

液态三元 Fe-Cr-Ni 合金中快速枝晶生长与溶质分布规律

李路远 阮莹 魏炳波

Rapid dendrite growth mechanism and solute distribution in liquid ternary Fe-Cr-Ni alloys

Li Lu-Yuan Ruan Ying Wei Bing-Bo

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 67, 146101 (2018) DOI: 10.7498/aps.67.20180062

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20180062>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2018/V67/I14>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[Bi 在固液混合相区的冲击参数测量及声速软化特性](#)

Softening of sound velocity and Hugoniot parameter measurement for shocked bismuth in the solid-liquid mixing pressure zone

物理学报.2018, 67(4): 046401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.046401>

[Fe-Pb 合金凝固多相体系内偏析形成过程的三维数值模拟](#)

Three-dimensional modelling and numerical simulation on segregation during Fe-Pb alloy solidification in a multiphase system

物理学报.2014, 63(7): 076101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.076101>

[Fe-Pb 合金凝固多相体系内偏析形成过程的三维数值模拟](#)

Three-dimensional modelling and numerical simulation on segregation during Fe-Pb alloy solidification in a multiphase system

物理学报.2014, 63(7): 076101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.076101>

[快速凝固 Ti-Cu-Fe 合金的相组成与组织演变规律](#)

Phase constitution and microstructure evolution of rapidly solidified Ti-Cu-Fe alloy

物理学报.2012, 61(21): 216102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.216102>

[液态结构与性质关系 III——剩余键理论模型](#)

Relationship between liquid structure and property III—residual bond theoretical model

物理学报.2012, 61(18): 186106 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.186106>

# 液态三元 Fe-Cr-Ni 合金中快速枝晶生长与溶质分布规律\*

李路远 阮莹† 魏炳波

(西北工业大学应用物理系, 西安 710072)

(2018年1月9日收到; 2018年5月8日收到修改稿)

采用落管方法实现了液态三元 Fe-Cr-Ni 合金的深过冷与快速凝固, 合金液滴的冷却速率和过冷度均随液滴直径的减小而迅速增大. 两种成分合金近平衡凝固组织均为粗大板条状  $\alpha$  相. 在快速凝固过程中, 不同直径  $\text{Fe}_{81.4}\text{Cr}_{13.9}\text{Ni}_{4.7}$  合金液滴凝固组织均为板条状  $\alpha$  相, 其固态相变特征很明显, 随着过冷度增大, 初生  $\delta$  相由具有发达主干的粗大枝晶转变为等轴晶.  $\text{Fe}_{81.4}\text{Cr}_{4.7}\text{Ni}_{13.9}$  合金液滴凝固组织由  $\alpha$  相晶粒组成, 随着过冷度增大, 初生  $\gamma$  相由具有发达主干的粗大枝晶转变为等轴晶, 其枝晶主干长度和二次分枝间距均显著下降, 晶粒内溶质的相对偏析度也明显减小, 溶质 Ni 的相对偏析度始终大于溶质 Cr. 理论计算表明, 与  $\gamma$  相比,  $\delta$  相枝晶生长速度更大. 在实验获得的过冷度范围内, 两种 Fe-Cr-Ni 合金枝晶生长过程均由热扩散控制.

**关键词:** Fe-Cr-Ni 合金, 快速凝固, 枝晶生长, 溶质分布

**PACS:** 61.25.Mv, 64.70.D-, 81.10.Mx, 81.05.Bx

**DOI:** 10.7498/aps.67.20180062

## 1 引言

深过冷法和急冷法是实现快速凝固的两种途径<sup>[1-5]</sup>, 其中深过冷凝固带来的大过冷度和急冷凝固带来的高冷却速率是影响液态合金最终凝固组织形态的主要原因<sup>[6-13]</sup>. 落管技术有效结合了深过冷凝固和急冷凝固的特点, 能够提供短时间的无容器和微重力环境, 从而影响合金熔体凝固过程中的形核和热传递. 使得最终凝固组织出现组织细化、偏析程度减小、溶质截留等特点<sup>[14-16]</sup>, 并有效提升了合金的显微硬度等力学性能<sup>[17]</sup>. 某些合金中甚至有可能产生常规凝固条件下无法得到的亚稳相或非晶相<sup>[18]</sup>. 最近的研究表明, 在落管的深过冷条件下,  $\text{Fe}_{54.5}\text{Ti}_{45.5}$  亚包晶合金小液滴凝固组织中的初生相和包晶相会发生亚稳耦合生长现象<sup>[19]</sup>. 因此落管法非常适于研究液态合金的组织性能随冷却速率及过冷度的变化规律.

不锈钢材料因具有极高的硬度以及优异的耐腐蚀性, 在工业生产和国民生活中得到了广泛的应用. 三元 Fe-Cr-Ni 合金是镍铬不锈钢的基体, 人们对其在不同条件下的凝固过程与规律进行了研究. Hanlon 等<sup>[20]</sup> 采用静电悬浮和电磁悬浮方法研究了 Fe-12%Cr-16%Ni 合金内部对流对亚稳相的影响. Fu 等<sup>[21]</sup> 采用水冷铜模吸铸法研究了冷却速率对 AISI 304 不锈钢中铁素体与奥氏体凝固顺序及组织演化规律的影响. 对 AISI 304 不锈钢的亚快速凝固研究<sup>[22]</sup> 表明当晶体生长速度达到 2 mm/s 时, 铁素体和奥氏体会发生两相耦合生长现象, 当晶体生长速度超过 3 mm/s 时, 铁素体的形貌由板条状转变为胞状. 单向凝固条件下 Fe-Cr-Ni 合金中  $\delta$  相和  $\gamma$  相晶体取向符合 K-S (Kurdjumov-Sachs) 关系<sup>[23]</sup>. Yang 等<sup>[24]</sup> 则利用激光表面熔覆法在 1Cr13 马氏体不锈钢基体上包覆了 Fe-15.2%Cr-5.1%Ni 和 Fe-15.2%Cr-7.1%Ni 合金并进行了对比研究. 他们发现 Ni 含量的小幅增加会降低包覆层的显微

\* 国家自然科学基金 (批准号: U1660108, 51327901)、陕西省科学技术研究发展计划工业科技攻关项目 (批准号: 2016GY-247) 和中央高校基本科研业务费 (批准号: 3102018jgc009) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: ruany@nwpu.edu.cn

硬度, 但可以明显提高其耐腐蚀性和抗氧化性. Cronemberger 等<sup>[25]</sup>研究了冷却速率对 SAF 2205 双相不锈钢组织与性能的影响, 发现低冷速条件下析出的  $\sigma$  相有效提升了钢的硬度.

然而目前对于 Fe-Cr-Ni 合金在自由落体条件下的快速凝固规律尚不清楚. 采用落管法能同时获得从大到小尺寸分布均匀的合金液滴, 不同直径合金液滴具有不同的冷却速率与过冷度, 这为研究不同冷却速率条件下 Fe-Cr-Ni 合金的凝固规律提供了便利条件. Fe<sub>81.4</sub>Cr<sub>13.9</sub>Ni<sub>4.7</sub> 合金是 Cr13 马氏体不锈钢的基体合金. 本文选取 Fe<sub>81.4</sub>Cr<sub>13.9</sub>Ni<sub>4.7</sub> 合金及与其在相图上对称分布的 Fe<sub>81.4</sub>Cr<sub>4.7</sub>Ni<sub>13.9</sub> 合金作为研究对象, 利用 3 m 落管实现了合金液滴在自由落体条件下的深过冷与快速凝固, 研究了不同直径合金液滴的微观组织演化与溶质分布规律. 作为对比, 采用热分析法研究了合金在冷却速率为 10 K/min 条件下的近平衡凝固过程. 最后理论计算了合金液滴中初生相的枝晶生长速度.

## 2 实验方法

三元 Fe<sub>81.4</sub>Cr<sub>13.9</sub>Ni<sub>4.7</sub> 与 Fe<sub>81.4</sub>Cr<sub>4.7</sub>Ni<sub>13.9</sub> 母合金样品采用高纯度 Fe (99.999%), Cr (99.99%) 和 Ni (99.999%) 在 Ar 气保护下在超高真空电弧炉中熔炼而成, 每个样品的质量约为 1.5 g. 在落管快速凝固实验中, 把准备好的母合金样品装入底部开有  $\phi 0.5$  mm 喷嘴的尺寸为  $\phi 16$  mm  $\times$  150 mm 的石英试管中, 并将该试管置于落管顶部加热线圈的中央部位. 将落管管体抽真空至  $10^{-5}$  Pa, 再反充高纯 Ar 气和高纯 He 气 (体积比约为 1 : 1) 至 0.1 MPa. 随后利用高频感应装置加热使合金样品熔化并过热约 200 K. 保温 5—10 s 后, 把高压 He 气吹入试管内使液态合金通过试管底部的小孔分散成大量不同直径的液滴并在自由下落过程中凝固. 差热分析 (DTA) 实验所用样品质量约为 150 mg, 所用仪器为 STA 449F3 型超高温同步热分析仪, 加热和冷却速率均为 10 K/min.

