

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*

李志强 王伟丽 翟薇 魏炳波†

(西北工业大学 应用物理系, 西安 710072)

(2010年10月13日收到; 2011年11月13日收到修改稿)

采用自由落体和单辊急冷技术研究了三元 $\text{Fe}_{62.1}\text{Sn}_{27.9}\text{Si}_{10}$ 偏晶合金的相分离和组织形成规律, 理论分析了两种快速凝固条件下合金的传热特性. 自由落体条件下, 由于 Marangoni 迁移和表面偏析势的作用, 液滴凝固组织主要形成富 Sn 相包裹富 Fe 相的两层壳核结构. 随着液滴直径减小, 冷却速率和温度梯度增大, 促进偏晶胞快速生长. 在单辊急冷条件下, 随着辊速的增大, 冷却速率从 1.1×10^7 增大至 6.5×10^7 K/s, 合金熔体内部的液相流动和相分离受到抑制, 凝固组织发生“九层结构→两层结构→无分层结构”的转变. 同时, 凝固过程中 $\text{FeSn} + \text{L}_2 \rightarrow \text{FeSn}_2$ 包晶反应受到抑制, 形成与自由落体条件下不同的相组成. EDS 分析显示, αFe 相在快速凝固过程中发生显著溶质截留效应.

关键词: Fe-Sn-Si 偏晶合金, 相分离, 快速凝固, 溶质截留

PACS: 81.05.Bx, 64.70.Ja, 81.30.-t, 81.10.-h

1. 引言

偏晶合金的凝固过程一直是凝聚态物理和材料科学共同关注的重要研究课题^[1-8]. 该过程对重力水平比较敏感, 这是由于偏晶合金发生相分离以后, 两液相的密度相差较大, 最终形成宏观偏析或组元分层的凝固组织形态. 偏晶合金一旦形成均匀弥散分布的组织, 在工业领域有许多独特的应用, 如二元 Cu-Pb, Al-Bi, Al-Sn 和 Al-In 等合金是自润滑耐磨材料或高温超导材料. 因此, 人们希望利用快速凝固技术抑制由于重力引起的自然对流和 Stokes 运动等, 从而得到均匀弥散分布的偏晶组织.

自由落体方法和单辊急冷技术是实现合金熔体快速凝固的两种重要方法. 在落管中, 合金液滴自由下落时处于微重力和无容器状态, 通过与惰性气体的对流换热以及辐射散热实现快速凝固. 然而, 仅仅消除重力并不能保证获得均匀弥散的组织结构, 其他非重力控制因素诸如 Marangoni 对流和 Ostwald 熟化等物理过程也制约着偏晶合金的相分离. 单辊急冷技术可使合金熔体获得较大的冷却速

率, 实现快速形核与生长, 从而最大限度地缩短合金熔体的液相分离和液固相变时间, 有利于获得均匀弥散的组织结构. 目前对偏晶合金的研究大多数集中在二元合金. 三元偏晶合金由于通常相图信息不完整, 并且其凝固过程更为复杂, 研究结果相对较少^[3,9-11], 其相分离和微观组织演化机理尚待进一步探索.

本文选取三元 $\text{Fe}_{62.1}\text{Sn}_{27.9}\text{Si}_{10}$ 偏晶合金作为研究对象进行自由落体实验和单辊急冷实验, 旨在研究该偏晶合金的液相分离与快速凝固组织特征, 通过分析合金熔体的传热特性, 揭示其凝固组织的形成机理.

2. 实验方法

三元 $\text{Fe}_{62.1}\text{Sn}_{27.9}\text{Si}_{10}$ 偏晶合金的母合金试样由高纯 Fe (99.99%), Sn (99.999%) 和 Si (99.99%) 在超高真空电弧炉中熔炼而成, 每个试样质量约为 1 g.

自由落体实验在 3 m 落管实验装置中进行. 实验时将试样放入 $\phi 16 \times 150$ mm 底部开有 $\phi 0.3$ mm

* 国家自然科学基金 (批准号: 50971105) 和西北工业大学基础研究基金 (批准号: JC201050) 资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: bbwei@nwpu.edu.cn

喷嘴的石英试管中,并将试管安装在落管真空室的顶部,抽真空至 2.0×10^{-4} Pa 后反充体积比为 4:1 的高纯 He(99.999%) 和 Ar(99.999%) 的混合气体至 1×10^5 Pa,利用高频感应加热试样至 1800 K 并保温 5 min,然后向试管内吹入 Ar 气,使液态合金雾化化成微小的液滴.液滴在自由落体过程中快速凝固.

单辊急冷实验时,将试样放入 $\phi 16 \times 150$ mm 底部开有 $\phi 1$ mm 喷嘴的石英试管中,再将试管置入真空室中辊轮顶部,抽真空至 2.0×10^{-4} Pa 后反充高纯 Ar(99.999%) 气,使用高频感应加热试样至 1800 K 并保温 5 min,向试管内吹入高压 Ar 气,液态合金迅速喷敷在高速旋转的铜辊表面.选取 10, 20, 30, 40 和 50 m/s 五个辊速进行实验.

实验结束后,将合金试样进行镶嵌和抛光.采用 WCT-1/2D 型差热分析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 INCA Energy 300 型电子能谱仪对合金的微区溶质分布进行研究.

3. 实验结果与分析讨论

3.1. 常规条件下合金的凝固

图 1(a) 中 A 点为 $\text{Fe}_{62.1}\text{Sn}_{27.9}\text{Si}_{10}$ 合金在三元 Fe-Sn-Si 相图^[13] 中的位置,处于液液不混溶间隙内.为了确定常规条件下合金的相组成,对采用超高真空电弧炉制备的母合金进行 X 射线衍射分析,如图 1(b) 所示.合金的微观组织由 αFe , (Sn), FeSn_2 和 FeSi 等四个相组成.图 1(c) 所示为合金的凝固组织全貌.可以看出,合金发生了严重的宏观偏析,分离为富 Fe 区和富 Sn 区.能谱分析发现,富 Fe 区的成分点为 $\text{Fe}_{76}\text{Sn}_{10.4}\text{Si}_{13.6}$,即图 1(a) 中 B 点,大量的 Si 元素溶入了富 Fe 区, Si 元素的含量高达 13.6 at.%,而 Sn 元素的含量仅为 10.4 at.%. C 点为富 Sn 区的成分点,在富 Sn 区中含有 27.2 at.% 的 Fe 元素和 1.2 at.% 的 Si 元素.

