

## Al-Pb 合金雾化液滴的液-液相变动力学\*

赵九洲 高玲玲 何杰 王江涛 陈桂云

(中国科学院金属研究所, 沈阳 110016)

**摘要** 对 Al-Pb 合金进行了气体雾化实验, 得到了 Pb 以细小粒子形式均匀分布于基体的粉末, 建立了能描述在弥散相液滴形核、扩散长大、碰撞凝并和空间迁移共同作用下雾化液滴凝固过程组织演变的模型; 对凝固组织形成过程进行了计算, 结果表明, 模拟结果与实验结果吻合得很好, 并分析了 Al-Pb 合金雾化液滴的凝固过程。

**关键词** Al-Pb 合金, 快速凝固, 雾化, 模拟

中图分类号 TG113.12

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2006)02-0113-05

## LIQUID-LIQUID PHASE TRANSFORMATION KINETICS OF AN ATOMIZED Al-Pb ALLOY DROP

ZHAO Jiuzhou, GAO Lingling, HE Jie, WANG Jiangtao, CHEN Guiyun

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

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

Supported by National Natural Science Foundation of China (Nos.50271076 and 50371092) and the

International Cooperation Key Project of NNSF of China

Manuscript received 2005-06-14, in revised form 2005-09-22

**ABSTRACT** High pressure gas atomization experiments have been carried out with Al-Pb immiscible alloy. Powders containing fine Pb dispersions have been obtained. A model describing the microstructure evolution in a rapidly solidified atomized droplet was developed. The model takes into account of the common effects of the nucleation, the diffusional growth of the minority phase droplets, the collisions and coagulations between the minority phase droplets and spatial phase separation. The formation of the microstructure of the atomized droplets was calculated. It was demonstrated that the calculated results have a good coincidence with the experimental ones. The solidification process of the atomized Al-Pb alloy drop was discussed in details.

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

偏晶合金十分广泛, 其中许多具有重要的工业应用前景. 例如, Ni-Ag 是一种优良的电接触材料, Al-Pb 合金具有良好的耐磨性能等. 但是, 由于偏晶合金具有液态组元不混溶温度区间, 当均一的偏晶合金熔体冷却进入该温度区间内时, 它将分解成两个富集不同组元的液相, 因此凝固时极易形成偏析严重的组织, 严重限制了该类合金的应用. 近年来人们非常重视对偏晶合金凝固过程的研究, 先后在地面重力条件和空间微重力条件下开展了大量的实验<sup>[1,2]</sup>, 并开展了深入的模拟研究<sup>[3-6]</sup>. 结果表明, 快速凝固<sup>[4]</sup>, 特别是喷射成形技术在偏晶合金制备上具有良好的应用前景<sup>[7]</sup>.

为了深入理解偏晶合金雾化液滴的凝固过程, 本工作对 Al-Pb 合金进行了气体雾化快速凝固实验, 并对雾化液滴的凝固过程开展了模拟研究.

### 1 气体雾化实验

对 Al-7%Pb(质量分数) 合金进行了高压气体雾化快速凝固实验. 合金首先被加热到 1233 K, 在该温度下保温 20 min, 确保熔体均匀; 然后用 4 MPa 的 N<sub>2</sub> 将由安放于坩埚底部导流管流出的合金熔体雾化成液滴, 雾化液滴快速冷却凝固. 凝固后对粉末进行筛分、制备金相试样和组织观察. 扫描电镜分析表明, 粉末基体(没有 Pb 相粒子区域)中 Pb 含量为 1.4%—2.0%, 与偏晶点成分很接近. 这表明所观察到的 Pb 粒子是在液-液相变过程中形成的. 典型的粉末组织如图 1 所示. 非常有趣的是通常在粉末表面有一很薄的 Pb 相富集区(该区的形成将在另文专门讨论). 除此区域外, 粉末呈现了 Pb 相以非常细小粒子形式分布于 Al 基体中. 测定给出的 Pb 相粒子二维

