

贾均 赵九洲 郭景杰 刘源 著

难混溶合金 及其制备技术



哈尔滨工业大学出版社

哈尔滨工业大学研究成果专著出版基金资助出版

难混溶合金及其制备技术

贾均 赵九洲 郭景杰 刘源 著

哈尔滨工业大学出版社

2002·哈尔滨

内 容 简 介

本书系统地阐述了难混溶合金液相分离热力学和动力学(液相分离机制),并重点介绍了均质难混溶合金的制备方法以及相应的组织演变特点,还介绍了难混溶合金系在工业中尤其是在耐磨材料方面的应用。本书是多位作者多年来在这方面的研究工作的系统总结,可作为高等学校材料科学和材料加工工程领域的教师、研究生和本科生的参考书,也可供从事难混溶合金生产的工程技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

难混溶合金及其制备技术/贾均等著. —哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,2002.3

ISBN 7-5603-1699-9

I. 难… II. 贾… III. 难混溶合金 - 研究
IV. TG132.3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2002)第 013052 号

出版发行 哈尔滨工业大学出版社

社 址 哈尔滨市南岗区教化街 21 号 邮编 150006

传 真 0451 - 6414749

印 刷 哈尔滨工业大学印刷厂

开 本 850 × 1168 1/32 印张 9.125 字数 232 千字

版 次 2002 年 3 月第 1 版 2002 年 3 月第 1 次印刷

书 号 ISBN 7-5603-1699-9/TB·24

印 数 1 ~ 1 000

定 价 15.00 元

前 言

难混溶合金系是一类非常重要的合金系,该类合金由于其特殊的冶金学特点,在常规的地面铸造技术条件下极易形成严重的重力偏析,乃至组元分层而几乎没有任何应用价值。但如果通过适当的方法使第二相弥散分布,它们中许多都表现出特殊的物理和力学性能,如可作为自润滑材料、超导材料、触点材料、电化学材料等等。因此,西方发达国家尤其是航天大国相继在太空微重力环境下对此类合金进行研究,目前这个领域已成为空间流体力学和材料科学的重要分支。研究的目的一方面在于问题的科学意义,另一方面在于此类合金诱人的应用潜力。由于实验条件等的限制,我国在这方面的研究起步较晚。

哈尔滨工业大学材料科学与工程学院铸造合金课题组从 20 世纪 80 年代初期开始了这方面的研究,特别是在难混溶合金液相分离的计算机模拟方面和均质难混溶合金的地基制备工艺的开发和研究方面取得了重要进展。先后完成和主持了国家自然科学基金项目 2 项,国家 863 项目 1 项,美国 Emerson 博士基金项目 1 项。其中,“大型柴油机用 Cu - Pb 轴瓦材料的制备技术”获得了国家科技进步二等奖,此项技术为工厂取得了显著的经济和社会效益。

作者在这一领域已经进行了近 20 年的研究工作,相继培养了 2 名博士生和多名硕士生,已发表学术论文 50

余篇,其中英文 20 余篇,本书是这些研究成果的系统总结。到目前为止,国外的有关专著只集中于分离理论的探讨,而对制备方法的研究虽然也个别涉及,但没有系统的总结和评述。国内还没有这方面的专著,因此本书的出版对于填补国内在这一领域的空白,推动我国在这方面研究事业的发展具有积极作用。

全书共分 10 章,以难混溶合金液相分离热力学、动力学(液相分离机制)和制备方法以及工业应用为主要内容,同时介绍了难混溶合金凝固组织的模拟仿真以及用各种制备方法所得合金的组织特点和性能。其中第一章介绍了难混溶合金的冶金学特点、研究历程以及制备方法;第二章论述了有关难混溶合金的热力学和相图特点;第三章论述了有关难混溶合金的相分离动力学;第四章研究了难混溶合金熔化时两相分离及溶质均匀化过程;第五、第六章从两种不同的途径分别建立了描述难混溶合金液相分离和粗化过程的数学模型并进行了模拟,从理论上对难混溶合金的液相分离机制和粗化过程进行认识;第七、八、九、十章分别介绍了均质难混溶合金的多种制备方法以及相应的凝固特点、组织特点。全书由贾均总策划及统稿。

