

三元Fe-Co-Cu包晶合金中壳核组织形成机制

代富平, 魏炳波*

西北工业大学理学院应用物理系, 西安 710072

* 联系人, E-mail: bbwei@nwpu.edu.cn

2008-09-03 收稿, 2008-11-13 接受

国家自然科学基金(批准号: 50121101, 50395105)和西北工业大学青年科技基金(编号: W016223)资助项目

Dai F P, Wei B B. Core-shell microstructure formed in the ternary Fe-Co-Cu peritectic alloy droplet.

Chinese Science Bulletin, 2009, 54, doi: 10.1007/s11434-009-0103-9

摘要 三元 $\text{Cu}_{50}\text{Fe}_{37.5}\text{Co}_{12.5}$ 包晶合金液滴在自由落体过程中发生亚稳液相分离, 主要形成由 $L_1(\text{Cu})$ 和 $L_2(\text{Fe, Co})$ 两相构成的壳核组织. 在测定固相面和液相面温度以及液相分离临界过冷度的基础上分析了壳核组织形成机制, 发现分离两液相的界面能随温度降低而增大, 合金液滴沿着半径方向从内向外存在着由小变大的温度梯度. 作用于 $L_2(\text{Fe, Co})$ 相上的 Marangoni 力(F_M)随其尺寸增加而增大, $L_2(\text{Fe, Co})$ 相小液滴在 F_M 力的作用下从外向内迁移过程中逐渐粗化, 同时发生碰撞和凝并, 进而形成壳核结构的凝固组织.

关键词
三元包晶
液相分离
界面能
微重力
壳核组织

深过冷条件下包晶合金发生亚稳液相分离的现象最早由 Nakagawa 发现^[1]. 后续的研究表明, 诸如 Co-Cu^[2] 和 Fe-Cu^[3] 等合金体系, 均具有平坦的液相线和正的混合热, 在深过冷状态下极易发生液相分离^[4,5]. 根据实验条件的不同, 温度场、浓度场以及外力场对合金熔体的作用机制有很大差异, 使得液相分离以后的合金熔体表现出形式多样的组织形貌和凝固特性. 如果消除外力场, 使熔体内部的温度场和浓度场具有空间对称性, 则会形成具有几何对称性的凝固组织. 因此, 合金熔体液相分离、组织演变及其过程控制是一个非常重要的研究课题.

目前关于二元合金液相分离行为的理论和实验已有较多研究^[4], 但对三元或多元体系的亚稳液相分离研究则少有报道. Fe-Co-Cu 三元合金属于包晶型合金^[6-8], 与其相关的 Fe-Cu 和 Co-Cu 二元合金是两个典型的具有亚稳不混溶间隙的包晶合金体系. Fe-Co 二元合金则在整个成分范围内固相线和液相线的温度间隔很小, 两组元几乎无限互溶, 凝固过程中很容易形成单相固溶体^[9]. 因此, 可以把 Fe-Co-Cu 三元合金看作 (Fe, Co)-Cu 准二元合金进行研究.

本文选取三元 $\text{Cu}_{50}\text{Fe}_{37.5}\text{Co}_{12.5}$ 包晶合金作为研究

对象进行自由落体实验, 在微重力和无容器状态下获取具有明显液相分离特征与壳核结构的快速凝固组织, 通过分析合金液滴内部的温度场与浓度场分布、第二液相的运动规律和分离两相界面能, 揭示具有球对称特征壳核组织的形成机制.

1 实验

三元 $\text{Cu}_{50}\text{Fe}_{37.5}\text{Co}_{12.5}$ 包晶合金的母合金试样由高纯 Cu(99.999%), Fe(99.99%) 和 Co(99.998%) 在超高真空电弧炉中熔炼而成, 每个试样质量约为 1.5 g. 在 3 m 落管装置中进行自由落体实验. 将真空室抽至 10^{-5} Pa 后, 反充等体积比的高纯 He 和 Ar 的混合气体至 1 atm ($1 \text{ atm} = 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$). 利用高频感应加热熔化试样, 过热 100~200 K 后用高压 Ar 气将其吹落, 分散成直径范围为 100~800 μm 的合金液滴, 这些液滴在自由落体过程中快速凝固, 形成直径不等的球状合金样品.

