

三元等原子比 $\text{Fe}_{33.3}\text{Cu}_{33.3}\text{Sn}_{33.3}$ 合金的快速凝固机理与室温组织磁性研究

夏臻超 王伟丽 罗盛宝 魏炳波

Rapid solidification mechanism and magnetic property of ternary equiatomic $\text{Fe}_{33.3}\text{Cu}_{33.3}\text{Sn}_{33.3}$ alloy

Xia Zhen-Chao Wang Wei-Li Luo Sheng-Bao Wei Bing-Bo

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 65, 158101 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.158101

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.158101>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I15>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

双模晶体相场研究形变诱导的多级微结构演化

Multistage microstructural evolution caused by deformation in two-mode phase field crystals

物理学报.2014, 63(9): 098106 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.098106>

一个新的用于元胞自动机模拟微观组织的溶质分配模型及其计算验证

A novel solute redistribution model for cellular automaton and its validation

物理学报.2013, 62(18): 188106 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.188106>

界面能各向异性对定向凝固枝晶生长的影响

Effect of interface energy anisotropy on the dendritic growth in directional solidification

物理学报.2013, 62(17): 178105 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.178105>

直接相关函数对双模晶体相场模型相图的影响

Effect of the direct correlation function on phase diagram of the two-mode phase field crystal model

物理学报.2013, 62(10): 108104 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.108104>

急冷条件下 NiAl-Mo 三元共晶合金的组织形成机制

Formation mechanism of ternary NiAl-Mo eutectic alloy under quenching condition

物理学报.2013, 62(4): 048102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.048102>

三元等原子比 $\text{Fe}_{33.3}\text{Cu}_{33.3}\text{Sn}_{33.3}$ 合金的快速凝固机理与室温组织磁性研究*

夏瑱超 王伟丽 罗盛宝 魏炳波†

(西北工业大学应用物理系, 西安 710072)

(2016年4月8日收到; 2016年5月19日收到修改稿)

采用自由落体和熔体急冷两种实验技术实现了三元等原子比 $\text{Fe}_{33.3}\text{Cu}_{33.3}\text{Sn}_{33.3}$ 合金的快速凝固, 研究了其组织形成机理和室温磁性特征. 实验发现, 合金熔体在不同快速凝固条件下都没有发生液相分离, 其室温组织均由初生 αFe 相枝晶以及 Cu_3Sn 和 Cu_6Sn_5 二个包晶相组成. 计算表明, 落管中合金液滴的表面冷却速率和过冷度分别达 $1.3 \times 10^5 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ 和 283 K ($0.19 T_L$). 当表面冷却速率增大至 $3.3 \times 10^3 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$, 初生 αFe 相发生由粗大枝晶向碎断枝晶的演化. 急冷快速凝固过程中, 初生 αFe 相凝固组织沿辊面向自由面方向形成细晶区和粗晶区, 其中细晶区以粒状晶为特征而粗晶区存在具有二次分枝的树枝晶. 随着表面冷却速率由 8.9×10^6 增大至 $2.7 \times 10^7 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$, αFe 相平均晶粒尺寸显著减小, 合金条带的矫顽力增大一倍多.

关键词: 快速凝固, 微重力, 枝晶, 矫顽力

PACS: 81.30.-t, 81.05.Bx, 68.70.+w, 75.50.Bb

DOI: 10.7498/aps.65.158101

1 引言

合金的凝固过程研究对探索其组织形成机理和制备具有良好物理化学性能金属材料有着重要意义^[1-7]. 快速凝固是一个典型的非平衡相变过程, 它可使液态金属以大于 $1 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ 的速率结晶, 从而减少甚至消除合金的溶质偏析并提高固溶度. 采用快速凝固技术可以制备显微组织细化的金属材料, 可使其各项性能如强度、塑性和磁性等得到显著提高, 这为制备新型亚稳金属材料提供了有效途径. 在快速凝固过程中, 金属熔体传热过程决定了熔体的冷却速率, 进而影响其凝固组织和物理化学性能. 因此, 近几十年来, 合金的快速凝固机理研究引起了研究者的广泛关注^[8-14].

自由落体和熔体急冷技术是实现合金熔体快速凝固的两种有效途径^[15-19]. 落管无容器处理方法是深过冷和急冷的有机结合, 合金液滴在自由下

落过程中处于微重力状态, 通过避免与容器壁面接触使其获得大的过冷度. 合金熔体在急冷条件下可以获得大于 $10^7 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ 的冷却速率, 从而显著改变其凝固组织形貌. 三元 Fe-Cu-Sn 合金是一个典型的包晶合金体系. 目前对该合金体系的研究主要集中在相图热力学和亚稳液相分离^[20-23], 而快速凝固条件下包晶凝固及其性能的研究结果相对较少. 本文选取三元等原子比 $\text{Fe}_{33.3}\text{Cu}_{33.3}\text{Sn}_{33.3}$ 合金作为研究对象, 分别采用自由落体和熔体急冷技术研究该合金在宽冷却速率范围下的快速凝固特征, 以期揭示其在不同凝固条件下的组织形成机制. 此外, 对合金条带的室温组织磁性进行了分析和探讨.

2 实验方法

三元等原子比 $\text{Fe}_{33.3}\text{Cu}_{33.3}\text{Sn}_{33.3}$ 合金试样用纯度为99.99% Fe , 99.999% Cu 和99.995% Sn 在超高

* 国家自然科学基金(批准号: 51271150, 51371150, 51571163, 51327901)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: bbwei@nwpu.edu.cn

真空电弧炉中熔炼而成. 采用落管自由落体方法研究三元 $\text{Fe}_{33.3}\text{Cu}_{33.3}\text{Sn}_{33.3}$ 合金的快速凝固机制. 把质量为 1 g 的样品放入底部开有 0.5 mm 喷嘴的 $\phi 15 \times 140$ mm 石英试管中, 再将试管置入落管真空室的顶部. 首先抽真空至 1.0×10^{-4} Pa, 然后反充纯度为 99.999% He 至 10^5 Pa. 用高频感应装置加热熔化试样至 1650 K 后保温 1 min, 随后向试管中充入 He 气, 这时液态合金被雾化成微小液滴下落. 合金液滴在自由落体过程中快速凝固.

在熔体急冷实验中, 将质量为 3 g 的样品置入 $\phi 15 \times 140$ mm 底部开有 1 mm 喷嘴的石英试管中, 再将试管安装在单辊真空室的紫铜辊轮上方, 试管底部和紫铜辊轮保持 2 mm 的间隙. 抽真空至 10^{-4} Pa 后反充 99.999% Ar 至 10^5 Pa. 利用高频感应设备将试样加热至 1650 K 并保温 1 min, 随后向试管中通入 Ar 气, 液态合金被喷敷到高速旋转的紫铜辊轮表面而快速凝固成条带状样品. 实验分别选取了 10, 20, 30, 40 和 50 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 五个辊面线速度.