感谢国家自然科学基金、863 基金以及美国 Emerson 博士基金的支持。时代在前进,科学在发展,愿本书的出版能为我国新材料的研究发展和应用贡献一份力量。

由于本课题组的研究仍在继续,加之作者水平有限,不足之处在所难免,恳请各位专家和同行批评指正。

作 者

2002 年 1 月于哈尔滨工业大学

目 录

第 1 章 绪论	(1)
1.1 难混溶合金简介	(1)
1.2 难混溶合金的形核特点	(3)
1.3 难混溶合金的研究现状	(4)
1.4 难混溶合金的制备方法	(13)
1.5 难混溶合金凝固过程的计算机模拟	(26)
参考文献	(29)
第 2 章 液-液两相分离热力学	(39)
2.1 二元规则溶液的自由能-成分曲线图	(40)
2.2 经验关系及可能性评估	(51)
2.3 原子理论	(54)
2.4 各类不混溶区的相图	(62)
参考文献	(68)
第 3 章 液-液相分离动力学	(70)
3.1 形核	(71)
3.2 生长	(74)
3.3 Ostwald 熟化	(77)
3.4 第二相沉积	(79)
3.5 碰撞、聚集和凝并	(80)
3.6 凝固过程中的传输特性	(84)
参考文献	(90)
第 4 章 难混溶合金熔化时两相分离及溶质均匀化过程	(92)
4.1 实验方法	(93)

4.2	实验结果及分析	(96)
4.3	试样加热熔化时两液相区内组元分离的 理论分析	(101)
4.4	溶质扩散均匀化过程理论分析	(111)
4.5	对空间凝固样品两相分离组织形成的分析	(116)
	参考文献	(117)
第5章 难混溶合金液-液相分离过程的密度动态法模拟		(118)
5.1	分布函数的定义	(118)
5.2	熔体中第二相液滴的扩散长大及数值模拟	(119)
5.3	第二相液滴的碰撞凝并及数值模拟	(123)
5.4	扩散长大和碰撞凝并作用下第二相液滴 粗化的数值模拟	(131)
5.5	第二相液滴形核和扩散长大作用下凝固组织 演变过程数值模拟	(133)
5.6	第二相液滴形核、扩散长大和两相分离作用 下凝固组织演变过程数值模拟	(139)
5.7	难混溶合金快速定向凝固的数值模拟	(143)
5.8	连续凝固难混溶合金薄板凝固组织 进化过程模拟	(148)
	参考文献	(153)
第6章 难混溶合金液-液相分离过程的分离粒子法模拟		(156)
6.1	分离粒子法思想	(157)
6.2	模型的建立	(157)
6.3	Al-In 难混溶合金第二相粗化的数值模拟	(164)
	参考文献	(182)

第 7 章 恒定电磁场作用下难混溶合金的凝固和制备	(184)
7.1 实验方法	(184)
7.2 恒定磁场对难混溶合金凝固组织的影响	(187)
7.3 冷却速度对难混溶合金凝固组织的影响	(196)
7.4 第二相组元含量对难混溶合金凝固组织的影响	(202)
参考文献	(206)
第 8 章 正交电磁场模拟微重力条件下难混溶合金的凝固和制备	(208)
8.1 正交电磁场模拟微重力原理及实验装置	(208)
8.2 实验结果	(211)
8.3 理论分析	(220)
参考文献	(225)
第 9 章 Al-In 难混溶合金的单辊法制备	(227)
9.1 Al-In 合金的单辊法制备工艺	(227)
9.2 辊速和成分对甩带厚度的影响	(229)
9.3 基体相生长机制与第二相大小和分布的关系	(231)
9.4 凝固组织的精细结构	(239)
9.5 合金成分和冷却速率对过偏晶合金凝固组织的影响	(241)
9.6 组织演变过程的可视化	(251)
参考文献	(254)
第 10 章 Al-In 难混溶合金的铜模快冷法制备	(256)
10.1 制备工艺	(257)
10.2 Al-In 难混溶合金熔配过程中溶质均匀化过程	(258)
10.3 基体相生长机制与第二相大小和分布的关系	(263)
10.4 冷却速率对过偏晶合金凝固组织的影响	(266)
10.5 组织演变过程的可视化	(276)
参考文献	(280)

