

Ag-Cu/Co-Sn 共晶合金深过冷快速凝固反常共晶的形成研究

康纪龙¹, 赵敏², 刘晨曦³

(1. 兰州交通大学 材料科学与工程学院, 甘肃 兰州 730070)

(2. 兰州交通大学 甘肃省物流与信息技术研究院, 甘肃 兰州 730070)

(3. 天津大学 材料科学与工程学院, 天津 300354)

摘要: 利用熔融玻璃净化循环过热的方法进行了 Ag-Cu/Co-Sn 共晶合金的深过冷快速凝固实验, 并系统研究了熔体过冷度和微量 Nb 添加对反常共晶形成的影响。结果表明, 快速凝固过程中共晶枝晶内部首先重熔形成反常共晶, 随着过冷度的增大, 共晶相的形貌从蠕虫状转变为球形颗粒, 被重熔形成的固相颗粒将作为剩余液相形核生长的基底, Ag-Cu 共晶中共晶两相形核具有非互惠性。Co-Sn 共晶合金中添加 Nb 元素后样品内部反常共晶形成的临界过冷度由 23 K 降低至 15 K, 而表面组织中过冷度从 45 K 降低至 30 K。由于样品表面与坩埚壁接触有利于结晶潜热消散, 反常共晶形成的临界过冷度较高。Ag-Cu 共晶合金温度再辉曲线上慢速凝固阶段持续的时间较 Co-Sn 共晶合金要长。

关键词: 共晶合金; 深过冷凝固; 微观组织; 反常共晶; 微量元素

中图分类号: TG244

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2023)01-0332-07

凝固是材料加工的一种重要手段, 通过控制凝固过程可以有效控制凝固微观组织, 进而对材料的性能产生重要的影响^[1-4]。共晶合金凝固后微观组织表现为两相或者多相的交替排列, 对于二元共晶合金来说, 由于共晶两相体积分数的不同凝固后通常形成规则的层片状或者棒状共晶。而凝固是一放热过程, 伴随固相的形成将释放结晶潜热, 在深过冷快速凝固过程中, 大量结晶潜热瞬间释放将已凝固固相及剩余液相加热到较高的温度, 即温度再辉^[5], 使层片状/棒状共晶重熔形成反常共晶^[6-10], 其形貌特征为其中一相以颗粒状杂乱分布在另一相的基体中, 并且反常共晶的体积分数随熔体过冷度的增大而增加^[11-12]。对于反常共晶的形成机制不同研究者提出了不同的看法^[5,13-15], 但是目前被大家普遍认可的是初生固相溶质过饱和和重熔机制, Li 等人^[16-17]在 Ni-Sn 共晶合金的深过冷快速凝固过程中发现当熔体过冷度大于 20 K 时, 快速凝固阶段生成的溶质过饱和两相层片共晶由于温度再辉作用重熔、熟化形成反常共晶。Yang 等人^[18]、Dong 等人^[19]在 Ni-Sn 共晶, Clopet 等人^[20]在 Ag-Cu 共晶合金的凝固过程中发现了类似的反常共晶组织。重熔形成的反常共晶组织对材料性能产生重要的影响, Zhou 等人^[21]

在共晶高焓合金的增材制造过程中发现由柱状晶重熔获得完全等轴的反常共晶, 使材料表现出良好的综合力学性能, 与传统铸造合金相比具有优异的强度和延展性。

虽然对于不同合金系反常共晶的形成已经开展了较多的研究, 但同时考虑合金元素添加及熔体过冷度对反常共晶形成的影响研究还比较少。Ag-Cu 共晶作为一种典型的共晶合金, 其共晶两相 α -Ag 和 β -Cu 都为固溶体, Co-Sn 共晶合金中其中一相 α -Co 为固溶体, 另一相 β -Co₃Sn₂ 为具有微量固溶度的金属间化合物, 前期研究表明微量元素 Nb 对 Co-Sn 共晶合金凝固晶体生长产生重要的影响^[22-23]。故本工作以 Ag-Cu 和 Co-Sn 合金为研究对象, 探讨微量元素 Nb 添加及熔体过冷度对深过冷快速凝固微观组织的影响规律, 揭示合金深过冷快速凝固反常共晶形成机制, 为共晶合金实现等轴组织控制和性能优化提供一种途径。

1 实验

本实验合金是由高纯 Co、Sn、Ag、Cu 和 Nb (纯度为 99.99% 及以上) 配制而成。名义成分为 Ag-39.9at%Cu、Co-24at%Sn 和 Co-24at%Sn-0.5at%Nb,

收稿日期: 2022-02-16

基金项目: 天津大学-兰州交通大学联合基金(2020051); 甘肃省青年科技基金计划(20JR10RA268); 甘肃省教育厅创新基金(2019A-034, 2021B-101); 兰州交通大学天佑青年托举人才计划