合金试样在实验结束后进行分类镶嵌与抛光处理. 用 1 mL $\text{HNO}_3 + 1$ mL $\text{HF} + 20$ mL $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 溶液腐蚀 50 s. 采用 Netzsch DSC 404C 型差示扫描量热仪分析合金的相变过程, 利用 Zeiss Axiovert 200 MAT 光学显微镜和 FEI Sirion 型扫描电子显微镜观测和分析合金的显微组织形貌, 并用 Rigaku D/max 2500V 型 X 射线衍射仪测定合金的相结构. 此外, 用 Lakeshore 735 VSM 型振动样品磁强计对合金的磁学性能进行研究.

3 实验结果与分析讨论

3.1 自由落体条件下快速凝固

3.1.1 热分析及相组成特征

图 1(a) 为 Fe-Cu-Sn 相图 1523 K 等温截面图 [24]. 可以看出, 三元 $\text{Fe}_{33.3}\text{Cu}_{33.3}\text{Sn}_{33.3}$ 合金成分位于 $\gamma\text{Fe}+\text{L}$ 两相区的边界线上, 该两相区内部 Fe-Cu-Sn 成分为难混溶合金 [20,22], 其熔体在快速凝固过程中可能会发生液相分离. 通过制取质量为 50.45 mg 的合金试样进行 DSC 实验, 结果如图 1(b) 所示. 分析发现, 三元 $\text{Fe}_{33.3}\text{Cu}_{33.3}\text{Sn}_{33.3}$ 合金的液相面与固相面温度分别为 1488 和 498 K.

为了研究自由落体实验中三元 $\text{Fe}_{33.3}\text{Cu}_{33.3}\text{Sn}_{33.3}$ 合金的相组成, 对快速凝固的合金组织进行 X 射线衍射分析, 结果如图 1(c) 所示. 对于不

同直径的合金液滴, 其凝固组织均由 αFe , Cu_3Sn 和 Cu_6Sn_5 三个相组成. 结合图 1(b) 中熔化曲线分析可知, 498 K 处强烈的吸热峰对应 η' (Cu_6Sn_5) 相的多晶型相变: $\eta'(\text{Cu}_6\text{Sn}_5) \rightarrow \eta(\text{Cu}_6\text{Sn}_5)$. 随后, 687 K 处的吸热峰是 $\eta(\text{Cu}_6\text{Sn}_5)$ 熔化所引起的: $\eta(\text{Cu}_6\text{Sn}_5) \rightarrow \text{L} + \varepsilon(\text{Cu}_3\text{Sn})$. 此后两个吸热峰分别

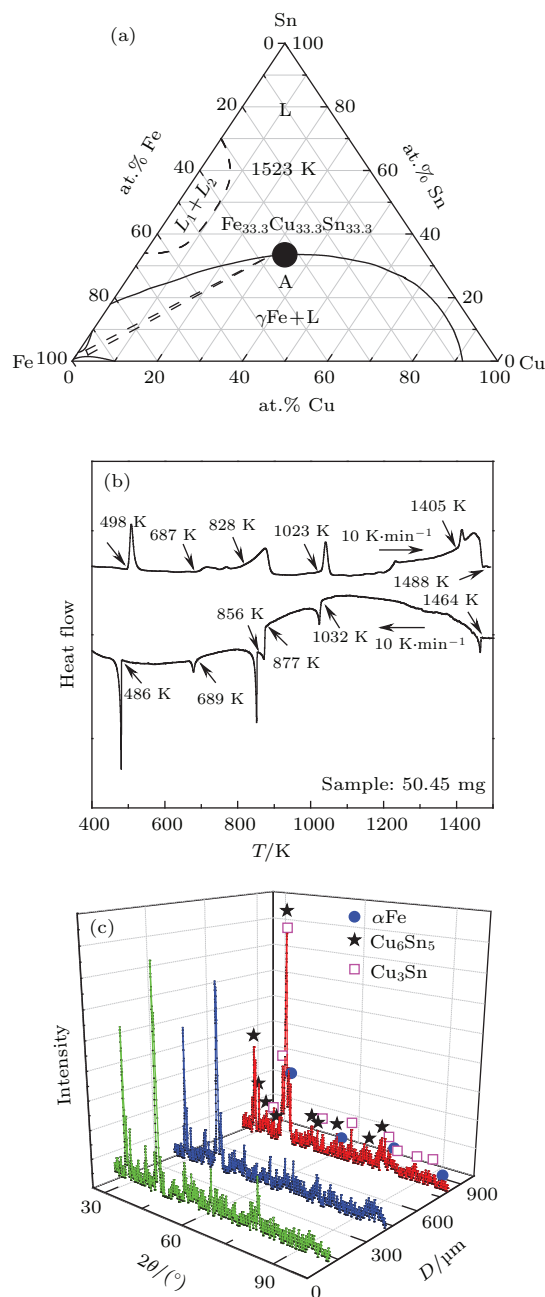


图 1 (网刊彩色) 三元 $\text{Fe}_{33.3}\text{Cu}_{33.3}\text{Sn}_{33.3}$ 合金的热分析和 XRD 分析 (a) 成分点在相图 [24] 中的位置; (b) DSC 曲线; (c) XRD 图谱

Fig. 1. (color online) Thermal analysis and X-ray diffraction patterns for ternary $\text{Fe}_{33.3}\text{Cu}_{33.3}\text{Sn}_{33.3}$ alloy under free fall condition: (a) Selection of alloy composition in phase diagram [24]; (b) DSC thermogram; (c) XRD patterns.

对应着 $\varepsilon(\text{Cu}_3\text{Sn})$ 和 $\gamma_1(\text{Cu}_3\text{Sn})$ 相的结构转变和熔化: 828 K 处 $\varepsilon(\text{Cu}_3\text{Sn}) \rightarrow \gamma_1(\text{Cu}_3\text{Sn})$, 1023 K 处 $\gamma_1(\text{Cu}_3\text{Sn}) \rightarrow \alpha\text{Fe} + L$. 随着加热过程的进一步进行, αFe 相在 1405 K 时熔化: $\alpha\text{Fe} \rightarrow L$. 合金在 1488 K 处形成均匀的熔体.

3.1.2 合金液滴的传热分析

合金熔体的传热方式对其形核与生长过程有较大影响, 并在一定程度上决定了凝固组织的形貌特征. 由于合金液滴在自由落体过程中的时间非常短, 很难直接检测其温度变化. 因此有必要对液滴的传热特征进行分析, 以揭示合金液滴的表面温度 T_s 和过冷度 ΔT 与液滴直径 D 的相关性.