将合金样品进行切割、镶嵌与抛光等金相处理, 并用 5 g $\text{FeCl}_3 + 5 \text{ mL HCl} + 95 \text{ mL H}_2\text{O}$ 溶液腐蚀. 采用 FEI Sirion 200 型场发射扫描电子显微镜和 Zeiss Axiovert 200 MAT 型光学显微镜进行显微组织分析, 用 Rigaku D/max 2500V 型 X 射线衍射仪和 Oxford

INCA 300 型能谱仪进行相组成和微区成分分析, 由 Netzsch DSC 404C 型差示扫描量热仪进行热力学性质研究。

2 结果

2.1 热分析和常规凝固组织

采用电弧熔炼法制取质量约 100 mg 的三元 $\text{Cu}_{50}\text{Fe}_{37.5}\text{Co}_{12.5}$ 包晶合金的 DSC 实验试样, 分别以 5, 10, 30 和 50 K/min 的加热/冷却速率进行 DSC 实验, 所得结果如图 1 所示。图 1(a) 为加热/冷却速率为 10 K/min 时的 DSC 曲线。在熔化过程中, 首先在 $T=1193$ K 处发生了富(Fe,Co)相(以下简称 L_2 相)的 $\alpha \rightarrow \gamma$ 固态相变。加热至 1371 和 1666 K 处分别出现了富 Cu 相(以下简称 L_1 相)和 $L_2(\text{Fe,Co})$ 相的熔化吸热峰。当温度达到 1688 K 时, 合金试样全部熔化。因此, 可以确定该合金的固相面温度分别为 $T_S=1371$ K 和 $T_L=1688$ K。在冷却过程中出现的第一个很小的放热峰是由均匀的合金熔体分离为两个难互溶的液相所致, 由此可得到该合金液相分离临界过冷度 $\Delta T_{\text{sep}}=61$ K。随着温度继续降低, 则在 1580 和 1364 K 处分别出现了 $L_2(\text{Fe,Co})$ 相和 $L_1(\text{Cu})$ 相的凝固放热峰。继续降温则在 1148 K 处发生 $L_2(\text{Fe,Co})$ 相的 $\gamma \rightarrow \alpha$ 固态相变。定义液相面温度 T_L 与 $L_2(\text{Fe,Co})$ 相凝固温度之差为合金熔体的过冷度, 则在 10 K/min 的慢速冷却过程中的过冷度为 $\Delta T=108$ K。而低温相 $L_1(\text{Cu})$ 相的熔化温度与该相凝固温度之差仅为 7 K, 说明凝固过程的潜热主要在 $L_2(\text{Fe,Co})$ 相的形核长大过程中释放。

图 1(b) 为三元 $\text{Cu}_{50}\text{Fe}_{37.5}\text{Co}_{12.5}$ 包晶合金在不同加热/冷却速率的 DSC 实验中获得的熔体过冷度 ΔT 和液相分离临界过冷度 ΔT_{sep} 。可以发现, ΔT 和 ΔT_{sep} 均随加热/冷却速率增大而增加。以 5 K/min 的速率慢速冷却时, $\Delta T=70$ K, $\Delta T_{\text{sep}}=22$ K。当冷却速率增大到 50 K/min 时, $\Delta T=214$ K, $\Delta T_{\text{sep}}=88$ K。这表明熔体过冷度越大越容易发生液相分离。图 1(b) 分别给出了冷却速度为 5 和 50 K/min 的 DSC 实验试样的宏观凝固组织。当以 5 K/min 慢速冷却时, $L_2(\text{Fe,Co})$ 相有比较充足的时间上浮, 集中于试样边缘, 而较重的 $L_1(\text{Cu})$ 相沉于试样底部。同时, 两相中都有粗大的枝晶析出。而以 50 K/min 快速冷却时, $L_2(\text{Fe,Co})$ 相从外层将 $L_1(\text{Cu})$ 相包覆, 没有二次相分离发生。此外, DSC 实验时试样与坩埚壁直接接触, 由于 $L_2(\text{Fe,Co})$ 相与坩埚的浸润性比 $L_1(\text{Cu})$ 强, 所以在快速过程中, $L_2(\text{Fe,Co})$ 相在外