作者简介: 康纪龙, 男, 1988 年生, 博士, 副教授, 兰州交通大学材料科学与工程学院, 甘肃 兰州 730070, E-mail: kangjl@lztu.edu.cn

按照合金成分配制实验合金约 10 g, 利用熔融玻璃净化+循环过热的方法来获得实验所需要的熔体过冷度。实验前事先配置成分为 70%Na₂SiO₃+30% (59.1%Na₂B₄O₇+ 40.9%B₂O₃) 的玻璃净化剂, 并进行脱水处理。将直径为 10 mm 的石英坩埚用超声波进行清洗, 放入事先已经配置好的实验合金, 然后放入适量的玻璃净化剂保证熔化后净化剂能够包裹住合金试样。最后将石英坩埚放到真空高频感应炉的线圈内, 关闭腔门, 抽真空, 当真空度达到 5.0×10^{-3} Pa 时, 反充高纯 Ar 进行洗气。然后再次抽真空达到 5.0×10^{-3} Pa 时, 反充一定量的高纯 Ar 进行加热熔炼。在净化剂的保护下进行多次循环加热, 控制合金过热度在 300 K 左右。当冷却过程中获得所需要的过冷度后, 用 B₂O₃ 细棒在样品表面中心处进行触发形核, 并停止加热, 让样品随炉冷却至室温, 打开腔门取出样品, 待进行微观组织分析。实验过程中, 采用温度精度为 ± 1 K, 响应时间为 50 ms 的红外测温仪监测合金的温度, 测量结果保存在与红外测温仪相连的计算机中。

不同过冷度下凝固的合金试样, 不经过任何处理, 直接在扫描电镜上进行表面组织观察。内部组织分析样品首先用金刚石切割机沿横截面切开, 然后进行镶嵌, 用不同粒度的砂纸磨平, 机械抛光之后, 用 5 g 硫酸铜、50 mL 盐酸和 50 mL 乙醇混合溶液对样品进行腐蚀。利用光学显微镜 (OM, OLYMPUS PME3) 和场发射扫描电子显微镜 (SEM, JEOL JSM-7600F) 进行微观组织观察, 组织中相的成分用上述扫描电镜自带的能谱分析 (EDS) 系统进行分析。利用 Thermo ARL 型 X 射线衍射仪进行微观组织中相结构分析。

2 结果与讨论

2.1 Ag-Cu 共晶的过冷凝固

温度再辉是合金深过冷凝固过程中典型的一种现象, 是由于凝固过程中结晶潜热瞬间释放造成的。图 1 所示为 Ag-39.9at%Cu 共晶合金深过冷凝固温度再辉曲线。如图 1a 所示, 当合金在较小的过冷度 8 K 下凝固时, 凝固驱动力相对较小, 晶体的生长速度较慢, 快速凝固阶段晶体生长释放出的结晶潜热被界面前的过冷熔体吸收, 温度上升速率比较缓慢, 再辉曲线平缓上升, 再辉最高温度接近合金熔点温度。由于剩余熔体较多, 合金凝固过程中不断有结晶潜热释放, 温度再辉曲线上慢速凝固阶段持续的时间比较长。随着过冷度的增大, 晶体生长速度增大, 凝固释放的结晶潜热快速将剩余熔体加热到较高的温度, 快速凝固阶段减小 (如图 1 中 20, 53 K 曲线所示), 同时再辉曲线上慢速凝固阶段持续时间也逐渐减少。进一步增大过冷

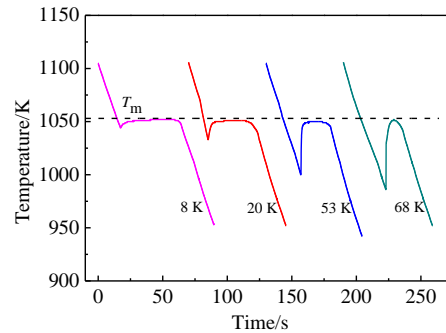


图 1 Ag-39.9at%Cu 共晶合金在不同过冷度下凝固温度再辉曲线

Fig.1 Temperature recalescence curves of Ag-39.9at%Cu eutectic alloy solidified at different undercoolings

度到 68 K, 凝固时再辉曲线温度快速上升, 快速凝固阶段消耗了较多的合金熔体, 慢速凝固阶段持续时间显著减小。

图 2 所示为 Ag-39.9at%Cu 共晶合金在不同过冷度下凝固试样截面微观组织。从图中可以看出, 当熔体过冷度较小时, 凝固微观组织为两相胞状层片共晶, 如图 2a 所示。当过冷度增大到 20 K 时, 枝晶尖端区域被重熔形成反常共晶, 未重熔的层片共晶连接在一起, 重熔的液相原子依附于未重熔的固相生长为较粗大的共晶组织, 反常共晶中颗粒状的 β -Cu (黑色) 均匀分布在 α -Ag (白色) 基体中, 如图 2b 所示。随着熔体过冷度增大, 较大范围内的初生固相发生重熔, 快速凝固阶段生成的固相增多, 反常共晶体积分数增大, 共晶枝晶内部重熔形成的反常共晶进一步熟化, 如图 2c 所示。当过冷度进一步增大, 层片共晶被重熔的程度也增大, 出现的重熔液相也相应的增多, 重熔固相颗粒熟化越来越严重, 在分枝交界处形成粗大的 β -Cu 颗粒不规则分布在基体相 α -Ag 中, 如图 2d 所示。

