

三元 $\text{Fe}_{62.5}\text{Cu}_{27.5}\text{Sn}_{10}$ 合金的快速凝固组织演变机制

夏瑱超, 王伟丽, 翟 薇, 李志强, 魏炳波

(西北工业大学 应用物理系, 西安 710072)

摘 要: 在自由落体条件下研究三元 $\text{Fe}_{62.5}\text{Cu}_{27.5}\text{Sn}_{10}$ 合金的亚稳相分离和凝固组织形成规律。结果表明: 液相分离使得合金液滴在快速凝固过程中形成 2~3 层壳核组织和均匀弥散组织, 其相组成为 α -Fe 固溶体和 Cu_3Sn 金属间化合物相。分析液滴内部 L_2 (富 Cu)液相的运动特征发现, 温度梯度和浓度梯度所引起的 Marangoni 运动促进壳核组织的形成, 合金液滴的最终凝固组织由冷却速率、过冷度和 Marangoni 运动共同决定。如果液滴直径足够小, 快速冷却能够抑制液相分离, 凝固组织演变为等轴枝晶形态, 其相组成为 α -Fe 固溶体和 Cu_2FeSn 化合物。EDS 分析显示, 初生 α -Fe 相在快速凝固过程中发生了显著的溶质截留效应。

关键词: Fe-Cu-Sn 合金; 相分离; 快速凝固; Marangoni 运动

中图分类号: TG113.12

文献标志码: A

Microstructural evolution mechanism of rapidly solidified ternary $\text{Fe}_{62.5}\text{Cu}_{27.5}\text{Sn}_{10}$ alloy

XIA Zhen-chao, WANG Wei-li, ZHAI Wei, LI Zhi-qiang, WEI Bing-bo

(Department of Applied Physics, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: Liquid ternary $\text{Fe}_{62.5}\text{Cu}_{27.5}\text{Sn}_{10}$ alloy was rapidly solidified under free fall condition. The results show that the liquid phase separation leads to the formation of two- or three-layer core-shell structures and uniformly dispersed structures. These two types of microstructures are both composed of α -Fe and Cu_3Sn phases. According to the movement characteristics of L_2 (Cu-rich) liquid phase, the thermal and solutal Marangoni migrations are the dynamic mechanisms responsible for the development of core-shell structure. The finally solidified microstructure of ternary $\text{Fe}_{62.5}\text{Cu}_{27.5}\text{Sn}_{10}$ alloy depends on the combined effects of cooling rate, undercooling and Marangoni migration. If the droplet diameter is sufficiently small so that its high cooling rate suppresses the liquid phase separation, the solidification microstructure evolves into the equiaxed dendrite morphology. The dendritic microstructure is composed of α -Fe solid solution and Cu_2FeSn intermetallic compound. EDS analysis reveals that α -Fe phase exhibits a remarkable solute trapping effect during containerless rapid solidification.

Key words: Fe-Cu-Sn alloy; phase separation; rapid solidification; Marangoni migration

偏晶合金的相分离与快速凝固一直是凝聚态物理和材料科学领域的重要研究课题^[1-6]。在常规凝固条件下, 偏晶合金由于 Stokes 运动, 两个液相迅速分离, 最终形成宏观偏析或组元分层的凝固组织从而限制了偏晶合金的应用^[7]。而具有均匀弥散分布组织的偏晶合金可广泛应用于制造电接触器件、自润滑轴承、高

延展性高温超导体及高矫顽力永磁体等^[8]。落管无容器处理技术是实现合金熔体快速凝固的方法之一, 它能够有效抑制由于重力引起的自然对流和 Stokes 运动等, 从而有利于获得均匀弥散的偏晶组织。

在落管中, 合金熔体被分散成许多微米级的小液滴, 使其在自由下落过程中处于无容器和微重力状态,

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51101123, 51027005); 西北工业大学基础研究基金资助项目(JC20120245, JC20110280)

收稿日期: 2012-05-29; 修订日期: 2012-10-09

通信作者: 魏炳波, 教授, 博士; 电话: 029-88431666; E-mail: bbwei@nwpu.edu.cn

实现合金熔体的快速凝固。然而, 仅仅消除重力并不能保证获得均匀弥散的偏晶组织, 其它非重力因素如第二相液滴的 Marangoni 运动等也制约着偏晶合金的相分离行为。目前对偏晶合金的研究大多集中在二元合金, 由于三元偏晶合金的快速凝固过程更为复杂, 相关研究仍然较少^[9-11], 其液相分离和微观组织演化机制尚需进一步探索。

本文作者选取三元 $\text{Fe}_{62.5}\text{Cu}_{27.5}\text{Sn}_{10}$ 合金进行自由落体实验, 着重研究其快速凝固组织形成机制。通过分析合金熔体的传热特性及内部运动过程, 对自由落体条件下合金凝固组织演变规律进行深入探索。

1 实验

三元 $\text{Fe}_{62.5}\text{Cu}_{27.5}\text{Sn}_{10}$ 合金在 3 m 落管中实现快速凝固。所用母合金由高纯 $\text{Fe}(99.99\%)$ 、 $\text{Cu}(99.999\%)$ 和 $\text{Sn}(99.995\%)$ 在超高真空高频感应熔炼装置中熔配而成, 样品质量约为 1 g。

落管实验时, 先将母合金放入底部开有 0.3 mm 喷嘴的 $d15\text{ mm} \times 160\text{ mm}$ 石英试管中, 再将试管安装在落管真空室的顶部。抽真空至 $2.0 \times 10^{-4}\text{ Pa}$ 后反充体积比为 4:1 的高纯 $\text{He}(99.999\%)$ 和 $\text{Ar}(99.999\%)$ 的混合气体至 0.1 MPa。用高频感应方法加热试样至合金液相线温度以上 200 K 左右, 保温 25 s 后向试管中通入高压 Ar 气, 使合金熔体雾化成微小液滴下落。合金液滴在自由落体运动过程中快速凝固。实验结束后, 将合金样品分级镶嵌和抛光, 用 1 mL $\text{HF}+1\text{ mL HNO}_3+60\text{ mL C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 溶液腐蚀 3 s。采用 Netzsch DSC 404C 型差示扫描量热仪测定合金的热力学性质, 用 Rigaku D/max 2500V 型 X 射线衍射仪和 FEI Sirion 型扫描电子显微镜对合金的相组成和微观组织进行分析, 并用 Oxford INCA Energy 3000 型能谱分析仪对合金的微区溶质分布进行研究。

