

## Al-Pb 合金粉末壳型组织形成过程\*

李海丽 赵九洲 何杰

(中国科学院金属研究所, 沈阳 110016)

**摘要** 对 Al-Pb 合金开展了高压气体雾化快速凝固实验, 金相观察表明粉末表面具有一 Pb 富集层. 建立了描述雾化液滴凝固组织演变的数学模型, 模拟分析了液滴凝固过程, 结果表明, 富 Pb 表层的形成是因为在液-液相变过程中富 Pb 液相在雾化液滴表面发生异质形核导致的.

**关键词** Al-Pb 合金, 雾化, 凝固, 模拟

中图法分类号 TG113.1

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2007)06-0659-04

## FORMATION OF THE SHELL-TYPE STRUCTURE OF A POWDER PARTICLE OF Al-Pb ALLOY

LI Haili, ZHAO Jiuzhou, HE Jie

Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016

Correspondent: ZHAO Jiuzhou, Tel: (024)23971918, E-mail: jzzhao@imr.ac.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.50671111) and International

Cooperation Key Project of NNSF of China (No.50620130095)

Manuscript received 2006-10-30, in revised form 2007-02-01

**ABSTRACT** High pressure gas atomization experiments were done with Al-Pb immiscible alloy. A Pb-rich shell on the alloy powder surface as observed by metallography. A model describing the microstructure evolution in Al-Pb atomized droplet was developed. The solidification process was calculated. The results indicate that the formation of the shell-type structure is due to the heterogeneous nucleation of the Pb-rich phase on the atomized drop surface.

**KEY WORDS** Al-Pb alloy, atomization, solidification, modeling

偏晶合金十分广泛, 其中许多具有很好的应用前景. 但由于该类合金存在着液态组元不混溶区, 当均一的偏晶合金熔体冷却进入此温度区间时, 它将分解为两个富集不同组元的液相. 在液-液相变过程中, 弥散相首先通过形核的方式在熔体中形成大量的小液滴, 然后这些小液滴一方面进行扩散长大, 另一方面在温度梯度的作用下进行 Marangoni 迁移或在相间比重差的作用下做 Stokes 运动. 弥散相液滴的空间迁移导致偏晶合金凝固过程中形成相偏析严重的组织<sup>[1]</sup>.

偏晶合金液滴凝固后经常会呈现壳型组织<sup>[2]</sup>. 这种粉末在工业上具有重要的用途, 如用做电子工业焊料、特种喷涂粉末等<sup>[2,3]</sup>. 目前, 人们对壳型组织的形成机理尚不十分清楚. Wilde 等<sup>[4]</sup>用完全润湿理论解释壳型组织的形成, 但该理论不能解释为何在远离合金系临界点

成分的合金中也会形成壳型组织. 弥散相液滴向高温区做 Marangoni 迁移现象虽然可用于解释粉末表面基体相层的形成, 但却不能解释为何有时会在粉末表面形成了弥散相层. 近来 Zhao 等<sup>[5]</sup>对偏晶合金壳型组织的形成提出了新的观点, 认为壳型组织形成与液-液相变过程弥散相在雾化液滴表面的异质形核特性有关. 本文将对 Al-Pb 合金开展雾化实验, 结合模拟详细讨论雾化液滴凝固过程中壳型组织的形成机理.

### 1 实验方法和结果

实验合金为不同成分的 Al-Pb 合金. 以纯度为 99.999% 的 Al 和 99.99% 的 Pb 为原料, 在真空条件下进行中频感应熔炼. 先将原料加热到组元互溶温度 150 K 以上, 保温 15—20 min, 确保熔体均匀, 然后用 4 MPa 的氮气将由安放于坩埚底部导流管流出的合金熔体雾化. 雾化液滴在下落过程中被雾化气体快速冷却, 从而实现快速凝固. 粉末经筛分、镶嵌和抛光后, 通过 SEM 观察粉末的显微组织.