\* 国家自然科学基金项目 50271076 和 50371092 及国家自然科学基金国际合作重大项目资助

收到初稿日期: 2005-06-14, 收到修改稿日期: 2005-09-22

作者简介: 赵九洲, 男, 1962 年生, 研究员, 博士

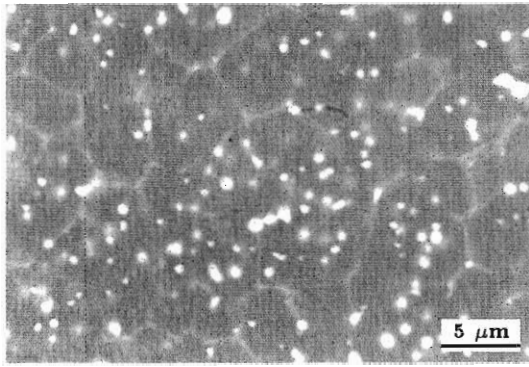


图 1 Al-7%Pb 合金粉末典型的粉末组织图

Fig.1 SEM micrograph showing the typical solidification microstructure of the atomized Al-7%Pb powder (the white particles are Pb phase)

平均半径如表 1 所示, 它表明随着雾化粉末尺寸的增加, Pb 相粒子平均半径增大.

表 1 实验和计算的不同尺寸粉末内 Pb 相粒子二维平均半径  
Table 1 Measured and calculated 2-dimension average radii of Pb particles in powders of different sizes

Powder diameter	Radius of Pb particle (μm)	
	Measured	Calculated
30—43	0.055	0.050—0.063
43—61	0.067	0.063—0.083
74—105	0.105	0.098—0.130
142—175	0.190	0.169—0.206

## 2 雾化液滴冷却凝固过程模型

雾化液滴形成后, 在雾化气体的作用下作加速或减速运动. 液滴的运动速度由下式决定:

$$\rho_d V_d \frac{du_d}{dt} = V_d (\rho_d - \rho_g) g - \frac{1}{2} \rho_g A_d C_D |u_d - u_g| (u_d - u_g) \quad (1)$$

式中,  $\rho_d, u_d, V_d$  和  $A_d$  分别为雾化液滴的密度、速度、体积和最大截面积;  $t$  为时间;  $\rho_g$  为雾化气体密度;  $g$  为重力加速度;  $u_g$  为气体速度 [8];  $C_D$  为拖曳系数 [9].

运动过程中液滴散热, 对于铝合金, 液滴与环境间的热交换由对流换热决定. 液滴表面的热交换速率  $q_D = 4\pi r_D^2 h(T_{D \text{ Surface}} - T_g)$ , 液滴内部的温度场由下式决定:

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial(\lambda_H r^2 \frac{\partial T}{\partial r})}{\partial r} - \frac{4\pi}{3} \frac{1}{r^2} \frac{\partial[r^2 \int_0^\infty f u_M (\rho_\beta c_{p\beta} - \rho_m c_{pm}) T R^3 dR]}{\partial r} + (4\pi \int_0^\infty f R^2 \frac{dR}{dt} dR + \frac{4\pi}{3} R_c^3 I) \rho_\beta L_{L1/L2} + \rho_S L \frac{\partial \varphi_S}{\partial t} = \frac{\partial(T \rho c_p)}{\partial t} \quad (2)$$

式中,  $c_p, \rho, \lambda_H$  分别为合金的比热容、密度和热导率;  $c_{p\beta}, \rho_\beta$  分别为富 Pb 相的比热容和密度;  $c_{pm}, \rho_m$  分别为基体熔体的比热容和密度;  $u_M$  为由于温度梯度导致的富 Pb 相液滴的 Marangoni 迁移速度;  $\rho_S$  为固相密度;  $L_S$  为凝固潜热;  $\varphi_S$  为固相体积分数;  $T$  为温度;  $R$  为富 Pb 相液滴半径;  $f(R, r, t)$  为富 Pb 相液滴的半径分布函数;  $f(R, r, t)dR$  给出距雾化液滴中心  $r$  处单位体积熔体内半径在  $R$  至  $R+dR$  范围内的富 Pb 相液滴数目;  $I$  为富 Pb 相液滴形核速率;  $R_c$  为临界形核半径;  $L_{L1/L2}$  为液-液相变潜热;  $r_D$  为雾化液滴的半径;  $T_{D \text{ Surface}}$  为雾化液滴的表面温度;  $h = (\lambda_g/r_D)(1.0 + 0.3\sqrt{Re}\sqrt{Pr})$ , 为雾化液滴表面对流换热系数 [10], 其中  $\lambda_g$  为雾化气体的热导率,  $Pr = c_g \eta_g / \lambda_g$ , 为气体的 Prandtl 数,  $Re = 2r_D \rho_g |u_d - u_g| / \eta_g$ , 为 Reynolds 数;  $\eta_g$  为气体的粘度;  $c_g$  为气体的比热,  $T_g$  为雾化气体温度 [8].