图 3 所示为 Ag-39.9at%Cu 共晶合金在 53 K 过冷度下凝固试样共晶枝晶间层片共晶组织及相应的 EDS 面扫描分析。初生固相在温度再辉作用下被重熔, 形成的 α -Ag 和 β -Cu 颗粒将作为剩余液相凝固的形核基底, 如图 3a 所示, 在 β -Cu 颗粒周围有一圈 α -Ag 的晕圈, 层片共晶组织由 α -Ag 辐射向四周生长, 而 α -Ag 周围并没有 β -Cu 的晕圈。由此可知 Ag-Cu 共晶组织的形核具有一定的非互惠作用, α -Ag 是更加有利于共晶组织形核生长的相。由 EDS 面扫描分析可知, 黑色颗粒为富 Cu 的 β -Cu 相, 白色相为富 Ag 的 α -Ag (图 3b 和 3c)。整个面内 Cu 的含量为 41.62at%, (图 3d 和 3e), 稍高于共晶合金的名义成分, 即 Cu 含量为 39.9at%, 处于过饱和状态。

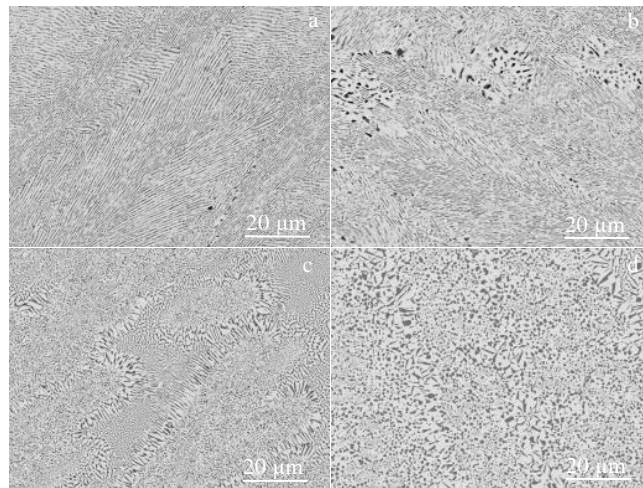


图 2 Ag-39.9at%Cu 共晶合金在不同过冷度下凝固试样的 SEM 组织

Fig.2 SEM microstructures of Ag-39.9at%Cu eutectic alloy solidified at different undercoolings: (a) 8 K, (b) 20 K, (c) 53 K, and (d) 68 K