图 1 为不同成分 Al-Pb 合金的雾化粉末组织. Al-

\* 国家自然科学基金项目 50671111、国家自然科学基金国际合作重大项目 50620130095 及辽宁省基金项目 20052176 资助  
收到初稿日期: 2006-10-30, 收到修改稿日期: 2007-02-01  
作者简介: 李海丽, 女, 1979 年生, 博士生

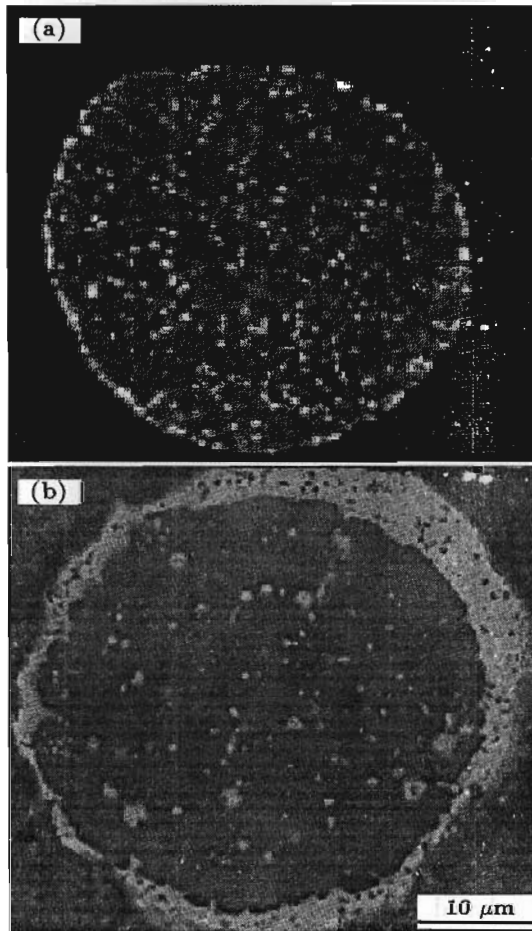


图 1 Al-Pb 合金的粉末组织 (SEM)

Fig.1 SEM microstructures of Al-7%Pb (a) and Al-33%Pb (b) alloy powders (white particles are Pb-rich phase)

7%Pb(质量分数,下同)合金粉末表面呈现出明显析出的 Pb 粒子富集层,但由于合金的 Pb 含量低,富 Pb 相体积分数小,没能形成连续的富 Pb 相壳层; Al-33%Pb 合金的粉末呈现了完整的先析出富 Pb 相壳层。

## 2 Al-Pb 合金雾化粉末凝固过程控制方程

合金熔体雾化后,液滴在雾化气体的作用下做加速或减速运动,在飞行过程中向周围气体散热.当温度不是很高时,这一传热过程由对流换热控制,液滴表面散热速度可由式(1)计算<sup>[6]</sup>.液滴内部的温度场由式(2)决定.

$$q_D = 4\pi r_D^2 h(T_{D, \text{Surface}} - T_g) \quad (1)$$

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial(\lambda_H r^2 \frac{\partial T}{\partial r})}{\partial r} - \frac{4\pi}{3} \frac{1}{r^2} \frac{\partial[r^2 \int_0^\infty f u_M (\rho_\beta c_{p\beta} - \rho_m c_{pm}) T R^3 dR]}{\partial r} + \rho_s L \frac{\partial f_s}{\partial t} = \frac{\partial(T \rho c_p)}{\partial t} \quad (2)$$

式中,  $c_p$ ,  $\rho$ ,  $\lambda_H$  分别是合金的比热容、密度、和导热系数,  $c_{p\beta}$ ,  $\rho_\beta$  为弥散相液滴的比热容和密度,  $c_{pm}$ ,  $\rho_m$  为基体熔体的比热容和密度,  $u_M$  为由温度梯度导致的弥散

相液滴的 Marangoni 迁移速度,  $\rho_s$  为固相密度,  $L_s$  为凝固潜热,  $f_s$  为固相体积分数,  $T$  为温度,  $R$  为弥散相液滴的半径,  $f(R, r, t)$  为弥散相液滴的半径分布函数,  $r_D$  和  $T_{D, \text{Surface}}$  分别为雾化液滴半径及其表面温度,  $T_g$  是雾化气体温度,  $h$  为雾化液滴表面对流换热系数<sup>[7]</sup>.

