DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2019.07.006

温度诱导的液-液结构转变对 Sn-10%Sb 合金凝固的影响

刘明全[1],刘兰俊[2],祖方遒[2],史佳怡[1]
(1.常州机电职业技术学院,江苏 常州 213164; 2.合肥工业大学 材料科学与工程学院,安徽 合肥 230009)

摘　要:Sn-10%Sb 合金在 856～960 ℃可以发生温度诱导的液-液结构转变。研究了温度诱导液-液结构转变对 Sn-10%Sb 合金凝固行为及组织的影响。结果表明,合金熔体经历结构转变后,凝固时所需过冷度增大,并且凝固组织显著细化。

关键词:温度诱导的液-液结构转变;Sn-Sb 合金;过冷度;凝固组织

中图分类号:TG146.1　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1000-8365(2019)07-0654-03

Effect of Temperature-induced Liquid-liquid Structure Transition on the Solidification of Sn-10% Sb Alloy

LIU Mingquan[1], LIU Lanjun[2], ZU Fangqiu[2], SHI Jiayi[1]
(1. Changzhou Institute of Mechatronic Technology, Changzhou 213164, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: The Sn-10%Sb alloy can happen from 856 ℃ to 960 ℃ temperature-induced liquid-liquid structure transition. The effect of temperature-induced liquid-liquid structure transition on the solidification behavior and microstructure of Sn-10% Sb alloy was studied. The results show that the required supercooling degree increases and the solidification microstructure is refined obviously after the structural transformation of the alloy melting.

Key words: TI-LLST; Sn-Sb alloy; undercooling; solidification structure

Sn-Sb 合金是一种常见的包晶合金，该合金又称巴氏合金,在工业领域中被当作滑动材料,具有广泛应用价值,作为一种常用的轴承材料,越来越引起人们的兴趣[1,2]。众所周知,合金的凝固组织和性能不单取决于合金自身的成分,而是与其母相——合金熔体的结构和性质有直接的关系。近几年,人们对熔体热历史与凝固组织的关系进行了研究,取得了一定的成绩;结果表明[3-6],很多情况下,在熔体经过高于其液相线一定的温度进行保温处理后,其组织明显细化,这对工程材料的制备具有重大的意义。在我们的前期研究中[7],采用直流四电极法测量了 Sn-10%Sb 合金的电阻率随熔体温度变化的关系，发现熔体在 856～960 ℃范围内发生了温度诱导的液-液结构转变。本文以温度诱导的液-液结构转变为切入点，结合定向凝固和普通条件下凝固方法，研究了 Sn-10%Sb 合金经不同过热处理后凝固行为和凝固组织的变化。

1　试验材料与方法

依据 Sn-10%Sb 合金电阻率随温度发生异常变化的温度区间为参考,选取温度诱导的液-液结构转变前温度(600 ℃)和温度诱导的液-液结构转变后温度(1 000 ℃)两个温度点,制定相应的熔炼、保温规范。实验选取 Sn-10%Sb 合金为研究对象,采用纯度为 99.99%的纯锡和 99.99%的纯锑为原料按比例配制 20 克的试样。为防止合金发生高温氧化和减少挥发,所有试样在熔炼和保温过程都以 B_2O_3 作为覆盖剂加以保护。一组试样在温度诱导的液-液结构转变前温度(600 ℃)保温 1 h;另一组试样在温度诱导的液-液结构转变后温度 (1 000 ℃) 熔炼保温 0.5 h 后，转入预先升温到 600 ℃的电阻炉中保温 0.5 h，这样可以确保合金凝固初始温度的一致性。然后将金属液浇入温度为 400 ℃的定向凝固炉子中，待 20 s 其温度重新稳定后开始提拉，提拉速度为 100 μm/s，提拉 2 cm 后,进行淬火处理。对凝固试样进行剖切，

