. Shatzkes, *Physical Review*, **1**, 1382(1970).

## 第七章 结 论

本文通过研究偏晶、包晶和共晶三种不同类型的复相合金快速凝固组织与电阻率特征及对比分析急冷与深过冷两种快速凝固过程的共性和差异,得到以下主要结论:

### 1、Fe-Sn 偏晶系合金的相选择和组织演变规律:

在快速凝固条件下,较高温度下发生的  $\alpha\text{-Fe} + \text{L}_2 \rightarrow \text{Fe}_5\text{Sn}_3$  和  $\text{Fe}_5\text{Sn}_3 + \text{L}_2 \rightarrow \text{Fe}_3\text{Sn}_2$  包晶转变在很大程度上被抑制, Fe-15.6%Sn 亚偏晶合金由过饱和的单相  $\alpha\text{-Fe}$  固溶体组成,组织形态以柱状晶为特征。Fe-40%Sn 亚偏晶和 Fe-48.8%Sn 偏晶合金除形成  $\alpha\text{-Fe}$  相之外,还形成了具有六方晶体结构的亚稳相  $\text{Fe}_{1.3}\text{Sn}$  和  $\beta\text{-Sn}$ ,凝固组织呈现出明显的分层结构:柱状晶层和等轴晶层。Fe-58%Sn 过偏晶合金则形成亚稳的  $\beta\text{-Sn}$ 、 $\text{Fe}_{1.3}\text{Sn}$  和  $\text{FeSn}_2$  相,微观组织以规则排布的纤维状形态为特征。冷速增大使亚稳相种类和数量趋于增多,凝固组织显著细化,晶体形态由柱状晶向等轴晶转变。

### 2、Cu-Pb 偏晶系合金的快速凝固特征:

偏晶、亚偏晶合金在急冷快速凝固过程中,富 Cu 相(Cu)以枝晶方式在过冷熔体中快速生长。(Cu)枝晶分枝能力很强,将富 Pb 的  $\text{L}_2$  液滴包覆其中,凝固形成晶内细小的富 Pb 相(Pb)。富 Pb 相在很大程度上分布于(Cu)枝晶晶内。随着冷却速率的增大,液相分离在很大程度上被抑制,凝固组织显著细化,富 Pb 相分布更趋均匀,晶体形态由粗大枝晶向细小的等轴晶转变。过偏晶合金形成不规则的团块状富 Cu 相和分布于其间的富 Pb 相加细小的(Cu)枝晶两相混合物组织,组织细小、均匀,未产生明显的宏观偏析。

### 3、包晶合金快速凝固组织形成规律:

对于 Co-Cu 包晶合金,大的冷却速率使 Co 在(Cu)相中的固溶度从平衡条件下的 7.46%扩展到 20%。当 Cu 含量大于 80%时,  $\text{L} + \alpha\text{Co} \rightarrow (\text{Cu})$  包晶转变被抑制, (Cu)可从过冷熔体中直接形核析出,形成以(Cu)为主相的快速凝固组织。随冷速的增大,晶体生长的方向性增强,组织形态由柱状晶向等轴晶转变。Cu 含量在 40~70%范围时,合金的液相分离被抑制,凝固组织分为两个晶区:轱面细晶区和自由面粗晶区。细晶区  $\alpha\text{Co}$  和(Cu)竞争形核,以枝晶方式交互生长,形成形态细密的两相混合组织。粗晶区中  $\alpha\text{Co}$  为领先形核相,一定量的富 Cu 相分布于  $\alpha\text{Co}$  枝晶的晶界处,形成以  $\alpha\text{Co}$  为主相的快速凝固组织。



对于 Fe-Cu 包晶合金, 合金发生液相分离的成分范围较窄, 约在 40~66.4% 之间。由于液池底部动量和能量传输的共同作用, 液池底部形成了高 160~300  $\mu\text{m}$  的热边界层和 160~240 $\mu\text{m}$  的动量边界层。随着雷诺数的增大, 热边界层厚度单调增大, 而动量边界层厚度先是缓慢减小尔后稍有回升, 随之急剧减小。当  $Re < 1024$  时, 动量传输作用较强, 液相流动对组织的形成影响显著, 分离液相易于形成纤维状凝固组织。当  $Re > 1024$  时动量传输受到抑制, 能量传输作用显著增强, 冷速增大, 容易获得均匀细小的等轴晶组织。

#### 4、共晶合金的快速凝固组织形态及不规则共晶的形成机制:

在急冷快速凝固条件下, 共晶合金均形成了全部的不规则共晶组织。在大的过冷度或冷却速率下, 共晶合金的组织形态以不规则共晶为特征。两相竞争形核、随机分枝和交互生长导致不规则共晶的形成。随着冷速的增大, 共晶组织显著细化, 沿条带厚度方向的均匀性明显提高。