在两液相区内的冷却过程中,溶质通过扩散和弥散相液滴迁移进行传输.雾化液滴的浓度场由下式满足:

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial(Dr^2 \frac{\partial S}{\partial r})}{\partial r} - \frac{4\pi}{3} \frac{1}{r^2} \frac{\partial[r^2 \int_0^\infty u_M f(C_\beta - C_m) R^3 dR]}{\partial r} = \frac{\partial C_{\text{mix}}}{\partial t} \quad (3)$$

式中,  $C_{\text{mix}}$  为两相混合物浓度,  $S(=C_m - C_e)$  为过饱和度,  $C_m$  为基体熔体的平均场浓度,  $C_e$  为基体熔体的平衡浓度,  $C_\beta$  为弥散相液滴的浓度,  $D$  为扩散系数.

雾化液滴冷却进入组元不混溶区后趋向于发生液-液相变.当驱动力足够大时,弥散相液滴开始形核,此形核过程可用古典形核理论来描述.均质形核与异质形核速率可用式(4a)和(4b)计算<sup>[7]</sup>.

$$I^{\text{hom}} = N_V \gamma A n_c \exp\left[-\frac{\Delta G_c + \Delta G_d}{k_B T}\right] \quad (4a)$$

$$I^{\text{het}} = N_S N_V \gamma A n_c \exp\left[-\frac{\Delta G_c f(\theta) + \Delta G_d}{k_B T}\right] \quad (4b)$$

式中,  $N_V$  为单位体积内原子数,  $n_c$  为单位晶核表面积上能捕获原子的位子数,  $\gamma$  为原子震动频率,  $A$  为临界液核与基体熔体间表面积,  $\Delta G_c = \frac{16}{3} \pi \frac{\sigma^3}{\Delta G_V}$  为形核能(其中,  $\sigma$  为两液相间的界面张力,  $\Delta G_V$  为单位体积相变自由能变化),  $k_B$  为 Boltzmann 常数, 函数  $f(\theta) = (2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta)/4$ (其中,  $\theta$  为晶核与形核基底间的润湿角),  $\Delta G_d$  为扩散激活能,  $N_S$  为异质核心浓度.

由富 Pb 液相、富 Al 液相表面能和两液界面能可知,液-液相变过程中富 Pb 液相可以在雾化液滴表面发生异质形核.以 1173 K 时为例,此温度下液态 Pb 的表面张力为 390 mJ/m<sup>2</sup>,富 Al 熔体表面张力为 505 mJ/m<sup>2</sup>,两液相间的界面张力为 90 mJ/m<sup>2</sup><sup>[6]</sup>,三相接触角如图 2

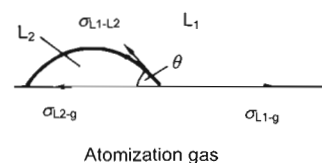


图 2 雾化液滴表面弥散相液滴异质形核分析

Fig.2 Schematic of the contact angle ( $\theta$ ) of three phase ( $\sigma_{L1g}$  and  $\sigma_{L2g}$  are respectively the surface energy of the Al-rich and the Pb-rich liquid phase, and  $\sigma_{L1-L2}$  is the interfacial energy between the two liquid phases)

所示. 计算中假设在雾化液滴表面  $\theta = \pi/3$ ; 在雾化液滴内部都以均质方式形核 ( $\theta = \pi$ ).