收稿日期:2019-03-03
基金项目:江苏高校品牌专业建设工程资助项目(PPZZY2015B187);常州机电职业技术学院院级课题(2017-YBKJ-07);国家自然科学基金项目(50571033);安徽省自然科学基金项目(070416234)
作者简介:刘明全(1983-),河南新乡人,硕士,讲师.研究方向:液态合金及成形基础.E-mail:lmq5012@163.com

打磨、抛光后用 10 mLHCl+10 mLH_2O+5g$FeCl_3$ 对试样进行腐蚀，最后用 LeciaDM4000 光学显微镜观察其金相组织。将进行过上述相同处理的合金熔体在坩埚中空冷，NiCr—NiSi 热电偶放入坩埚相同的部位固定，采用 KEITHLEY-2182 型纳伏表测取冷却过程中的温度值，并绘出凝固热分析曲线。

2　试验结果及讨论

2.1　试验结果

不同熔炼、保温条件下 Sn-10%Sb 熔体的定向凝固纵剖面组织（见图 1），图中黑色组织为 β(Sn) 相，白色相为 SnSb 化合物。可以看出，熔体在高于液-液结构转变的温度熔炼、保温后的凝固组织(见图 1b)，相对于在液-液结构转变前的凝固组织(见图 1a)，β(Sn) 固溶体得以明显细化。不同熔炼、保温条件下 Sn-10%Sb 熔体的定向凝固横截面组织见图 2，熔体在高于液-液结构转变的温度熔炼、保温后的凝固组织(见图 2b)，相对于在液-液结构转变前的凝固组织(见图 2a)β(Sn) 固溶体同样得以明显细化。

本次试验测定了液-液结构转变前后保温的 Sn-10%Sb 合金凝固热分析曲线(见图 3)。由图 3 可见，熔体在液-液结构转变后保温再凝固下来时，有明显的温度平台，其过冷度较之在液-液结构转变前保温成倍提高(见表 1)。对应于合金凝固行为的改变，Sn-10%Sb 熔体坩埚空冷的凝固组织也发生了较大变化：在液-液结构转变前保温，白色相 SnSb 化合物尺寸较大 (见图 4a)；而在液-液结构转变后保温，白色相 SnSb 化合物尺寸明显较小并细化(见图 4b)。

表1 熔炼保温温度对Sn-10%Sb合金热分析线上特征值的影响

Tab.1 Influence of melting temperature on characteristic value of Sn-10%Sb alloy thermal analysis

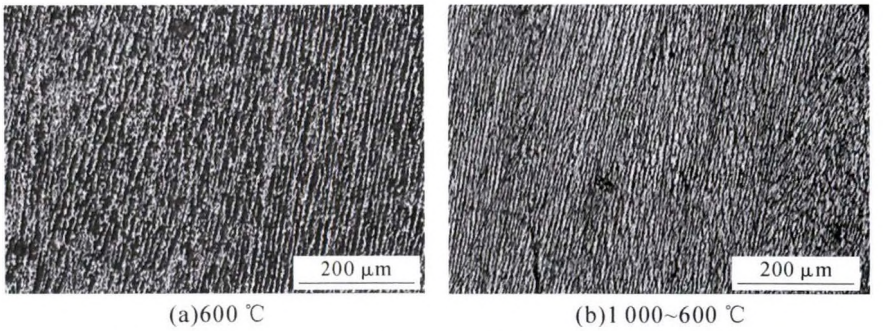
成分及熔炼条件	T_P/℃	T'_P/℃	ΔT/℃
Sn-10%Sb 600 ℃	250	247.97	2.03
Sn-10%Sb 1 000~600 ℃	250	241.13	8.87

以上试验结果显示：温度诱导液-液结构转变前后，由于其熔体的结构发生了变化，导致合金的凝固行为和凝固组织有了明显的变化。

2.2　分析与讨论

Sn-10%Sb 合金熔体凝固时首先析出 Sn_3Sb_2 相，随后发生 L+Sn_3Sb_2→β(Sn)固溶体的包晶转变。凝固结束后，随温度下降、Sb 在 β(Sn)固溶体中溶解度降低，由 β(Sn)固溶体中析出 SnSb 化合物。