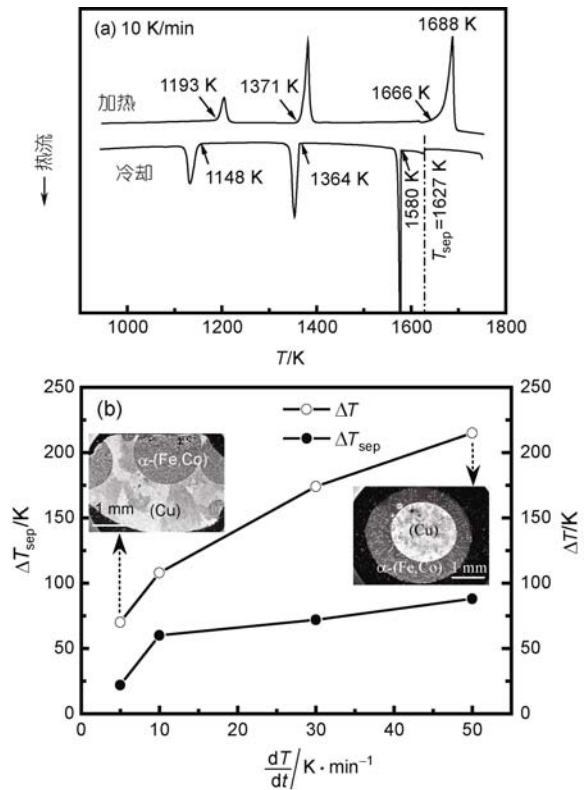


图 1 三元 $\text{Cu}_{50}\text{Fe}_{37.5}\text{Co}_{12.5}$ 包晶合金的 DSC 热分析
(a) 典型 DSC 曲线; (b) 不同加热/冷却速率(dT/dt)对应的 ΔT , ΔT_{sep} 及其组织形态

层将 $L_1(\text{Cu})$ 相包覆起来, 而慢速冷却过程中重力作用时间较长, 所以密度较大的 L_1 相就沉积于试样底部。

图 2(a) 是电弧熔炼制备的三元 $\text{Cu}_{50}\text{Fe}_{37.5}\text{Co}_{12.5}$ 包晶的母合金试样的 XRD 图。分析发现, 该合金由 fcc 结构的(Cu)和 bcc 结构的 $\alpha-(\text{Fe,Co})$ 两种固溶体相组成。图 2(b) 为母合金试样的二次电子显微组织形貌。由 DSC 分析可知, $L_2(\text{Fe,Co})$ 相先从母相中形核析出并形成 $\gamma-(\text{Fe,Co})$ 相, 随着温度的降低发生 $\gamma+L \rightarrow (\text{Cu})$ 包晶反应, 再经过 $\gamma \rightarrow \alpha$ 固态相变, 最后形成 $\alpha-(\text{Fe,Co})$ 与 (Cu) 两相组成的均匀弥散的复合组织。EDS 微区成分分析发现, Co 原子并没与其他组元形成金属间化合物, 而是以溶质的形式存在于 $\alpha-(\text{Fe,Co})$ 和 (Cu) 两相固溶体中。

2.2 落管中快速凝固的壳核组织

采用如图 2 所示的母合金试样进行落管实验, 获得直径范围为 100~800 μm 的球状合金样品。对其凝固组织的显微分析发现, 所有样品均发生了液相分离, 主要形成具有球对称特性的壳核状凝固组织, 其相组成与母合金相同, 也由 $\alpha-(\text{Fe,Co})$ 和 (Cu) 两固溶

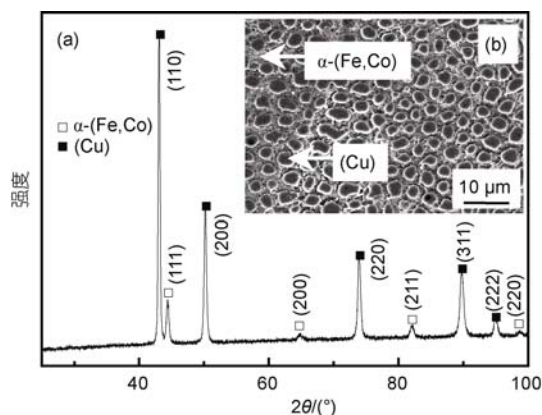


图2 三元 $\text{Cu}_{50}\text{Fe}_{37.5}\text{Co}_{12.5}$ 母合金试样的相组成与凝固组织
(a) XRD 图谱; (b) 组织形态