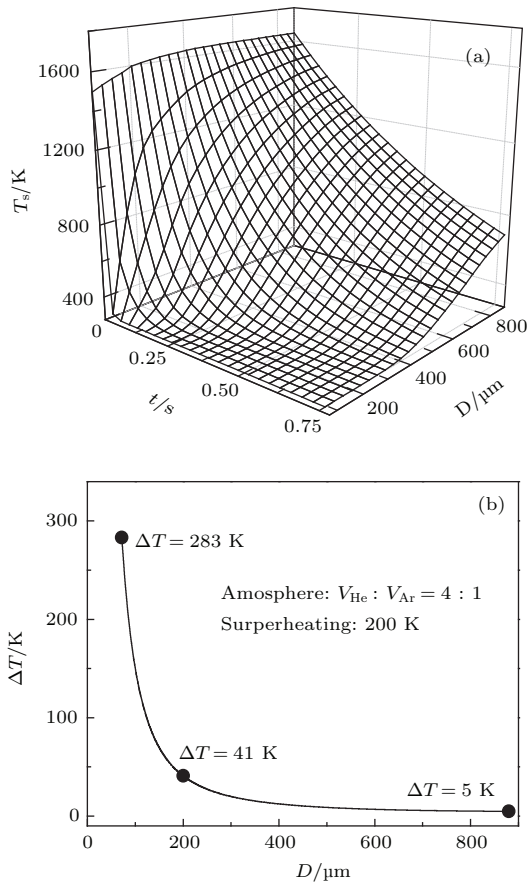


图2 三元 $\text{Fe}_{33.3}\text{Cu}_{33.3}\text{Sn}_{33.3}$ 合金液滴的传热特征 (a) 表面温度随直径和时间的变化; (b) 过冷度随液滴直径的变化

Fig. 2. Heat transfer characteristics of ternary $\text{Fe}_{33.3}\text{Cu}_{33.3}\text{Sn}_{33.3}$ alloy droplets: (a) Surface temperature changes with diameter and time; (b) undercooling changes with droplet diameter.

在极坐标系下合金液滴的传热方程表示为^[25]

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

液滴在自由下落过程中的初始条件和边界条件分别为

$$\begin{aligned} T(r, 0) &= T_0, \\ -\lambda_L \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=D/2} &= h(T_s - T_e) + \varepsilon_h k_{\text{SB}}(T_s^4 - T_e^4), \end{aligned} \quad (2)$$

$$(3)$$

方程中 α_L 和 λ_L 分别为合金液滴的热扩散系数和导热系数, h 为环境与合金液滴的对流换热系数^[26], ε_h 为合金液滴的表面辐射系数, k_{SB} 为 Stefan-Boltzmann 常数, T_0 为合金液滴的下落初始温度, T_s 为合金液滴的表面温度, T_e 为环境温度.

根据 (1)–(3) 式, 对实验中获得直径 72–880 μm 合金液滴的表面温度进行了理论分析. 计算得到如图 2(a) 所示的三元 $\text{Fe}_{33.3}\text{Cu}_{33.3}\text{Sn}_{33.3}$ 合金液滴表面温度 T_s 随直径 D 和时间 t 的变化曲线. 理论计算所用物性参数列于表 1 中. 在同一下落时刻, 合金液滴的表面温度随着液滴直径的减小而降低. 液滴下落 0.01 s 时, 直径 880 和 72 μm 液滴的表面温度分别为 1630 和 744 K. 随着下落时间的延长, 液滴的表面温度降低. 当液滴下落 0.06 s 时, 直径 880 μm 液滴的表面温度为 1538 K, 而直径 72 μm 液滴的表面温度已下降至 302 K.

表1 理论计算所用物性参数

Table 1. Physical parameters used for calculations.

| 物理量 | 数值 |
|--|-----------------------|
| 合金液相线温度, T_L/K | 1488 |
| 合金熔体的密度, $\rho_L/\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ | 7331 |
| 合金熔体的比热, $C_{\text{PL}}/\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ | 513 |
| 合金熔体的热扩散系数, $\alpha_L/\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ | 8.35×10^{-9} |
| 合金熔体的导热系数, $\lambda_L/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ | 82 |
| 合金熔体的表面辐射系数, ε_h | 0.43 |
| 合金结晶潜热, $H/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ | 1.41×10^4 |
| 固态合金的导热系数, $\lambda_s/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ | 182.7 |
| 紫铜导热系数, $\lambda_w/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ | 397 |
| 紫铜密度, $\rho_w/\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ | 8960 |
| 紫铜比热, $C_w/\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ | 390 |
| 辊轮半径, r/m | 0.11 |
| 时间步长, t/s | 1×10^{-8} |
| 环境温度, T_e/K | 300 |

对合金液滴直径 D 与过冷度 ΔT 的关系进行分析, 借助 Lee 和 Ahn 建立的热传输模型 [27], 得到以下关系式

$$\frac{\Psi(\theta)}{T_N \cdot \Delta T^2} = \ln \Phi(T_N, \theta, D), \quad (4)$$

$$\psi(\theta) = \frac{16\pi\sigma_{SL}^3 T_L^2 f(\theta)}{3k_{SB}\rho_L^2 \Delta H^2}, \quad (5)$$

$$\begin{aligned} &\Phi(T_N, \theta, D) \\ &= \frac{(\pi/6)D^3 K_v \Delta T^3 T_N^2}{\Psi(\theta) \dot{T}_N (3T_L - T_N) + [\kappa + 2\varepsilon(T_N - T_g)] \Delta T^3 T_N^2}, \end{aligned} \quad (6)$$

方程中 σ_{SL} 为合金的液固界面能, 异质形核因子 $f(\theta)$ 与液滴直径 D 成反比关系 [28], ρ_L 为合金液滴的密度, ΔH 为合金结晶潜热, K_v 是动力学参数, κ 和 ε 是与合金液滴密度相关的函数, T_N 为合金的形核温度, T_L 为合金的液相线温度, T_g 为落管中气体的温度.

根据方程 (4)—(6), 计算了合金液滴过冷度 ΔT 随直径 D 的变化关系, 结果如图 2(b) 所示. 合金液滴直径为 72—880 μm 所对应过冷度的理论值

为 283 (0.19 T_L)—5 K. 可见, 合金液滴的过冷度随着液滴直径的增大而减小. 这是由于大直径合金液滴的表面温度变化较慢, 同时其熔体内所含的异质晶核数量较多, 从而很难获得较大的过冷度.