2 结果与分析

2.1 热分析及相组成特征

图 1 中 A 点为三元 $\text{Fe}_{62.5}\text{Cu}_{27.5}\text{Sn}_{10}$ 合金在 Fe-Cu-Sn 相图 1523 K 等温截面图^[12]中的位置, 该合金位于液相亚稳不混溶区域。为了研究其相变过程, 采用 DSC 方法进行了热分析。试样质量为 59.75 mg, 加热和冷却速率均为 10 K/min, 热分析曲线如图 2(a)所示。可以看出, 三元 $\text{Fe}_{62.5}\text{Cu}_{27.5}\text{Sn}_{10}$ 合金的液相面温度为

1 696 K, 固相面温度为 906 K。

对常规条件下三元 $\text{Fe}_{62.5}\text{Cu}_{27.5}\text{Sn}_{10}$ 合金进行 X 射线衍射分析以确定合金的相组成, 结果如图 2(b)所示。

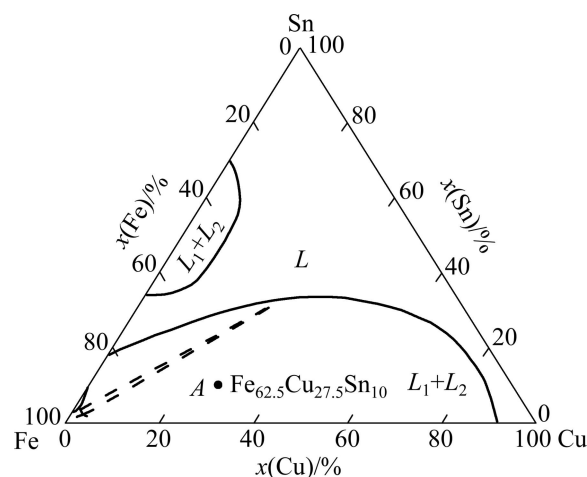


图 1 三元 $\text{Fe}_{62.5}\text{Cu}_{27.5}\text{Sn}_{10}$ 合金在 Fe-Cu-Sn 相图^[12]中的位置

Fig. 1 Location of ternary $\text{Fe}_{62.5}\text{Cu}_{27.5}\text{Sn}_{10}$ alloy in Fe-Cu-Sn phase diagram^[12]

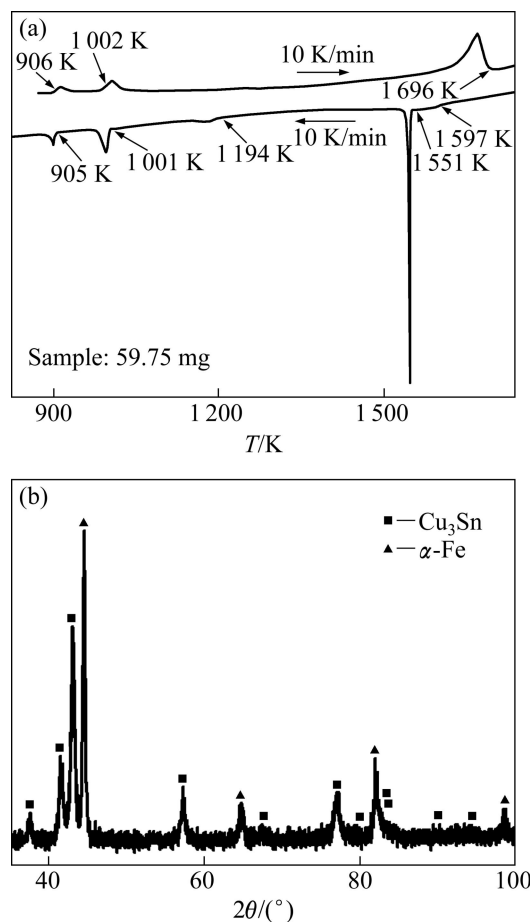


图 2 三元 $\text{Fe}_{62.5}\text{Cu}_{27.5}\text{Sn}_{10}$ 合金的 DSC 曲线和 XRD 谱

Fig. 2 DSC thermogram (a) and XRD pattern (b) of ternary $\text{Fe}_{62.5}\text{Cu}_{27.5}\text{Sn}_{10}$ alloy

显然, 合金的微观组织由 $\alpha\text{-Fe}$ 和 Cu_3Sn 两相组成。根据图 2(a) 中凝固曲线分析可知, 在 1597 K 时, 合金熔体首先发生液相分离, $L \rightarrow L_1 + L_2$, 其中 L_1 为富 Fe 液相, L_2 为富 Cu 液相。当温度降至 1551 K 时, 领先形核的 $\gamma\text{-Fe}$ 相从液相中析出, 即 $L_1 \rightarrow \gamma\text{-Fe}$ 。随着温度的继续降低, 1194 K 时发生 $\gamma\text{-Fe} \rightarrow \alpha\text{-Fe}$ 的同素异构转变。在 1001 K 时发生包晶反应, $\alpha\text{-Fe} + L_2 \rightarrow \gamma_1(\text{Cu}_3\text{Sn})$ 。在 905 K 时再次发生同素异构转变, $\gamma_1(\text{Cu}_3\text{Sn}) \rightarrow \varepsilon(\text{Cu}_3\text{Sn})$ 。因此, 在平衡或近平衡凝固条件下, 其相组成应为 $\alpha\text{-Fe}$ 固溶体和 Cu_3Sn 化合物。

2.2 凝固组织演变

快速凝固组织分析表明, 三元 $\text{Fe}_{62.5}\text{Cu}_{27.5}\text{Sn}_{10}$ 合金的结构演变与液滴直径密切相关。对于直径(D)为 409~1 050 μm 的大液滴, 快速凝固过程中发生了明显的液相分离。当液滴直径减小至 65~393 μm 范围时, 合金熔体主要以枝晶生长方式快速凝固。