体组成,如图3(f)所示.图3(a)和(b)是直径为 $D=600\ \mu\text{m}$ 合金液滴的两种典型凝固组织,图中黑色区域为 $\alpha\text{-(Fe,Co)}$ 相,白色区域为 (Cu) 相.图3(a)是典型的两层壳核结构, $\alpha\text{-(Fe,Co)}$ 被外层的 (Cu) 相完全包覆.统计发现,具有两层壳核组织形貌的样品所占比例是所有合金颗粒的 58%.图3(b)所示为典型的三层结构, (Cu) 相将 $\alpha\text{-(Fe,Co)}$ 相夹在中间形成三明治式的多层结构,内层的 (Cu) 固溶体中又析出大量细密的 $\alpha\text{-(Fe,Co)}$ 小液滴,并向中心凝并聚集.两种壳核类凝固组织中 $\alpha\text{-(Fe,Co)}$ 和 (Cu) 两相都有二次相分离发生,

各自均析出另一相小液滴并镶嵌在其基体中.

随着合金液滴尺寸的减小,其凝固组织形貌发生较大变化.图3(c)所示为直径 $D=100\ \mu\text{m}$ 合金液滴的凝固组织.从母相中析出的 $\text{L}_2\text{(Fe,Co)}$ 相小液滴并未聚集在一起,而是弥散镶嵌于 $\text{L}_1\text{(Cu)}$ 相基体中.这主要是因为合金液滴尺寸较小,具有较大的冷却速率,从而导致 $\text{L}_2\text{(Fe,Co)}$ 相的迁移运动时间大大缩短,没有足够的时间进行粗化、碰撞和凝并,从而形成弥散分布的凝固组织.

此外,实验还获得了如图3(d)和(e)所示的凝固组织.这是由于在自由下落过程中,一些尚未凝固的合金液滴发生碰撞而相互粘连,形成这种多核结构的凝固组织.图3(d)是两个直径为 $D=300\ \mu\text{m}$ 两层壳核结构的合金液滴形成的双核结构.与图3(a)所示的单核两层结构的合金液滴类似,外层的 (Cu) 相包覆着 $\alpha\text{-(Fe,Co)}$ 相.图3(e)是两个直径为 $D=600\ \mu\text{m}$ 合金液滴与一个直径为 $D=450\ \mu\text{m}$ 合金液滴相互粘连而成的三核结构.每一个合金液滴自身又分别形成了三层结构的壳核组织.3个内核均为 (Cu) 相,中间为 $\alpha\text{-(Fe,Co)}$ 相,由 (Cu) 相将其连接成一个整体.两种组织中的各相均发生二次相分离.