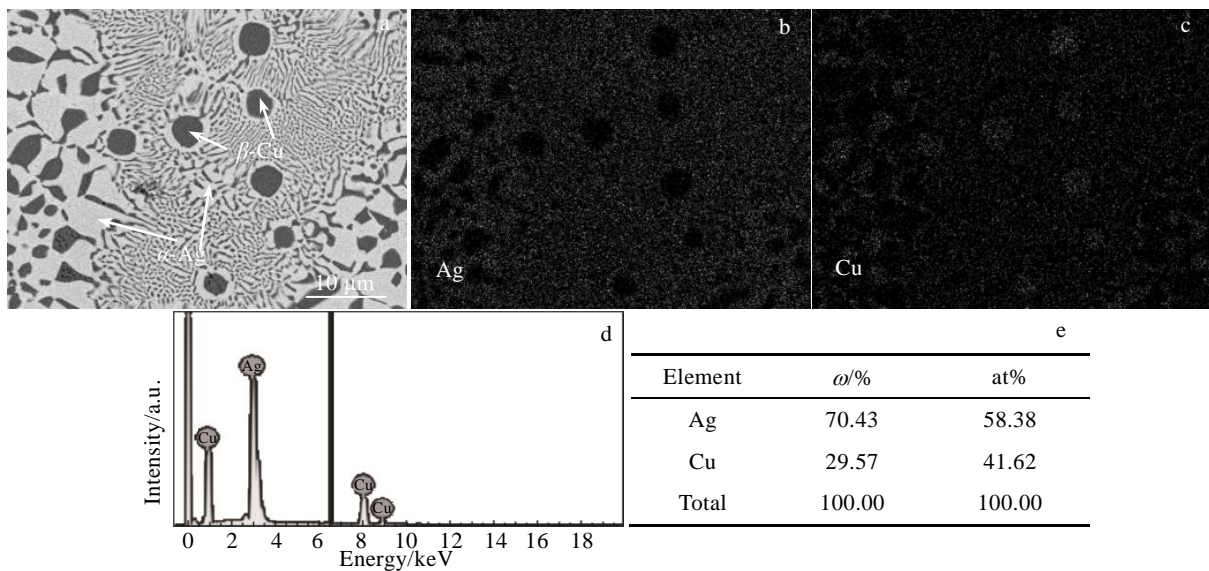


图 3 Ag-39.9at%Cu 共晶合金在 53 K 过冷度下凝固试样的微观组织，EDS 面扫描，能谱及 Ag 和 Cu 元素含量

Fig.3 Microstructure of Ag-39.9at%Cu eutectic alloy solidified at undercooling of 53 K (a); EDS element mappings of Ag (b) and Cu (c); EDS analysis result of Ag and Cu elements (d, e)

2.2 Co-Sn 共晶过冷凝固横截面组织

图 4 所示为 Co-24at%Sn 共晶合金深过冷凝固温度再辉曲线。如图 4a 所示，当合金在较小的过冷度 10 K 下凝固时，由于凝固驱动力相对较小，快速凝固阶段释放的结晶潜热将剩余过冷熔体加热到接近共晶熔点温度，再辉曲线上升比较平缓。与 Ag-39.9at%Cu 共晶合金不同的是，温度再辉曲线上慢速凝固阶段持续的时间显著减小。这主要是因为 Co-24at%Sn 共晶合金的熔化焓为 10 900 J/mol^[24]，相比较小于 Ag-Cu 共晶的 11 763 J/mol^[8]，慢速凝固阶段固相凝固结晶潜热的释放速率较小，使热量快速散失造成的。当过冷

度增大到 23 K 时，由于过冷度还比较小，快速凝固阶段瞬间释放的结晶潜热将合金加热到较高温度，再辉曲线上最高温度达到 1389 K，超过了合金共晶熔点温度（如图 4b）。随着过冷度的增大，晶体生长速度增大，较多的液相在快速凝固阶段凝固并释放结晶潜热（如图 4c 和 4d 所示），再辉曲线温度快速上升到最高温度便开始降低，慢速凝固阶段持续时间显著减小。

图 5 所示为 Co-24at%Sn 和 Co-24at%Sn-0.5at%Nb 共晶合金深过冷快速凝固试样横截面微观组织。如图 5a 所示，Co-24at%Sn 共晶合金在 10 K 过冷度下凝固时以共晶海藻晶的模式进行生长，通过分枝的连续

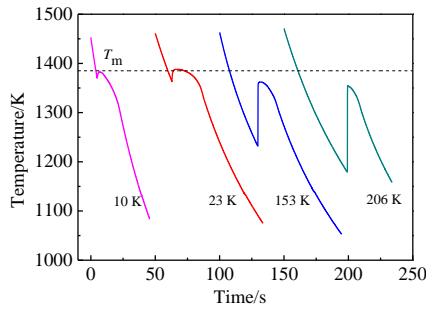


图 4 Co-24at%Sn 共晶合金在不同过冷度下凝固温度再辉曲线
Fig.4 Temperature recalescence curves of Co-24at%Sn eutectic alloy solidified at different undercoolings

尖端分裂向前推进, 分枝内部为 α -Co 和 β -Co₃Sn₂ 两相层片共晶。当过冷度增加到 23 K 时, 初生层片共晶被重熔形成反常共晶群落, 分枝内部重熔形成的颗粒尺寸较小, 分枝间形成的颗粒尺寸较大 (图 5b)。由于快速凝固阶段生成的层片共晶较少, 重熔形成的反常共晶组织也较少, 剩余液相将依附于这些反常共晶群落外延辐射生长为海藻晶。由于 α -Co 为固溶体, β -Co₃Sn₂ 为具有微量固溶度的金属间化合物, α -Co 的过饱和程度较高且为体积分数较小的相 (占 32%), 在反常共晶中 α -Co 相重熔成颗粒分布在 β -Co₃Sn₂ 基体中。随着过冷度进一步增大至 153 K 时, 微观组织