实验结束后, 将近平衡凝固合金样品和收集到的不同粒径的快速凝固合金液滴分别镶嵌, 随后对合金样品进行水磨, 抛光和腐蚀. Fe<sub>81.4</sub>Cr<sub>13.9</sub>Ni<sub>4.7</sub> 和 Fe<sub>81.4</sub>Cr<sub>4.7</sub>Ni<sub>13.9</sub> 合金样品所用的腐蚀剂均为 10 g FeCl<sub>3</sub>+30 mL HCl+120 mL H<sub>2</sub>O. 利用 Rigaku D/max 2500V 型 X 射线衍射仪分析合金样品的相组成, 合金样品的微观组织形貌和微区溶质分布由

OLYMPUS GX51 型光学显微镜, Phenom Pro 型扫描电子显微镜和配有 INCA Energy 3000 型能谱仪的 Tescan Vega 3 型扫描电子显微镜进行分析.

## 3 实验结果与分析

### 3.1 三元 Fe-Cr-Ni 合金近平衡凝固

图 1 是三元 Fe-Cr-Ni 合金体系的富 Fe 区液相面投影图<sup>[26]</sup>, 图中有一条包晶-共晶平衡线, 其中  $p_1$  点为二元 Fe-Ni 合金系的包晶点. 该包晶-共晶平衡线从富 Fe 区向 Ni-Cr 二元合金体系的 Ni<sub>50</sub>Cr<sub>50</sub> 成分点延伸, 把三元 Fe-Cr-Ni 合金相图分成  $\delta$  和  $\gamma$  两个相区. 包晶反应从 Fe-Ni 二元合金体系的 Fe<sub>96</sub>Ni<sub>4</sub> 成分点一直延伸到大约 75% Fe 垂直截面处, 在该处液相面与富 Ni 固相面相交, 反应类型从包晶反应转变为共晶反应<sup>[27]</sup>. 本文研究的两个成分点在相图中的位置如图 1 所示, 其中 Fe<sub>81.4</sub>Cr<sub>13.9</sub>Ni<sub>4.7</sub> 合金位于  $\delta$  相区, Fe<sub>81.4</sub>Cr<sub>4.7</sub>Ni<sub>13.9</sub> 合金位于  $\gamma$  相区.

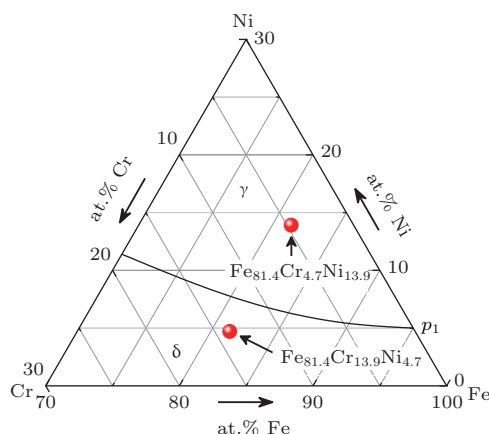


图 1 所选合金成分在二元 Fe-Cr-Ni 合金相图<sup>[26]</sup>中的位置

Fig. 1. Selection of the alloy compositions in ternary Fe-Cr-Ni phase diagram<sup>[26]</sup>.

为了确定合金凝固组织的相组成, 分别对两种成分合金的母合金和直径约为 100  $\mu$ m 的落管液滴进行了 X 射线衍射分析, 结果如图 2 所示. 两种成分的 Fe-Cr-Ni 合金 X 射线衍射 (XRD) 图谱均与室温下的纯 Fe 相近, 为体心立方结构, 这表明室温下 Fe<sub>81.4</sub>Cr<sub>13.9</sub>Ni<sub>4.7</sub> 合金和 Fe<sub>81.4</sub>Cr<sub>4.7</sub>Ni<sub>13.9</sub> 合金均为  $\alpha$ -Fe 固溶体形成的单相组织. 在二元 Fe-Cr-Ni 合金相图<sup>[26]</sup>中, 初生  $\delta$  相和  $\gamma$  相均为高温相, 因此两种成分 Fe-Cr-Ni 合金在凝固过程中均发生了固态相变. 其根本原因是由高温到低温 Fe 元素

分别存在  $\delta$ ,  $\gamma$  和  $\alpha$  3 种不同的晶体结构, 降温过程中会发生同素异构转变.

但由于两种成分合金中溶质 Cr 和 Ni 含量差异较大, 因此二者在自由落体条件下的微观组织形貌会有一些的差别. Cr 含量较高的

$\text{Fe}_{81.4}\text{Cr}_{13.9}\text{Ni}_{4.7}$  合金表现出更加明显的固态相变特征, 其  $\alpha$  相为粗大的板条状组织. 而 Ni 含量较高的  $\text{Fe}_{81.4}\text{Cr}_{4.7}\text{Ni}_{13.9}$  合金中枝晶组织更为明显. 利用 DTA 差热分析法对 Fe-Cr-Ni 合金进行了热分析, 实验结果如图 3 (a) 和图 3 (b) 所示.

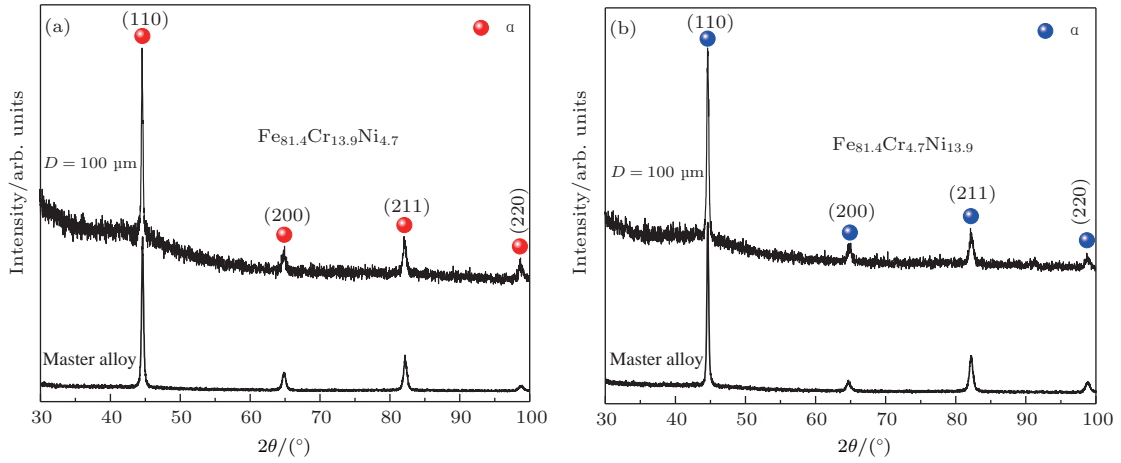


图2 Fe-Cr-Ni 合金的 XRD 图谱 (a)  $\text{Fe}_{81.4}\text{Cr}_{13.9}\text{Ni}_{4.7}$  合金; (b)  $\text{Fe}_{81.4}\text{Cr}_{4.7}\text{Ni}_{13.9}$  合金

Fig. 2. XRD patterns of Fe-Cr-Ni alloys: (a)  $\text{Fe}_{81.4}\text{Cr}_{13.9}\text{Ni}_{4.7}$  alloy; (b)  $\text{Fe}_{81.4}\text{Cr}_{4.7}\text{Ni}_{13.9}$  alloy.