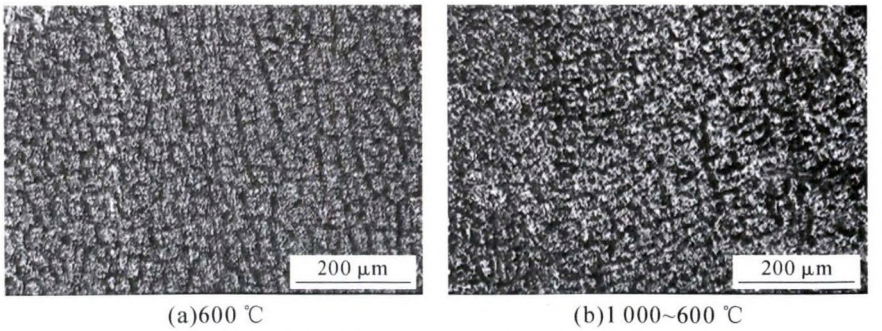
Sn-10%Sb 合金熔化后，熔体中仍保留了部分具有固态结构特征的化学短程有序结构。当试样在 600 ℃即液-液结构转变前保温时，熔体中类固型团簇没有被大量打破，如果这些原子团簇的尺寸较大，在较小的过冷度下，由于成分起伏、温度起伏、能量起伏等因素而获得一些原子后，这些原子团簇的尺寸容易达到临界形核尺寸 r_C，其尺寸继续增大会引起系统自由能 ΔG 减小，使其能够自发长大而直接



(a)600 ℃　　(b)1 000~600 ℃

图 1 不同熔炼保温情况下 Sn-10%Sb 熔体的定向凝固纵剖面组织

Fig.1 Longitudinal section microstructure of Sn-10%Sb melting under different melting and holding conditions



(a)600 ℃　　(b)1 000~600 ℃

图 2 不同熔炼保温情况下 Sn-10%Sb 熔体的定向凝固横截面组织

Fig.2 Cross section microstructure of Sn-10%Sb melting under different melting and holding conditions

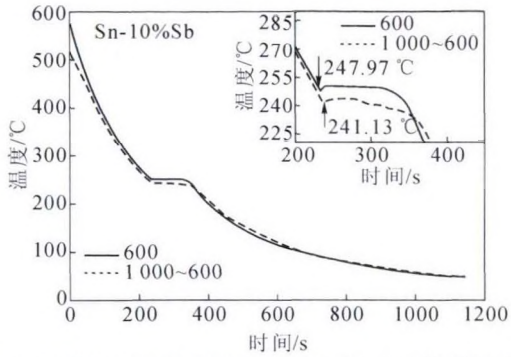
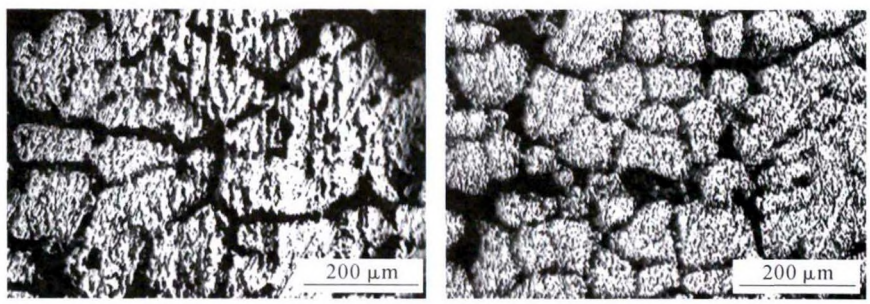