定义弥散相液滴的半径分布函数为  $f(R, r, t)$ , 则  $f(R, r, t)\Delta R$  为  $t$  时刻位置  $r$  处半径在  $R-R + \Delta R$  间弥散相液滴的数量密度. 在弥散相液滴形核、扩散长大和空间运动的共同作用下,  $f(R, r, t)$  满足下式:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial R}(vf) - \frac{1}{r^2} \frac{\partial(u_M r^2 f)}{\partial r} = \left. \frac{\partial I}{\partial R} \right|_{R=R^*} + \frac{1}{2} \int_0^R V_C^e(R_1, R_2) f(R_1, t) f(R_2, t) \left(\frac{R}{R_2}\right)^2 dR_1 - \int_0^\infty V_C^e(R, R_1) f(R, t) f(R_1, t) dR_1 \quad (5)$$

式中,  $V_C^e(R_1, R_2) = E(R_1, R_2)\pi(R_1 + R_2)^2|u_M(R_1) - u_M(R_2)|$ , 为液滴 Marangoni 对流迁移导致的半径为  $R_1$  和  $R_2$  的弥散相液滴间的有效碰撞体积 ( $E(R_1, R_2)$  为有效碰撞系数. 考虑到弥散相液滴的尺寸很小,  $E(R_1, R_2)$  取值为 1).  $R_1^3 + R_2^3 = R^3$ ,  $R^*$  为临界晶核半径,  $v$  为液滴长大速度 [9].

将以上各式进行耦合求解, 可求得液-液相变过程中任意时刻、雾化液滴内任意位置处弥散相液滴的半径分布函数.

### 3 雾化液滴凝固过程模拟分析

本研究采用控制体积法 [10] 数值求解了上节建立的数学模型. Al-Pb 合金的组元摩尔混合自由能已由 Yu 等测出 [11], 计算所需的其它参数来自文献 [6, 12]. 图 3

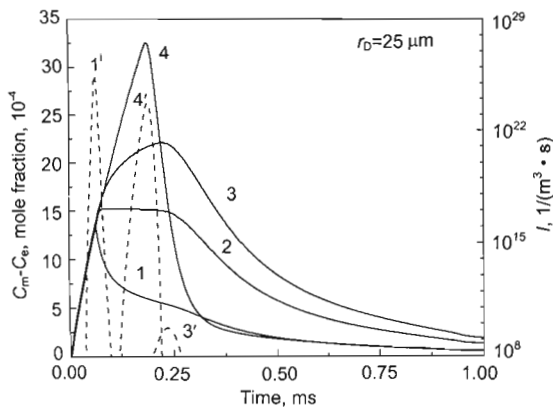


图 3 雾化液滴内不同位置处熔体过饱和度和弥散相液滴形核率  
 Fig.3 Superaturations on the atomize droplet surface (curve 1), at the positions of  $0.38 \mu\text{m}$  (curve 2),  $0.75 \mu\text{m}$  (curve 3) away from the surface and at the atomize droplet center (curve 4), curves 1', 3', and 4' are the nucleation rates of a minor phase droplet at the corresponding positions. The nucleation rate at the position 2 is 0

示出雾化液滴内不同位置处熔体过饱和度和弥散相液滴形核率. 可见, 不同位置处熔体过饱和度和弥散相液滴形核率不同. 较之雾化液滴内部, 富 Pb 相液滴在其表面开始形核的过饱和度较低、形核速率高、数量密度大 (见图 4). 形核后雾化液滴表面的过饱和度较低, 因此, Pb 向表面扩散, 而富 Pb 相液滴在温度梯度的作用下向雾化液滴内部迁移. 这两方面共同作用导致与雾化液滴表面邻近的区域所能达到的过饱和度低, 富 Pb 相液滴的形核速率低, 数量密度小. 雾化液滴表面相对较高的富 Pb 相液滴的数量密度高使得在形核后的整个冷却过程中, 雾化液滴表面的过饱和度始终较低 (见图 4). 因此, Pb 不断地向表面扩散, 最终导致在雾化液滴表面形成 Pb 的富集区 (见图 1). 计算表明, 随着雾化液滴表面异质形核能力的加强和雾化液滴冷却速度的下降, 弥散相壳的厚度增大 (见图 5).