当合金在组元不混溶区内冷却时, 溶质通过扩散和弥散相液滴的空间运动进行传输, 雾化液滴内的浓度场由下式给出:

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

式中,  $C_{\text{mix}}$  为两液相混合物的 Pb 含量;  $S = C_m(r) - C_{me}(r)$ , 为基体熔体的过饱和度,  $C_{me}$  为基体熔体的平衡 Pb 浓度,  $C_m$  为基体熔体的平均场浓度;  $C_\beta$  为富 Pb 相液滴的 Pb 浓度;  $D$  为扩散系数.

当雾化液滴冷却进入合金组元不混溶温度区间内时, 液-液相变的驱动力由图 2 所示. 当过饱和度不是非常高时可用下式计算:

$$\Delta G = - \left. \frac{\partial G}{\partial x} \right|_{x_0} (x_\beta - x_0) + G(x_\beta) - G(x_0) \quad (4)$$

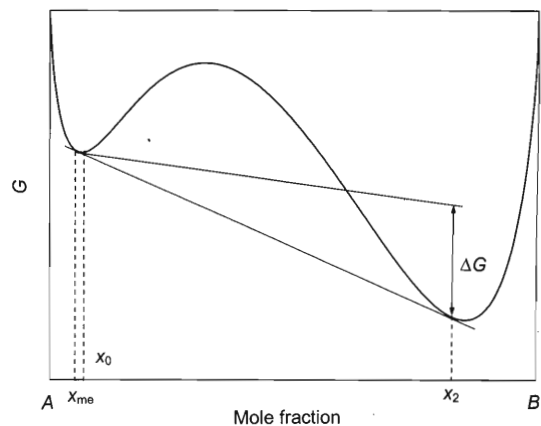


图 2 液-液相变驱动力计算示意图

Fig.2 Schematic of the calculation of the driving force for the liquid-liquid phase transformation

式中,  $x_0$  为基体熔体中溶质的摩尔分数;  $x_\beta$  为富 Pb 相液滴中溶质的摩尔分数;  $G$  为组元的摩尔混合自由能;  $\Delta G$  为液-液相变的摩尔自由能变化; 对于 Al-Pb 合金, 液-液相变摩尔变化已由 Yu 和 Sommer<sup>[11]</sup> 测出.

雾化液滴在液-液相变过程中的组织可以用富 Pb 相液滴的半径分布函数  $f(R, r, t)$  描述. 在弥散相液滴形核、扩散长大、碰撞凝并和空间迁移共同作用下,  $f(R, r, t)$  满足如下连续性方程:

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

式中,  $R_1^3 + R_2^3 = R^3$ ;  $V_C^e(R_1, R_2) = E(R_1, R_2) \pi (R_1 + R_2)^2 |u_M(R_1) - u_M(R_2)|$ , 为由液滴 Marangoni 迁移导致的半径为  $R_1$  和  $R_2$  液滴间的有效碰撞体积, 其中  $E(R_1, R_2)$  为碰撞效率, 考虑到富 Pb 相液滴尺寸非常小,  $E(R_1, R_2)$  的值取为 1<sup>[12]</sup>;  $dR/dt$  为富 Pb 相液滴的扩散长大速率<sup>[3]</sup>;  $I$  为弥散相液滴的形核速率, 由下式给出<sup>[13]</sup>:

$$I^{\text{hom}} = N_0 O \Gamma Z \exp \left[ \frac{\Delta G_c}{k_B T} \right] \quad (6)$$