采用 EDS 分别对两层和三层壳核组织中的 $\alpha\text{-(Fe,Co)}$ 与 (Cu) 两相进行微区成分分析,发现两种

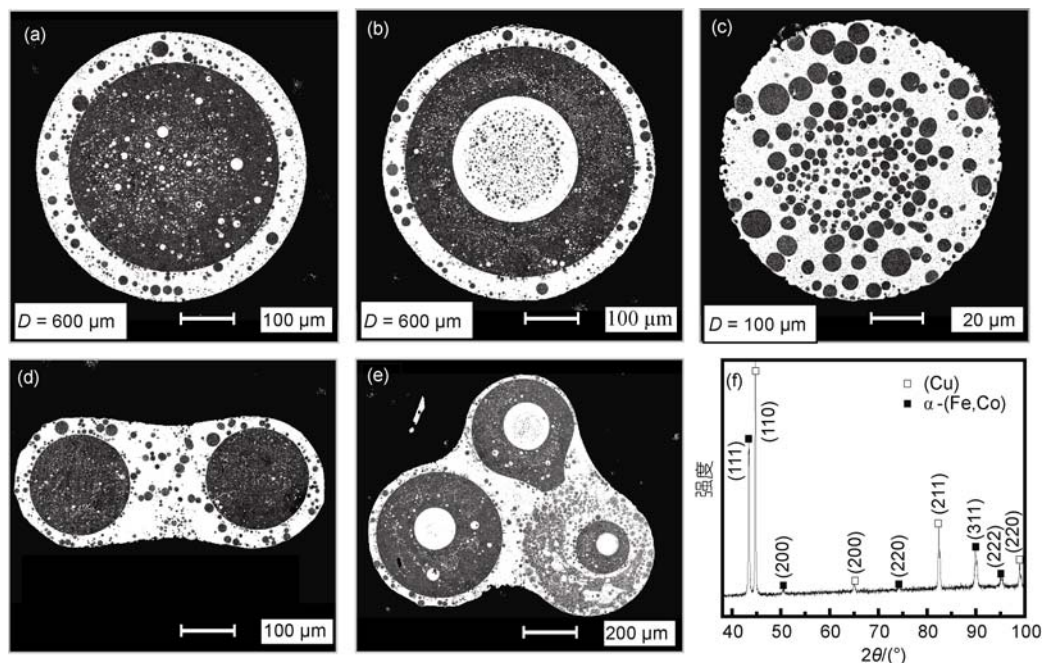


图3 三元 $\text{Cu}_{50}\text{Fe}_{37.5}\text{Co}_{12.5}$ 包晶合金液滴的凝固组织((a)~(e))及其 XRD 图谱(f)
白色, $\text{L}_1\text{(Cu)}$ 相; 黑色, $\text{L}_2\text{(Fe,Co)}$ 相

组织结构中各相的成分基本保持一致,如图4所示。对于(Cu)相,两层壳核结构中Fe和Co的固溶度分别为6.5%(原子百分数)和1.4%(原子百分数),而三层壳核结构中溶质Fe和Co的固溶度分别为6.8%(原子百分数)和1.3%(原子百分数)。对于 α -(Fe,Co)相,两层壳核结构中溶质Co和Cu的固溶度分别为10.6%(原子百分数)和7.8%(原子百分数),而三层壳核结构中溶质Co和Cu的固溶度分别为11.1%(原子百分数)和7.5%(原子百分数)。这与图3(f)所示的XRD分析结果一致。

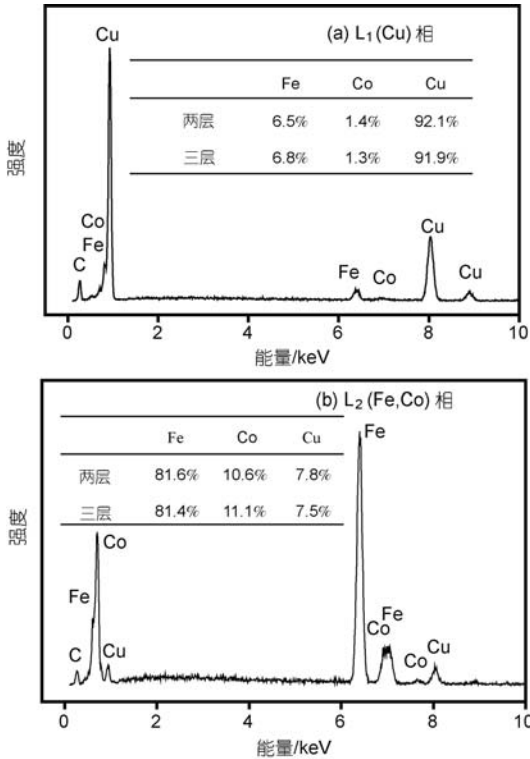


图4 合金液滴中分离两相典型的电子能谱与溶质成分
(a) L_1 (Cu)相; (b) L_2 (Fe,Co)相

3 分析与讨论

3.1 两液相界面能特征分析

根据Cahn-Hilliard模型^[10,11],将具有不混溶间隙的合金熔体当作规则溶液来处理,两液相间界面能可表示为

$$\sigma_{L_1/L_2} = 2 \sqrt{\frac{\gamma}{M \rho^{4/3} R T_{\text{sep}}}} \left(1 - \frac{T}{T_{\text{sep}}} \right)^{\mu}, \quad (1)$$