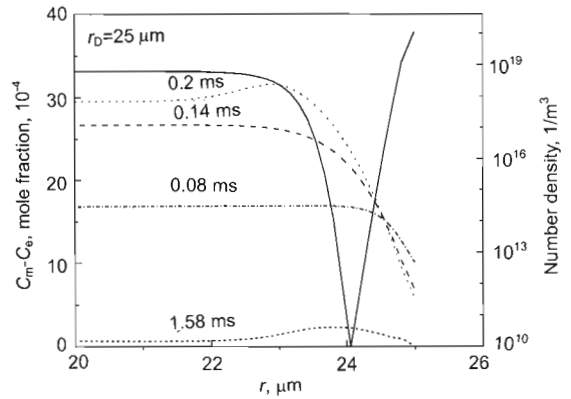


图 4 雾化液滴凝固后的弥散相粒子数量密度分布曲线和雾化液滴凝固过程中不同时刻的过饱和度曲线  
 Fig.4 The number density of the Pb particles in the powder (solid curve) and the super saturation profile at different times (other curves)

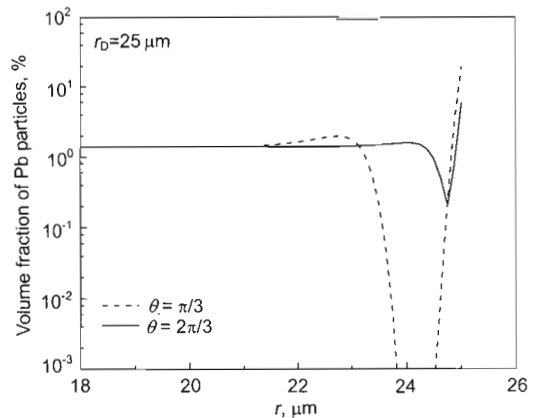


图 5 雾化液滴凝固后粉末内部富 Pb 相粒子的体积分数分布曲线  
 Fig.5 Distribution curves of the volum fraction of the Pb-rich phase in an atomize droplet after solidification

#### 4 结论

(1) 壳型组织的形成和种类由偏晶合金液-液相变过程中雾化液滴表面的异质形核作用决定. 当弥散相能在雾化液滴表面异质形核时, 将在雾化粉末表面形成弥散相富集层.

(2) 偏晶合金壳型组织的形成是可控的. 可以通过选取合适的合金系、成分, 或通过改变雾化液滴的表面异质形核条件来获得所需的壳型组织.

#### 参考文献

- [1] Jia J, Zhao J Z, Guo J J, Liu Y. *Immiscible Alloys and Their Manufacturing Technique*. Harbin: Press of Harbin Institute of Technology, 2002: 1  
(贾均, 赵九洲, 郭景杰, 刘元. 难混熔合金及其制备技术. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2002: 1)
- [2] Wang C P, Liu X J, Ohnuma I, Kainuma R, Ishida K. *Science*, 2002; 297: 990
- [3] Bradley E, Banerji K. *IEEE Trans Compon Packag Manuf Technol*, 1996; 19B: 320
- [4] Wilde G, Perepezko J H. *Acta Mater*, 1999; 47: 3009
- [5] Zhao J Z. *Scr Mater*, 2006; 54: 247
- [6] Liu D M, Zhao J Z, Ye H Q. *Acta Metall Sin*, 2003; 39: 375  
(刘东明, 赵九洲, 叶恒强. 金属学报, 2003; 39: 375)
- [7] Christian J. *The Theory of Phase Transformation in Metals and Alloys*. 2nd, Elmsford, NY: Pergamon Press, Vol.1, 1975: 422
- [8] Wynblatt P, Saul A, Chatain D. *Acta Mater*, 1998; 46: 2337
- [9] Zhao J Z, Ratke L, Feuerbacher B. *Modell Simul Mater Sci Eng*, 1998; 6: 123
- [10] Tao W Q. *Numerical Heat Transfer*. Xi'an: Xi'an Jiaotong University Press, 2001: 1  
(陶文铨. 数值传热学. 西安交通大学出版社, 2001: 1)
- [11] Yu S K, Sommer F, Predel B. *Z Metallkd*, 1996; 87: 574
- [12] Zhao J Z, Ratke L. *Scr Mater*, 2004; 50: 543