第 1 章 绪 论

1.1 难混溶合金简介

难混溶合金是指存在由一液相转变为另一液相和固相的偏晶反应($L \rightarrow S_1 + L_2$)的一类合金,国内常称为偏晶合金,但其实这类合金的最显著特点是在其二元相图中存在一个两液相不混溶区 (immiscibility gap),或称之为“难混溶区”。在不混溶区内两种不同成分的液相平衡共存,国际上称之为“immiscible alloy”,翻译过来即为“难混溶合金”。难混溶合金的代表性相图如图 1.1 所示。图中点 m 为偏晶系的偏晶反应点。 X_c 为该系的临界成分, T_c 为临

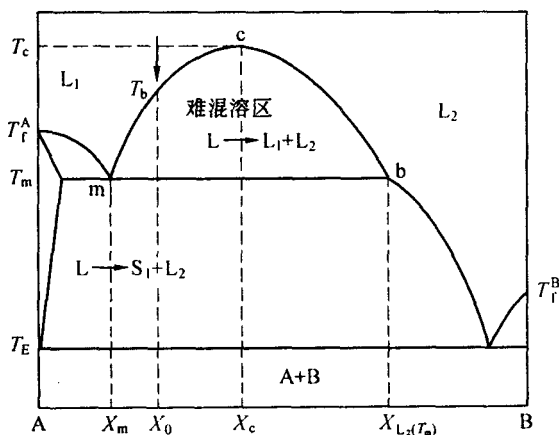


图 1.1 二元难混溶合金的代表性相图

界组元互溶温度,即在此温度以上,所有成分的合金都可以处于组元完全互溶状态。曲线 mcb 为组元互溶温度线。成分为 X_x 的合金,当温度低于温度 T_x 时,合金进入两液相共存区,即发生如下的液-液相变反应 $L \rightarrow L_1 + L_2$ 。由于 L_1 和 L_2 对两组元有不同的富集,因此它们之间一般都存在较大的密度差,在通常的地面重力条件下凝固时,第二相将上浮或下沉,极易形成严重的密度偏析乃至两相分层现象。图 1.2 就是 Zn - 5w% Pb 合金在地面常规凝固条件下得到的宏观分层组织,密度较大的 Pb 相沉到试样底部^[1]。

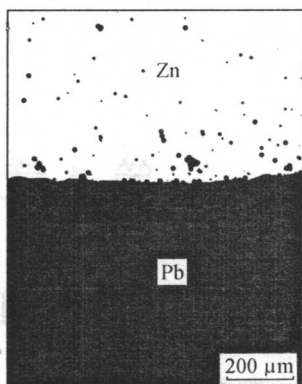


图 1.2 地面常规凝固条件下得到的 Zn - 5w% Pb 合金的组织结构

难混溶合金种类很多,现在已知的难混溶合金系就有 500 多种。该类合金由于其特殊的冶金特点,在常规的地面铸锭技术条件下极易形成严重的重力偏析乃至组元分层而几乎没有任何应用价值,但如果通过适当的方法使第二相弥散分布,他们中许多所表现出来的特殊的物理和力学性能使该类材料在各方面的应用都是令人感兴趣的^[2]。自润滑材料由机械强度较高的基体及其中弥散分布的软相构成,如 Al - Pb、Al - Sn、Cu - Sn - Pb 以及 Al - Bi 等在轴瓦材料方面得到了广泛的工业化应用^[3]。弥散结构也可用于制造超导体,理想的基体材料应为延性材料并具有高的导热性,弥散分布于该基体中的粒子间应保持电接触或虽相互分离但可通过隧道效应(近邻效应)建立超导联系,如 Al - Pb、Cu - Pb 表现出超导性能^[4]。另外,Bi - Ga 合金具有半导体性能,Zn - Pb 合金是良好的电化学材料^[5]等等。具有良好导电性能的基体中弥散分布着第二相颗粒是电接触材料所需的理想组织结构,如 Cu - Cr、Ni - Ag 等已在电触头材料方面得到应用^[6]。Cu - Co 还具有突出的巨磁

电阻效应^[7]。

难混溶合金所具有的特殊的力学和物理性能在工业上的应用前景吸引越来越多人的注意。为此,必须解决两方面的问题,一方面就是对其第二相分离粗化过程的认识,仍然是一个研究的重点;另外,研究开发均质偏晶合金的制备工艺将成为扩大难混溶合金应用的关键。随着这些研究和认识的深入,在未来的材料领域,将发现由难混溶合金制成的具有优异性能的结构、耐磨、电接触和超导等新材料。