图 3 所示为三元 $\text{Fe}_{62.5}\text{Cu}_{27.5}\text{Sn}_{10}$ 合金在自由落体条件下发生相分离的凝固组织形貌。其中, 黑色相为 $\alpha\text{-Fe}$ 固溶体, 白色相是 Cu_3Sn 化合物。图 3(a) 所示为直径 $D=1\ 050\ \mu\text{m}$ 液滴的凝固组织, 呈现为三层壳核组织形态。液滴的外层和内层均为富 Cu 区, 中间层为富 Fe 区。在富 Fe 区中存在大量的颗粒状 Cu_3Sn 相。图 3(b) 所示为直径 $D=700\ \mu\text{m}$ 液滴的凝固组织, 呈现为两层壳核组织, 由外层的富 Cu 区和内层的富 Fe 区构成。其中在富 Fe 区边缘弥散分布着大量细小的 Cu_3Sn 相颗粒, 而在其中间部位则存在着直径较大的 Cu_3Sn 相颗粒, 外层的富 Cu 区厚度明显减小。随着液滴直径的进一步减小, Cu_3Sn 相颗粒的尺寸减小, 外层的富 Cu 区逐渐消失。液滴直径 $D=409\ \mu\text{m}$ 时, 凝固组织已经形成均匀弥散组织形态, 在富 Fe 相基底上弥散分布着大量的 Cu_3Sn 相小颗粒, 如图 3(c) 所示。

当液滴直径 $D < 409\ \mu\text{m}$ 时, 凝固组织和相组成均发生了变化。图 4 所示为三元 $\text{Fe}_{62.5}\text{Cu}_{27.5}\text{Sn}_{10}$ 合金微

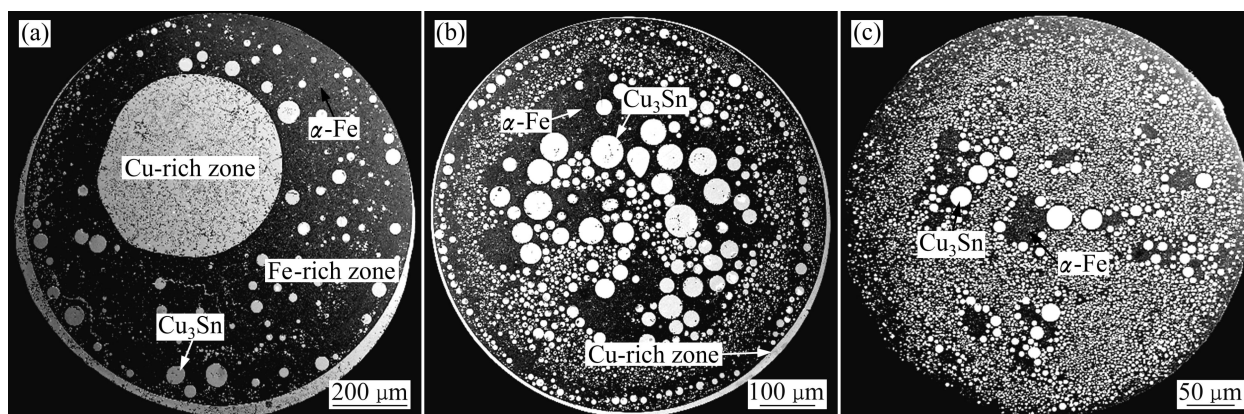


图 3 三元 $\text{Fe}_{62.5}\text{Cu}_{27.5}\text{Sn}_{10}$ 合金发生相分离组织随液滴直径的变化

Fig. 3 Phase separated solidification microstructures with changes of droplets diameter of ternary $\text{Fe}_{62.5}\text{Cu}_{27.5}\text{Sn}_{10}$ alloy: (a) $D=1050\ \mu\text{m}$; (b) $D=700\ \mu\text{m}$; (c) $D=409\ \mu\text{m}$

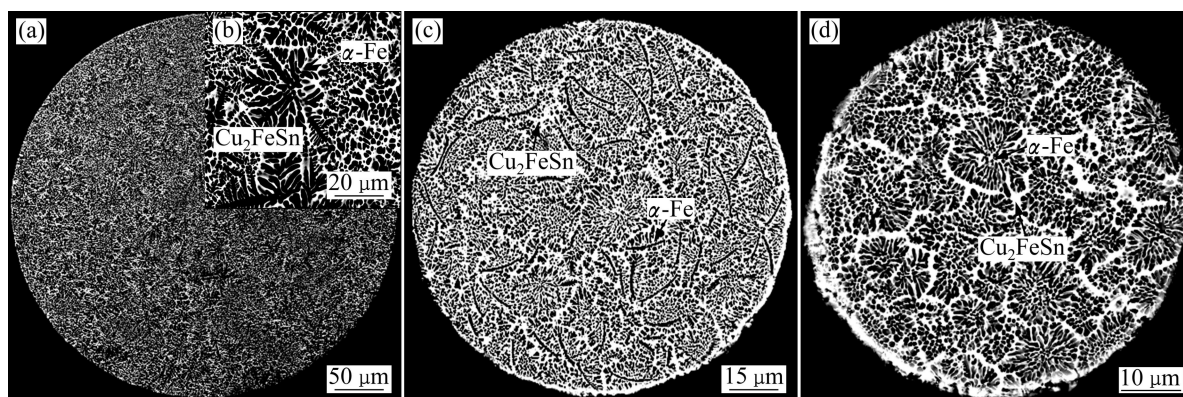


图 4 三元 $\text{Fe}_{62.5}\text{Cu}_{27.5}\text{Sn}_{10}$ 合金枝晶组织随液滴直径的变化

Fig. 4 Dendritic microstructures with changes of droplets diameter of ternary $\text{Fe}_{62.5}\text{Cu}_{27.5}\text{Sn}_{10}$ alloy: (a) $D=393\ \mu\text{m}$; (b) Enlarged organization; (c) $D=113\ \mu\text{m}$; (d) $D=65\ \mu\text{m}$

小液滴在自由落体条件下形成的微观组织形态, 主要表现为枝晶组织特征, 通过能谱 (EDS) 分析可知, 黑色相为 α -Fe 相, 白色相是 Cu_2FeSn 化合物。图 4(a) 和 (b) 所示为直径 $D=393\ \mu\text{m}$ 液滴的凝固组织, 内部均匀分布着团簇状 α -Fe 相枝晶, 一次枝晶比较发达, 主干长度达到 $20\ \mu\text{m}$ 。如图 4(c) 所示, $D=113\ \mu\text{m}$ 液滴的凝固组织内部则分布着蠕虫状 α -Fe 相枝晶, 一次枝晶主干长度为 $13.8\ \mu\text{m}$ 。随着液滴直径的进一步减小, 凝固组织逐渐细化, 如图 4 (d) 所示, $D=65\ \mu\text{m}$ 液滴的凝固组织转变为菊花状的组织形态, 一次枝晶主干长度仅为 $6.7\ \mu\text{m}$ 。