其中 σ_{L_1/L_2} 为两液相间的界面能, M 为溶体平均摩尔质量, ρ 为合金熔体密度, R 为普适气体常数 $8.3145 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, γ 为相互作用的界面原子间距, T_{sep} 为液

相分离临界温度。 μ 为一个经验指数,根据Cahn和Hilliard^[10]计算模型,取值为1.22。由DSC分析可知, $T_{\text{sep}}=1627 \text{ K}$,且在固态相变前 L_2 (Fe,Co)相凝固为面心立方结构的 γ -(Fe,Co)固溶体, L_1 (Cu)相凝固为是面心立方结构的(Cu)固溶体。对于面心立方结构, $\gamma = a/\sqrt{3}$,晶格常数 a 由XRD实验获得。根据(1)式计算得到两液相界面能随温度的变化关系如图5所示。

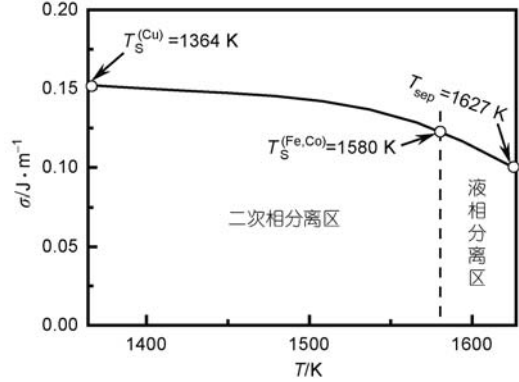


图5 分离两相的界面能随温度的变化关系

合金熔体一旦冷却至液相分离临界温度以下,分离的两液相界面能(σ_{L_1/L_2})随着温度降低逐渐升高。由于界面能较小,两液相均匀混合所需要的能量较低,形成均匀合金熔体。在液相分离临界温度($T_{\text{sep}}=1627 \text{ K}$)到 L_2 (Fe,Co)相凝固温度($T_S^{(\text{Fe,Co})}=1580 \text{ K}$)之间,两液相界面能迅速增大。定义温度区间 $T_{\text{sep}} < T < T_S^{(\text{Fe,Co})}$ 为液相分离区,则在该区间界面能的变化范围为 $0.096 \text{ J/m} < \sigma_{L_1/L_2} < 0.12 \text{ J/m}$ 。当温度继续降低, L_1 (Cu)相逐渐开始凝固。定义温度区间 $T_S^{(\text{Fe,Co})} < T < T_S^{(\text{Cu})}$ 为二次相分离区,在该区间两液相界面能的变化范围为 $0.12 \text{ J/m} < \sigma_{L_1/L_2} < 0.15 \text{ J/m}$,界面能随温度变化缓慢,两相均发生二次相分离,进一步析出难互溶的异己组元。

3.2 自由落滴中温度场分析

由于合金液滴的自由落体过程非常短暂,且不同尺寸液滴的凝固时间也不相同,这给温度变化的实时监测带来困难,难以确定其传热与传质过程。但是,在微重力与无容器状态下,合金液滴内部具有球对称特性的温度场和浓度场,因而导致其凝固组织形态也呈现球对称性。对于采用球坐标形式表达的Navier-Stokes方程而言^[12],其方位角(ϕ)和余纬度(θ)两个方向上的微分量可近似为零,传热传质只沿径向分布。因此,合金液滴在自由落体过程中的动量传递和热量传递的控制方程分别可以写为

$$\frac{\partial u_r}{\partial t} = \eta(T) \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial u_r}{\partial r} \right) - \frac{2u_r}{r^2} \right] - \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} [r^2 (u_r u_r)], \quad (2)$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial T}{\partial r} \right) - u_r \frac{\partial T}{\partial r}, \quad (3)$$

其中 t 为时间, r 为矢径, u_r 为流体速度在球坐标系径向上的分量. η 为液滴的黏度, α 为液滴冷却过程中沿径向的热扩散系数.