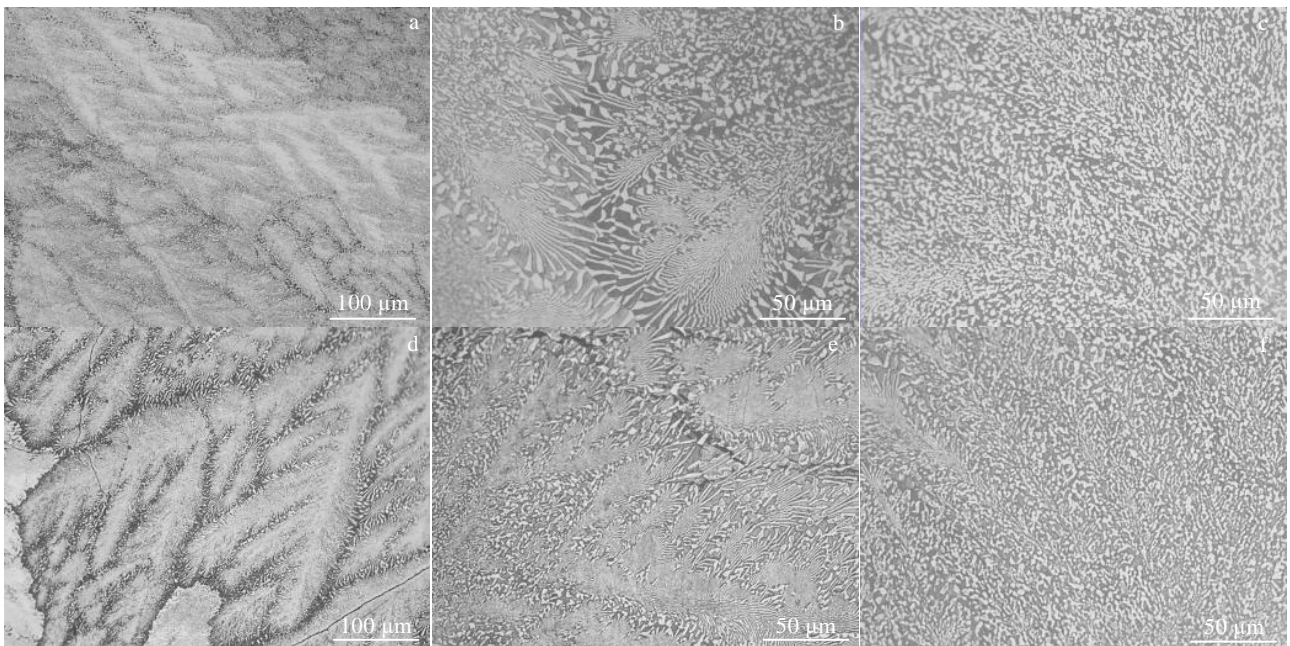


图 5 Co-24at%Sn 和 Co-24at%Sn-0.5at%Nb 共晶合金在不同过冷度下凝固试样横截面微观组织
Fig.5 Transverse microstructures of Co-24at%Sn (a-c) and Co-24at%Sn-0.5at%Nb (d-f) eutectic alloys solidified at different undercoolings: (a) 10 K, (b) 23 K, (c) 153 K, (d) 10 K, (e) 15 K, and (f) 153 K

中反常共晶的体积分数增大, 并且颗粒状的 α -Co 相也进一步熟化为球形 (图 5c)。

当添加了 0.5at%Nb 的共晶合金在 10 K 过冷度下凝固时, 晶体的生长模式由海藻晶转变为树枝晶, 树枝晶主干和二次臂均由 α -Co 和 β -Co₃Sn₂ 两相层片共晶组成, 主干 3~4 个层片间距厚度 (图 5d)。由于 β -Co₃Sn₂ 相具有较小的界面能各向异性强度凝固时生长为海藻晶, Co-Sn 共晶中其为体积分数较大的相, 决定了共晶组织的生长形貌, 而第三组元添加并未造成新相的产生, 只是固溶于已凝固固相或被生长的固相排出至界面前沿, 改变凝固组织形貌。根据图 6 所示 Co-24at%Sn 和 Co-24at%Sn-0.5at%Nb 共晶合金小过冷度下凝固试样的 XRD 图谱, 凝固组织中都包含

有 4 个相, 它们分别是 α -Co, β -Co₃Sn₂, ϵ -Co 和 α -Co₃Sn₂。其中 ϵ -Co 和 α -Co₃Sn₂ 分别是 α -Co 和 β -Co₃Sn₂ 在凝固之后冷却过程中发生固态相变的产物。由于 ϵ -Co 和 α -Co₃Sn₂ 为固态相变的产物, 并且在显微组织照片中分辨不出来, 因此文中用 α -Co 和 β -Co₃Sn₂ 进行描述。由表 1 可知, Nb 与 Co 之间具有更负的混合焓, 所以 Nb 添加之后趋向于取代 Co₃Sn₂ 晶胞中的 Sn 原子形成 Co₃(Sn,Nb)₂, 而 Nb 的原子半径比 Sn 的原子半径小, 将造成 Co₃Sn₂ 晶胞的收缩使轴比 c/a 减小, 研究发现 Co₃Sn₂ 相的界面能各向异性强度与轴比成反比^[25], 因此 Nb 的添加使 Co₃Sn₂ 相界面能各向异性强度增大, 共晶组织有效界面能各向异性强度增大, 在凝固过程中生成共晶树枝晶。而当过冷