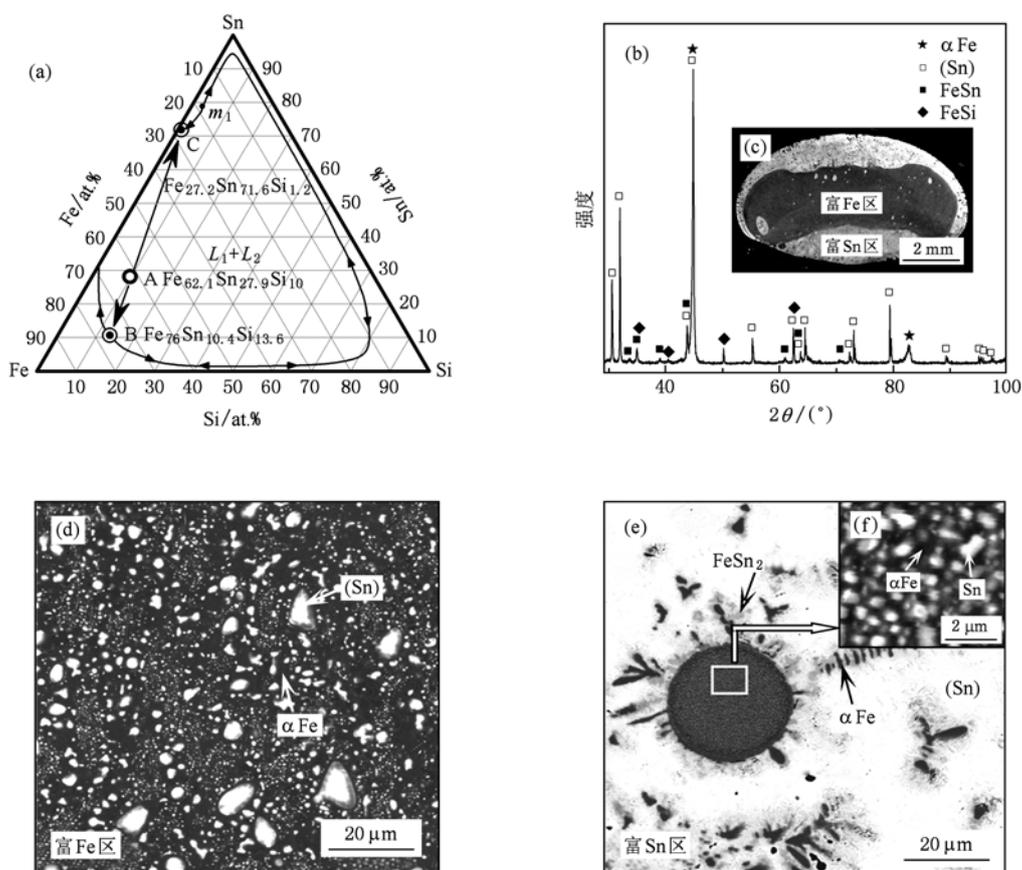


图 1 $\text{Fe}_{62.1}\text{Sn}_{27.9}\text{Si}_{10}$ 合金在三元 Fe-Sn-Si 相图^[12] 中的位置及其常规条件下凝固组织 (a) 合金成分点; (b) XRD 图谱; (c) — (f) 组织形态

通过分析可知,富 Fe 区的密度为 7.0 g/cm^3 ,富 Sn 区的密度为 7.4 g/cm^3 . 由于富 Fe 区与富 Sn 区密度差异较小,凝固过程中,熔体发生相分离后,在 Stokes 运动和表面偏析势的作用下,形成富 Sn 相包裹富 Fe 相的结构. 图 1(d) 所示为富 Fe 区的微观组织形貌,大量富 Sn 相颗粒分布在 αFe 相基底上. 由于合金中含有的 FeSi 相较少,所以凝固组织中难以找到,而富 Sn 区的微观组织形态主要由以枝晶方式生长的 αFe 相、偏晶小球中共生的 αFe 和 (Sn) 相以及 FeSn_2 金属间化合物相组成,如图 1(e) 和 (f) 所示.

3.2. 自由落体条件下快速凝固

3.2.1. 相组成分析

采用 DTA 方法对三元 $\text{Fe}_{62.1}\text{Sn}_{27.9}\text{Si}_{10}$ 偏晶合金进行热分析,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 $\text{Fe}_{62.1}\text{Sn}_{27.9}$

Si_{10} 偏晶合金的液相面温度为 1656 K ,固相面温度为 495 K .

为了确定自由落体条件下合金的相组成,对三元 $\text{Fe}_{62.1}\text{Sn}_{27.9}\text{Si}_{10}$ 偏晶合金进行 X 射线衍射分析,结果如图 2(b) 所示. 不同直径液滴的微观组织均由 αFe , (Sn) 和 FeSn_2 等三个相组成. 与常规条件下合金的相组成对比,在自由落体条件下没有发现 FeSi 相,表明自由落体快速凝固抑制了 FeSi 相的形成. 结合图 2(a) 熔化曲线分析可知, 495 K 处的吸热峰对应 (Sn) 相的熔化: $(\text{Sn}) \rightarrow \text{L}_2$, L_2 为富 Sn 液相. 随后两个吸热峰分别对应着 FeSn_2 和 FeSn 相的分解: 786 K 处 $\text{FeSn}_2 \rightarrow \text{FeSn} + \text{L}_2$, 1018 K 处 $\text{FeSn} \rightarrow \alpha\text{Fe} + \text{L}_2$. 此后, 1508 K 处的强烈吸热峰是 αFe 相熔化所引起的: $\alpha\text{Fe} + \text{L}_2 \rightarrow \text{L}_1$, L_1 为富 Fe 液相. 随着加热过程的进一步进行, L_1 和 L_2 两液相在 1656 K 处形成均匀的 Fe-Sn-Si 合金熔体 L: 液液相变 $\text{L}_1 + \text{L}_2 \rightarrow \text{L}$.