式中,  $N_0 = [x_{\text{me}} \Omega_{\text{Al}} + (1 - x_{\text{me}}) \Omega_{\text{Pb}}]^{-1}$ ,  $\Omega_{\text{Al}}$  和  $\Omega_{\text{Pb}}$  为 Al 和 Pb 的原子体积;  $O = 4n_c^{2/3}$ , 其中  $n_c$  为具有临界晶核半径  $R_c = 2\sigma/\Delta G_v$  的富 Pb 相液滴内的原子数,  $\sigma$  为两相间的界面自由能,  $\Delta G_v$  为液-液相变单位体积自由能变化;  $\Gamma = 6D/\lambda$ , 其中  $D$  为扩散系数,  $\lambda$  为原子平均跳跃距离;  $Z = (\Delta G_c/3\pi k_B T n_c^2)^{1/2}$ , 其中  $k_B$  为 Boltzmann 常数,  $T$  为绝对温度, 形核能垒  $\Delta G_c = \frac{16}{3} \pi (\sigma^3/\Delta G_v^2)$ .

将由式 (2) 给出的温度场和由式 (3) 给出的浓度场与 Al-Pb 合金相图相耦合, 富 Pb 相液滴的尺寸分布可通过求解式 (5) 得到.

### 3 凝固过程模拟与讨论

本文所用的数值求解方法为有限体积法<sup>[3]</sup>. 计算根据雾化实验的实际条件进行, 所用参数的取值见文献 [6].

#### 3.1 液-液相变动力学

雾化气体的初始速度取为 300 m/s. 考虑到粉末基体中 Pb 的含量接近于偏晶点成分, 计算中假设在固/液界面上基体中的溶质或者被“冻入”固相中, 或者通过在凝固界面处发生偏晶反应, 形成大量尺寸极小的富 Pb 相液滴, 这些微小液滴形成后即固/液界面所吞并, 因此与在组元液态不混溶温度区间内形成的液滴互不影响. 图

3 为雾化气体和液滴速度随时间变化关系. 可见, 液滴经历了一个先加速后减速的过程. 这是因为在雾化的开始阶段, 液滴的速度远小于雾化气体的速度, 二者具有最大的相对速度. 液滴在雾化气体的拖曳作用下做加速运动, 相对速度逐渐减小, 当二者的速度相等时, 液滴的速度达到最大值. 此后, 气体的速度小于液滴的速度, 液滴在飞行过程中受到来自雾化气体的阻力, 速度逐渐减小. 对流传热系数依赖于液滴和雾化气体之间的相对速度, 因此它与相对速度具有相似的变化趋势. 图 4 为雾化液滴温度和冷却速率随时间的变化关系. 该图表明在初始时刻雾化液滴的冷却速率在  $10^5$  K/s 以上, 液滴冷却速率和液滴表面的换热系数一样, 经历了一个先减小后增加的过程<sup>[8]</sup>.

实验 (见图 1) 和计算均表明, 除雾化液滴表面附近很小的区域外, 雾化液滴其它部位经历了相似的凝固过程.

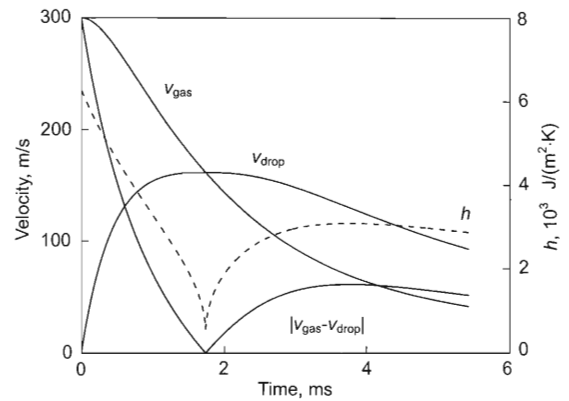


图 3 雾化液滴和雾化气体二者的速度、及其速度差以及对流换热系数随时间的变化关系

Fig. 3 Curves of the moving velocities of the atomized droplet and the atomization gas, the velocity difference between the droplet and the gas and the convection heat transfer coefficient with time (diameter of the droplet  $D_p=110 \mu\text{m}$ )