图 5 所示为自由落体条件下三元 $\text{Fe}_{62.5}\text{Cu}_{27.5}\text{Sn}_{10}$ 合金不同直径液滴的凝固组织及其组成相的 EDS 谱。图 5(a) 给出了 $D=1\ 050\ \mu\text{m}$ 液滴的局部组织形态, α -Fe 相在凝固组织中呈现出基底组织中的黑色相, 白色 Cu_3Sn 化合物在 α -Fe 相基底上弥散分布。图 5(b) 给出了 $D=65\ \mu\text{m}$ 液滴的局部组织形态, α -Fe 相在凝固组织中表现为菊花状的枝晶形态, 白色 Cu_2FeSn 相分布于 α -Fe 相枝晶间隙。为了清楚地区分两种形态下各相的差别及其溶质分布规律, 对凝固组织中的各个相进行了 EDS 分析, 图 5(c)~(d) 和 (e)~(f) 所示分别对应液滴直径 $D=1\ 050\ \mu\text{m}$ 和 $D=65\ \mu\text{m}$ 组成相的能谱结果。

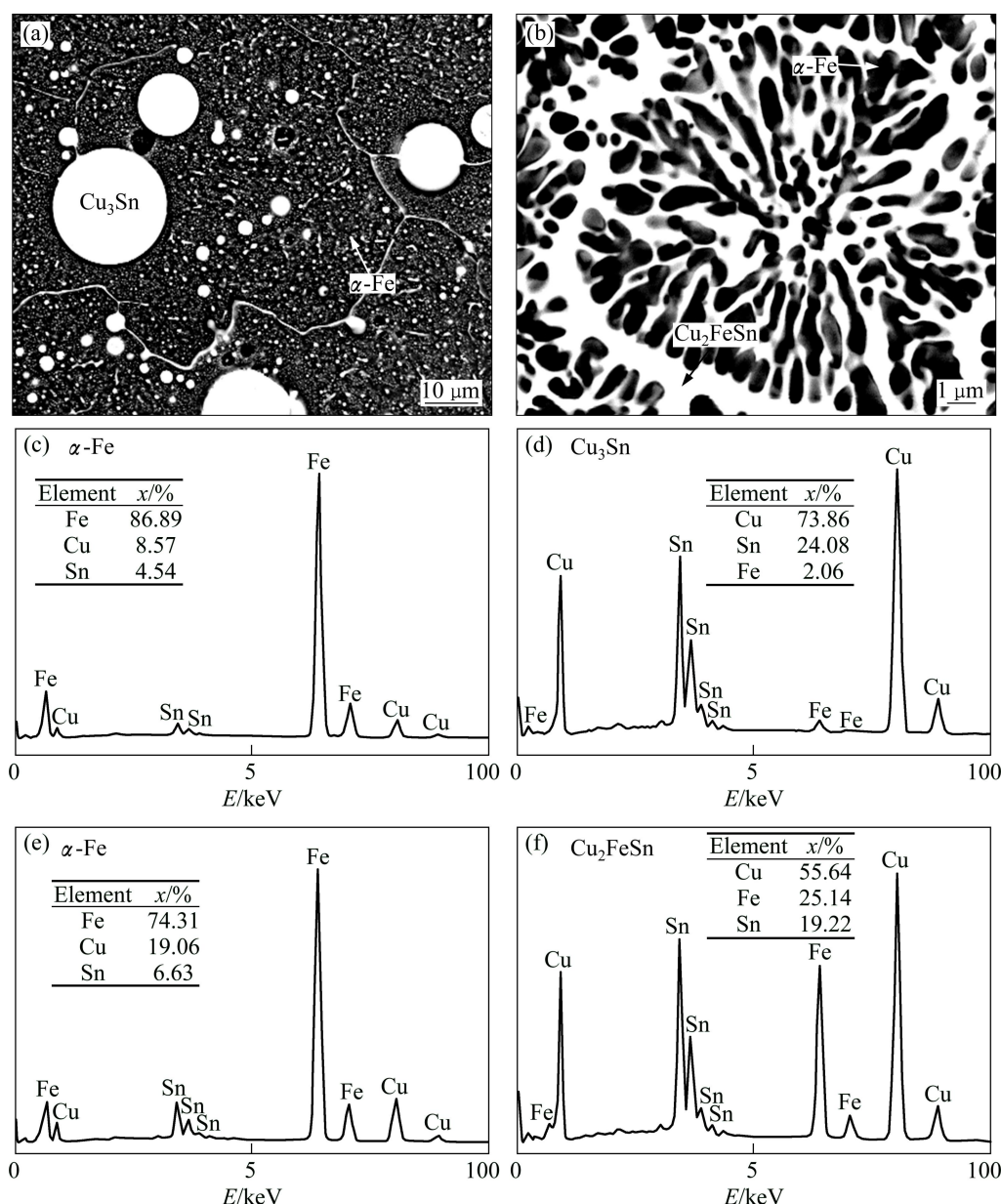


图 5 三元 $\text{Fe}_{62.5}\text{Cu}_{27.5}\text{Sn}_{10}$ 合金不同直径液滴的凝固组织及其组成相的能谱分析

Fig. 5 Microstructures of $\text{Fe}_{62.5}\text{Cu}_{27.5}\text{Sn}_{10}$ alloy droplets with different diameters and EDS analysis of various phases: (a) $D=1\ 050\ \mu\text{m}$; (b) $D=65\ \mu\text{m}$; (c), (d) EDS analysis of $D=1\ 050\ \mu\text{m}$ droplet; (e), (f) EDS analysis of $D=65\ \mu\text{m}$ droplet

可以看出,随着液滴直径的下降,初生 α -Fe 相的溶质含量显著增大,Cu 含量(摩尔分数)由 8.57% 上升至 19.06%,Sn 含量由 4.54% 增加到 6.63%。

2.3 液滴传热分析

在自由落体实验中,合金熔体被分散成微小液滴下落。由于液滴下落的时间很短,不同直径液滴的凝固时间也不同,很难直接测定液滴在下落过程中的温度。为了揭示冷却速率和温度场与三元 Fe_{62.5}Cu_{27.5}Sn₁₀ 合金快速凝固组织的关系,对于微小液滴的传热特性进行了分析。在计算过程中只考虑内部热传导,忽略其内部对流。基于一维热传导模型,合金液滴在极坐标系下的传热方程为

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha_L \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) \quad (1)$$