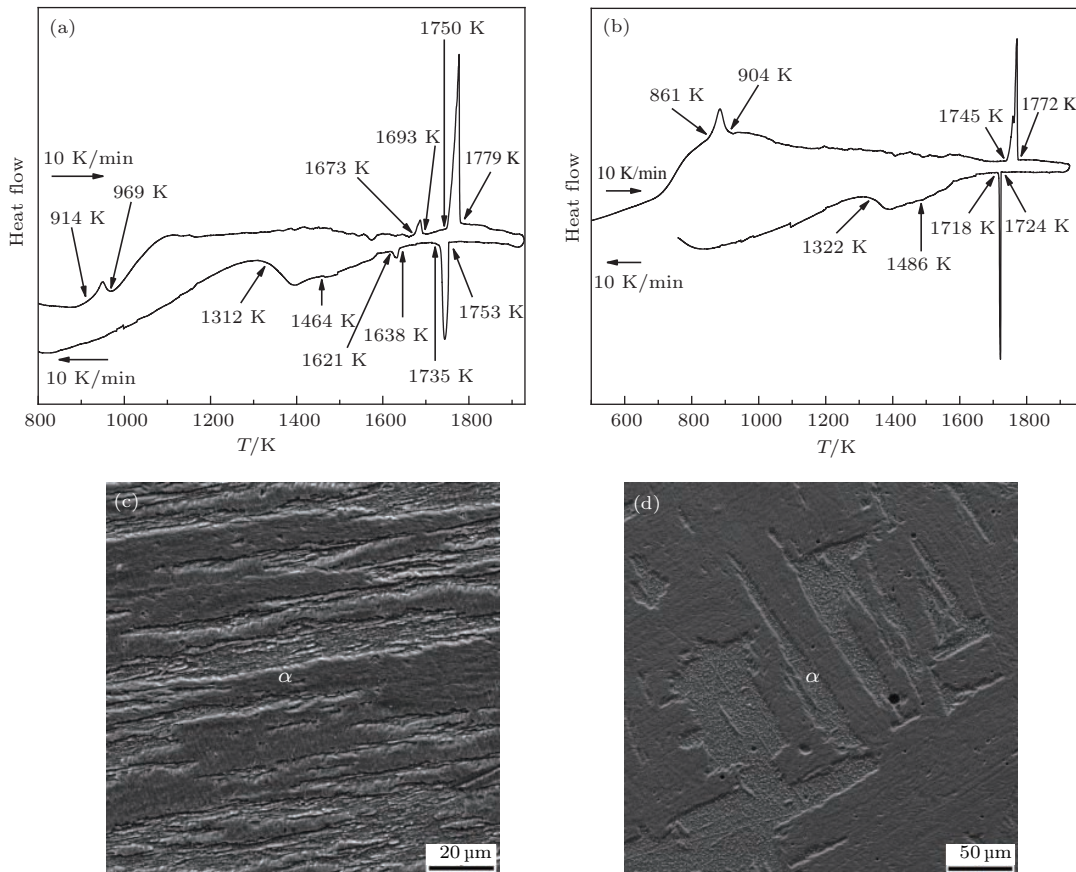


图3 Fe-Cr-Ni 合金 DTA 曲线与近平衡凝固组织形貌 (a), (c)  $\text{Fe}_{81.4}\text{Cr}_{13.9}\text{Ni}_{4.7}$  合金; (b), (d)  $\text{Fe}_{81.4}\text{Cr}_{4.7}\text{Ni}_{13.9}$  合金

Fig. 3. DTA analysis and microstructure characteristics of Fe-Cr-Ni ternary alloys under near-equilibrium solidification: (a), (c)  $\text{Fe}_{81.4}\text{Cr}_{13.9}\text{Ni}_{4.7}$  alloy; (b), (d)  $\text{Fe}_{81.4}\text{Cr}_{4.7}\text{Ni}_{13.9}$  alloy.



Fe<sub>81.4</sub>Cr<sub>13.9</sub>Ni<sub>4.7</sub> 和 Fe<sub>81.4</sub>Cr<sub>4.7</sub>Ni<sub>13.9</sub> 合金的液相面温度分别为 1779 K 和 1772 K. 两种成分合金的 DTA 熔化曲线在 900 K 附近均有吸热峰出现, 这是合金发生由铁磁性到顺磁性的磁性转变而产生的. 对应地, 凝固曲线上也应有相应的放热峰, 而放热峰不明显是由顺磁性到铁磁性转变的热效应较弱所致. 两种成分合金的 DTA 冷却曲线在 1300 K 到 1500 K 之间均有较宽的放热峰出现, 这表明 Fe<sub>81.4</sub>Cr<sub>13.9</sub>Ni<sub>4.7</sub> 和 Fe<sub>81.4</sub>Cr<sub>4.7</sub>Ni<sub>13.9</sub> 合金最后均发生了固态相变  $\gamma \rightarrow \alpha$ .

图 3(c) 和图 3(d) 是 Fe-Cr-Ni 合金的近平衡凝固组织形貌. 两种成分合金的近平衡凝固组织均为粗大板条状  $\alpha$  相, 这是典型固态相变的结果. 结合 DTA 曲线和热分析样品组织特征可以推断出合金近平衡凝固过程中的相变路径.

对 Fe<sub>81.4</sub>Cr<sub>13.9</sub>Ni<sub>4.7</sub> 合金, 当温度降至 1753 K 时, 初生  $\delta$  相首先从液相中析出. 当温度降至 1638 K 时合金发生固态相变  $\delta \rightarrow \gamma$ . 当温度继续下降至 1464 K 时, 合金发生固态相变  $\gamma \rightarrow \alpha$ . 温度继续下降至合金磁性转变的居里点时,  $\alpha$  相由顺磁性变为铁磁性, 从而得到室温下的板条状组织.

对 Fe<sub>81.4</sub>Cr<sub>4.7</sub>Ni<sub>13.9</sub> 合金, 在 1724 K 时初生  $\gamma$  相从液相中形核生长. 当温度降至 1486 K 时,  $\gamma$  相发生固态相变  $\gamma \rightarrow \alpha$ . 随后  $\alpha$  相发生磁性转变, 最终得到粗大的板条状组织.

### 3.2 落管中三元 Fe-Cr-Ni 合金的快速凝固

#### 3.2.1 自由落体条件下合金液滴的传热分析

根据 Newton 冷却模型 [28], 落管液滴下落过程中的冷却速率  $R_C$  可以表示为

$$R_C = \frac{6}{\rho C_{PL} D} [\varepsilon \sigma_{SB} (T^4 - T_g^4) + h(T - T_g)], \quad (1)$$

其中  $\rho$  代表合金熔体密度;  $C_{PL}$  是合金熔体比热;  $D$  是液滴直径;  $\varepsilon$  是合金的辐射系数;  $\sigma_{SB}$  是 Stefan-Boltzman 系数;  $h$  是气体对流换热系数;  $T_g$  是环境温度;  $T$  是液滴下落过程中的温度. 合金液滴在自由下落的过程中, 尺寸越小含有的异质晶核越少, 因而能够减少异质形核概率而获得更大过冷度. 利用 Lee 和 Ahn [29] 建立的传热模型, 可以建立并计算液滴直径与过冷度的关系:

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

其中  $T_N$  是形核温度;  $D$  是液滴直径;  $\Delta T$  是过冷度;  $\Psi(D)$  和  $\Phi(T_N, D)$  函数的具体形式见参考文献 [29].

献 [29].

计算所得落管中 Fe<sub>81.4</sub>Cr<sub>4.7</sub>Ni<sub>13.9</sub> 合金液滴的冷却速率和过冷度如图 4 所示, 在图 4(a) 中, 冷却速率  $R_C$  随过热度  $T_h$  的上升略增大, 随液滴直径  $D$  的减小而显著增大; 在图 4(b) 中, 液滴直径  $D$  越小, 过冷度  $\Delta T$  越大. 若过热度为 200 K, 当合金液滴直径由 1124  $\mu\text{m}$  减小到 68  $\mu\text{m}$  时, 对应的冷却速率由  $7.91 \times 10^2 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$  增加到  $1.37 \times 10^5 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ , 过冷度由 38 K 增大至 370 K. 而 Fe<sub>81.4</sub>Cr<sub>13.9</sub>Ni<sub>4.7</sub> 合金冷却速率与过冷度和 Fe<sub>81.4</sub>Cr<sub>4.7</sub>Ni<sub>13.9</sub> 合金具有相同的变化趋势. 当过热度为 200 K 时, 随着

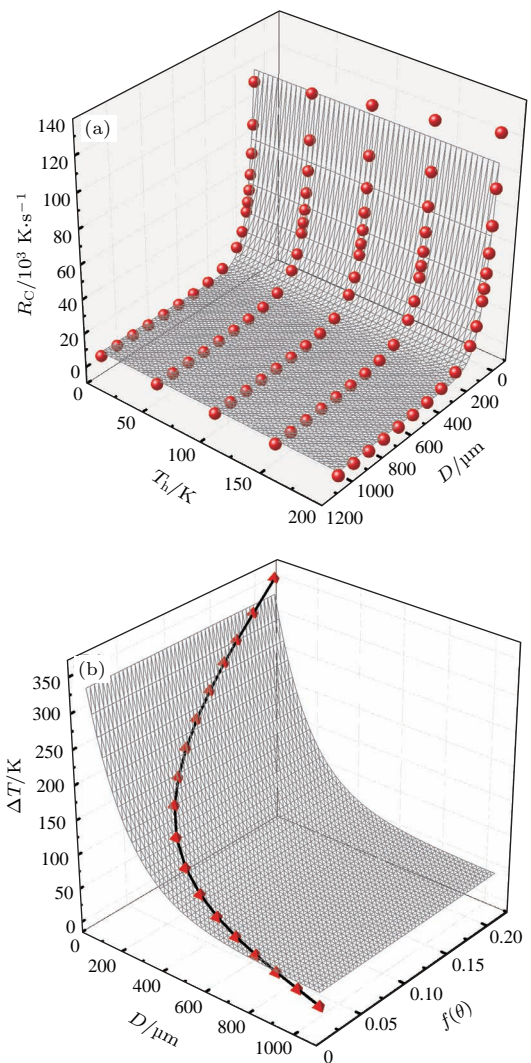


图 4 不同直径 Fe<sub>81.4</sub>Cr<sub>4.7</sub>Ni<sub>13.9</sub> 合金液滴的冷却速率与过冷度 (a) 冷却速率与液滴直径的关系; (b) 过冷度与液滴直径的关系

Fig. 4. Cooling rates and undercoolings of Fe<sub>81.4</sub>Cr<sub>4.7</sub>Ni<sub>13.9</sub> alloys with different droplet diameters: (a) Cooling rates versus droplet diameter; (b) undercoolings versus droplet diameter.