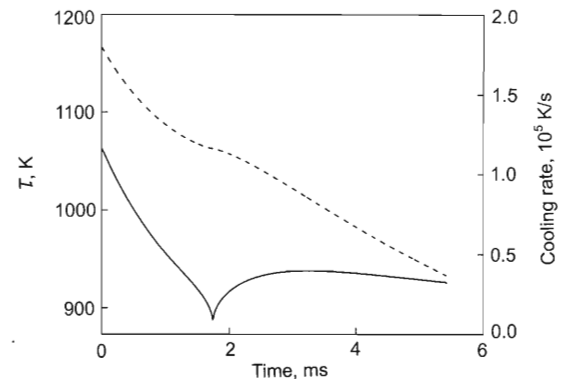


图 4 直径为  $110 \mu\text{m}$  雾化液滴中心的冷却速率 (实线) 和温度 (虚线) 随时间的变化关系

Fig. 4 Curves of the cooling rate (solid line) and the temperature (dashed line) at the center of an atomized droplet of  $110 \mu\text{m}$  in diameter with time

以下以雾化液滴中心为例来分析雾化液滴的液-液相变过程. 当雾化液滴冷却进入组元不混溶区内时, 它趋向于发生液-液相变. 随着冷却的进行, 雾化液滴的过冷度不断增大, 当过冷度达到一临界过冷度时, 富 Pb 相液滴开始形核, 见图 5. 此后, 雾化液滴过冷度的变化由两方面决定: 连续冷却使过冷度增加, 而富 Pb 相的形核和长大使过冷度降低. 在液-液相变的早期, 由于富 Pb 相液滴的数量密度较小, 形核率较低, 冷却导致的过冷度增加相对较强, 雾化液滴的过冷度不但不降, 反而有所上升. 过冷度的升高使得富 Pb 相液滴的形核率和数量密度迅速提高, 见图 5 和图 6, 因此不久雾化液滴的过冷度开始下降, 富 Pb 相液滴的形核率迅速降低. 富 Pb 相液滴形核持续时间很短, 此后没有再形核现象. 形核停止后, 富 Pb 相液滴的数量密度几乎保持恒定, 这表明在此快速冷却条件下, 富 Pb 相液滴 Marangoni 迁移导致的液滴间

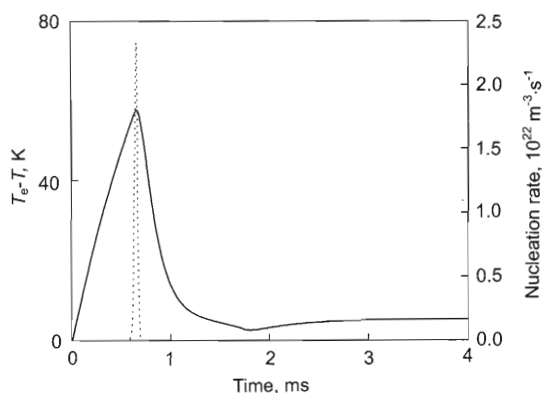


图 5 直径为  $110\ \mu\text{m}$  雾化液滴冷却过程中的过冷度 (实线) 和形核速率 (点线) 随时间的变化关系

Fig.5 The undercooling (solid line) and the nucleation rate (dotted line) of the Pb-rich droplets in an atomized droplet of  $110\ \mu\text{m}$  in diameter

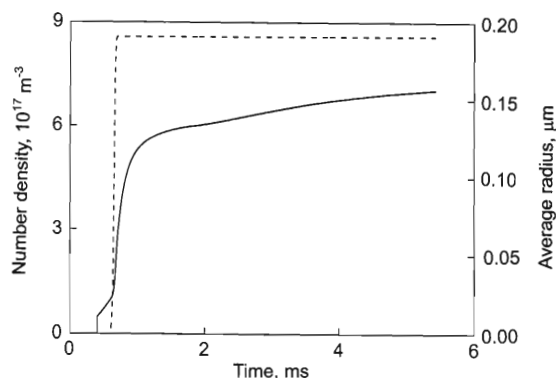


图 6 直径为  $110\ \mu\text{m}$  雾化液滴冷却过程中富 Pb 相液滴数量密度 (实线) 和平均半径 (虚线) 的变化曲线

Fig.6 The number density (solid line) and the average radius (dashed line) of the Pb-rich droplets in an atomized droplet of  $110\ \mu\text{m}$  in diameter

的碰撞凝并作用很弱, Ostwald 粗化的影响也可以忽略.