3.1.3 微观组织演变规律

图 3(a)—(c) 为三元 $\text{Fe}_{33.3}\text{Cu}_{33.3}\text{Sn}_{33.3}$ 合金液滴的微观组织形貌, 其中深灰色相为 αFe 相, 浅灰色相为 Cu_3Sn 相, 白色相为 Cu_6Sn_5 相. 可以发现, 在自由落体条件下, 三元 $\text{Fe}_{33.3}\text{Cu}_{33.3}\text{Sn}_{33.3}$ 合金液滴的凝固组织并没有发生相分离现象. 实验测量了合金液滴中 αFe 相枝晶主干最大长度 L_d , 并结合图 2(a) 的计算结果得到了其随合金液滴表面冷却速率 R_c 的变化关系曲线, 如图 3(d) 所示. 本文中, 表面冷却速率被定义为合金熔体的表面温度降至液相线温度时的瞬时冷却速率. 当合金液滴的表面冷却速率为 $1.9 \times 10^3 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ 时, 直径 880 μm 的合金液滴中深灰色 αFe 相呈现为粗大的枝晶并形成四次分枝, 枝晶主干最大长度为 41 μm , 枝晶间分

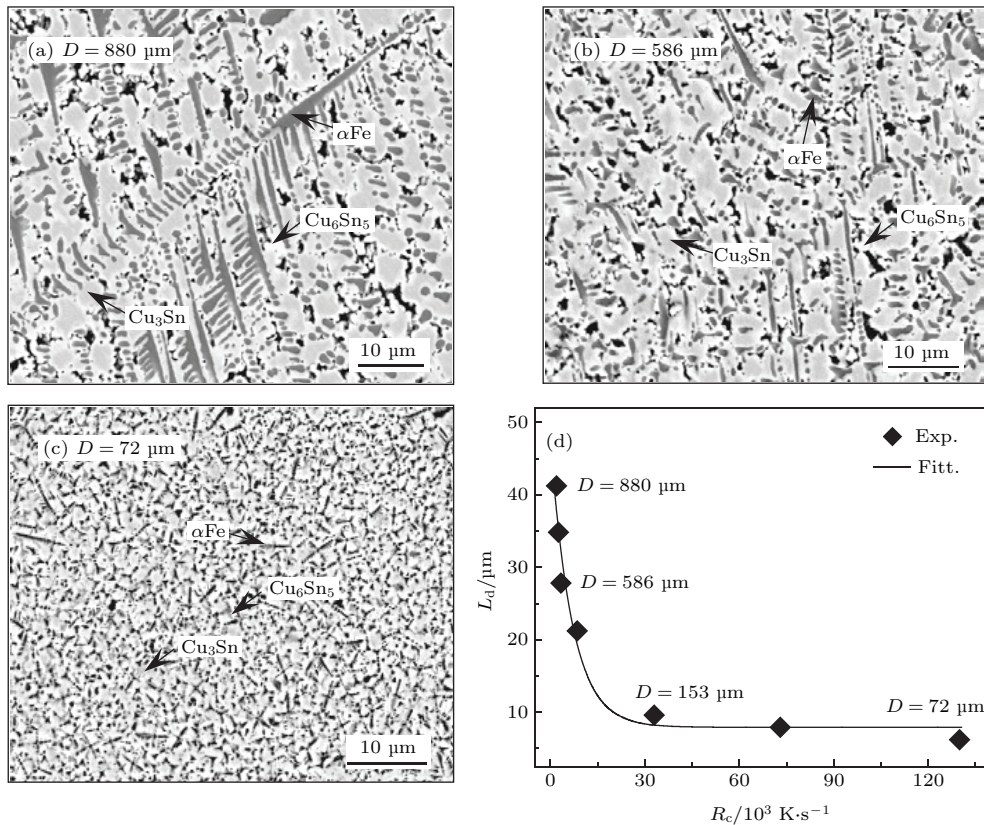


图 3 三元 $\text{Fe}_{33.3}\text{Cu}_{33.3}\text{Sn}_{33.3}$ 合金液滴的凝固组织特征 (a)—(c) 不同液滴直径的合金组织形貌; (d) αFe 相枝晶最大长度随表面冷却速率的变化

Fig. 3. Solidification structure characteristics of ternary $\text{Fe}_{33.3}\text{Cu}_{33.3}\text{Sn}_{33.3}$ alloy droplets: (a)—(c) The microstructure morphologies varying with droplet diameters; (d) maximum αFe dendrite length versus surface cooling rate.

布着浅灰色和白色的包晶组织. 随着表面冷却速率增大至 $3.3 \times 10^3 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$, 直径 $586 \mu\text{m}$ 合金液滴的凝固组织表现为枝晶和碎断枝晶共存的组织形态, 枝晶最大长度为 $28 \mu\text{m}$. 当液滴直径减小至 $72 \mu\text{m}$ 时, 表面冷却速率进一步增大至 $1.3 \times 10^5 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$, 合金的微观组织全部呈现为碎断枝晶, 枝晶最大长度仅为 $6 \mu\text{m}$. 由此可见, 当液滴直径较大时, 冷却速率和过冷度都较小, 致使三元 $\text{Fe}_{33.3}\text{Cu}_{33.3}\text{Sn}_{33.3}$ 合金液滴的凝固组织中形成粗大枝晶. 在小直径液滴中, 由于初生 αFe 相结晶潜热的释放使得枝晶发生重熔碎断, 冷却速率和过冷度的增大使得碎断枝晶成为微观组织中的主要形态. 此外, 冷却速率的快速增加也使得枝晶尺寸显著减小.

3.2 熔体急冷条件下快速凝固

3.2.1 急凝固的传热分析

为了分析合金条带在快速凝固过程中传热与微观组织之间的相关性, 采用热传导方程、Navier-Stokes 方程和连续方程相耦合的方法理论计算了液态合金的温度变化.

Navier-Stokes 方程为

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

$$\frac{\partial U}{\partial t} + U \frac{\partial U}{\partial y} + V \frac{\partial U}{\partial x} = g + \eta(T) \nabla^2 U, \quad (8)$$

方程中 U 和 V 分别为 y 和 x 方向的分速度, $\eta(T) = \eta_0 \exp(E/(RT))$ 为熔体动力学黏度系数, g 为重力加速度.

连续性方程为

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

熔体和固体热传导控制方程分别为

$$\frac{\partial T}{\partial t} + U \frac{\partial T}{\partial y} + V \frac{\partial T}{\partial x} = \alpha \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \right), \quad (10)$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} + V \frac{\partial T}{\partial x} = \alpha \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \right), \quad (11)$$

方程中 T 为温度, α 为合金的热扩散系数. 计算中采用表观热容法计入合金的结晶潜热对传热过程的影响, 具体计算过程见文献 [17,29].