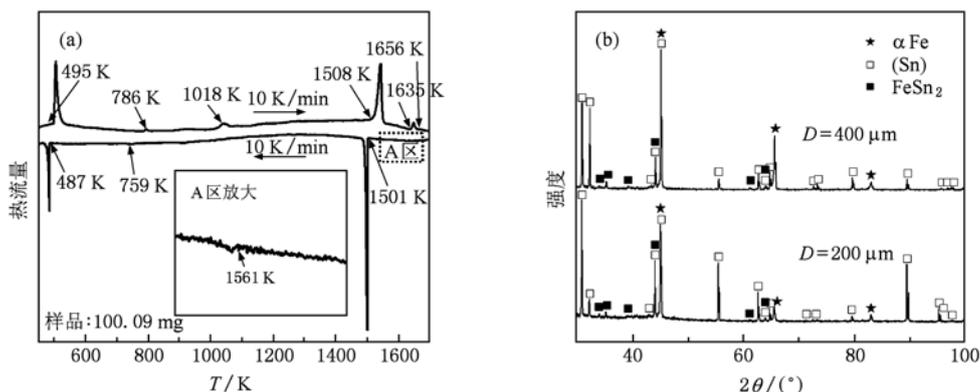


图 2 三元 $\text{Fe}_{62.1}\text{Sn}_{27.9}\text{Si}_{10}$ 合金热分析曲线和自由落体条件下合金的 XRD 图谱 (a) DTA 曲线; (b) XRD 图谱

3.2.2. 快速凝固组织特征

自由落体条件下三元 $\text{Fe}_{62.1}\text{Sn}_{27.9}\text{Si}_{10}$ 偏晶合金液滴直径 D 在 $80\text{--}949 \mu\text{m}$ 之间,液滴的相分离特征显著,形成富 Fe 区和富 Sn 区,如图 3 所示. 其中灰色相为富 Fe 相,白色相为富 Sn 相. 为了描述液滴相分离的程度,定义相分离度 $\tau = L_{\text{Sn}}/L_{\text{Fe}}$ 为液滴中沿径向富 Sn 区厚度 L_{Sn} 与富 Fe 区厚度 L_{Fe} 的比值. 对液滴的相分离度 τ 与液滴直径 D 的关系进行了定量分析,结果如图 4(a) 所示. 当液滴直径 $D = 949 \mu\text{m}$ 时,相分离度 $\tau = 0.04$,液滴表面仅有少量的富 Sn 相,宏观偏析不明显,组织结构比较弥散. 随着液滴直径的减小,相分离度呈现上升趋势,液滴的相分离加剧. 当液滴直径 $D = 80 \mu\text{m}$ 时,相分离度 τ 达

到最大值为 0.47 ,液滴的相分离进行得比较彻底,宏观偏析十分严重,最终形成了壳核组织.

不同直径液滴富 Fe 区的微观组织也存在较大的差异. 当液滴直径 $D = 949 \mu\text{m}$ 时,大量富 Sn 相颗粒分布在富 Fe 区,其中基底相为 αFe 相. 液滴在下落过程中其表面附近由于受急冷作用形成许多由外向内部生长的偏晶胞,偏晶胞交界处的组织比较粗大,内部组织显著细化. 随着液滴直径的减小,富 Fe 区中较大尺寸的富 Sn 相颗粒逐渐减少,偏晶胞在富 Fe 区所占的体积分数 f_m 增大,如图 4(b) 所示. 当液滴直径 $D = 80 \mu\text{m}$ 时,偏晶胞的体积分数达到最大值为 97% ,大量 (Sn) 相颗粒弥散分布在 αFe 相基底上,富 Fe 区的微观组织显著细化.

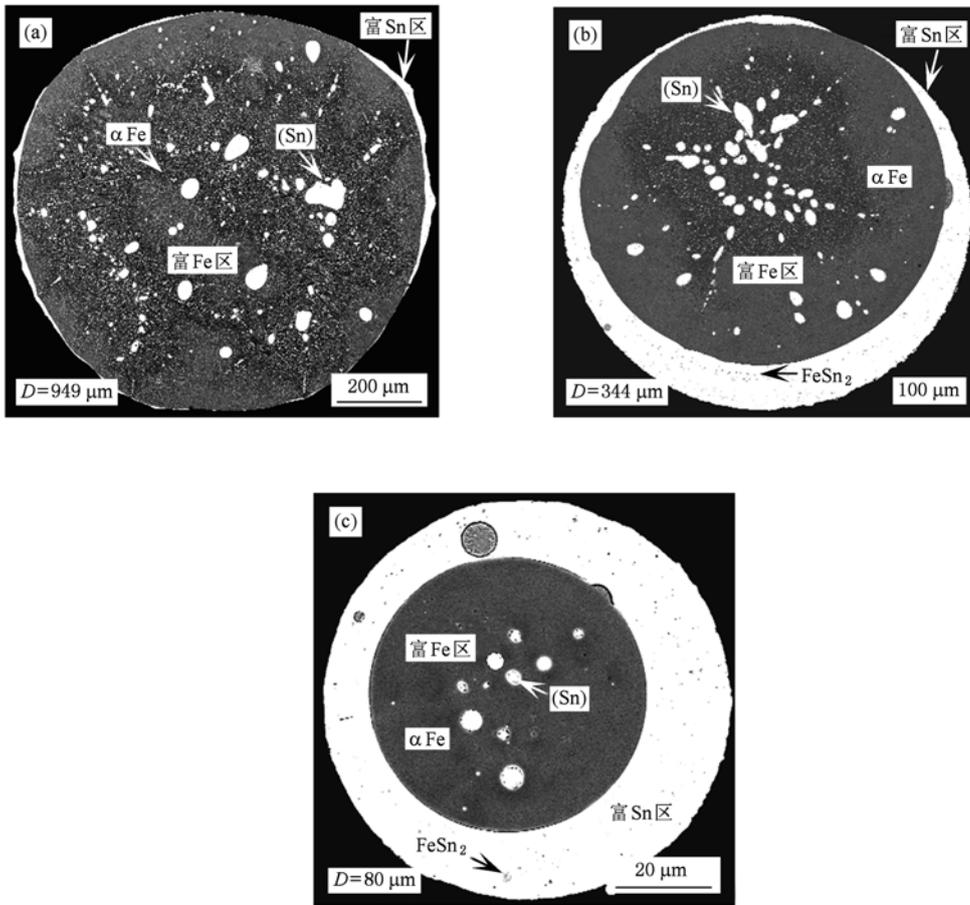


图3 三元 $\text{Fe}_{62.1}\text{Sn}_{27.9}\text{Si}_{10}$ 偏晶合金液滴的凝固组织形态 (a) $D=949 \mu\text{m}$; (b) $D=344 \mu\text{m}$; (c) $D=80 \mu\text{m}$