1.2 难混溶合金的形核特点

难混溶合金中第二相(液相 L_2)也是通过形核和长大形成的。20 世纪 60 年代 Sundqvist 和 Oriani 等^[8-9]最先对 $C_7H_{14} - C_7F_{14}$ 难混溶系的液-液相变形核进行了实验研究。发现该系的临界形核过冷度远大于经典形核理论的计算值,并且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,而当体系的成分达到临界点成分时,形核不需要过冷度。此后,Heady 和 Cahn 等^[10]详细测定了该系的有关热物理参数,并进行了形核实验研究,得到了相似的结果。Perepezko 等^[11]曾对 Ga-Bi 合金在组元不混溶区内的形核问题进行了实验研究,它们用惰性载体将液态 Ga-Bi 合金人工乳化为粒径 $5 \sim 10 \mu m$ 的小液滴,以形成均质形核的条件,然后采用差热分析的方法考察了这种合金的形核过程,得到形核所需过冷度与合金成分之间的关系,如图 1.3 所示。即当 Ga 含量在临界点成分至 $87x\%$ (摩尔分数)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 $87x\%$ 时,形核过冷度随 Ga 含量对临界点成分偏离的增加而增大。这一研究结果与前述研究很相符。Uebber^[12]和 Granasy^[13]等采用经典形核理论对 Zn-Pb 合金的计算结果和采用差热分析(DTA)得到的结果也反映了类似的变化趋势。难混溶合

金的这种过冷度与成分的变化关系已得到大量实验的证实并得到大家的认可。采用经典的均质形核理论可以预测第二相的形核过冷度与成分的这种变化关系,但理论预测值总比实验值大,这一方面是难混溶合金系热力学参数准确度的影响,另一方面是实验中非均质形核的影响。

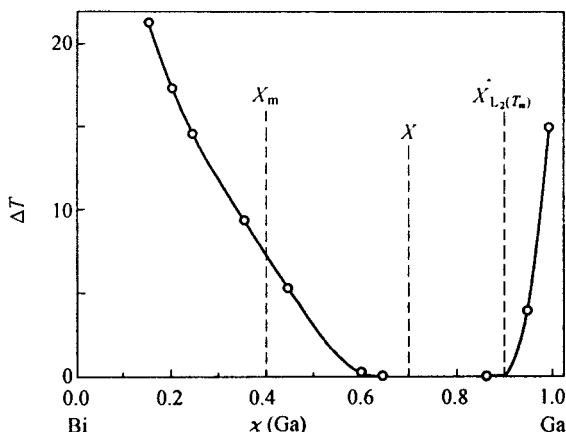


图 1.3 Bi - Ga 合金形核过冷度与成分的关系^[13]

1.3 难混溶合金的研究现状

1.3.1 空间材料科学研究的发展

由于难混溶合金特殊的冶金学特点,微重力环境一直是研究这类合金的首选条件。宇航科学和技术的发展使研究者在空间微重力环境下对难混溶合金进行实验研究成为可能,因此,多年来在空间微重力环境下对难混溶合金的研究一直是空间流体科学与空间材料科学的主要研究项目之一。

空间材料科学的基础研究始于 20 世纪 50 年代^[14],率先进行

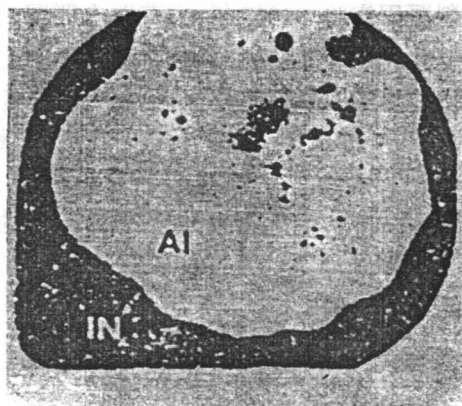
研究的是美国国家航空航天局(NASA),他们在落塔上进行了微重力条件下的材料凝固实验。1967年,前苏联在联盟六号飞船上首次进行的合金熔化、凝固和焊接实验标志着真正的空间材料研究的开始^[15]。随后,美国国家航空航天局(NASA)的科学家最先在 Apollo-14 和 Apollo-16 及 Skylab 上就进行了若干微重力条件下难混溶合金的凝固实验^[16~19]。前西德在 Texus 探空火箭、欧空局(ESA)在“空间实验室”^[20~21]以及日本^[22]等航天局的科学家也相继利用火箭等飞行器开展了这方面的研究。我国在 1987 年也利用返回式卫星进行了一些工作^[23~24]。