Fe<sub>81.4</sub>Cr<sub>13.9</sub>Ni<sub>4.7</sub>合金液滴直径由860 μm减小到126 μm, 其冷却速率由1.27 × 10<sup>3</sup> K·s<sup>-1</sup>增大到4 × 10<sup>4</sup> K·s<sup>-1</sup>, 过冷度由58 K增大到252 K.

### 3.2.2 Fe<sub>81.4</sub>Cr<sub>13.9</sub>Ni<sub>4.7</sub>合金的快速凝固组织演变

在Fe<sub>81.4</sub>Cr<sub>13.9</sub>Ni<sub>4.7</sub>合金的落管实验中获得的合金液滴直径在126—860 μm之间, 如图5所示. 不同直径合金液滴微观组织均为固态相变产生的板条状α相, 区别在于大中尺寸合金液滴中初生δ相生长形成的晶界清晰可辨. 在直径为860 μm的合金液滴中初生δ相生长为粗大枝晶, 具有明显的枝晶主干与二次分枝, 对应过冷度为58 K, 如图5(a)和图5(b)所示. 当合金液滴直径减小到560 μm时, 初生δ相以等轴晶方式生长, 对应过冷度为89 K, 如图5(c)所示. 而图5(d)表明, 在直径为126 μm的小尺寸合金液滴中, 初生相生长形成的晶界已经无法分辨, 仅能观察到取向不一的板条状α相, 对应过冷度为252 K. 出现以上组织转变的原因是落管中直径较小的合金液滴具有更大的冷却速率与过冷度, 晶体生长速度更快, 大量结晶潜热的快速释放使液滴的温度回升, 导致初生δ相枝晶重熔碎断为等轴晶. 另一方面, 在金属凝固的形核理论中, 临界晶核半径与过冷度成反比, 过冷度越大, 临界晶核半径越小. 因此小尺寸合金液滴中形

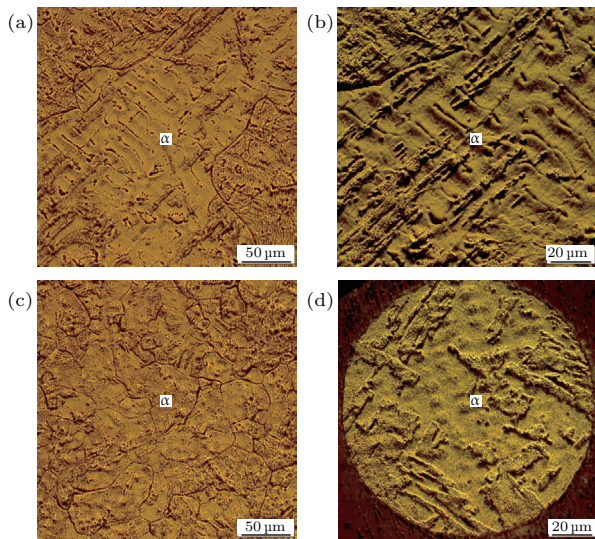


图5 不同直径Fe<sub>81.4</sub>Cr<sub>13.9</sub>Ni<sub>4.7</sub>合金液滴的凝固组织形貌 (a) D = 860 μm; (b) D = 860 μm; (c) D = 560 μm; (d) D = 126 μm

Fig. 5. Microstructural morphologies of Fe<sub>81.4</sub>Cr<sub>13.9</sub>Ni<sub>4.7</sub> alloy with different droplet diameters: (a) D = 860 μm; (b) D = 860 μm; (c) D = 560 μm; (d) D = 126 μm.

核时的临界晶核半径较小, 单位体积内的晶胚成核率更高, 组织更加细化.

### 3.2.3 Fe<sub>81.4</sub>Cr<sub>4.7</sub>Ni<sub>13.9</sub>合金的枝晶生长及溶质分布

图6给出了Fe<sub>81.4</sub>Cr<sub>4.7</sub>Ni<sub>13.9</sub>合金液滴中枝晶主干长度 $d_1$ 和二次分枝间距 $d_2$ 随液滴直径的变化关系. 随液滴直径的减小和过冷度的增大, 二者均显著下降. 当液滴直径由1124 μm减小到68 μm时, 过冷度由38 K增大到370 K, 枝晶主干长度由591 μm减小到10 μm; 当液滴直径由1124 μm减小到293 μm时, 过冷度由38 K增大到142 K, 二次分枝间距由25.7 μm减小到8.5 μm. 液滴直径小于293 μm时, 凝固组织中的粗大枝晶碎断成等轴晶, 发生了显著的晶粒细化现象. 因此该成分合金发生“粗大枝晶 → 等轴晶”组织转变的临界过冷度约为142 K.

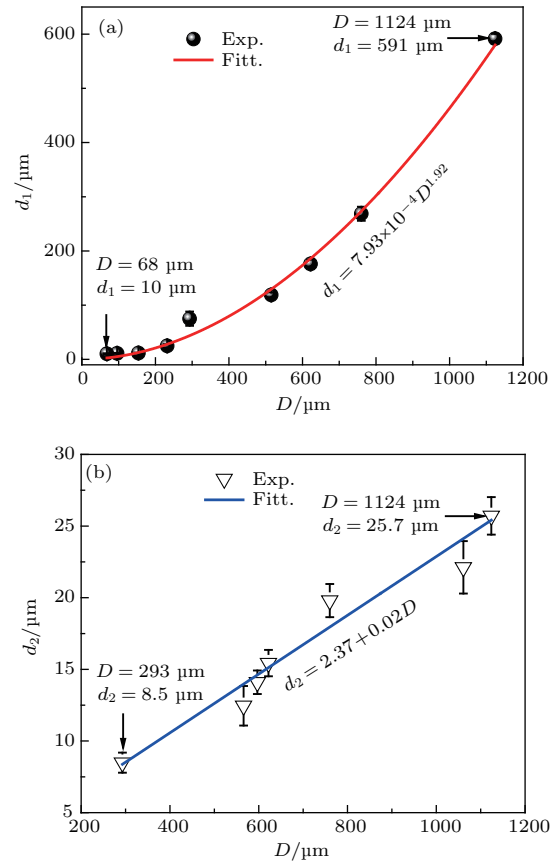


图6 Fe<sub>81.4</sub>Cr<sub>4.7</sub>Ni<sub>13.9</sub>合金的晶粒尺寸 (a) 枝晶主干长度与液滴直径的关系; (b) 二次分枝间距与液滴直径的关系  
Fig. 6. Grain size of Fe<sub>81.4</sub>Cr<sub>4.7</sub>Ni<sub>13.9</sub> alloy: (a) Dendritic trunk length versus droplet diameter; (b) secondary dendritic arm spacing versus droplet diameter.