图 3 液-液结构转变前后保温 Sn-10%Sb 合金凝固热分析曲线

Fig.3 Solidification thermal analysis temperature-time curve of Sn-10%Sb alloy before and after liquid-liquid structure transition

成为临界晶核，此时熔体的情况对形核有利，在凝固初期结晶相能顺利地形核、长大，由于结晶相尺寸较大且聚集在一起，故其凝固后 SnSb 化合物尺寸较大。

当 Sn-10%Sb 合金熔体在高温下发生液-液结构转变后，熔体中类固型原子团簇被大量打破，熔体结构变得更加均匀和无序，熔体中可以直接作为临界晶核的原子团簇消失或减少，根据形核理论中形核半径与过冷度的关系[8]，熔体发生结构转变后，较小的原子团簇只有在更大的过冷度下才能够达到临界形核尺寸。故熔体在发生液-液结构转变后，凝固所需过冷度增大(见表 1)，凝固组织明显细化、均匀。



(a)600 ℃ (b)1 000~600 ℃

图 4 Sn-10%Sb 空冷凝固组织

Fig.4 Microstructure of Sn-10%Sb alloy solidified in air

3 结论

(1)基于前期实验研究结果，对 Sn-10%Sb 合金分别在其温度诱导液-液结构转变温度上、下进行熔炼，研究了温度诱导液-液结构转变对 Sn-10%Sb 合金凝固行为和组织的影响。发现经历了温度诱导液-液结构转变的合金凝固过冷度加大、凝固组织的形貌有明显的差异。

(2)温度诱导液-液结构转变对 Sn-10%Sb 合金凝固行为和组织影响的研究，对于熔体过热处理温度的选择以及凝固组织的控制，都具有重要意义。

参考文献：

[1] 关翔锋，朱定一，陈丽娟. Sn-Sb 包晶合金的快速凝固 [J]. 中国有色金属学报，2004，14(1)：93-98.

[2] 胡小武，李双明，刘 林. Sn-16%Sb 包晶合金的定向凝固组织演化研究[J]. 铸造，2008，57(5):446-450.

[3] Wanqi Jie, Zhongwei Chen, w. REIE, et al. Superheat treatment of Al-7Si-0.55Mg melt and its influences Oil the solidification structures and mechanical properties[J]. Metallurgical and Materials Transitions A, 2003(34)：799-806.

[4] Peijie Li, V. I. Nikitin, E. G Kandalova, et al. Effect of melt overheating, cooling and solidification rates on Al·wt.%Si alloy structure[J]. Matter. Sci. Eng. A, 2002(332)：71-374.

[5] 周振平，李荣德，马建超. 两种热速处理工艺对 Al.5%Fe 合金组织的影响[J]. 热加工工艺，2004，33(8)：15-17.

[6] Yun Xi, Fangqiu Zu, Lanjun Liu, et al. Abnormal solidification of Pb·Sn Alloy induced by liquid structure transition [J]. Kovove Mater, 2005(43)：432-439.

[7] 沈融融. 电阻率法研究二元合金温度诱导不连续液-液结构转变[D]，合肥：合肥工业大学，2006.

[8] 胡汉起. 金属凝固原理[M]. 北京:机械工业出版社，2000.

(上接第 653 页)

究[D]. 太原：太原理工大学，2017.

[15] 张文磊，樊建锋，张华，等. 高压低温烧结 AZ91 细晶镁合金及其力学性能的研究[J]. 太原理工大学学报，2015(4): 380-384.

[16] Choi H J, Kim Y, Shin J H, et al. Deformation behavior of magnesium in the grain size spectrum from nano-to micrometer[J]. Materials Science & Engineering A, 2010, 527(6): 1565-1570.

[17] 刘瑞江，张业旺，闻崇炜，等. 正交试验设计和分析方法研究[J]. 实验技术与管理，2010，27(9): 52-55.

[18] 郝拉娣，于化东. 正交试验设计表的使用分析 [J]. 编辑学报，2005，17(5): 334-335.