液滴在自由落体条件下的初始条件和边界条件分别为

$$T(r, 0) = T_0 \quad (2)$$

$$-\lambda_L \left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{r=\frac{D}{2}} = h(T_s - T_e) + \varepsilon_h \sigma_{SB}(T_s^4 - T_e^4) \quad (3)$$

液滴内部温度梯度:

$$G_L = \frac{\partial T}{\partial r} \quad (4)$$

式中: α_L 和 λ_L 分别为液态合金的热扩散系数和导热系数, ε_h 为液滴的表面辐射系数, σ_{SB} 为 Stefan-Boltzmann 常数, h 为液滴与环境的对流换热系数^[13], T_0 为液滴下落初始温度, T_e 为环境温度, T_s 为液滴表面温度, r 为液滴的径向坐标, D 为液滴的直径, t 为时间。

根据式(1)~(4)计算了自由落体条件下液滴表面冷却速率随时间的变化以及液滴温度梯度随时间和位置的变化关系,如图 6 和 7 所示。由图 6 可知,大直径液滴的冷却速率随下落时间变化较慢,液滴的凝固时间较长。而小直径液滴表面冷却速率随下落时间延长而急剧减小,液滴的凝固时间显著缩短。液滴下落初始时刻,直径为 1 050 μm 和 65 μm 液滴的表面冷却速率分别为 1.6×10^3 和 1.8×10^5 K/s。当液滴下落 0.06 s 时,直径为 65 μm 的液滴已经完成凝固,液滴的表面冷却速率为 176.7 K/s。而直径为 1 050 μm 的液滴在下落 0.78 s 时,其表面冷却速率为 819.3 K/s。

温度梯度产生的原因是液滴在自由下落过程中其表面和内部散热方式存在差异。液滴表面温度的影响因素主要是液滴与周围惰性气体直接对流换热和辐射

散热^[14],而液滴内部温度的下降主要依赖于热传导,其冷却滞后于表面。由图 7 可知,任意时刻液滴中心温度梯度均为零。随着液滴直径的减小,温度梯度呈现上升趋势。当液滴下落 0.1 s 时,直径为 1 050 和 409 μm 液滴的表面温度梯度分别为 -13.2 和 -15.6 K/mm。随着下落时间的延长,液滴径向温度梯度减小。液滴下落 0.2 和 0.5 s 时,直径为 409 μm 液滴的表面温度梯度分别为 -10.6 和 -3 K/mm。而液滴下落 0.1 s 时,直径为 65 μm 液滴的表面温度梯度已经从初始时刻的 -51.8 K/mm 减小为 0。

在凝固过程中,过冷度是结晶的热力学驱动力,对合金熔体的凝固组织形成有着重要的影响。在自由落体条件下,过冷度随着液滴直径的减小而增大^[6]。

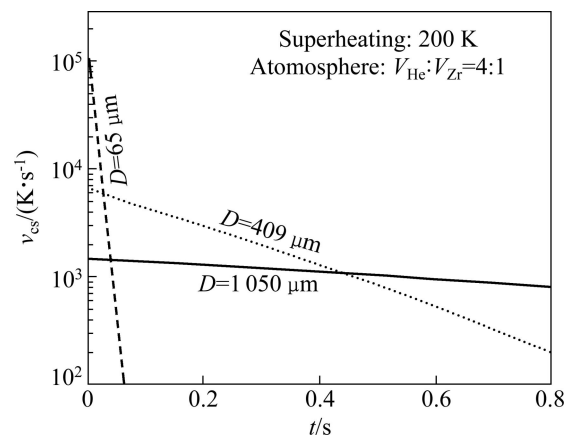


图 6 液滴表面冷却速率随时间的变化

Fig. 6 Surface cooling rate of Fe_{62.5}Cu_{27.5}Sn₁₀ alloy droplets versus time

2.4 液滴内部运动

在微重力条件下,合金液相分离的 Stokes 运动受到了显著的抑制,Marangoni 运动成为影响偏晶合金相分离的主要因素^[15-16]。温度梯度引起的 Marangoni 运动促使第二相液滴向温度高的区域运动,而浓度梯度所引起的 Marangoni 运动则驱使第二相液滴向界面张力小的液滴表层运动^[11]。在温度梯度的作用下,第二相 L_2 (富 Cu)液滴 Marangoni 运动速度 v_{Mt} 的表达式为^[6, 17]

$$v_{Mt} = -\frac{2\lambda_1 \nabla \sigma_t}{(2\lambda_1 + \lambda_2)(2\eta_1 + 3\eta_2)} r \quad (5)$$

$$\nabla \sigma_t = \frac{\partial \sigma}{\partial T} \cdot \frac{\partial T}{\partial r} \quad (6)$$

式中: r 为第二相 L_2 (富 Cu)液滴的半径, $\nabla \sigma_t$ 为温度梯度引起的界面张力梯度, $\partial \sigma / \partial T$ 为界面张力的温度

系数, λ_1 和 λ_2 分别为母相和第二液相的导热系数, η_1 和 η_2 分别为母相和第二液相的粘度, $\partial T / \partial r$ 为合金液滴的温度梯度。