液滴下落过程中的边界条件为

$$T|_{t=0} = T_0, \quad (4)$$

$$-\kappa \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=\frac{D}{2}} = \alpha(T_s - T_e), \quad (5)$$

其中 T_0 , T_s 和 T_e 分别为液滴下落过程的初始温度、实际凝固温度和环境温度. 合金液滴过热 100 K, 则 $T_0 = 1788$ K, $T_e = 300$ K. 计算得到直径 $D = 600$ μm 的三元 $\text{Cu}_{50}\text{Fe}_{37.5}\text{Co}_{12.5}$ 合金液滴的过冷度为 $\Delta T = 240$ K, 则取 $T_s = 1448$ K. 计算得直径 $D = 600$ μm 的液滴自由落体过程中温度场沿着径向的变化如图 6 所示.

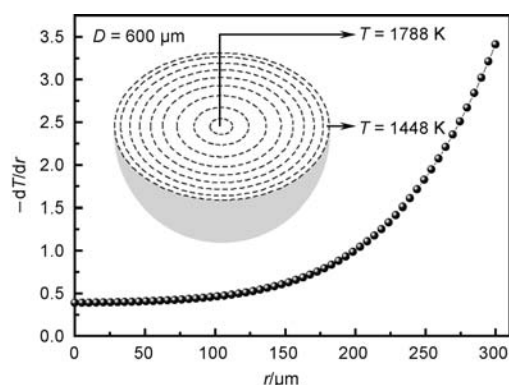


图 6 三元 $\text{Cu}_{50}\text{Fe}_{37.5}\text{Co}_{12.5}$ 合金液滴内的径向温度场

过热的合金液滴在自由落体过程中, 外表面和环境惰性气体直接对流换热, 优先冷却凝固. 而液滴内部热量散发主要靠液滴自身的热传导由内向外传导, 温度降低相对滞后于外表面, 从而沿着液滴径向形成一定的温度梯度. 但是, 由于液滴内外的散热方式不同, 核心部位主要依靠液滴自身的热传导和微弱的热对流进行, 而边缘部位除了液滴自身的热传导外, 还有液滴与环境气体的热对流以及液滴的表面热辐射. 计算发现, 合金液滴核心处的温度梯度仅为 0.39 $\text{K}/\mu\text{m}$, 而边缘处的温度梯度高达 3.41 $\text{K}/\mu\text{m}$.

3.3 Marangoni 运动分析

根据 Eichel 和 Egry^[13] 的研究可知, 三元 Fe-Co-Cu 合金熔体的表面张力随温度降低而增大. 如果熔

体的表面张力依赖于温度, 同时熔体中若存在温度梯度, 则在表面就会产生一定的表面张力梯度, 从而引起熔体内部的 Marangoni 对流. 根据图 6 所示的计算结果, 三元 $\text{Cu}_{50}\text{Fe}_{37.5}\text{Co}_{12.5}$ 合金液滴中存在由内向外逐渐增大的温度梯度, 从母相中分离出来的 $\text{L}_2(\text{Fe}, \text{Co})$ 相在 Marangoni 对流的作用下沿温度梯度降低的方向迁移, Marangoni 迁移速率可以表示为^[14]

$$V_m = - \frac{2r}{[(\kappa_1 + 2\kappa_2)/\kappa_2](3\eta_1 + 2\eta_2)} \cdot \frac{\partial \sigma}{\partial T} \cdot \frac{\partial T}{\partial r}, \quad (6)$$

式中 κ_1 和 κ_2 分别是 L_2 相和 L_1 相基体的热导率, η_1 和 η_2 分别是 L_2 相和 L_1 相基体的黏度.