通过上述 (7)–(11) 式计算得到了合金条带表面温度 T_s 随辊速 V_r 和时间 t 的变化关系, 如图 4(a) 所示. 结果表明, 合金条带的温度随辊速的增大而迅速降低. 随后初生 αFe 相结晶并释

放潜热, 从而减缓了温度的下降速度. 由于紫铜辊轮快速吸热, 条带温度始终保持下降趋势, 直至合金完全凝固. 理论计算了急冷条件下三元 $\text{Fe}_{33.3}\text{Cu}_{33.3}\text{Sn}_{33.3}$ 合金条带保持液相时间 t_L 随表面冷却速率 R_c 的变化关系, 如图 4(b) 所示, 所用物性参数列于表 1 中. 辊速 $10 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 时对应合金条带的表面冷却速率为 $8.9 \times 10^6 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$, 其保持液相时间 $t_L = 40.3 \mu\text{s}$. 随着辊速的增大, 其所对应的表面冷却速率迅速升高, 合金条带保持液相的时间显著缩短. 当表面冷却速率增大至 $2.7 \times 10^7 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ 时, 实验中所对应的辊速达到 $50 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, 此时合金条带保持液相的时间仅为 $11.4 \mu\text{s}$. 由此可见, 熔体急冷条件下合金的冷却速率对凝固组织的形成具有重要影响.

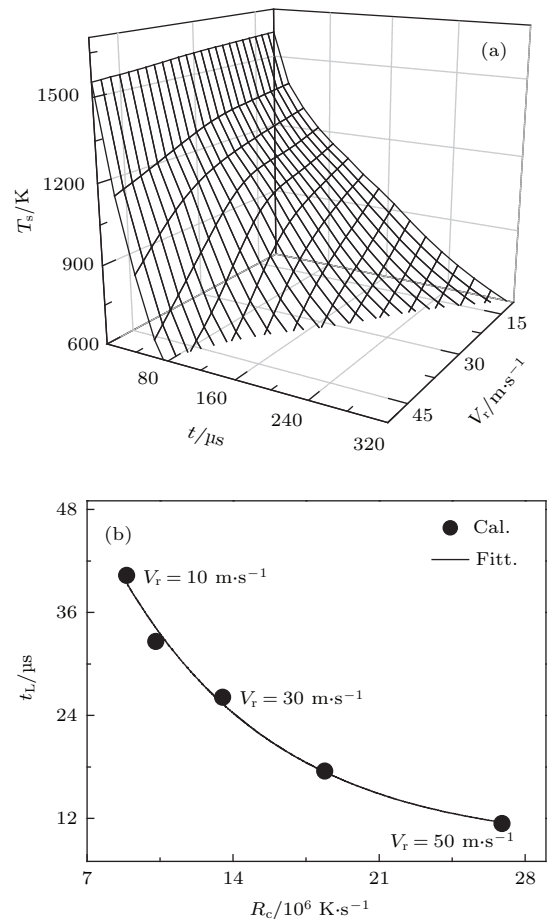


图 4 三元 $\text{Fe}_{33.3}\text{Cu}_{33.3}\text{Sn}_{33.3}$ 合金条带的传热特征 (a) 合金条带的表面温度随时间和辊速的变化; (b) 保持液相时间随表面冷却速率的变化

Fig. 4. Heat transfer characteristics of ternary $\text{Fe}_{33.3}\text{Cu}_{33.3}\text{Sn}_{33.3}$ alloy ribbons: (a) The surface temperature variation of alloy ribbons versus time and wheel speed; (b) the liquid state duration time versus surface cooling rate.

3.2.2 急凝固组织特征

采用X射线衍射技术对不同表面冷却速率下得到的合金条带进行分析, 确定三元 $\text{Fe}_{33.3}\text{Cu}_{33.3}\text{Sn}_{33.3}$ 合金在熔体急冷条件下的相组成. 合金条带在不同表面冷却速率下的相组成均为 αFe , Cu_3Sn 和 Cu_6Sn_5 三相. 基于XRD衍射图谱, 得到了 αFe 相的晶格常数 a 随表面冷却速率 R_c 的变化关系, 如图 5(a) 所示. 可见, αFe 相的晶格常数随着表面冷却速率的升高而增大. 这主要是因为 Cu 和 Sn 元素在急冷快速凝固过程中固溶于 αFe 相中所引起. 因此, 随着表面冷却速率的逐渐升高, αFe 相的晶格常数会缓慢增大.

在熔体急冷实验中, 随着表面冷却速率的增大, 三元 $\text{Fe}_{33.3}\text{Cu}_{33.3}\text{Sn}_{33.3}$ 合金条带的厚度也随之减小. 合金条带的厚度在表面冷却速率为 $8.9 \times 10^6 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ 时达到 $58 \mu\text{m}$, 而在 $2.7 \times 10^7 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$

时则只有 $28 \mu\text{m}$. 表面冷却速率不仅制约着合金条带的厚度, 而且对其微观组织有显著的影响. 不同表面冷却速率下的急冷组织形貌如图 6 所示, 其中黑色相为初生 αFe 相, 灰色相和白色相分别为基底 Cu_3Sn 和 Cu_6Sn_5 相. 可以发现, 三元 $\text{Fe}_{33.3}\text{Cu}_{33.3}\text{Sn}_{33.3}$ 合金的凝固组织在急冷条件下依然没有出现相分离形貌. 根据 αFe 相生长形态的不同, 沿辊面向自由面方向可分为两个晶区: I 区为细晶区, 该区受紫铜辊轮的急冷作用最大, 凝固组织以均匀细小的粒状晶为特征; II 区为粗晶区, 该区受紫铜传热和环境散热的双重影响, 凝固组织较为粗大, 其中部分树枝晶具有二次分枝.