#### 5、偏晶、包晶和共晶三种不同类型复相合金快速凝固的个性和共性规律:

在深过冷和急冷两种快速凝固方法中, 尽管深过冷熔体可以获得较大的形核过冷度, 但熔体的冷却速率相对较小。而急冷快速凝固过程的冷却速率高达  $10^6 \text{K/s}$ 。三类合金对冷却速率均十分敏感。随着冷却速率的增大, 复相合金的竞争形核和生长态势增强, 凝固组织显著细化, 均匀性提高。凝固特性表现为: 不规则共晶凝固、包晶相独立形核生长和相分离受到抑制。急冷快速凝固比深过冷快速凝固更容易获得组织细小、均匀弥散的快速凝固组织。

#### 6、复相合金的快速凝固组织与电阻率之间的相关规律:

对于 Fe-Sn 偏晶系合金, 随着含 Sn 量升高和冷速增大, 亚稳相数量增多, 对自由电子散射作用增强, 合金电阻率显著增大。对于 Cu-Pb 偏晶系合金, 随着含 Pb 量升高和冷却速率的增大, 由固溶度、(Pb)相弥散度和晶粒细化及晶体缺陷密度引起的散射源增多, 合金的电阻率显著增大。对于包晶系合金, 冷却速率的增大使晶界、位错等晶体缺陷数量增多, 对自由电子的散射作用增强, 合金的电阻率呈现明显地增大趋势。对于共晶合金, 随着冷速的增大, 合金相中的固溶度增大和晶体缺陷数量增多, 对自由电子的散射作用增强, 从而导致电阻率的显著增大。当晶界散射系数  $r \rightarrow 1$  时, 可使用 M-S 模型对快速凝固复相合金的电阻率进行理论计算。

## 致 谢

本文是在导师魏炳波教授的精心指导和悉心关怀下完成的。几年来,导师以其严谨的治学态度和忘我的敬业精神使作者在科学研究过程中受到科学素养方面的良好熏陶和科研素质方面的严格训练,并将对作者以后的科研工作产生深远的影响。本文的顺利完成,凝聚着导师的智慧与汗水。导师高尚的人格魅力和大度的处事风范使作者受益匪浅。值此论文完成之际,谨向导师表示诚挚的敬意和深深的感谢。

本文在研究过程中,得到西北工业大学空间材料科学实验室王楠教授、曹崇德教授、鲁晓宇副教授、刘向荣副教授、解文军博士、姚文静博士、吕勇军博士、阮莹博士生、代富平博士生、王海鹏博士生、洪振宇博士生和王伟丽博士生等的大力协作和帮助。在此谨向他们表示由衷的感谢。

感谢西北工业大学应用物理系对作者的培养。特别感谢陈长乐教授、罗春荣教授、王月玲老师、郑郅瑾老师、孙婕老师和王润霞老师的大力支持和帮助。

感谢《铸造技术》杂志社社长、西安理工大学材料学院魏兵教授始终如一的鼓励和支持。西安理工大学水利水电学院李建中教授在流体力学理论方面提供了富有价值的讨论,在此一并表示感谢。

感谢西安理工大学副校长范志康教授、材料学院院长蒋百灵教授、院党委书记赵高扬教授及材料学院全体教师对作者的关心和支持。

感谢我的爱妻给予我无私的奉献。感谢一直支持和鼓励我学业的母亲及兄长。

本文得到国家自然科学基金创新群体项目和重大项目(50121101、50395105和50271058)以及霍英东教育基金项目(71044)的资助,谨致谢忱。

## 攻读博士学位期间发表的论文

1. J. F. Xu, N. Wang, B. Wei, "Microstructural characteristics and electrical resistivity of rapidly solidified Co-Sn alloys", **Chinese Science Bulletin**, **49**(21), 2242~2246(2004). (SCI 收录)
2. 徐锦锋, 魏炳波, "快速凝固 Co-Cu 包晶合金的电学性能", **物理学报**, **54**(7), 3444~3450(2005)。 (SCI 收录)
3. 徐锦锋, 魏炳波, "急冷快速凝固过程中液相流动与组织形成的相关规律", **物理学报**, **53**(6), 1909~1915 (2004)。 (SCI、EI 收录)
4. 徐锦锋, 魏炳波, "快速传热传质对 Fe-Cu 包晶合金凝固过程的作用机制", 投稿中国科学, 2006 年 4 月。
5. 徐锦锋, 魏炳波, "急冷条件下 Cu-Pb 偏晶合金的相分离研究", 投稿物理学报, 2006 年 4 月。

## 作 者 简 历

姓 名：徐锦锋

性 别：男

出生日期：1963 年 2 月 6 日

籍 贯：陕西省岐山县

专 业：材料物理与化学

通讯地址：西安市西北工业大学 624 信箱 710072



电 话：(029)88493350

传 真：(029)88492074

E-mail: [lmss@nwpu.edu.cn](mailto:lmss@nwpu.edu.cn)

### 学历简况：

- 2000.9~至今：西北工业大学应用物理系，攻读博士学位  
专业：材料物理与化学
- 1990.9~1993.4：西安理工大学材料系，攻读硕士学位  
专业：铸造
- 1982.9~1986.7：西安交通大学机械系，攻读学士学位  
专业：铸造