在形核期间, 由于微小液滴不断形成, 富 Pb 相液滴的平均半径增加很慢, 见图 6, 形核停止后, 富 Pb 相液滴在较高的过饱和度的作用下快速长大, 平均半径迅速增加. 富 Pb 相液滴的扩散长大使得熔体的过饱和度不断下降, 液滴的长大速度也逐渐减小.

雾化液滴冷却过程中富 Pb 相液滴的半径分布如图 7 所示. 可见在富 Pb 相液滴形核阶段, 由于一方面微小液滴不断形成, 另一方面, 已形核的液滴迅速长大, 富 Pb 相液滴半径分布范围宽, 而且随时间变化较慢; 当形核速率开始下降时, 富 Pb 相液滴的半径分布迅速变化, 形状逐渐接近对称分布, 并且随着长大过程的持续, 分布宽度下降、高度增加.

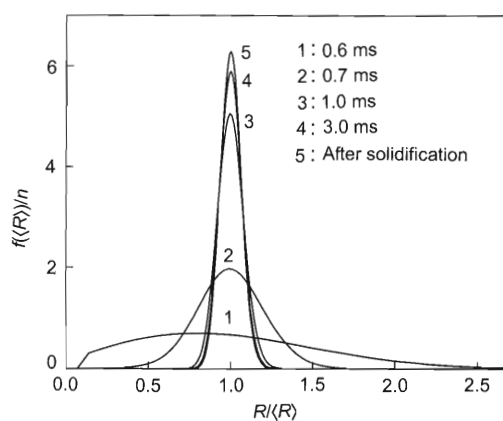


图 7 直径为  $110\ \mu\text{m}$  雾化液滴冷却过程中的富 Pb 相液滴在形核开始 (曲线 1)、晚期 (曲线 2) 及形核结束后 (曲线 3, 4, 5) 不同时刻的半径分布

Fig.7 The normalized distribution of the Pb-rich droplets radii at the early stage (curve 1) and late stage (curve 2) of the nucleation of Pb-rich droplets, and after the nucleation (curves 3, 4 and 5) in an atomized droplet of  $110\ \mu\text{m}$  in diameter.  $n$  is the number density of Pb-rich droplets ( $\langle R \rangle$  is the average radius of the Pb-rich droplets)

### 3.2 冷却速率或雾化液滴尺寸对凝固组织的影响

对不同直径的 Al-7%Pb 雾化液滴开展的计算表明, 雾化液滴尺寸越小, 冷却速率越快, 过冷度就越大, 富 Pb 相液滴的形核速率就越高 (见图 8); 数量密度越高, 平均半径就越小 (见图 9). 进一步分析表明, 对于直径小于  $120\ \mu\text{m}$  的雾化液滴而言, 富 Pb 相液滴的数量密度  $n$  和平均半径  $\langle R \rangle$  与雾化液滴直径间的关系可由式  $n = C_n D_p^{-2.4}$  和  $\langle R \rangle \approx C_R D_p^{0.8}$  给出, 其中  $C_n$  和  $C_R$  为常数.

计算给出的 Pb 相粒子二维平均半径也示于表 1, 可见计算结果与实验结果吻合得很好, 说明本模型能够很好地描述雾化液滴的凝固过程.

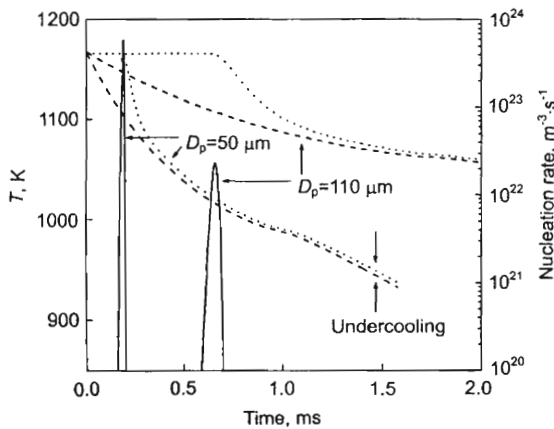


图 8 不同直径雾化液滴冷却过程中温度(虚线)、组元互溶温度(点线)和形核速率(实线)随时间的变化关系

Fig.8 Curves of the temperature of the melt (dashed lines), the up-convoluted temperature (dotted lines) and the nucleation rate (solid lines) of the Pb-rich droplets with time for the atomized droplets of different diameters