图7是落管中不同直径Fe<sub>81.4</sub>Cr<sub>4.7</sub>Ni<sub>13.9</sub>合金液滴的凝固组织形貌. 不同直径合金液滴的微



观组织均为固态相变产生的 $\alpha$ 相,但固态相变对初生相凝固生成的晶粒形态影响不大.在直径为1124  $\mu\text{m}$ 的合金液滴中,初生 $\gamma$ 相为粗大枝晶,其枝晶主干和二次分枝十分发达且具有明显的生长方向,如图7(a)所示.图7(b)和图7(c)表明,直径为745  $\mu\text{m}$ 和590  $\mu\text{m}$ 的合金液滴中的枝晶仍然十分发达,只是不同枝晶的择优生长方向性减弱.图7(d)—(f)表明,直径为236  $\mu\text{m}$ 和68  $\mu\text{m}$ 的合金液滴中初生 $\gamma$ 相的组织形貌为等轴晶.可见随着过冷度的增大,Fe<sub>81.4</sub>Cr<sub>4.7</sub>Ni<sub>13.9</sub>合金液滴中初生 $\gamma$ 相由具有发达主干的粗大枝晶转变为等轴晶.在金属的凝固理论中,合金熔体凝固后的组织取决于形核与长大两个过程.凝固组织中单位体积晶粒数 $Z_v$ 与形核率 $N$ 和晶体生长速度 $V_G$ 密切相关,它们之间有如下函数关系:

$$Z_v = 0.9 \left( \frac{N}{V_G} \right)^{3/4}, \quad (3)$$

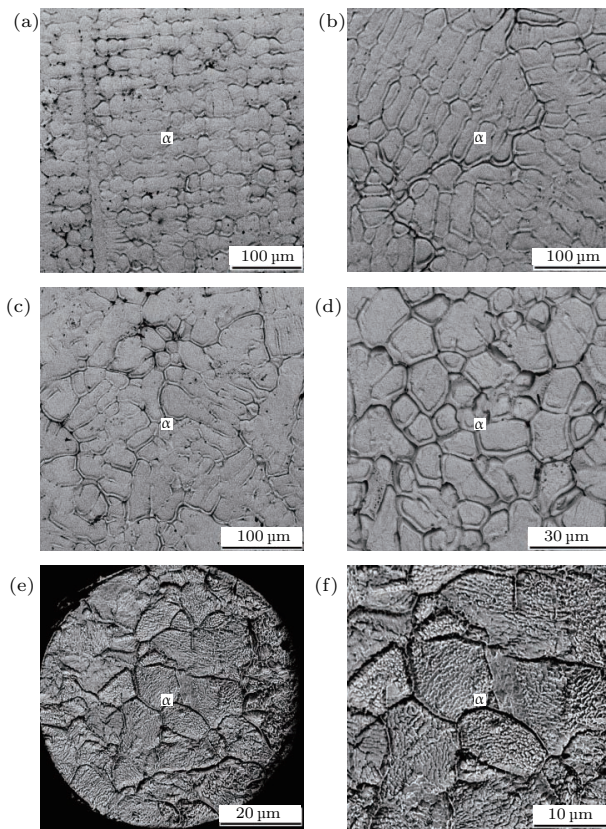


图7 不同直径Fe<sub>81.4</sub>Cr<sub>4.7</sub>Ni<sub>13.9</sub>合金液滴的凝固组织形貌 (a)  $D = 1124 \mu\text{m}$ ; (b)  $D = 745 \mu\text{m}$ ; (c)  $D = 590 \mu\text{m}$ ; (d)  $D = 236 \mu\text{m}$ ; (e)  $D = 68 \mu\text{m}$ ; (f)  $D = 68 \mu\text{m}$

Fig. 7. Microstructural morphologies of Fe<sub>81.4</sub>Cr<sub>4.7</sub>Ni<sub>13.9</sub> alloy with different droplet diameter: (a)  $D = 1124 \mu\text{m}$ ; (b)  $D = 745 \mu\text{m}$ ; (c)  $D = 590 \mu\text{m}$ ; (d)  $D = 236 \mu\text{m}$ ; (e)  $D = 68 \mu\text{m}$ ; (f)  $D = 68 \mu\text{m}$ .

其中 $N$ 和 $V_G$ 均随过冷度的升高而增大,且 $N$ 的增长率大于 $V_G$ 的增长率.因此直径越小的合金液滴过冷度较大,其 $N/V_G$ 比值更高,单位体积晶粒数 $Z_v$ 更多,晶粒更加细化.

Fe<sub>81.4</sub>Cr<sub>4.7</sub>Ni<sub>13.9</sub>合金近平衡凝固组织为粗大的板条状 $\alpha$ 相,过冷度达到了48 K,冷却速率仅为1/6 K/s;而直径为1000  $\mu\text{m}$ 的落管液滴凝固组织为 $\alpha$ 枝晶,过冷度约为47 K,冷却速率却高达969 K/s.二者的过冷度基本相同,但由于直径为1000  $\mu\text{m}$ 的落管液滴的冷却速率约为近平衡凝固样品的 $5.8 \times 10^3$ 倍,因此它们的凝固组织相差极大.可见冷却速率极大影响了Fe<sub>81.4</sub>Cr<sub>4.7</sub>Ni<sub>13.9</sub>合金的微观组织形貌.

由上面的分析讨论可知,落管中Fe<sub>81.4</sub>Cr<sub>4.7</sub>Ni<sub>13.9</sub>合金的凝固组织是单相枝晶或等轴晶.在常规凝固条件下单相合金的晶粒内部和晶界处可能出现溶质组元的微观偏析现象,这会影晌材料的力学及物理化学性能.图8给出了不同直径Fe<sub>81.4</sub>Cr<sub>4.7</sub>Ni<sub>13.9</sub>合金液滴的溶质分布情况与微观偏析现象.在直径为1100  $\mu\text{m}$ 和600  $\mu\text{m}$ 合金液滴的枝晶主干上,溶质Cr元素的分布比溶质Ni元素更均匀,也更接近合金的原始成分,如图8(a)和图8(b)所示.为了进一步分析溶质的微观偏析现象,定义了溶质的相对偏析度 $S$ ,

$$S = \frac{C_B - C_I}{C_I}, \quad (4)$$

其中 $C_B$ 为晶界处的溶质含量, $C_I$ 为晶粒中心处的溶质含量.

图8(c)是直径为200  $\mu\text{m}$ 的Fe<sub>81.4</sub>Cr<sub>4.7</sub>Ni<sub>13.9</sub>合金液滴中溶质沿晶粒长轴直径方向的分布情况,此时过冷度约为184 K.可见当液滴直径为200  $\mu\text{m}$ 时,溶质Ni依旧富集于晶界处,其偏析现象较为明显.而沿晶粒直径方向溶质Cr的分布已经很均匀,并且非常接近合金的原始成分.对不同直径合金液滴晶粒内的溶质分布情况进行了详细的测定,并计算了对应的相对偏析度,结果如图8(d)所示. Fe<sub>81.4</sub>Cr<sub>4.7</sub>Ni<sub>13.9</sub>合金不同溶质的相对偏析度与液滴直径关系如下:

$$S_{\text{Cr}} = 0.0083 + 1.82 \times 10^{-4}D, \quad (5)$$

$$S_{\text{Ni}} = 0.062 + 2.96 \times 10^{-4}D, \quad (6)$$

溶质Ni的相对偏析度始终大于溶质Cr.随着液滴直径的减小及过冷度的增大,溶质Cr和Ni的相对偏析度均越来越小,微观偏析程度明显下降,但没

有实现完全的无偏析凝固. 可见落管条件下较高的冷速与过冷度对溶质的微观偏析起到抑制作用, 促使合金成分均匀化. 从晶体结构的角度分析, 液态 Fe 和 Cr 单质均为 bcc 结构, 而 Ni 单质为 fcc 结构. 且与 Ni 的原子半径相比, Cr 和 Fe 的原子半径更为

接近, 因此 Cr 更容易固溶 in Fe 中, 凝固时更容易被固液界面俘获, 从而在凝固组织中的分布较 Ni 更为均匀, 偏析程度也比 Ni 小. 这无论是在枝晶主干方向上的分布情况还是晶粒直径方向上的分布情况中均有所体现.