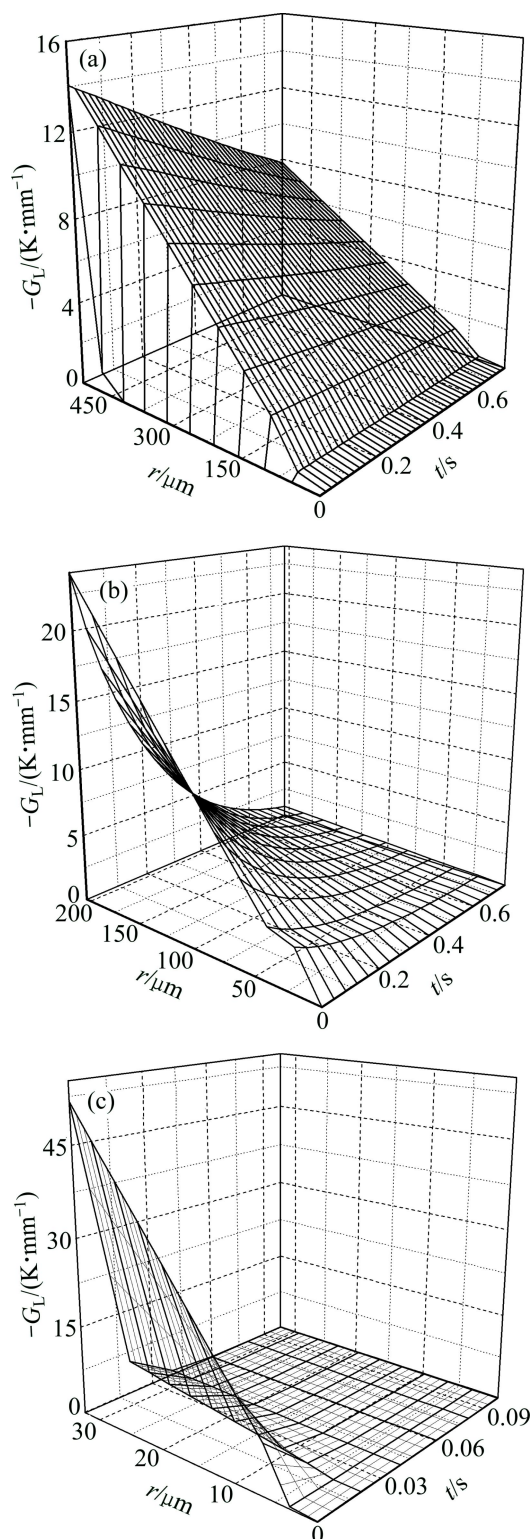


图7 不同直径液滴温度梯度随时间和位置的变化

Fig. 7 Temperature gradient of $\text{Fe}_{62.5}\text{Cu}_{27.5}\text{Sn}_{10}$ alloy droplets versus time and radius: (a) $D=1\,050\,\mu\text{m}$; (b) $D=409\,\mu\text{m}$; (c) $D=65\,\mu\text{m}$

在浓度梯度的作用下, 第二相 L_2 (富 Cu)液滴 Marangoni 运动速度 v_{Mc} 的表达式为^[11, 18]

$$v_{\text{Mc}} = -\frac{2D_1\nabla\sigma_c}{(2D_1+D_2)(2\eta_1+3\eta_2)}r \quad (7)$$

式中: $\nabla\sigma_c$ 为溶质浓度梯度引起的界面张力梯度, D_1 和 D_2 分别是母相和第二液相的溶质扩散系数。

三元 $\text{Fe}_{62.5}\text{Cu}_{27.5}\text{Sn}_{10}$ 合金包含溶质 Cu 和溶质 Sn, $\nabla\sigma_c$ 包含了下列两项:

$$\nabla\sigma_c = \frac{\partial\sigma}{\partial c_{\text{Cu}}} \cdot \frac{\partial c_{\text{Cu}}}{\partial r} + \frac{\partial\sigma}{\partial c_{\text{Sn}}} \cdot \frac{\partial c_{\text{Sn}}}{\partial r} \quad (8)$$

式中: c_{Cu} 和 c_{Sn} 分别为溶质 Cu 和 Sn 的浓度, $\partial\sigma/\partial c_{\text{Cu}}$ 和 $\partial\sigma/\partial c_{\text{Sn}}$ 为界面张力的浓度系数, $\partial c_{\text{Cu}}/\partial r$ 和 $\partial c_{\text{Sn}}/\partial r$ 为溶质 Cu 和 Sn 的浓度梯度。

基于 Cahn-Hilliard 模型^[19-20], 可以将两个液相之间的界面张力表达为

$$\sigma_{LL} = 1.2N_V\lambda_a k_B T_c \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{1.22} \quad (9)$$

式中: N_V 为单位体积内的原子数, λ_a 为界面原子距离, k_B 为波尔兹曼常数, T_c 是临界温度。

在自由落体实验中, 由于惰性气体的充入, 存在一定的残余重力, 第二液相 L_2 (富 Cu)液滴的 Stokes 运动速度可以表示为^[14]

$$v_s = \frac{2(\rho_2 - \rho_1)(\eta_1 + \eta_2)g}{3\eta_1(2\eta_1 + 3\eta_2)}r^2 \quad (10)$$

式中: g 为残余重力加速度, ρ_1 和 ρ_2 分别为母相和 L_2 (富 Cu)相液滴的密度。

根据式(5)~(10)计算了 L_2 (富 Cu)液相的 3 种运动速度随其半径变化情况, 其结果如图 8 所示。

由图 7 和 8 可以看出, 随着液滴直径的减小, 温度梯度增大, 温度梯度引起的 Marangoni 运动速度 v_{Mt} 呈现上升趋势。浓度梯度引起的 Marangoni 运动速度显著大于温度梯度引起的 Marangoni 运动速度。在浓度梯度的作用下, 当 L_2 (富 Cu)相液滴半径为 $15\,\mu\text{m}$ 时, 直径为 $1050\,\mu\text{m}$ 的合金液滴中 Marangoni 运动速度为 $2.97\,\text{mm/s}$ 。这是温度梯度作用下液滴 Marangoni 运动速度的 4.5 倍。当液滴直径减小到 $409\,\mu\text{m}$ 时, 其 Marangoni 运动速度 v_{Mc} 为 $4.82\,\text{mm/s}$, 是温度梯度作用下液滴 Marangoni 运动速度的 4.3 倍。在微重力条件下, 小液滴的 Stokes 运动受到抑制。当 L_2 (富 Cu)相小液滴的半径为 $15\,\mu\text{m}$ 时, 其 Stokes 运动速度 v_s 仅为 $1.92 \times 10^{-2}\,\mu\text{m/s}$, 与相同半径下小液滴的 Marangoni 运动速度相比可以忽略不计。可见 L_2 (富 Cu)相小液滴