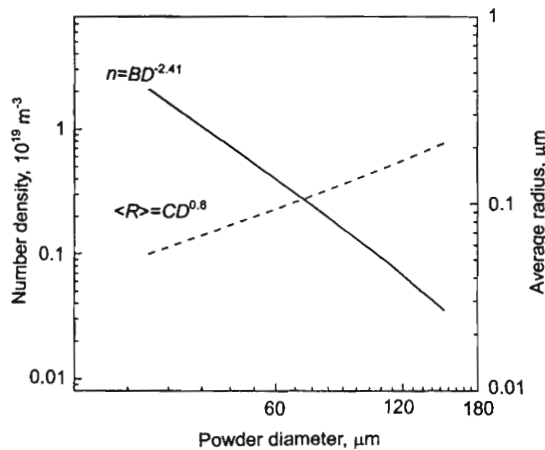


图 9 雾化粉末中富 Pb 相液滴的数量密度和平均半径与粉末直径间的关系

Fig.9 The number density and the average radius of Pb-rich droplets as a function of the powder diameter

#### 4 结论

对 Al-Pb 合金进行了高压气体雾化快速凝固实验, 获得了 Pb 以亚微米粒子形式分布于基体的 Al-Pb 粉末, Pb 相粒子的尺寸随着雾化粉末尺寸的增加而增大. 建立了一个能综合考虑在富 Pb 相液滴形核、扩散长大、碰撞凝并和空间迁移共同作用下, 雾化液滴凝固过程中组织演变的理论模型, 并对 Al-7%Pb 合金雾化液滴的凝固过程进行了模拟分析, 计算结果与实验结果相符合得很好, 证明了模型的正确性, 表明了雾化液滴尺寸越小, 富 Pb 相液滴的形核速率越高; 数量密度越高, 平均半径越小.

#### 参考文献

- [1] Ratke L, Diefenbach S. *Mater Sci Eng*, 1995; R15: 263
- [2] Lu X Y, Cao C D, Kolbe M, Wei B, Herlach D M. *Mater Sci Eng*, 2004; A375-377: 1101
- [3] Zhao J Z, Ratke L, Feuerbacher B. *Modelling Simul Mater Sci Eng*, 1998; 6: 123
- [4] Zhao J Z, Drees S, Ratke L. *Mater Sci Eng*, 2000; A282: 262
- [5] Guo J J, Liu Y, Jia J, Su Y Q, Ding H S, Zhao J Z, Xue X. *Scr Mater*, 2001; 45: 1197
- [6] Zhao J Z, Ratke L. *Scr Mater*, 2004; 50: 543
- [7] Chen G Y, Tian C, Yang L, Zhao J Z, Zhang Y C. *Chin J Mech*, 2002; 38(8): 139  
(陈桂云, 田冲, 杨林, 赵九洲, 张永昌. 机械工程学报, 2002; 38(8): 139)
- [8] Grant P S, Cantor B, Katgerman L. *Acta Metall Mater*, 1993; 41: 3097
- [9] Clif R, Grace J R, Weber M E. *Bubbles, Drops and Particles*. New York: Academic Press, 1978: 111
- [10] Ranz W E, Marshall W R. *Chem Eng Prog*, 1952; 48: 141, 173
- [11] Yu S K, Sommer F Z. *Z Metallkd*, 1996; 87: 574
- [12] Davis R H, Zhang X G, Wang H. In: Ratke L ed., *Immiscible Metals and Organics*, Oberursel: DGM-Informationsgesellschaft, 1993: 163
- [13] Christian J. *The Theory of Phase Transformation in Metals and Alloys*. Vol.1, 2nd ed, Elmsford, NY: Pergamon Press, 1975: 1