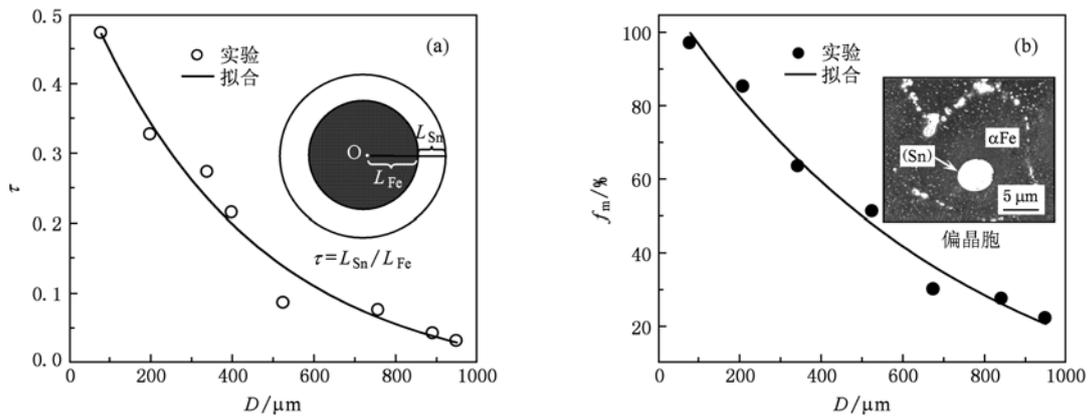


图4 相分离度和偏晶胞的体积分数与液滴直径的关系 (a) 相分离度; (b) 偏晶胞的体积分数

3.2.3. 液滴传热分析

液滴在自由落体过程中, 传热方式对偏晶合金的相分离与微观凝固组织具有重要的影响. 液滴热量的传输主要依赖向周围气体的对流和辐射^[13]. 因为处于无容器状态, 液滴内部具有对称的温度场和

浓度场. 然而, 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, 故很难直接测定液滴在下落过程中的温度. 为了深入探讨液滴温度变化与其相分离和快速凝固组织之间的关系, 对合金液滴在下落过程中的冷却速率进行计算. 对于微小液滴,

可以只考虑其内部热传导,而忽略其内部对流,则合金液滴在极坐标系下的传热方程为

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

液滴在自由落体条件下的初始条件和边界条件分别为

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

$$-\lambda \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=\frac{D}{2}} = h(T_s - T_e) + \varepsilon_h \sigma_{SB}(T_s^4 - T_e^4), \quad (3)$$

液滴内部温度梯度为

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

式中 α 和 λ 分别为液态合金的热扩散系数和导热系数, T_0 为液滴下落初始温度, T_e 为环境温度, D 为液滴的直径, T_s 为液滴表面温度, h 为液滴与环境的对流换热系数^[14], ε_h 为液滴的表面辐射系数, σ_{SB} 为 Stefan-Boltzmann 常数.

根据(1)–(4)式计算了自由落体条件下不同直径液滴表面冷却速率随时间的变化以及液滴内部温度梯度沿径向的变化,如图5所示. 理论计算所用物性参数列于表1. 当液滴直径 $D = 949 \mu\text{m}$ 时,下落初始时刻液滴表面冷却速率 $v_c = 2.1 \times 10^3 \text{ K/s}$. 温度梯度是由于液滴在自由下落过程中其表面和内部散热方式不同所引起的. 液滴表面与环境惰性气体直接对流换热并辐射散热而优先冷却. 液滴内

部热量的散发主要依赖于热传导,冷却滞后于表面. 所以,温度梯度在液滴表面处最大,并沿中心方向逐渐减小至零. 液滴下落 0.155 s,表面温度为 1501 K 时,表面温度梯度 $G_L = -2.0 \times 10^{-2} \text{ K}/\mu\text{m}$. 液滴表面与内部热量散失的差异使得富 Fe 区呈现出不同的微观组织形态. 靠近液滴表面的富 Fe 相由于受急冷作用较大,形成许多由液滴表面附近向内部生长的偏晶胞,偏晶胞内部的组织比较细密. 由此可见,偏晶胞是快速凝固的产物,而液滴的中心部位主要为大量富 Sn 相颗粒分布在 αFe 相上,组织比较粗大,该粗大组织是慢速凝固的产物. 随着液滴直径的减小,液滴的冷却速率和温度梯度均呈现上升趋势,富 Fe 区偏晶胞的体积分数也随之增大. 可见,冷却速率和温度梯度的增大促进偏晶胞的生长,使得偏晶胞在凝固过程中保持着较大的生长速率,而偏晶胞的快速生长使得富 Fe 区的微观组织明显细化. 当液滴直径 $D = 80 \mu\text{m}$ 时,下落初始时刻液滴表面冷却速率 $v_c = 2.5 \times 10^5 \text{ K/s}$,冷却速率的增大使得液滴下落 0.003 s 时表面温度就降到 1501 K,表面温度梯度 $G_L = -0.12 \text{ K}/\mu\text{m}$,偏晶胞的体积分数 $f_m = 97\%$,偏晶胞几乎占据了整个富 Fe 区,富 Fe 区的微观组织显著细化. 因此,冷却速率和温度梯度对液滴富 Fe 区的微观组织结构具有重要的影响.

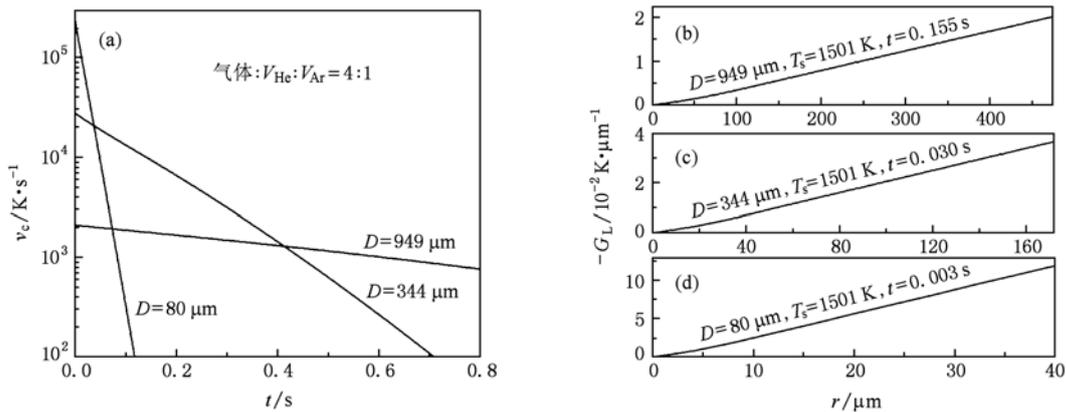


图5 三元 $\text{Fe}_{62.1}\text{Sn}_{27.9}\text{Si}_{10}$ 偏晶合金液滴表面冷却速率随时间的变化和温度梯度沿径向的变化 (a) 表面冷却速率; (b)–(d) 温度梯度