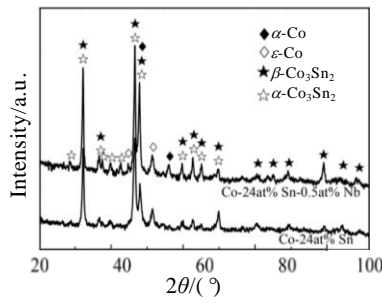


图 6 Co-24at%Sn 和 Co-24at%Sn-0.5at%Nb 共晶合金小过冷度下凝固试样的 XRD 图谱

Fig.6 XRD patterns of Co-24at%Sn and Co-24at%Sn-0.5at%Nb eutectic alloys solidified at small undercooling

表 1 不同元素的原子半径 r_i 及相互间的混合焓 ΔH_{mix}

Table 1 Atomic radius and mixing enthalpies of different atomic pairs

Element	Mixing enthalpy, $\Delta H_{mix}/\text{kJ mol}^{-1}$			Atomic radius, r_i/nm
	Co	Sn	Nb	
Co	-	0	-25	0.125
Sn	0	-	-1	0.162
Nb	-25	-1	-	0.143

度增大至 15 K 时, 树枝晶分枝开始被重熔形成反常共晶群落, 相对于未添加 Nb 的合金, 反常共晶形成的

临界过冷度降低了 (图 5e)。当 Co-24at%Sn-0.5at%Nb 共晶合金在 153 K 过冷度下凝固时, 反常共晶的体积分数增大, 分枝间尺寸较大的颗粒状 α -Co 分布在 β - Co_3Sn_2 基体上, 分枝内部颗粒尺寸较小 (图 5f)。

2.3 Co-Sn 共晶过冷凝固表面形貌

图 7 所示为 Co-24at%Sn 和 Co-24at%Sn-0.5at%Nb 共晶合金深过冷快速凝固试样表面组织形貌。由于在快速凝固过程中, 试样表面与凝固坩埚壁接触, 结晶潜热可以通过坩埚壁散失掉, 所以凝固组织重熔程度没有内部严重。如图 7a 所示, 当熔体过冷度达到 45 K 时, 表面组织中部分层片共晶开始发生重熔, 形成蠕虫状或短棒状的 α -Co 分布在 β - Co_3Sn_2 基体上。而对于 Co-24at%Sn-0.5at%Nb 共晶合金, 当熔体过冷度达到 30 K 时便会有反常共晶组织出现 (图 7d)。由此可知, 添加第 3 组元 Nb 同样造成试样表面组织中反常共晶出现临界过冷度的降低。随着熔体过冷度增大到 153 K, 表面组织中反常共晶的体积分数增加, 海藻晶分枝内部重熔为反常共晶, 在分枝间分布着较大尺寸的两相层片共晶组织, 而添加 Nb 后合金凝固组织中反常共晶体积分数增大 (图 7b 和 7e)。进一步增大过冷度至 206 K, 凝固组织完全转变为反常共晶, 并且进一步熟化转变为球状, Co-24at%Sn 共晶合金的凝固组织中还可以依稀看到沿着层片扩展方向排布的 α -Co 颗粒, 但是添加了 0.5at%Nb 后, α -Co 颗粒