1.3.2 难混溶合金系液-液相分离

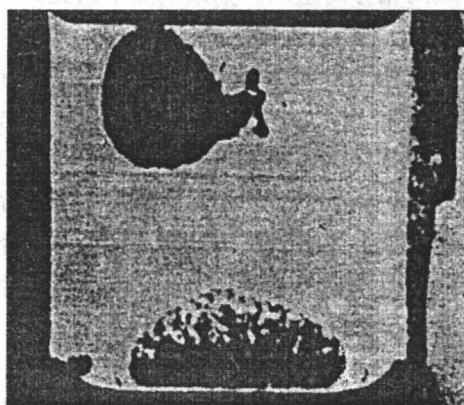
早期,人们认为组元间密度差的作用使难混溶合金在地面上凝固时易于形成两相分离组织。如果消除了组元间密度差造成的相沉积与上浮现象,就能获得第二相均匀分布的组织。然而,当宇航技术发展到了可以利用空间微重力环境来进行材料研究的时候,最初的几个实验结果^[16~18]大大出乎人们的预料。虽然发现在微重力条件下凝固的试样中不再存在密度偏析,但组织仍然是两相分离的。这使人们认识到,即使在地面实验中,除了沉积和对流,还有其他一些导致相分离的机制。这些空间微重力条件下的实验结果使得难混溶合金重新赢得关注,理论和实验研究的重点集中在导致难混溶液相分离和粗化的各种因素。

美国科学家 Lancy^[16]最先在微重力条件下对 Zn-Pb 合金进行的实验研究发现,试样中的 Zn 与 Pb 两相仍然是两层分布。当时对这个结果不敢相信,认为可能是原来的 Zn-Pb 合金相图有问题,致使在加热时未能达到组元互溶温度,因而在开始冷却时熔体便是不均匀的。Allborn 和 Lohberg^[18]借鉴了 Lancy 的经验,在对 Al-In 合金相图进行详细考察的基础上,对该合金进行了微重力条件下的凝固实验。然而,他们的结果也同样展现了如图 1.4(a)所示的 In 包围 Al 的两相分离的组织。分析认为,这是 In 对所用

的 Al_2O_3 材质坩埚的润湿性较好造成的。Potard^[19]以 SiC 为坩埚



(a) Al_2O_3 坩埚, In 包围 Al^[18] $\times 5$



(b) SiC 坩埚, Al 包围 In^[19] $\times 5$

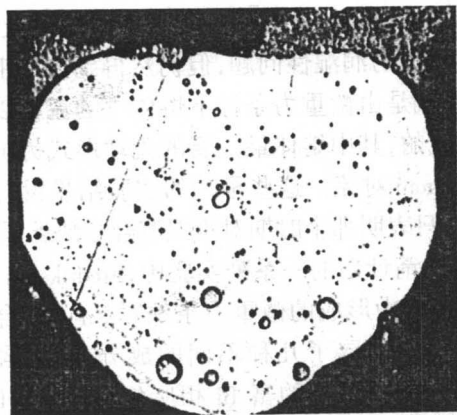
图 1.4 Al-In 合金在不同坩埚中的空间分离实验结果

材料,对 Al-In 合金进行了多次实验,得到的试样仍然是两相分离的。但与 Lohberg 的结果不同,见图 1.4(b),此时不再是 In 包围 Al,而是 Al 包围 In。分析认为,这是 Al 对 SiC 坩埚的润湿性较好造成的。上述实验结果清楚地表明了合金组元相对坩埚材料的润

湿性对显微结构的影响。Cells^[17]等也对 Al - In 合金进行了研究, 虽然不存在对坩埚的润湿性问题, 但仍然得到分层组织。他们认为, 该组织的形成是由微重力条件下熔体中的流动以及相间界面能趋于最低造成的, 其中熔体最主要的流动形式为由界面张力梯度导致的 Marangoni 对流。这些早期的实验结果没有显示出微重力的任何优点, 只表明那个时期对难混溶合金缺乏了解。