温度梯度不仅促进富 Fe 区偏晶胞的生长,而且使得液滴内部产生热毛细效应. 热毛细效应和表面偏析势是液相分离的重要驱动力^[7]. 合金熔体液相分离过程中,热毛细效应使得富 Sn 相小液滴作

Marangoni 迁移,呈现向液滴中心运动的趋势,而表面偏析势使得富 Sn 相小液滴向液滴表面运动. 当液滴直径 $D = 949 \mu\text{m}$ 时,热毛细效应和表面偏析势驱动的富 Sn 相小液滴的运动不明显. 受表面偏析势的

作用,液滴表面仅有少量的富 Sn 相. 随着液滴直径的减小,温度梯度呈现上升趋势,使得富 Sn 相小液滴的 Marangoni 迁移速率增大. 当液滴直径 $D = 344 \mu\text{m}$ 时,液滴中心部位富 Sn 相小液滴的运动主要由热毛细效应支配. 这使得富 Sn 相小液滴呈现出明显的向中心运动趋势. 而液滴表面附近处富 Sn 相小液滴的运动主要受表面偏析势作用,大量的富 Sn 相小液滴向液滴表面运动,使得合金液滴的相分离加剧,最终形成了壳核组织. 随着液滴直径的继续减小,液滴直径 $D = 80 \mu\text{m}$ 时,富 Sn 相小液滴的运动主要受表面偏析势作用,最终导致液滴的相分离进行得比较彻底,宏观偏析十分严重. 由此可见,Marangoni 迁移和表面偏析势对液滴的相分离和最终的宏观凝固组织形态起着显著的主导作用.

表 1 理论计算所用物性参数^[15]

物理量	数值
熔体的热导率 $\lambda_L/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	44.0
固体的热导率 $\lambda_s/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	83.1
熔体的热扩散系数 $\alpha_L/\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	1.3×10^{-5}
固体的热扩散系数 $\alpha_s/\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	2.1×10^{-5}
环境温度 T_e/K	293
初始温度 T_0/K	1800
表面辐射系数 ε_h	0.39
Stefan-Boltzmann 常数 $\sigma_{SB}/\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-4}$	5.67×10^{-8}
结晶潜热 $\Delta H/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	1.6×10^4
辊轮热导率 $\lambda_w/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	397
辊轮密度 $\rho_w/\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	8.96×10^3
辊轮比热 $C_w/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	22.7
辊轮半径 r/m	0.11
气体常数 $R/\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	8.3144
重力加速度 $g/\text{m}\cdot\text{s}^{-2}$	9.8

3.2.4. 溶质截留效应

图 6 为 αFe 相中溶质 Si 和 Sn 含量随液滴直径的变化关系. 溶质 Si 的含量随液滴直径的减小变化趋势较为平缓,而 Sn 含量随液滴直径的减小而增大. 当液滴直径 $D = 949 \mu\text{m}$ 时, αFe 相中 Sn 的固溶度为 1.41at.%. 随着液滴直径减小,冷却速率增大,Sn 的固溶度呈现上升趋势. 当液滴直径 $D = 80 \mu\text{m}$ 时,Sn 的固溶度达到 8.43at.%. 可见,在自由落体条件下,液滴冷却速率的增大使得溶质 Sn 被固液界面快速俘获,从而发生显著的溶质截留效应.

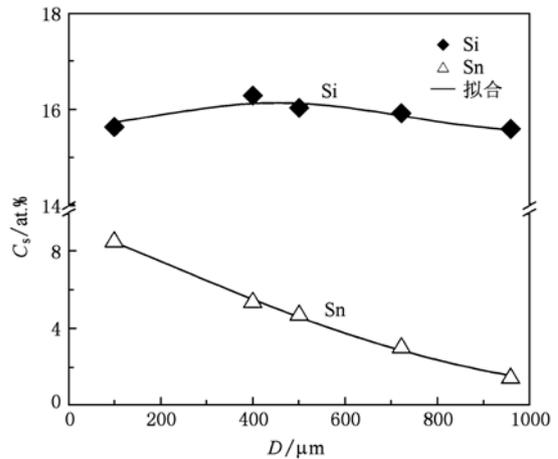


图 6 αFe 相中溶质含量随液滴直径的变化关系

3.3. 单辊急冷条件下快速凝固

3.3.1. 相组成分析

为了确定单辊急冷条件下合金的相组成,对不同辊速下所获得的合金条带进行 X 射线衍射分析,如图 7 所示. 结果表明,不同辊速下合金条带的凝固组织均由 αFe , (Sn), FeSn 和 FeSn_2 等四个相组成. 与自由落体条件下合金的相组成对比,发现单辊急冷条件下合金的相组成中增加了 FeSn 相.

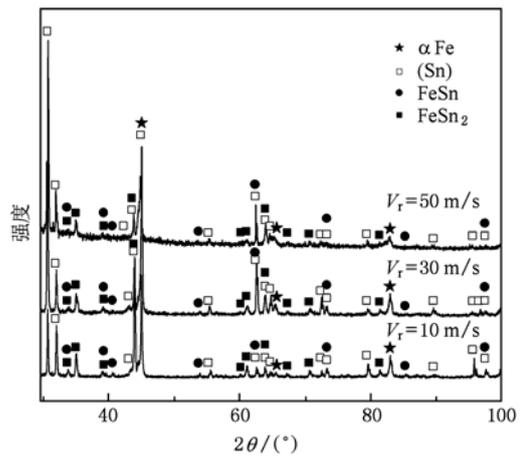


图 7 三元 $\text{Fe}_{62.1}\text{Sn}_{27.9}\text{Si}_{10}$ 偏晶合金条带的 XRD 图谱

3.3.2. 快速凝固组织特征

单辊急冷实验中,三元 $\text{Fe}_{62.1}\text{Sn}_{27.9}\text{Si}_{10}$ 偏晶合金条带的厚度随辊速的增大而降低,当辊速为 10 m/s 时,合金条带的厚度为 80 μm ,当辊速增加到 50 m/s 时,合金条带的厚度只有 13 μm .