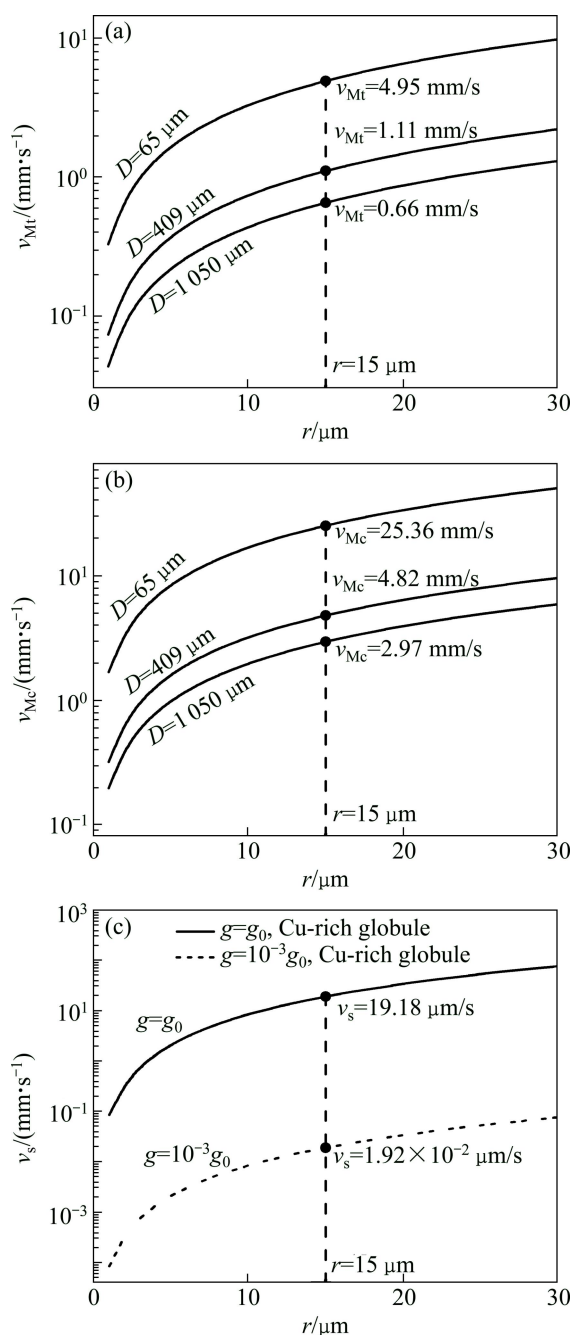


图 8 $L_2(\text{富 Cu})$ 液相的 3 种运动速度随其半径的变化

Fig. 8 Three velocities of $L_2(\text{Cu-rich})$ liquid phase change with radius: (a) Thermal Marangoni migration; (b) Solutal Marangoni migration; (c) Stokes motion

的运动主要受 Marangoni 运动的支配。而液滴表面向中心的浓度梯度通常减弱显著, 温度梯度引起的 Marangoni 运动在液滴的中心区域成为主导因素^[11]。

通过对三元 $\text{Fe}_{62.5}\text{Cu}_{27.5}\text{Sn}_{10}$ 合金凝固组织的分析表明, $L_2(\text{富 Cu})$ 相在温度梯度引起的 Marangoni 运动作用下向温度高的液滴中心运动, 而浓度梯度引起的 Marangoni 运动驱使 $L_2(\text{富 Cu})$ 相向液滴的表层运动。

液滴直径较大时, 合金熔体的冷却速率和过冷度较小。当液滴直径为 $1050 \mu\text{m}$ 时, 由于合金熔体较小的冷却速率使得相分离时间较长, 温度梯度和浓度梯度引起的 Marangoni 运动分别促使 $L_2(\text{富 Cu})$ 相在液滴中心和表层形成富 Cu 区, 使合金液滴最终形成三层壳核组织。随着液滴直径的减小, 当液滴直径为 $409 \mu\text{m}$ 时, Marangoni 运动速度呈现上升趋势, 合金熔体的冷却速率也迅速增大, 液滴的相分离时间随之减小。在温度梯度引起的 Marangoni 运动作用下, 液滴中心形成了部分直径相对较大的 Cu_3Sn 相颗粒。虽然浓度梯度引起的 Marangoni 运动速度较大, 但冷却速率的显著增大使得 $L_2(\text{富 Cu})$ 相向液滴表层的运动时间急剧减小, 限制了 $L_2(\text{富 Cu})$ 相的聚集, 使得外层的富 Cu 区消失, 从而在液滴表层附近形成了大量弥散分布的 Cu_3Sn 相颗粒, 合金液滴最终形成均匀弥散组织。当液滴直径足够小时, 冷却速率和过冷度则成为决定合金液滴相分离和凝固组织的主要因素。如果液滴直径减小到 $65 \mu\text{m}$, 冷却速率的急剧增大使液相分离被抑制, 使得合金液滴最终形成菊花状团簇组织。由此可知, 冷却速率、过冷度和 Marangoni 运动的综合作用决定了自由落体条件下三元 $\text{Fe}_{62.5}\text{Cu}_{27.5}\text{Sn}_{10}$ 合金的相分离和最终凝固组织。

2.5 溶质截留效应

图 9 所示为 $\alpha\text{-Fe}$ 相中溶质 Cu 和 Sn 含量随液滴直径的变化关系。溶质 Sn 的含量随液滴直径的减小而缓慢增加, 由液滴直径为 $1050 \mu\text{m}$ 时的 4.54% 增长至直径为 $65 \mu\text{m}$ 时的 6.63%。而 Cu 含量随液滴直径的减小而显著增大, 在液滴直径为 $1050 \mu\text{m}$ 情况下, $\alpha\text{-Fe}$ 相中 Cu 的固溶度为 8.57%; 当液滴直径为 $65 \mu\text{m}$ 时, Cu 的固溶度达到 19.06%。可见, 在自由落体条

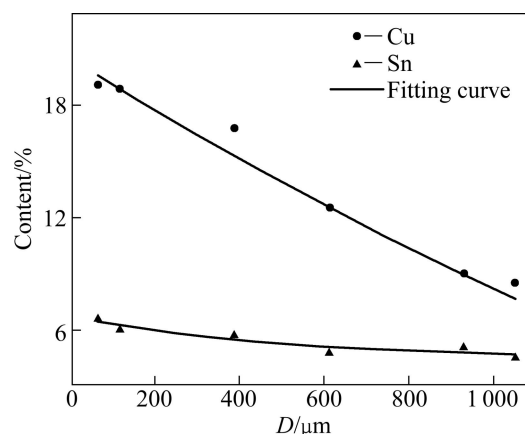


图 9 $\alpha\text{-Fe}$ 相中溶质含量随液滴直径的变化关系

Fig. 9 Solute content of $\alpha\text{-Fe}$ phase versus droplet diameter

件下,液滴冷却速率的增大使得溶质 Sn 和 Cu 被固液界面快速捕获,从而发生显著的溶质截留效应。

3 结论

1) 采用自由落体方法实现了三元 $\text{Fe}_{62.5}\text{Cu}_{27.5}\text{Sn}_{10}$ 合金的快速凝固。实验结果表明,随着液滴直径的减小,合金液滴的凝固组织发生了“壳核组织→弥散组织→枝晶组织”的演化。壳核和均匀弥散组织均由 $\alpha\text{-Fe}$ 固溶体和 Cu_3Sn 化合物组成,而等轴枝晶组织的相组成为 $\alpha\text{-Fe}$ 固溶体和 Cu_2FeSn 化合物。