通过 Scherrer^[30] 公式对 αFe 相平均晶粒尺寸进行了理论估算:

$$d = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (12)$$

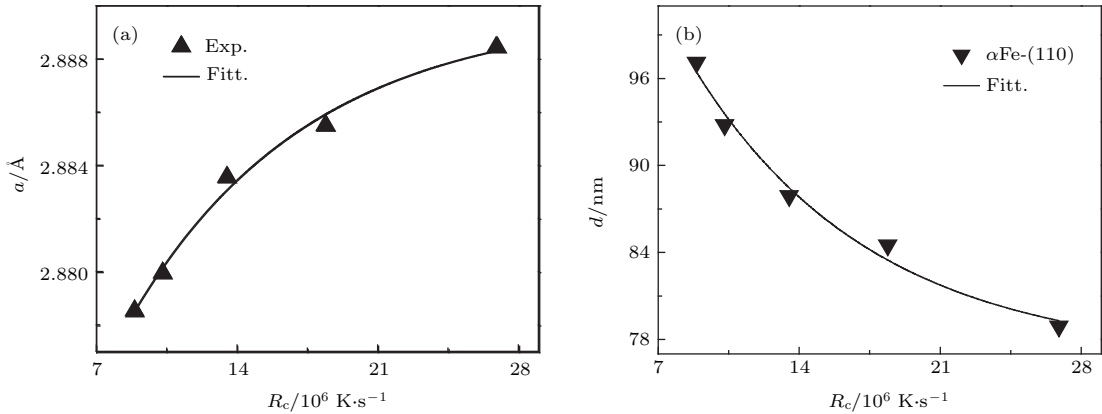


图 5 基于 X 射线衍射分析得到的 αFe 相特征尺寸随表面冷却速率的变化 (a) 晶格常数; (b) 平均晶粒尺寸
Fig. 5. Characteristic sizes of αFe phase versus surface cooling rate based on XRD analysis: (a) Lattice constant; (b) average grain size.

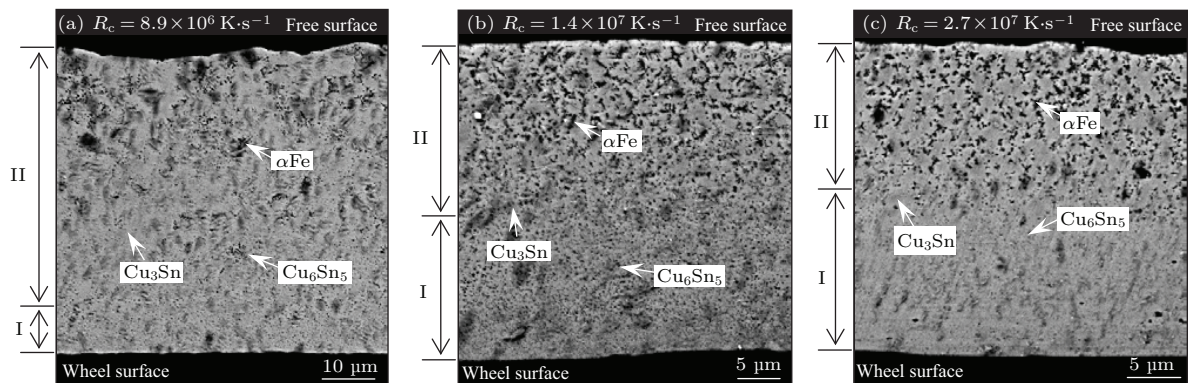


图 6 三元 $\text{Fe}_{33.3}\text{Cu}_{33.3}\text{Sn}_{33.3}$ 合金条带凝固组织与表面冷却速率的关系 (a) $R_c = 8.9 \times 10^6 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$; (b) $R_c = 1.4 \times 10^7 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$; (c) $R_c = 2.7 \times 10^7 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ (其中 I 区为细晶区, II 区为粗晶区)
Fig. 6. The solidification microstructures of ternary $\text{Fe}_{33.3}\text{Cu}_{33.3}\text{Sn}_{33.3}$ alloy ribbons versus surface cooling rate: (a) $R_c = 8.9 \times 10^6 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$; (b) $R_c = 1.4 \times 10^7 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$; (c) $R_c = 2.7 \times 10^7 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$. (Here zone I is fine grain whereas zone II is coarse grain).

方程中, k 为常数, λ 为 X 射线波长, β 为衍射峰物理半高宽, θ 为衍射角. 基于 (12) 式, 用 αFe 相的 (110) 晶面衍射峰半高宽, 得到了 αFe 相晶粒尺寸 d 随表面冷却速率 R_c 的变化关系, 如图 5(b) 所示. 结果显示, 不同表面冷却速率下的 αFe 相平均晶粒尺寸均小于 100 nm. 结合图 3 与图 6 的合金凝固特征可以发现, 由于急冷条件下合金熔体的表面冷却速率显著大于其在自由落体条件下的表面冷却速率, 合金样品在快速凝固过程中不仅形成了分区组织, 也使得其微观组织形貌发生了更加显著的细化.

当表面冷却速率为 $8.9 \times 10^6 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ 时, 合金条带的 I 区和 II 区组织没有明显的分界线, I 区的厚度约为 $9 \mu\text{m}$, αFe 相 (110) 面的平均晶粒尺寸为 97 nm, 如图 5(b) 和图 6(a) 所示. 图 6(b) 为表面冷却速率为 $1.4 \times 10^7 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ 时的凝固组织, 冷却速率的增大促使更多的 αFe 相在极短的时间内凝固形成粒状晶, I 区的厚度约为 $14 \mu\text{m}$. 由于冷却速率沿紫铜辊面的外法线方向逐渐降低, II 区中的枝晶长度

有所增大. 当表面冷却速率增大至 $2.7 \times 10^7 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$, I 区和 II 区之间形成明显的分界线, 凝固组织显著细化, I 区的厚度约为 $15 \mu\text{m}$, αFe 相的 (110) 面平均晶粒尺寸减小至 79 nm, 如图 5(b) 和图 6(c) 所示. 由此可见, 随着表面冷却速率的增大, I 区的厚度逐渐增大, 凝固组织发生了显著的细化.

3.2.3 室温组织的磁性分析

图 7 是熔体急冷条件下三元 $\text{Fe}_{33.3}\text{Cu}_{33.3}\text{Sn}_{33.3}$ 合金条带的室温磁滞回线和矫顽力 H_c 随表面冷却速率 R_c 的变化关系. 合金条带在不同表面冷却速率下的磁滞回线均呈现软磁特性的曲线, 如图 7(a)–(c) 所示. 图 7(d) 为合金条带在不同表面冷却速率下的矫顽力. 结合图 6 的急冷快速凝固组织可知, 当表面冷却速率为 $8.9 \times 10^6 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ 时, 组织中 αFe 相晶粒较为粗大, 矫顽力为 93.7 Oe. 随着表面冷却速率增加到 $1.4 \times 10^7 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ 时, αFe 相晶粒细化, 矫顽力增大至 134.5 Oe. 当表面冷却速率为 $2.7 \times 10^7 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$, αFe 相晶粒显著细化, 此时合金条带的矫顽力达到 255.6 Oe.