图 8 所示为不同辊速下三元 $\text{Fe}_{62.1}\text{Sn}_{27.9}\text{Si}_{10}$ 偏晶合金条带的快速凝固组织形貌. 图 8(a) 为辊速 $V_r = 10 \text{ m/s}$ 时合金条带的凝固组织形态, 分层宏观偏析特征非常明显, 包括灰色的富 Fe 区和白色的富 Sn 区, 呈现出九层结构, 在富 Fe 区分布有大量颗粒状 (Sn) 固溶体相. (Sn) 相的颗粒尺寸随着离辊面距离的增大而呈现上升趋势. 随着辊速的增大, 合金条带的宏观组织结构发生了显著变化. 当 $V_r = 30 \text{ m/s}$ 时, 大量的富 Sn 相在合金条带自由面附近凝

固, 宏观组织呈现出两层结构, 宏观偏析减弱, 辊面处的富 Fe 相由于受铜辊急冷作用较大, 形成厚度约 $5 \mu\text{m}$ 的急冷细晶区. 当 $V_r = 50 \text{ m/s}$ 时, 三元 $\text{Fe}_{62.1}\text{Sn}_{27.9}\text{Si}_{10}$ 偏晶合金条带的凝固特征表现为无分层的组织结构, 偏晶胞布满了整个试样, 如图 8(c) 所示, (Sn) 相的颗粒尺寸随着离辊面距离的增大而增大. 可见, 随着辊速的增大, 三元 $\text{Fe}_{62.1}\text{Sn}_{27.9}\text{Si}_{10}$ 偏晶合金宏观相分离在很大程度上受到抑制, 可以获得无宏观偏析组织结构.

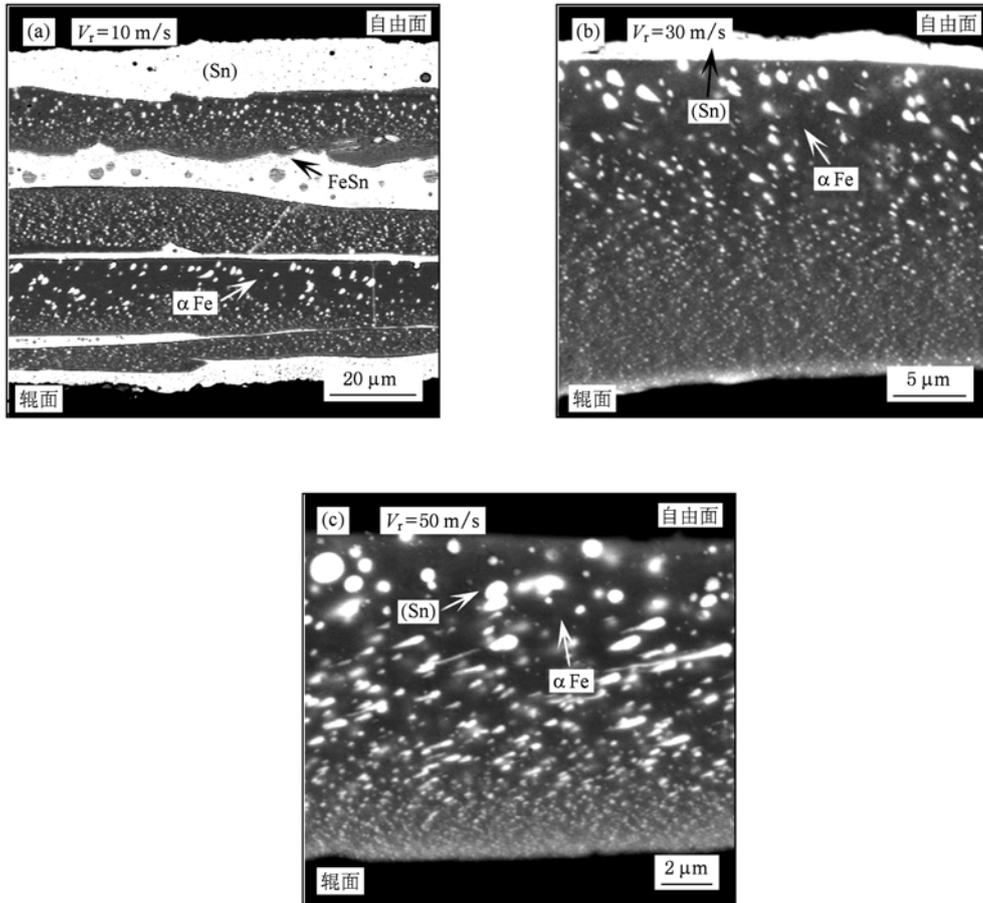


图 8 三元 $\text{Fe}_{62.1}\text{Sn}_{27.9}\text{Si}_{10}$ 偏晶合金条带的快速凝固组织形貌 (a) $V_r = 10 \text{ m/s}$; (b) $V_r = 30 \text{ m/s}$; (c) $V_r = 50 \text{ m/s}$

3.3.3. 条带传热分析

在单辊急冷实验中, 直接测定合金条带的冷却速率存在一定的难度. 为了揭示冷却速率与三元 $\text{Fe}_{62.1}\text{Sn}_{27.9}\text{Si}_{10}$ 偏晶合金急冷快速凝固组织的相关性, 将 Navier-Stokes 方程、热传导方程和连续方程相耦合^[16], 对合金条带的冷却速率进行理论计算.