2) 自由落体条件下,随着液滴直径减小,其冷却速率和温度梯度均呈现上升趋势。冷却速率的增大不仅使得三元 $\text{Fe}_{62.5}\text{Cu}_{27.5}\text{Sn}_{10}$ 合金液滴的凝固组织发生显著变化,也使得 $\alpha\text{-Fe}$ 相在快速凝固过程中发生显著的溶质截留效应。

3) L_2 (富 Cu)相的 Marangoni 运动速度随液滴直径的减小而增大。浓度梯度引起的 Marangoni 运动速度显著大于温度梯度引起的 Marangoni 运动速度。温度梯度引起的 Marangoni 运动促使 L_2 (富 Cu)相向液滴的中心运动。 L_2 (富 Cu)相在浓度梯度引起的 Marangoni 运动的驱使下向液滴表层运动。

致谢

实验和分析过程中得到耿德路、鄢振麟和李留辉等同事的有益帮助,在此一并致谢。

REFERENCES

- [1] HÜTER C, BOUSSINOT G, BRENER E A, TEMKIN D E. Solidification along the interface between demixed liquids in monotectic systems[J]. *Physical Review E*, 2011, 83(5): 050601.
- [2] BANERJEE R, PUTHUCODE A, BOSE S, AYYUB P. Nanoscale phase separation in amorphous immiscible copper-niobium alloy thin films[J]. *Applied Physics Letters*, 2007, 90(2): 021904.
- [3] ZHANG X M, WANG W L, RUAN Y, WEI B B. Metastable phase separation and concomitant solute redistribution of liquid Fe-Cu-Sn ternary alloy[J]. *Chinese Physics Letters*, 2010, 27(2): 026401.
- [4] 罗炳池, 王海鹏, 魏炳波. 自由落体条件下三元 Ni-Pb-Cu 偏晶合金的快速凝固[J]. *中国有色金属学报*, 2009, 19(2): 279-285.
- LUO Bing-chi, WANG Hai-peng, WEI Bing-bo. Rapid solidification of ternary Ni-Pb-Cu monotectic alloy under free fall conditions[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2009, 19(2): 279-285.
- [5] KABAN I G, HOYER W. Characteristics of liquid-liquid immiscibility in Al-Bi-Cu, Al-Bi-Si, and Al-Bi-Sn monotectic alloys: Differential scanning calorimetry, interfacial tension, and density difference measurements[J]. *Physical Review B*, 2008, 77(12): 125426.
- [6] 刘向荣, 王楠, 魏炳波. 无容器条件下 Cu-Pb 偏晶的快速生长[J]. *物理学报*, 2005, 54(4): 1671-1678.
- LIU Xiang-rong, WANG Nan, WEI Bing-bo. Rapid growth of Cu-Pb monotectics under containerless condition[J]. *Acta Physica Sinica*, 2005, 54(4): 1671-1678.
- [7] AOI I, ISHINO M, YOSHIDA M, FUKUNAGA H, NAKAE H. Influence of growth direction on the microstructure of unidirectionally solidified Cu-Pb monotectic alloy using zone-melt technique[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2001, 222: 806-815.
- [8] SUN Z B, SONG X P, HU Z D, LIANG G Y, YANG S, COCHRANE R F. Effects of Ni addition on liquid phase separation of Cu-Co alloys[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2001, 319: 276-279.
- [9] 李志强, 王伟丽, 翟薇, 魏炳波. 快速凝固 $\text{Fe}_{62.1}\text{Sn}_{27.9}\text{Si}_{10}$ 合金的分层组织和偏晶胞形成机理[J]. *物理学报*, 2011, 60(10): 108101.
- LI Zhi-qiang, WANG Wei-li, ZHAI Wei, WEI Bing-bo. Formation mechanism of layered microstructure and monotectic cell within rapidly solidified $\text{Fe}_{62.1}\text{Sn}_{27.9}\text{Si}_{10}$ alloy[J]. *Acta Physica Sinica*, 2011, 60(10): 108101.
- [10] HE J, LI H Q, ZHAO J Z, DAI C L. Al-based metallic glass composites containing fcc Pb-rich crystalline spheres[J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 93(13): 131907.
- [11] WANG W L, LI Z Q, WEI B. Macrosegregation pattern and microstructure feature of ternary Fe-Sn-Si immiscible alloy solidified under free fall condition[J]. *Acta Materialia*, 2011, 59(14): 5482-5493.
- [12] RAGHAVAN V. Phase diagrams of ternary iron alloys[M]. Materials Park(OH): ASM International, 1987: 768.
- [13] BIRD R B, STEWART W E, LIGHTFOOT E N. Transport Phenomena[M]. New York: John Wiley and Sons Inc, 2002: 863.
- [14] ROGERS J R, DAVIS R H. Modeling of collision and coalescence of droplets during microgravity processing of Zn-Bi immiscible alloys[J]. *Metallurgical Transactions A*, 1990, 21: 59-68.
- [15] SCHAFFER P L, MATHIESEN R H, ARNBERG L. L_2 droplet

- interaction with α -Al during solidification of hypermonotectic Al-8 wt.% Bi alloys[J]. *Acta Materialia*, 2009, 57(10): 2887–2895.
- [16] OPRISAN A, HEGSETH J J, SMITH G M, LECOUTRE C, GARRABOS Y, BEYSENS D A. Dynamics of a wetting layer and Marangoni convection in microgravity[J]. *Physical Review E*, 2011, 84(2): 021202.
- [17] YOUNG N O, GOLDSTEIN J S, BLOCK M J. The motion of bubbles in a vertical temperature gradient[J]. *Journal of Fluid Mechanics*, 1959, 6(3): 350–356.
- [18] KARPOV V G, OXTOBY D W. Self-organization of growing and decaying particles[J]. *Physical Review E*, 1997, 55(6): 7253–7259.
- [19] KABAN I, CURIOTTO S, CHATAIN D, HOYER W. Surfaces, interfaces and phase transitions in Al-In monotectic alloys[J]. *Acta Materialia*, 2010, 58(9): 3406–3414.
- [20] CAHN J W, HILLIARD J E. Free energy of a nonuniform system. I. Interfacial free energy[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1958, 28(2): 258–267.
- (编辑 何学锋)