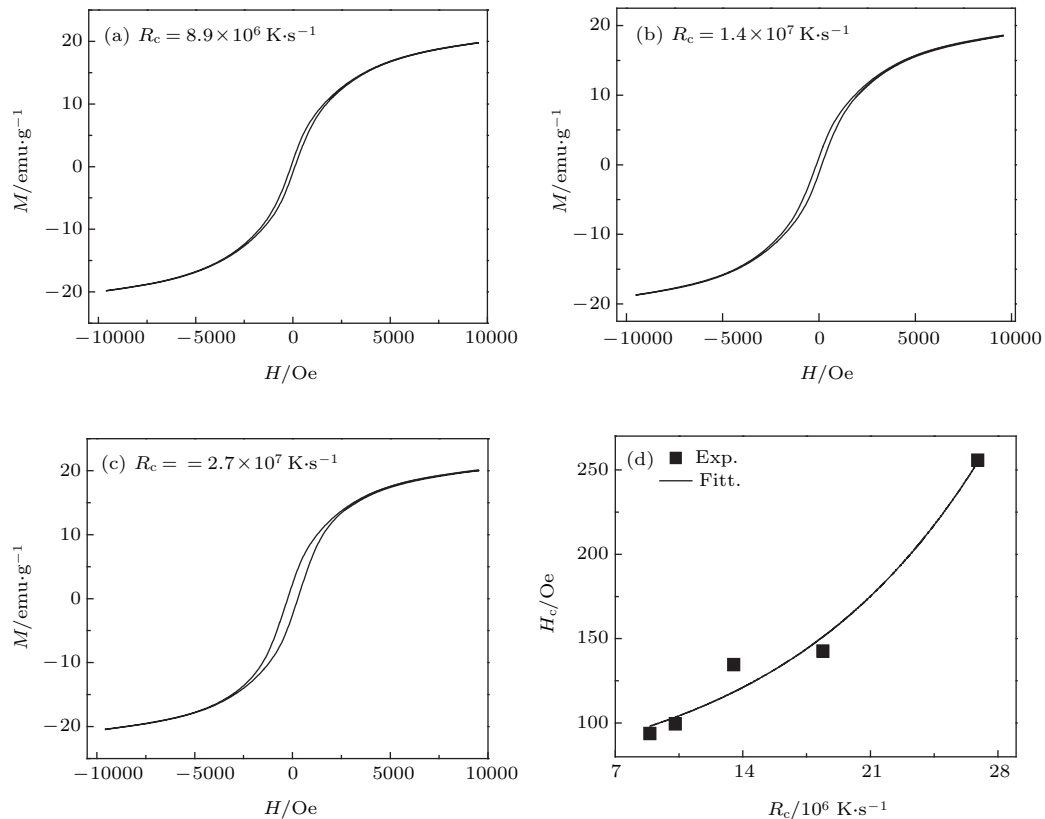


图 7 三元 $\text{Fe}_{33.3}\text{Cu}_{33.3}\text{Sn}_{33.3}$ 合金条带的室温磁滞回线及其矫顽力随表面冷却速率的变化 (a)–(c) 不同表面冷却速率下的磁滞回线; (d) 矫顽力随表面冷却速率的变化

Fig. 7. Hysteresis loops of ternary $\text{Fe}_{33.3}\text{Cu}_{33.3}\text{Sn}_{33.3}$ alloy ribbons at room temperature and their coercive force versus surface cooling rate: (a)–(c) Hysteresis loops at different surface cooling rates; (d) coercive force versus surface cooling rate.

由 Herzer 模型^[31]可知, 铁磁交换长度 L_{ex} 可表示为

$$L_{\text{ex}} = (A/K)^{1/2}, \quad (13)$$

方程中 K 为铁磁交换长度内各晶粒各向异性的平均值.

当材料晶粒尺寸 d 大于畴壁厚度 πL_{ex} 时, 晶粒尺寸越小, 晶界的体积分数越大, 此时晶粒尺寸 d 与矫顽力 H_c 的关系为^[31]

$$H_c = p_c \frac{\sqrt{AK_1}}{\mu_0 \cdot M_s \cdot d}, \quad (14)$$

方程中 p_c 是常数, A 为交换积分, K_1 为磁晶各向异性常数, μ_0 为磁常数, M_s 为饱和磁化强度.

由于在急冷快速凝固组织中只有 αFe 相为磁性相, 因此将 Schrefl 等^[32]给出的软磁性 αFe 相内禀磁性参数代入 (13) 式计算出其铁磁交换长度 L_{ex} 为 23.3 nm, 则畴壁厚度为 73.2 nm. 由图 5(b) 可知, αFe 相平均晶粒尺寸在不同表面冷却速率下均大于畴壁厚度 73.2 nm. 将不同表面冷却速率下 (110) 晶面的 αFe 相平均晶粒尺寸和饱和磁化强度值代入 (14) 式可知, 随着 αFe 相平均晶粒尺寸的减小, 合金条带的矫顽力逐渐增大.

4 结 论

1) 采用落管中自由落体和熔体急冷技术实现了三元等原子比 $\text{Fe}_{33.3}\text{Cu}_{33.3}\text{Sn}_{33.3}$ 合金的快速凝固. 结果发现, 不同实验过程的合金凝固组织没有发生相分离现象, 其相组成均为 αFe , Cu_3Sn 和 Cu_6Sn_5 三相.

2) 自由落体条件下, 合金液滴的表面冷却速率和过冷度分别达 $1.3 \times 10^5 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ 和 283 K ($0.19 T_L$). 当表面冷却速率为 $1.9 \times 10^3 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ 时, αFe 相呈现粗大的树枝晶并形成四次枝晶, 其中枝晶主干最大长度为 $41 \mu\text{m}$. 随着表面冷却速率增大至 $3.3 \times 10^3 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$, 合金液滴中 αFe 相呈现出由粗大枝晶向碎断枝晶为主的组织演化.

3) 熔体急冷实验中, αFe 相凝固组织分为细晶区和粗晶区, 其中细晶区形成粒状晶而粗晶区存在具有二次分枝的树枝晶. 合金条带的表面冷却速率从辊速为 $10 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 时的 $8.9 \times 10^6 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ 急剧增大至 $50 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 时的 $2.7 \times 10^7 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$. 表面冷却速率的快速增大不仅缩短了合金条带的保持液相时间, 同

时减小了合金条带的厚度, 并且导致凝固组织中的 αFe 相平均晶粒尺寸显著减小.

4) 熔体急冷条件下, 不同表面冷却速率下的合金条带均呈现软磁特性. 当表面冷却速率由 8.9×10^6 增加至 $2.7 \times 10^7 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ 时, 矫顽力从 93.7 增大至 255.6 Oe. 理论分析表明, αFe 相平均晶粒尺寸是影响合金条带矫顽力大小的重要因素.

在此感谢耿德路和常健等同事在实验和分析过程中提供的帮助.