Navier-Stokes 方程为

$$\frac{\partial V}{\partial t} + U \frac{\partial V}{\partial y} + V \frac{\partial V}{\partial x} = \nu(T) \nabla^2 V, \quad (5)$$

$$\frac{\partial U}{\partial t} + U \frac{\partial U}{\partial y} + V \frac{\partial U}{\partial x} = g + \nu(T) \nabla^2 U. \quad (6)$$

熔体和固体的热传导方程分别为

$$\frac{\partial T}{\partial t} + U \frac{\partial T}{\partial y} + V \frac{\partial T}{\partial x} = \alpha \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \right), \quad (7)$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} + V \frac{\partial T}{\partial x} = \alpha \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \right). \quad (8)$$

连续性方程为

$$\frac{\partial U}{\partial y} + \frac{\partial V}{\partial x} = 0. \quad (9)$$

计算中采用表观热容法^[17]计入结晶潜热对合金凝固过程的影响,具体计算方法和过程及方程说明详见文献[17],理论计算所用物性参数列于表1.基于(5)–(9)式计算了不同辊速下合金条带的温度变化,结果如图9所示.可以看出,合金熔体受铜辊的急冷作用,温度迅速下降,继而因大量结晶潜热的释放出现温度平台,而后由于铜辊的快速吸热,温度继续降低,直至合金完全凝固.随着辊速的增大,合金熔体的温度急剧降低,合金初始时刻的冷却速率 v_c 从 1.1×10^7 增大至 6.5×10^7 K/s,显著大于自由落体条件下液滴的冷却速率.冷却速率的增大使得凝固过程中 $\text{FeSn} + \text{L}_2 \rightarrow \text{FeSn}_2$ 包晶反应受到抑制,从而使 FeSn 相保存下来.因此,单辊急冷和自由落体条件下合金冷却速率的差异对合金凝固组织的相组成具有重要的影响.

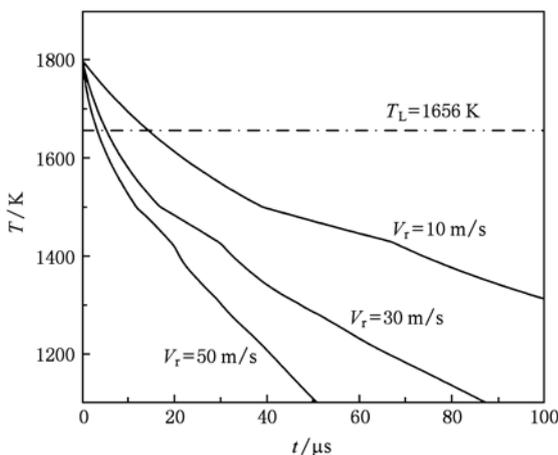


图9 不同辊速下合金条带的温度随时间的变化

冷却速率不仅影响三元 $\text{Fe}_{62.1}\text{Sn}_{27.9}\text{Si}_{10}$ 偏晶合金凝固组织的相组成,而且制约着合金的液相分离和快速凝固组织.当辊速 $V_r = 10$ m/s时,初始时刻的冷却速率 $v_c = 1.1 \times 10^7$ K/s,合金熔体受铜辊的急冷作用,温度迅速下降,发生液相形核和相分离,形成富Sn相液滴.随着时间的推移,富Sn相液滴的数量逐渐增多.与此同时,富Fe液相在辊面驱动的剪切力作用下沿切线方向运动,而富Sn相液滴也被富Fe液相带动沿该方向运动.在运动过程中,夹在液膜之间的富Sn相液滴由于其上下界面剪切速率不同,会受到上下两层液膜剪切力的作用.而剪切力的作用使得富Sn相液滴之间的距离变短,富Sn相液滴碰撞聚合或搭接凝并,从而形成体积较大的板条状富Sn相液区.富Fe液相夹在两液区之间,最

终凝固形成九层结构,宏观偏析十分显著.随着辊速的增大,冷却速率增大,合金熔体的液相分离时间缩短.热量的快速散失不仅使得合金熔体内部液相流动受到抑制,而且使得富Sn相液滴的Stokes运动等相分离机理受到较大抑制.当辊速 $V_r = 30$ m/s时,初始时刻的冷却速率 $v_c = 3.6 \times 10^7$ K/s,合金条带的宏观偏析减弱.富Fe液相以偏晶胞的方式凝固.辊面处富Fe液相受铜辊急冷作用较大,组织显著细化.而自由面处合金熔体受铜辊急冷作用有所减小,冷却速率降低.这使得自由面附近的富Sn液相有较长的时间碰撞凝并,最终形成上下分层的结构.当辊速 $V_r = 50$ m/s时,初始时刻的冷却速率 $v_c = 6.5 \times 10^7$ K/s,大的冷却速率使得合金条带未产生宏观偏析,凝固特征表现为偏晶胞布满整个试样.可见,冷却速率的增大促进偏晶胞快速生长.然而,随着离辊面距离的增大,冷却速率逐渐减小,富Sn相有更长的时间生长.最终在凝固组织中,颗粒状(Sn)相的尺寸随着离辊面距离的增大而增大.由此可知,冷却速率对合金的凝固组织具有重要的影响,而提高冷却速率是获得无宏观偏析组织的重要物理条件.

3.3.4. 溶质截留效应

图10所示为 αFe 相中溶质Si和Sn含量与辊速的关系.可见,辊面附近和自由面附近的 αFe 相中溶质Si和Sn含量均随着辊速的增大而增大.由于辊面附近合金熔体受铜辊的急冷作用较大,所以在相同辊速下,辊面附近 αFe 相中溶质的含量明显高于自由面附近溶质的含量.当辊速 $V_r = 50$ m/s时, αFe 相中溶质Si和Sn最大固溶度分别为

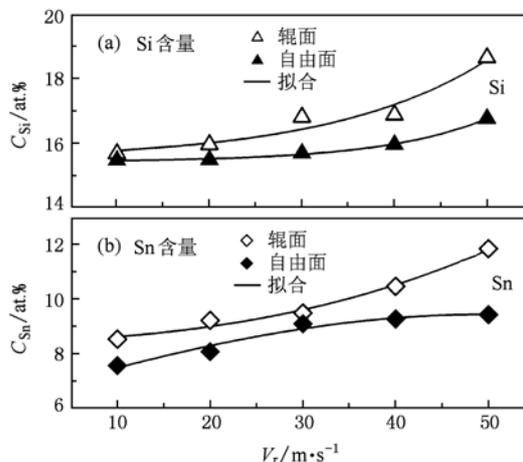


图10 αFe 相中溶质含量随辊速的变化关系 (a) Si含量; (b) Sn含量

18.64at. % Si 和 11.84at. % Sn, 显著大于自由落体条件下 αFe 相中溶质的最大固溶度. 分析结果表明, 单辊急冷快速凝固中, 随着辊速的增大, 冷却速率提高, αFe 相发生显著的溶质截留效应.