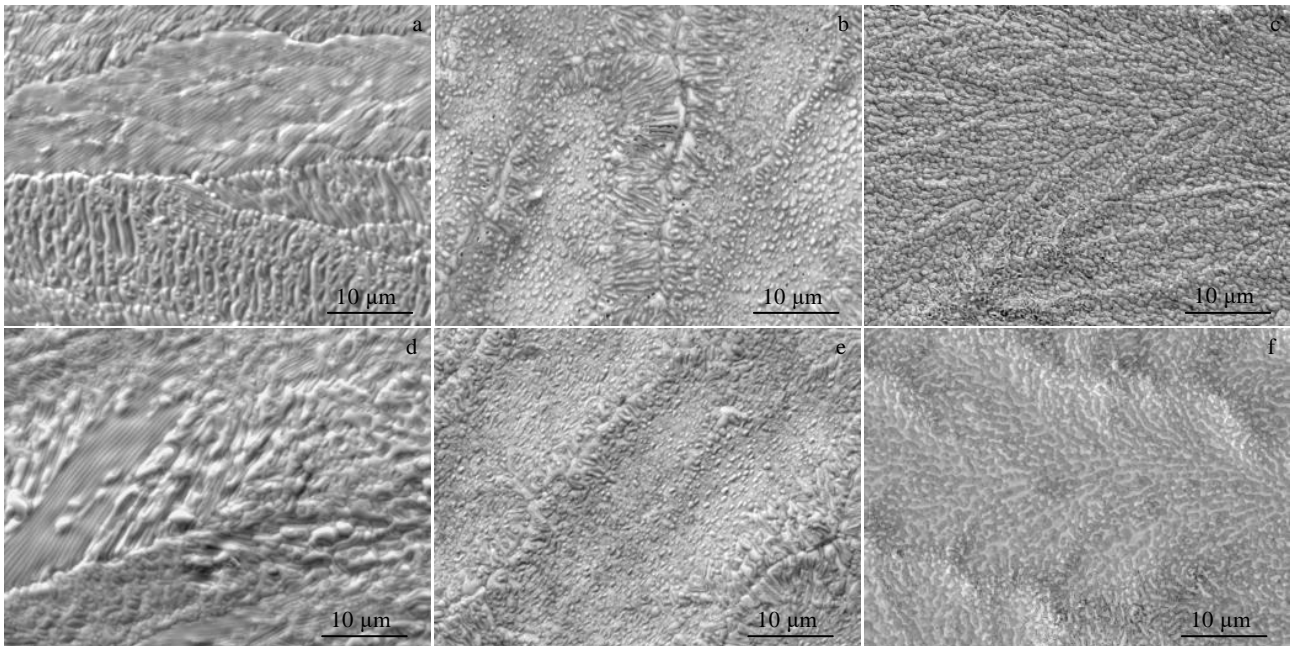


图 7 Co-24at%Sn 和 Co-24at%Sn-0.5at%Nb 共晶合金在不同过冷度下凝固试样表面组织形貌

Fig.7 Surface microstructures of Co-24at%Sn (a-c) and Co-24at%Sn-0.5at%Nb (d-f) eutectic alloys solidified at different undercoolings: (a) 45 K, (b) 153 K, (c) 206 K, (d) 30 K, (e) 153 K, and (f) 206 K

呈杂乱无章的分布状态,如图 7c 和 7f 所示。因此,添加了第三组元 Nb 的共晶合金凝固时组织重熔、熟化更为严重。Li 等人^[17]在进行 Ni-Sn 共晶合金深过冷凝固研究中提出初生共晶相的重熔分数可表示为:

$$f_{\alpha}^L = \frac{C_{\alpha}^* - C_{\alpha}}{C_E - C_{\alpha}} \quad (1)$$

$$f_{\beta}^L = \frac{C_{\beta} - C_{\beta}^*}{C_{\beta} - C_E} \quad (2)$$

$$f^L = f_{\alpha} f_{\alpha}^L + f_{\beta} f_{\beta}^L \quad (3)$$

其中, f_{α}^L 为 α 相的重熔分数, f_{β}^L 为 β 相的重熔分数, f^L 为共晶相的重熔分数, C_{α} 、 C_{β} 为 α 、 β 相在熔点温度的平衡成分, C_{α}^* 、 C_{β}^* 为共晶枝晶尖端 α 、 β 相平均成分, C_E 为共晶成分, f_{α} 、 f_{β} 为共晶组织中 α 、 β 相的体积分数。

随着过冷度的增大,初生固相中溶质截留效应越严重,固体中溶质元素的含量增加呈过饱和状态,所以共晶两相的重熔分数也越大,在较大的过冷度下重熔的固相颗粒在液相中进一步旋转、熟化为球形。当向共晶合金中添加微量的合金元素,其将部分固溶于已凝固固相中,增大了固相的溶质浓度,有利于温度再辉过程中固相重熔,降低共晶合金快速凝固过程中反常共晶形成的临界过冷度,如图 5 和图 7 所示。Ma 等人^[24]发现添加了第 3 组元 Mn 的 Co-Sn 共晶合金在熔体过冷度为 10 K 时便有反常共晶生成,低于本研究中添加了第 3 组元 Nb 的情况,这是因为 Mn 在 α -Co 和 β -Co₃Sn₂ 相中的溶质再分配系数分别为 0.57 和 1.2,共晶组织中的有效分配系数为 0.94。相比而言,第 3 组元 Nb 在 α -Co 和 β -Co₃Sn₂ 相中的溶质再分配系数分别为 0.19 和 0.44,共晶组织中的有效分配系数为 0.36^[22],因此第 3 组元 Mn 在 Co-Sn 共晶合金中的溶质再分配系数较大,凝固固相中 Mn 原子的固溶度较高,所以添加了 Mn 原子的共晶合金深过冷快速凝固过程中形成反常共晶的临界过冷度较小。

3 结 论

1) Ag-Cu/Co-Sn 共晶合金深过冷凝固过程中由于溶质过饱和在共晶枝晶内部重熔形成反常共晶,重熔形成的固相颗粒将作为剩余液相形核生长的基底,Ag-Cu 共晶中 α -Ag 有利于共晶相的形核生长,而 β -Cu 颗粒周围有 α -Ag 的晕圈。

2) 添加微量元素 Nb 的 Co-Sn 共晶合金在小过冷度下凝固生长模式由海藻晶转变为树枝晶,深过冷凝固时反常共晶形成的临界过冷度降低了,样品表面组织中反常共晶形成的临界过冷度较内部高。