在 TEXUS 火箭计划的一系列实验中, Fredriksson 及其同事^[20]利用火箭飞行过程中形成的微重力条件对 Zn - Bi 合金进行了较深入的研究。他们选取了几种不同的成分, 结果含 17x % Bi 和 9x % Bi 的样品都被一层厚的富 Bi 相所包围, 如图 1.5(a) 所示。而在含 2x % Bi 的样品中, 如图 1.5(b) 所示, 结构为在 Zn 基体中分布着富 Bi 的小滴, 而且当冷却速度由 3.6 °C/s 降到 2.4 °C/s 后, 富 Bi 小滴的分布变得更均匀, 而且只有很薄的富 Bi 层覆盖在样品表面。这些是微重力实验的首批成功结果, 它们还表明第二相体积分数和冷却速度对分离及生长过程有着重要影响。他们还按纯扩散长大方式对 2x % Bi 试样中的最大粒子尺寸进行了计算, 发现计算结果远小于实际粒子尺寸, 且熔体中第二相的体积分数越大, 两者间的差别就越大。同样, 他们用 Ostwald 熟化理论进行计算, 也不能对实验结果作出很好的解释。因此, 他们认为粒子的粗化是残余重力及 Marangoni 对流导致液滴迁移的结果。冷速越高, 熔体内温度梯度越大, Bi 液滴的 Marangoni 迁移越严重, 结果导致 Bi 粒子的均匀性下降。

Walter 等人^[21,25]用分别加有 In、Bi 或 Pb 的 8 种不同的 Al 合金进行了一系列实验。图 1.6(a) 为 Al - In 合金的定向凝固结果。非均匀熔体内的温度梯度导致的 Marangoni 流动将富 In 的小液滴推到坩埚的外侧。图 1.6(b) 为 Al - 9φ % Pb 合金样品的显微结构。该样品在冷却开始处于等温状态, 然后用径向排热法冷却。金相照片表明: 在样品的边缘有许多小粒子, 而在中部有一大尺寸粒子。这是由于小粒子在冷却过程中产生的径向温度场中作



(a) Zn - 17% Bi, 3.6°C/s

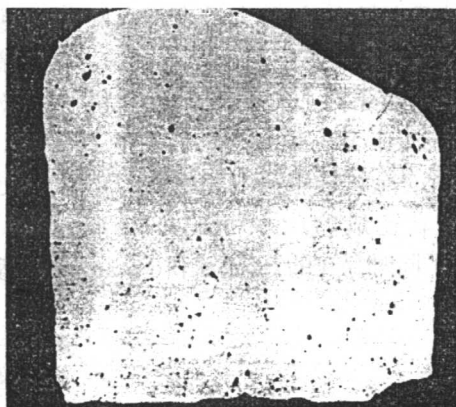


(b) Zn - 2% Bi, 2.4°C/s

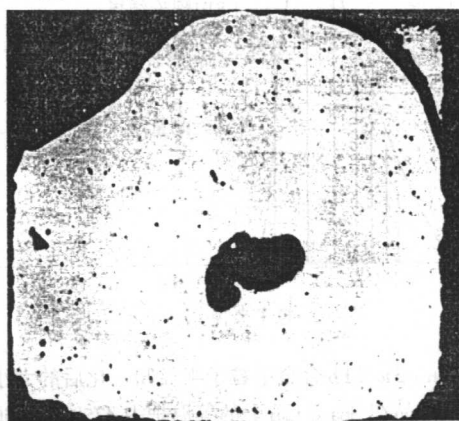
图 1.5 合金成分和冷却速度对 Zn - Bi 合金
微重力下凝固组织的影响^[20]

Marangoni 运动的结果。Walter 等人的实验结果清楚地表明了 Marangoni 运动对液相分离的影响,这是用这类合金在地面实验中从未观察到的一种现象,但常被作为空间实验“失败”的原因。他们还从理论上计算了熔体中液滴的 Stokes 沉积及 Marangoni 迁移

速度^[26], 计算表明由 $0.01^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ 温度梯度造成的 Marangoni 迁移速度可与重力加速度为 $10^{-4}g$ 时液滴的 Stokes 沉积相比拟。在较大的温度梯度时, 则可与地面条件下液滴的 Stokes 沉积相比拟。这表明液滴的 Marangoni 迁移起着十分重要的作用。



(a) Al-10 ϕ % In 样品是由内向外的径向凝固



(b) Al-9 ϕ % Pb 样品是由外向内的径向凝固

图 1.6 Marangoni 迁移对第二相分离的影响^[21]

Kneinl 和 Fischmeister^[27]用地面上通过迅速淬火制备出很精细