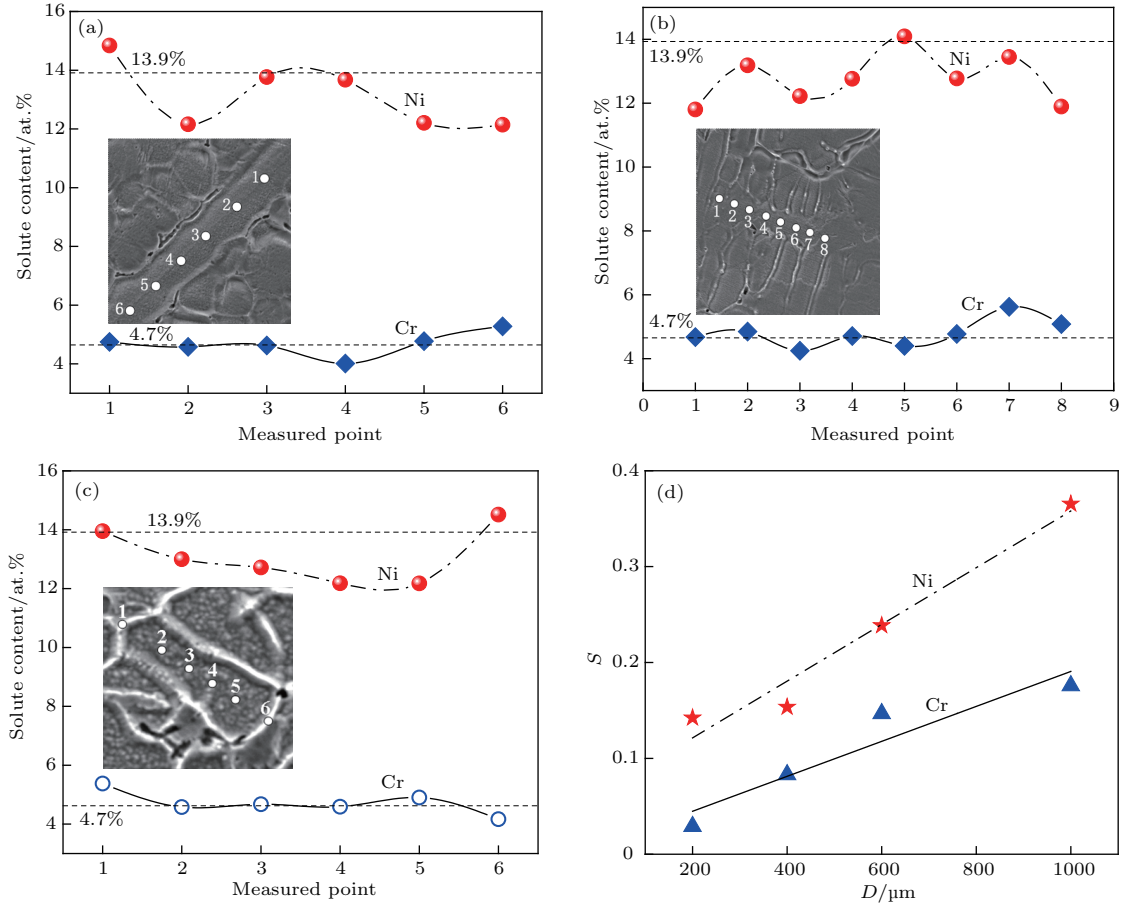


图 8 Fe<sub>81.4</sub>Cr<sub>4.7</sub>Ni<sub>13.9</sub> 合金液滴的溶质分布与微观偏析 (a)  $D = 1100 \mu\text{m}$ ; (b)  $D = 600 \mu\text{m}$ ; (c)  $D = 200 \mu\text{m}$ ; (d) 溶质相对偏析度与液滴直径的关系

Fig. 8. Solute distribution and microsegregation of Fe<sub>81.4</sub>Cr<sub>4.7</sub>Ni<sub>13.9</sub> alloy droplet: (a)  $D = 1100 \mu\text{m}$ ; (b)  $D = 600 \mu\text{m}$ ; (c)  $D = 200 \mu\text{m}$ ; (d) relative segregation degree of solute versus droplet diameter.

### 3.3 三元 Fe-Cr-Ni 合金中枝晶生长动力学

传统的 LKT/BCT 模型只能描述纯金属以及二元合金的枝晶生长行为. 本文研究的 Fe-Cr-Ni 合金均为 Fe 基合金, 溶质 Cr 和 Ni 含量较低, 因此可以把 Cr 和 Ni 两个溶质场对枝晶生长的作用效果进行耦合, 采用改进的 LKT/BCT 模型 [30] 对 Fe<sub>81.4</sub>Cr<sub>13.9</sub>Ni<sub>4.7</sub> 合金初生  $\delta$  相和 Fe<sub>81.4</sub>Cr<sub>4.7</sub>Ni<sub>13.9</sub> 合金初生  $\gamma$  相的枝晶顶端半径  $R$  和枝晶生长速度  $V$  进行了计算. 总体过冷度  $\Delta T$  由热过冷度  $\Delta T_t$ , 曲率过冷度  $\Delta T_r$ , 溶质过冷度  $\Delta T_c$  和动力学过冷度  $\Delta T_k$  4 部分构成. 总体过冷度表达式如下:

$$\Delta T = \Delta T_t + \Delta T_r + \Delta T_c + \Delta T_k. \quad (7)$$

各部分过冷度表达式如下:

$$\Delta T_t = \frac{\Delta H_f}{C_{PL}} I_v(Pe_t), \quad (8)$$

$$\Delta T_r = 2 \frac{\Gamma}{R}, \quad (9)$$

$$\Delta T_c = \sum_{i=1}^2 m_i c_{0,i} \left[ 1 - \frac{m'_i/m_i}{1 - (1 - k_i) I_v(Pe_i)} \right], \quad (10)$$

$$\Delta T_k = V/\mu, \quad (11)$$

$$\mu = \Delta H_f V_0 / (R_g T_1^2), \quad (12)$$

$$m'_i = m_i \left[ 1 + \frac{k_{E,i} - k_i (1 - \ln k_i/k_{E,i})}{1 - k_{E,i}} \right], \quad (13)$$

$$k_i = \frac{k_{E,i} + a_0 V/D_{L,i}}{1 + a_0 V/D_{L,i}}, \quad (14)$$



其中  $\Delta H_f$  是熔化焓;  $C_{PL}$  是合金熔体比热;  $Pe_t$  是热 Peclet 数;  $I_v$  是 Ivantsov 函数;  $\Gamma$  是 Gibbs-Thomson 系数;  $m_i$  是液相线斜率;  $m'_i$  是非平衡凝固条件下的实际液相线斜率, 下标  $i = 1$  代表溶质 Cr,  $i = 2$  代表溶质 Ni;  $c_{0,i}$  是合金初始成分;  $Pe_i$  是

溶质 Peclet 数;  $k_{E,i}$  是平衡溶质分配系数;  $k_i$  是实际溶质分配系数;  $a_0$  是溶质扩散特征长度;  $D_{L,i}$  是固/液界面溶质扩散系数;  $V_0$  是声速;  $R_g$  是普适气体常数;  $T_1$  是液相面温度. 引入枝晶生长的临界稳定性准则:

$$R = \frac{\Gamma/\lambda^*}{Pe_t \cdot \frac{\Delta H_f}{C_{PL}} \cdot (1-n) - \sum_{i=1}^2 \frac{2Pe_i m_i c_{0,i} (1-k_i)}{1-(1-k_i)I_v(Pe_i)} (1+g_i)}, \quad (15)$$

$$n = \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{1}{\lambda^* Pe_t^2}}}, \quad (16)$$

$$g_i = \frac{2k_i}{1 - 2k_i - \sqrt{1 + 1/(\lambda^* Pe_i^2)}}, \quad (17)$$

其中  $\lambda^* = 1/(4\pi^2)$  是稳定性常数;  $n$  是热稳定性函数;  $g_i$  是溶质稳定性函数. 计算中采用的 Fe-Cr-Ni 合金物理参数列于表 1.

对枝晶顶端半径和枝晶生长速度的计算结果如图 9 所示. 图 9(a) 表明, 两种成分合金的枝晶顶端半径随过冷度的变化曲线中均出现起伏, 有一个极大值.  $\delta$  相枝晶顶端半径小于  $\gamma$  相枝晶顶端半径.

图 9(b) 表明, 两种成分合金的枝晶生长速度均随过冷度的增大而急剧增大,  $\delta$  相枝晶生长速度明显大于  $\gamma$  相. 当过冷度为 200 K 时,  $\delta$  相枝晶生长速度为 61 m/s,  $\gamma$  相枝晶生长速度为 52 m/s. 从金属的凝固热力学过程分析, 只有伴随着自由能降低的相变过程才会自发进行. 当熔体过冷时, 固相自由能低于液相, 凝固过程才能发生. 因此液固两相自由能的差值是发生相变的驱动力, 随着过冷度增加, 液固两相自由能差值增大, 枝晶生长速度变快. 而在相同过冷度条件下  $\delta$  相枝晶生长速度大于  $\gamma$  相的原因是凝固过程中  $\delta$  相与液相自由能差值更大, 相变驱动力更大.

表 1 计算采用的 Fe-Cr-Ni 合金物理参数 [26,31,32,33]

Table 1. Physical parameters of Fe-Cr-Ni alloys used in the calculations [26,31,32,33].