参考文献

- [1] Tomasino D, Yoo C 2013 *Appl. Phys. Lett.* **103** 061905
- [2] Becker C A, Olmsted D, Asta M, Hoyt J J, Foiles S M 2007 *Phys. Rev. Lett.* **98** 125701
- [3] Levitas V L, Roy A M 2015 *Phys. Rev. B* **91** 174109
- [4] Utter B, Bodenschatz E 2005 *Phys. Rev. E* **72** 011601
- [5] Tsibidis G D, Fotakis C, Stratakis E 2015 *Phys. Rev. B* **92** 041405
- [6] Kuczera P, Steurer W 2015 *Phys. Rev. Lett.* **115** 085502
- [7] Waitukaitis S R, Jaeger H M 2012 *Nature* **487** 205
- [8] Luo S B, Wang W L, Chang J, Xia Z C, Wei B B 2014 *Acta Mater.* **69** 355
- [9] Steinbach S, Ratke L 2005 *Mater. Sci. Eng. A* **413** 200
- [10] Óvári T A, Chiriac H 2014 *J. Appl. Phys.* **115** 17A329
- [11] Long W Y, Cai Q Z, Wei B K, Chen L L 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 1341 (in Chinese) [龙文元, 蔡启舟, 魏伯康, 陈立亮 2006 物理学报 **55** 1341]
- [12] Lin C Y, Tien H Y, Chin T S 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 162501
- [13] Mullis A M 2015 *J. Appl. Phys.* **117** 114305
- [14] Archer A J, Robbins M J, Thiele U 2012 *Phys. Rev. E* **86** 031603
- [15] Yang S J, Wang W L, Wei B B 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 056401 (in Chinese) [杨尚京, 王伟丽, 魏炳波 2015 物理学报 **64** 056401]
- [16] Lee M H, Das J, Sordelet D J, Eckert J, Hurd A J 2012 *Appl. Phys. Lett.* **101** 124103
- [17] 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]
- [18] Chiba A, Nomura N, Ono Y 2007 *Acta Mater.* **55** 2119
- [19] Montiel H, Alvarez G, Betancourt I, Zamorano R, Valenzuela R 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 072503
- [20] Xia Z C, Wang W L, Luo S B, Wei B B 2015 *J. Appl. Phys.* **117** 054901
- [21] Zhou H Y, Zheng J X 1987 *Acta Metall. Sin. B* **23** 39
- [22] Wang W L, Wu Y H, Li L H, Zhai W, Zhang X M, Wei B B 2015 *Sci. Rep.* **5** 16335
- [23] Miettinen J 2008 *Calphad* **32** 500
- [24] Chang Y A, Neumann J P, Choudary U V 1979 *Int. Copper Res. Assoc.* **1979** 498

- [25] Wang W L, Li Z Q, Wei B B 2011 *Acta Mater.* **59** 5482
- [26] Bird R B, Stewart W E, Lightfoot E N 2002 *Transport Phenomena* (New York: John Wiley and Sons. Inc.) p863
- [27] Lee E, Ahn S 1994 *Acta Metall. Mater.* **42** 3231
- [28] Grant P S, Cantor B, Katgerman L 1993 *Acta Metall. Mater.* **41** 3097
- [29] Poirier D, Salcudean M 1998 *J. Heat Transfer* **110** 56
- [30] Mebarki M, Layadi A, Guittoum A, Benabbas A, Ghebouli B, Saad M, Menni N 2011 *Appl. Surf. Sci.* **257** 7025
- [31] Herzer G 1990 *IEEE Trans. Mag.* **26** 1397
- [32] Schrefl T, Fidler J, Kronmüller H 1994 *Phys. Rev. B* **49** 6100

Rapid solidification mechanism and magnetic property of ternary equiatomic Fe_{33.3}Cu_{33.3}Sn_{33.3} alloy*

Xia Zhen-Chao Wang Wei-Li Luo Sheng-Bao Wei Bing-Bo[†]

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

(Received 8 April 2016; revised manuscript received 19 May 2016)

Abstract

Rapid solidification is a typical non-equilibrium phase transition process, and the crystallization rate of liquid metal is larger than $1 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$. If the alloy is solidified in this case, the solute segregation is reduced or even eliminated and the solid solubility can be improved significantly. Rapid solidification technique can be used to refine the microstructures of alloys, which provides an effective method to prepare the novel metastable materials and improve their strengths, plasticities magnetic properties, etc. In this work, the rapid solidification mechanism and magnetic property of ternary equiatomic Fe_{33.3}Cu_{33.3}Sn_{33.3} alloy are investigated by drop tube and melt spinning techniques. It is known that Fe-Cu-Sn ternary alloy forms a typical immiscible system. However, the experimental results reveal that the liquid phase separation does not take place during the rapid solidification of ternary equiatomic Fe_{33.3}Cu_{33.3}Sn_{33.3} alloy. The solidification microstructures are all composed of primary αFe dendrites together with Cu₃Sn and Cu₆Sn₅ phases. Under the free fall condition, as the drop tube technique provides microgravity and containerless states, the maximum surface cooling rate and maximum undercooling of alloy droplets are $1.3 \times 10^5 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ and 283 K ($0.19 T_L$), respectively. When the surface cooling rate reaches $1.9 \times 10^3 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$, the primary αFe phase appears as coarse dendrites, and its maximum dendrite length is 41 μm . Meanwhile, the Cu₃Sn and Cu₆Sn₅ phases are distributed in the αFe interdendritic spacings. Once the surface cooling rate increases up to $3.3 \times 10^3 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$, the morphology of the primary αFe phase transforms from coarse dendrites into broken dendrites. It is found that the cooling rate and undercooling greatly affect the solidification microstructure of alloy droplets. During the melt spinning experiments, since the large temperature gradient exists between the wheel surface and free surface, the solidification microstructure is subdivided into two crystal zones according to the different microstructure morphologies of αFe phase: fine grain (zone I) and coarse grain (zone II), where zone I is characterized by granular grains while zone II has some dendrites with secondary branch. Under the rapid cooling condition, the microstructures of ternary equiatomic Fe_{33.3}Cu_{33.3}Sn_{33.3} alloy ribbons are refined significantly and show soft magnetic characteristics. As the surface cooling rate increases from 8.9×10^6 to $2.7 \times 10^7 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$, the lattice constant of αFe solid solution rises rapidly and the coercivity increases from 93.7 to 255.6 Oe. Furthermore, the results indicate that the grain size of αFe phase is the main factor influencing the coercivity of alloy ribbons.

Keywords: rapid solidification, microgravity, dendrite, coercivity

PACS: 81.30.-t, 81.05.Bx, 68.70.+w, 75.50.Bb

DOI: 10.7498/aps.65.158101

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51271150, 51371150, 51571163, 51327901).

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