3) Ag-Cu 共晶合金温度再辉曲线上慢速凝固阶段持续的时间较 Co-Sn 共晶合金要长。

参考文献 References

- [1] Cui Datian, Zhong Sujuan, Song Kexing *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2021, 50(6): 1935
- [2] Kang Jilong(康纪龙), Li Tingju(李廷举), Wang Tongmin(王同敏) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(S2): 335
- [3] Li Qizhi(李其智), Yu Hui(余 晖), Wang Zhifen(王志峰) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2019, 48(3): 1001
- [4] Kang J L, Li J F. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2020, 51(12): 6346
- [5] Wei B B, Yang G C, Zhou Y H. *Acta Metallurgica Materialia*[J], 1991, 39: 1249
- [6] Li Jinfu(李金富), Zhou Yaohe(周尧和). *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2018, 54(5): 627
- [7] Liu L J, Wei X X, Ferry M *et al.* *Scripta Materialia*[J], 2020, 174: 72
- [8] Zhao S, Li J F, Liu L *et al.* *Chinese Physics B*[J], 2009, 8(5): 1917
- [9] Liu F, Chen Y Z, Yang G C *et al.* *Journal of Materials Research*[J], 2007, 22(10): 2953
- [10] Lin X, Cao Y Q, Wang Z T *et al.* *Acta Materialia*[J], 2017, 126: 210
- [11] Liu L, Wei X X, Huang Q S *et al.* *Journal of Crystal Growth*[J], 2012, 358: 20
- [12] Wei X X, Lin X, Xu W *et al.* *Acta Materialia*[J], 2015, 95: 44
- [13] Kattamis T Z, Flemings M C. *Metallurgical Transactions*[J], 1970, 1: 1449
- [14] Jones B L. *Metallurgical Transactions*[J], 1971, 2: 2950
- [15] Goetzing R, Barth M, Herlach D M. *Acta Materialia*[J], 1998, 46: 1647
- [16] Li J F, Jie W Q, Zhao S *et al.* *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2007, 38(8): 1806
- [17] Li J F, Li X L, Liu L *et al.* *Journal of Materials Research*[J], 2008, 23(8): 2139
- [18] Yang C, Gao J, Zhang Y K *et al.* *Acta Materialia*[J], 2011, 59: 3915
- [19] Dong H, Chen Y Z, Wang K *et al.* *Scripta Materialia*[J], 2020, 177: 123
- [20] Clopet C R, Cochrane R F, Mullis A M. *Acta Materialia*[J], 2013, 61: 6894
- [21] Zhou K X, Li J J, Wu Q F *et al.* *Scripta Materialia*[J], 2021,

- 201: 113 952
- [22] Kang J L, Li J F. *Applied Physics A*[J], 2021, 127(11): 809
- [23] Kang J L, Xu W Q, Wei X X *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 695: 1498
- [24] Ma X L, Liu L. *Materials & Design*[J], 2015, 83: 138
- [25] Kang J L, Xu W Q, Wei X X *et al. Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2016, 47(12): 6187

Study on the Formation of Anomalous Eutectic During Undercooled Rapidly Solidification of Ag-Cu/Co-Sn Eutectic Alloys

Kang Jilong¹, Zhao Min², Liu Chenxi³

(1. School of Materials Science and Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070, China)

(2. Gansu Institute of Logistics and Information Technology, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070, China)

(3. School of Materials Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300354, China)

Abstract: The undercooled solidification experiment of Ag-Cu/Co-Sn eutectic alloy was performed by molten glass purification and cyclic overheating, and the effects of undercooling and minor Nb addition on the formation of anomalous eutectic were studied. The results show that anomalous eutectic is formed by remelting in the eutectic dendrite during rapid solidification. With the increase of undercooling, the morphology of eutectic phase changes from vermicular to spherical particles. The solid particles formed by remelting will be used as the substrate for the nucleation of residual liquid phase. The nucleation of two-phase in Ag-Cu eutectic is non reciprocal. With the addition of Nb to Co-Sn eutectic alloy, the critical undercooling of anomalous eutectic formation inside the sample decreases from 23 K to 15 K, and from 45 K to 30 K in the surface microstructure. Because the sample surface contact with the crucible wall which is conducive to the dissipation of latent heat of solidification, the critical undercooling of anomalous eutectic formation is higher. The duration of slow solidification stage on the temperature recalescence curve of Ag-Cu eutectic alloy is longer than that of Co-Sn eutectic alloy.

Key words: eutectic alloy; deep undercooled solidification; microstructure; anomalous eutectic; microelement

Corresponding author: Kang Jilong, Ph. D., Associate Professor, School of Materials Science and Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070, P. R. China, E-mail: kangjl@lztu.edu.cn