参数	符号/单位	Fe <sub>81.4</sub> Cr <sub>13.9</sub> Ni <sub>4.7</sub>	Fe <sub>81.4</sub> Cr <sub>4.7</sub> Ni <sub>13.9</sub>
初生相		$\delta$	$\gamma$
液相面温度	$T_1/K$	1779	1772
熔化焓	$\Delta H_f/J \cdot mol^{-1}$	13201	14469
合金熔体比热	$C_{PL}/J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$	46.2	46.2
界面能	$\sigma_0/J \cdot m^{-2}$	0.260	0.385
热扩散系数	$D_t/m^2 \cdot s^{-1}$	$5.4 \times 10^{-6}$	$5.4 \times 10^{-6}$
液相线斜率 (Cr)	$m_1/K \cdot wt. \%^{-1}$	-0.67	-2.10
液相线斜率 (Ni)	$m_2/K \cdot wt. \%^{-1}$	-3.13	-2.00
平衡溶质分配系数 (Cr)	$k_{E,1}$	0.90	0.92
平衡溶质分配系数 (Ni)	$k_{E,2}$	0.80	0.88
溶质扩散系数 (Cr)	$D_{L,1}/m^2 \cdot s^{-1}$	$1.8 \times 10^{-9}$	$1.8 \times 10^{-9}$
溶质扩散系数 (Ni)	$D_{L,2}/m^2 \cdot s^{-1}$	$8 \times 10^{-10}$	$8 \times 10^{-10}$
溶质扩散特征长度	$a_0/m$	$5 \times 10^{-9}$	$5 \times 10^{-9}$
声速	$V_0/m \cdot s^{-1}$	2000	2000

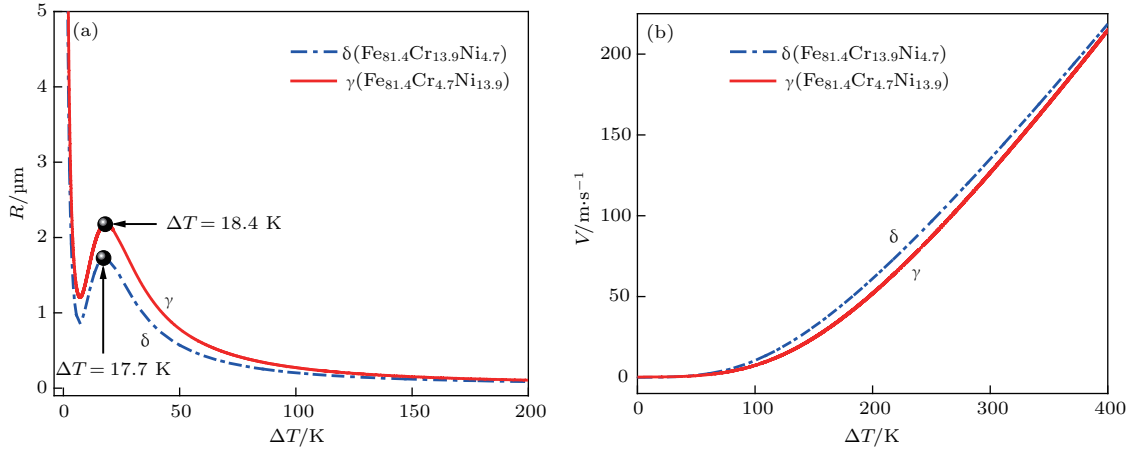


图9 Fe-Cr-Ni合金中初生相枝晶顶端半径与枝晶生长速度 (a) 枝晶顶端半径与过冷度的关系; (b) 枝晶生长速度与过冷度的关系

Fig. 9. Tip radius and growth velocity of primary phase dendrite in Fe-Cr-Ni alloys: (a) Tip radius versus undercooling; (b) growth velocity versus undercooling.

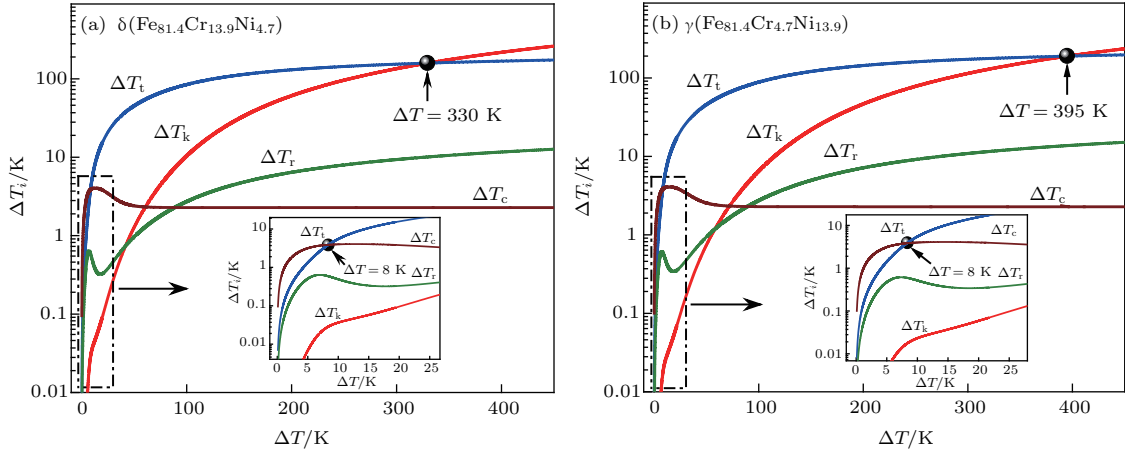


图10 Fe-Cr-Ni合金部分过冷度对总体过冷度的贡献 (a)  $\text{Fe}_{81.4}\text{Cr}_{13.9}\text{Ni}_{4.7}$ 合金; (b)  $\text{Fe}_{81.4}\text{Cr}_{4.7}\text{Ni}_{13.9}$ 合金

Fig. 10. Contribution of partial undercoolings to bulk undercooling for Fe-Cr-Ni alloys: (a)  $\text{Fe}_{81.4}\text{Cr}_{13.9}\text{Ni}_{4.7}$  alloy; (b)  $\text{Fe}_{81.4}\text{Cr}_{4.7}\text{Ni}_{13.9}$  alloy.

图10给出了两种成分合金部分过冷度随总体过冷度的变化关系.  $\delta$ 相和 $\gamma$ 相枝晶均在过冷度为8 K时就发生了由溶质扩散控制生长到热扩散控制生长的转变. 因此在实验获得的过冷度范围内, 两种成分合金枝晶生长过程均由热扩散控制. 在大过冷度时, 二者枝晶生长均发生了由热扩散控制到动力学扩散控制的转变,  $\text{Fe}_{81.4}\text{Cr}_{13.9}\text{Ni}_{4.7}$ 合金发生转变所需临界过冷度为330 K, 小于 $\text{Fe}_{81.4}\text{Cr}_{4.7}\text{Ni}_{13.9}$ 合金的395 K. 合金的枝晶生长过程主要取决于枝晶尖端区域的行为, 枝晶尖端在生长过程中排出溶质和热量, 这些扩散行为均由液相中的温度梯度和溶质浓度梯度驱动. 对于两种成分Fe-Cr-Ni合金, Cr和Ni的平衡分配系数均较大, 这表明在枝晶生长界面前沿固液两相溶质浓度差很小. 因此只有当过冷度极小(小于8 K)时, 热扩

散效应很弱时, 溶质扩散对枝晶生长过程的影响才起主导作用. 随着过冷度的增大, 热扩散增强. 而溶质分配系数继续增大并趋近于1, 枝晶生长前沿固液两相溶质浓度差进一步减小, 溶质扩散对枝晶生长过程影响变小. 此时枝晶生长过程由热扩散控制.

## 4 结 论

1) 在近平衡凝固条件下,  $\text{Fe}_{81.4}\text{Cr}_{13.9}\text{Ni}_{4.7}$ 合金液相面温度为1779 K, 相变路径为 $L \rightarrow \delta \rightarrow \gamma \rightarrow \alpha$ .  $\text{Fe}_{81.4}\text{Cr}_{4.7}\text{Ni}_{13.9}$ 合金液相面温度为1772 K, 相变路径为 $L \rightarrow \gamma \rightarrow \alpha$ . 两种成分合金近平衡凝固组织均为粗大板条状 $\alpha$ 相.

2) 在深过冷快速凝固条件下, 不同直径

Fe<sub>81.4</sub>Cr<sub>13.9</sub>Ni<sub>4.7</sub> 合金液滴凝固组织均为板条状  $\alpha$  相, 其固态相变特征很明显. 随着过冷度的增大, 初生  $\delta$  相由具有发达主干的粗大枝晶转变为等轴晶. 在直径为 126  $\mu\text{m}$  的小尺寸合金液滴中, 初生相生长形成的晶界已无法分辨. Fe<sub>81.4</sub>Cr<sub>4.7</sub>Ni<sub>13.9</sub> 合金液滴凝固组织由  $\alpha$  相晶粒组成, 随着过冷度的增大, 初生  $\gamma$  相由具有发达主干的粗大枝晶转变为等轴晶, 其枝晶主干长度和二次分枝间距均显著下降, 溶质 Ni 和 Cr 的相对偏析度也明显减小. 溶质 Ni 的相对偏析度始终大于溶质 Cr.

3) 随液滴直径的减小, 两种成分 Fe-Cr-Ni 合金液滴的冷却速率和过冷度均迅速增大. 实验获得的 Fe<sub>81.4</sub>Cr<sub>13.9</sub>Ni<sub>4.7</sub> 和 Fe<sub>81.4</sub>Cr<sub>4.7</sub>Ni<sub>13.9</sub> 合金冷却速率范围分别为  $1.27 \times 10^3 - 4 \times 10^4$  K/s 和  $7.91 \times 10^2 - 1.37 \times 10^5$  K/s, 过冷度范围分别为 58—252 K 和 38—370 K.