4. 结 论

1. 常规条件下, 三元 $\text{Fe}_{62.1}\text{Sn}_{27.9}\text{Si}_{10}$ 偏晶合金的微观组织由 αFe , (Sn), FeSn_2 和 FeSi 等四个相组成. 在 Stokes 运动和表面偏析势的作用下, 合金的凝固组织呈现出富 Sn 相包裹富 Fe 相的结构.

2. 采用自由落体方法和单辊急冷技术实现了三元 $\text{Fe}_{62.1}\text{Sn}_{27.9}\text{Si}_{10}$ 偏晶合金的快速凝固. XRD 分析表明, 不同直径液滴的微观组织均由 αFe , (Sn) 和 FeSn_2 等三个相组成, 而合金条带的相组成中增加了 FeSn 相. 这是由于单辊急冷条件下合金的冷却速率较大, 凝固过程中 $\text{FeSn} + \text{L}_2 \rightarrow \text{FeSn}_2$ 包晶反应受到抑制, FeSn 相被保存下来.

3. 自由落体条件下, 随着液滴直径减小, 液滴冷却速率和温度梯度均呈现上升趋势. 在单辊急冷

条件下, 随着辊速的增大, 合金初始时刻的冷却速率从 1.1×10^7 增大至 6.5×10^7 K/s.

4. 自由落体条件下, 随着液滴直径减小, 液滴的宏观偏析加剧, 富 Fe 区偏晶胞快速生长. 分析结果表明, 合金液滴的凝固组织由冷却速率、温度梯度、Marangoni 迁移和表面偏析势共同决定.

5. 单辊急冷条件下, 随着辊速的增大, 合金熔体的液相分离时间缩短, 熔体内部的液相流动和相分离受到抑制. 条带的宏观凝固组织发生“九层结构→两层结构→无分层结构”的转变, 而辊速的增大也促进偏晶胞的生长.

6. αFe 相在快速凝固过程中发生显著的溶质截留效应. 由于单辊急冷条件下合金条带的冷却速率明显大于自由落体条件下液滴的冷却速率, 故单辊急冷快速凝固 αFe 相中的溶质含量显著高于自由落体快速凝固 αFe 相中的溶质含量.

在实验和分析过程中得到鄢振麟、耿德路、周凯、泰伟业和张波等同事的有益帮助, 在此一并致谢.

- [1] Gonnella G, Lamura A, Piscitelli A, Tiribocchi A 2010 *Phys. Rev. E* **82** 046302
- [2] Chung H J, Composto R J 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 185704
- [3] Wang W L, Zhang X M, Qin H Y, Wei B 2009 *Phil. Mag. Lett.* **89** 11
- [4] Mirković D, Gröbner J, Schmid-Fetzer R 2008 *Acta Mater.* **56** 5214
- [5] Puri S, Binder K 2001 *Phys. Rev. Lett.* **86** 1797
- [6] Li H L, Zhao J Z 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 241902
- [7] Liu X R, Wang N, Wei B B 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 1671 (in Chinese) [刘向荣、王楠、魏炳波 2005 物理学报 **54** 1671]
- [8] Zhou F M, Sun D K, Zhu M F 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 3394 (in Chinese) [周丰茂、孙东科、朱鸣芳 2010 物理学报 **59** 3394]
- [9] Pawar N, Bohidar H B 2010 *Phys. Rev. E* **82** 036107
- [10] Kaban I G, Hoyer W 2008 *Phys. Rev. B* **77** 125426
- [11] Das S K, Puri S 2002 *Phys. Rev. E* **65** 026141
- [12] Raghavan V 1987 *Phase Diagram of Ternary Iron Alloys* (U. S. A: ASM International) p1168
- [13] Rogers J R, Davis R H 1990 *Metall. Mater. Trans. A* **21** 59
- [14] Bird R B, Stewart W E, Lightfoot E N 2002 *Transport Phenomena* (New York: John Wiley and Sons Inc) p863
- [15] Gale W F, Smithells C J, Totemeier T C 2004 *Smithells Metals Reference Book* (Oxford: Elsevier Butterworth-Heinemann) p8-1
- [16] Xu J F, Wei B B 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 1909 (in Chinese) [徐锦锋、魏炳波 2004 物理学报 **53** 1909]
- [17] Poirier D, Salcudean M 1988 *J. Heat Transfer* **110** 56

Formation mechanism of layered microstructure
and monotectic cell within rapidly solidified $\text{Fe}_{62.1}\text{Sn}_{27.9}\text{Si}_{10}$ alloy*Li Zhi-Qiang Wang Wei-Li Zhai Wei Wei Bing-Bo[†]

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

(Received 13 October 2010; revised manuscript received 13 November 2011)

Abstract

Ternary $\text{Fe}_{62.1}\text{Sn}_{27.9}\text{Si}_{10}$ monotectic alloy is rapidly solidified in drop tube with the freely-falling-body technique and with melt spinning method separately. The phase separation, the microstructure characteristics, and the heat transfer of this alloy are investigated theoretically. Under free fall condition, the core-shell structure with two layers is formed because of Marangoni migration and surface segregation, where the Sn-rich phase is always located at droplet surface and the Fe-rich phase in the center. With the decrease of droplet diameter, both cooling rate and temperature gradient increase quickly, which facilitates the rapid growth of monotectic cell. With the increase of wheel speed, the cooling rate of alloy ribbon increases from 1.1×10^7 to 6.5×10^7 K/s, the fluid flow and the phase separation are suppressed to a great extent, and the “nine layers \rightarrow two layers \rightarrow no layer” structural transition occurs during the rapid solidification of $\text{Fe}_{62.1}\text{Sn}_{27.9}\text{Si}_{10}$ alloy obtained by the melt spinning method. Meanwhile, the $\text{FeSn} + \text{L}_2 \rightarrow \text{FeSn}_2$ peritectic transformation is also suppressed, thus resulting in different phase constitutions as compared with the case of free fall condition. The energy dispersive spectroscopy (EDS) analysis reveals that the αFe phase exhibits a conspicuous solute trapping effect during rapid solidification.

Keywords: Fe-Sn-Si monotectic alloy, phase separation, rapid solidification, solute trapping

PACS: 81.05.Bx, 64.70.Ja, 81.30.-t, 81.10.-h

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50971105) and Fundamental Research Foundation of Northwestern Polytechnical University, China (Grant No. JC201050).

[†] Corresponding author. E-mail: bbwei@nwpu.edu.cn