4) 基于修正的 LKT/BCT 模型对 Fe-Cr-Ni 合金初生相枝晶生长速度进行了理论计算, 两种成分合金中枝晶生长速度均随过冷度的上升而急剧增大. 在实验所获得的过冷度范围内,  $\delta$  相枝晶生长速度明显大于  $\gamma$  相, 且两种合金枝晶生长过程均由热扩散控制.

在实验过程中得到了王青青和刘少君等同事的帮助, 在此一并致谢.

## 参考文献

- [1] Clopet C R, Cochrane R F, Mullis A M 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 031906
- [2] Llamazares J L S, Sanchez T, Santos J D, Pérez M J, Sanchez M L, Hernando B, Escoda L, Suñol J J, Varga R 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 012513
- [3] Chen Q J, Shen J, Fan H B, Sun J F, Huang Y J, McCartney D G 2005 *Chin. Phys. Lett.* **22** 1736
- [4] Lavernia E J, Srivatsan T S 2010 *J. Mater. Sci.* **45** 287
- [5] Ruan Y, Mohajerani A, Dao M 2016 *Sci. Rep.* **6** 31684
- [6] Quirinale D G, Rustan G E, Kreyssig A, Goldman A I 2015 *Appl. Phys. Lett.* **106** 241906
- [7] Niyomsoan S, Gargarella P, Stoica M, Khoshkoo M S, Kühn U, Eckert J 2013 *J. Appl. Phys.* **113** 104308
- [8] Chan W L, Averback R S, Cahill D G, Ashkenazy Y 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 095701
- [9] Lee G W, Gangopadhyay A K, Hyers R W, Rathz T J, Rogers J R, Robinson D S, Goldman A I, Kelton K F 2008 *Phys. Rev. B* **77** 184102
- [10] Zhou J K, Li J G 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 141915
- [11] Santos J D, Sanchez T, Alvarez P, Sanchez M L, Llamazares J L S, Hernando B, Escoda L, Suñol J J, Varga R 2008 *J. Appl. Phys.* **103** 07B326
- [12] Zhao S, Li J F, Liu L, Zhou Y H 2009 *Chin. Phys. B* **18** 1917
- [13] Ruan Y 2013 *Phys. Status Solidi B* **250** 73
- [14] Lu X Y, Liao S, Ruan Y, Dai F P 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 216102 (in Chinese) [鲁晓宇, 廖霜, 阮莹, 代富平 2012 物理学报 **61** 216102]
- [15] Fransaer J, Wagner A V, Spaepen F 2000 *J. Appl. Phys.* **87** 1801
- [16] Ruan Y, Wang X J 2015 *Phys. Status Solidi B* **252** 361
- [17] Chen K P, Lü P, Wang H P 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 068101 (in Chinese) [陈克萍, 吕鹏, 王海鹏 2017 物理学报 **66** 068101]
- [18] Tournier S, Vinet B, Pasturel A, Ansara I, Desré P J 1998 *Phys. Rev. B* **57** 3340
- [19] Wu Y H, Chang J, Wang W L, Wei B 2016 *Appl. Phys. Lett.* **109** 154101
- [20] Hanlon A B, Matson D M, Hyers R W 2006 *Phil. Mag. Lett.* **86** 165
- [21] Fu J W, Yang Y S, Guo J J, Tong W H 2008 *Mater. Sci. Technol.* **24** 941
- [22] Fu J W, Yang Y S, Guo J J, Ma J C, Tong W H 2009 *Mater. Sci. Technol.* **25** 1013
- [23] Fukumoto S, Okane T, Umeda T, Kurz W 2000 *ISIJ Int.* **40** 677
- [24] Yang X Y, Peng X, Chen J, Wang F H 2007 *Appl. Surf. Sci.* **253** 4420
- [25] Cronemberger M E R, Mariano N A, Coelho M F C, Pereira J N, Ramos É C T, Mendonça R D, Nakamatsu S, Maestrelli S C 2014 *Mater. Sci. Forum* **802** 398
- [26] Effenberg G, Ilyenko S, Dovbenko O, MSIT 2008 *Ternary Alloy Systems* (Vol. 11) (Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg) pp218–249
- [27] Brooks J A, Thompson A W 1991 *Int. Mater. Rev.* **36** 16
- [28] Tkatch V I, Denisenko S N, Beloshov O N 1997 *Acta Mater.* **45** 2821
- [29] Lee E S, Ahn S 1994 *Acta Metall. Mater.* **42** 3231
- [30] Löser W, Herlach D M 1992 *Metall. Trans. A* **23** 1585
- [31] Bobadilla M, Lacaze J, Lesoult G 1988 *J. Cryst. Growth* **89** 531
- [32] Chuang Y Y, Hsieh K C, Chang Y A 1986 *Metall. Trans. A* **17** 1373
- [33] Gale W F, Totemeier T C 2004 *Smithells Metals Reference Book* (8th Ed.) (Amsterdam: Elsevier Butterworth-Heinemann publications) pp14–11



# Rapid dendrite growth mechanism and solute distribution in liquid ternary Fe-Cr-Ni alloys\*

Li Lu-Yuan Ruan Ying<sup>†</sup> Wei Bing-Bo

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

( Received 9 January 2018; revised manuscript received 8 May 2018 )

## Abstract

Stainless steels with excellent hardness and corrosion resistance performance have been widely used in industrial production. Ternary Fe-Cr-Ni alloys, as a model alloy of nickel chromium stainless steels, are of great importance in the fields of material science. Under non-equilibrium solidification condition, alloys may have new microstructure and improved performance. In this paper, two liquid ternary Fe-Cr-Ni alloys are deeply undercooled and rapidly solidified in a 3-m drop tube to investigate the microstructure evolution and solute distribution of alloy droplets with different sizes. In the drop tube experiments, the Fe-Cr-Ni alloy samples with a mass of 1.5 g are placed in a  $\phi 16$  mm  $\times$  150 mm quartz tube with a 0.5-mm-diameter orifice at its bottom and heated by induction heating device in a high vacuum chamber. Then the samples are melted and overheated to 200 K above their liquidus temperatures for several seconds. The alloy melt is ejected out of the small orifice and dispersed into numerous droplets after adding high pressure helium gas flow. The alloy droplets with diameters ranging from 68  $\mu\text{m}$  to 1124  $\mu\text{m}$  are achieved. After experiments, the alloy droplets with different sizes are mounted respectively. Then they are polished and etched. The drop tube technique provides an efficient way to study the rapid solidification mechanism of alloys. Besides the experiments, the dendrite growth velocities of primary phase in two Fe-Cr-Ni alloys are calculated theoretically using the modified LKT/BCT model. As droplet size decreases, both cooling rate and undercooling increase exponentially and the morphologies of two alloys become well refined. Under the near-equilibrium solidification condition with a cooling rate of 10 K/min, both alloys consist of coarse lath-like  $\alpha$  phase. After rapid solidification of  $\text{Fe}_{81.4}\text{Cr}_{13.9}\text{Ni}_{4.7}$  alloy droplets during free fall, the microstructure presents a lath-like  $\alpha$  phase, resulting from the solid-solid phase transition. As undercooling increases, the primary  $\delta$  phase is converted from the coarse dendrite with long trunk into equiaxed grain. For  $\text{Fe}_{81.4}\text{Cr}_{4.7}\text{Ni}_{13.9}$  alloy, the microstructure is composed of  $\alpha$  phase grains. The transition of primary  $\gamma$  phase from coarse dendrite with long trunk to refined equiaxed grain occurs as the undercooling increases. Meanwhile, both dendrite trunk length and secondary dendrite arm spacing decrease drastically, suggesting that the rapid solidification is the main reason for grain refinement. Moreover, the relative segregation degree of solute Cr and Ni inside  $\alpha$  phase grain also decreases obviously with the increase of undercooling, and the microsegregation of Ni is more remarkable than that of Cr. This suggests that the high cooling rate and undercooling cause the solute to be distributed evenly. Compared with that of  $\gamma$  phase, the dendrite growth velocity of  $\delta$  phase is large and its dendrite tip radius is small. The two phase transform from solute diffusion controlled growth into thermal diffusion controlled growth as undercooling increases to 8 K. When undercooling is larger than 8 K and within the experimental undercooling range, the dendrite growth of both Fe-Cr-Ni alloys is controlled by thermal diffusion.

**Keywords:** Fe-Cr-Ni alloy, rapid solidification, dendrite growth, solute distribution

**PACS:** 61.25.Mv, 64.70.D-, 81.10.Mx, 81.05.Bx

**DOI:** 10.7498/aps.67.20180062

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. U1660108, 51327901), the Research and Development Project of Shaanxi Industrial Science and Technology, China (Grant No. 2016GY-247), and the Fundamental Research Funds for the Central Universities, China (Grant No. 3102018jgc009).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [ruany@nwpu.edu.cn](mailto:ruany@nwpu.edu.cn)