Monti 等人^[15] 研究发现, 在黏性流体中微滴所受到的 Marangoni 驱动力与其 Marangoni 迁移速度之间存在如下关系:

$$V_m = \frac{F_M - W_g}{6\pi\eta_2 r}, \quad (7)$$

式中 F_M 为 Marangoni 驱动力, W_g 为微滴所受重力. 本实验中处于微重力环境, 忽略液滴的重力效应, 则 $W_g \approx 0$. 因此, F_M 力可表示为

$$F_M = \frac{-12\pi\eta_2 r^2}{[(\kappa_1 + 2\kappa_2)/\kappa_2](3\eta_1 + 2\eta_2)} \cdot \frac{\partial \sigma}{\partial T} \cdot \frac{\partial T}{\partial r}. \quad (8)$$

根据(11)式计算不同过冷度下作用在 $\text{L}_2(\text{Fe}, \text{Co})$ 相上的 Marangoni 驱动力(F_M)与其半径的关系, 得到如图 7 所示结果. 在同一过冷水平下, F_M 力随液滴尺寸的增大而增加. 对于直径为 $D = 600$ μm 的合金液滴来说, 过冷度 $\Delta T = 241$ K. 当 $\text{L}_2(\text{Fe}, \text{Co})$ 相半径小于 10 μm 时, F_M 力增加缓慢. 随着小液滴尺寸的增大, F_M 力随小液滴直径的变化率也在增大. 当 $\text{L}_2(\text{Fe}, \text{Co})$ 相半径达到 50 μm 时, $F_M = 1.87 \times 10^{-10}$ N. 统计发现, 图 3(a)所示的两层壳核组织中 L_2 相的平均直径约为 15 μm . 将直径为 15 μm 的 $\text{L}_2(\text{Fe}, \text{Co})$ 相从合金液滴边缘

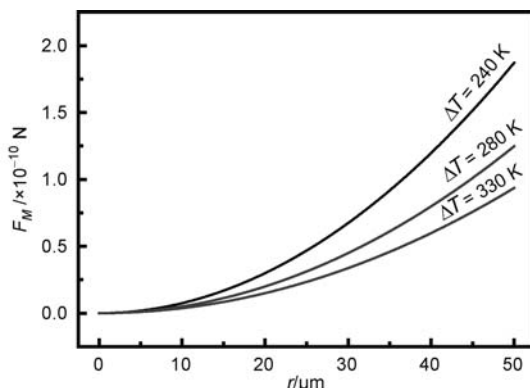


图 7 $\text{L}_2(\text{Fe}, \text{Co})$ 相受到的 Marangoni 力与其半径的关系

推到球心, F_M 力需做功 5.04×10^{-15} J. 若一个直径 $D = 600 \mu\text{m}$ 的合金液滴分离出来的 $L_2(\text{Fe,Co})$ 相直径均为 $15 \mu\text{m}$, 全部由边缘迁移到中心部位, F_M 力需做功约为 3×10^{-10} J, 远远小于结晶潜热. 因此, 只要合金液滴在自由落体过程中具有一定的热毛细波, 由此产生的 Marangoni 驱动力就足够将 $L_2(\text{Fe,Co})$ 相从边缘推向中心, 从而形成具有稳定的两层壳核组织. 此外, 对于相同尺寸的 $L_2(\text{Fe,Co})$ 相, F_M 力随过冷度增加而降低.

实际上, 发生液相分离后, $L_2(\text{Fe,Co})$ 相在整个合金液滴中随机形核长大. 所以, $L_2(\text{Fe,Co})$ 相遍布整个合金液滴, 在 Marangoni 力的驱使下沿半径向中心迁移. 迁移过程中, $L_2(\text{Fe,Co})$ 相相互碰撞、粗化进而凝并, 导致其尺寸由小变大. 如果 $L_2(\text{Fe,Co})$ 相全部迁移到球心处, 即形成两层壳核凝固组织. 如果尚未迁移到球心就粘连在一起, 则在中间某一个位置形成一层 $L_2(\text{Fe,Co})$ 相, 很难继续向中心迁移, 距离该层近的 $L_2(\text{Fe,Co})$ 相小液滴由于润湿性就有可能向这边靠拢过来, 从而形成三层壳核凝固组织. 如果 $L_2(\text{Fe,Co})$ 相在向内迁移的过程中碰撞凝并, 形成多个 $L_2(\text{Fe,Co})$ 相中间层, 则整个合金液滴就会形成多层壳核结构的凝固组织.

4 结论

() 三元 $\text{Cu}_{50}\text{Fe}_{37.5}\text{Co}_{12.5}$ 包晶合金液滴在自由

落体过程中发生液相分离, 形成两层和三层的壳核凝固组织. 下落过程中合金液滴间相互碰撞粘连, 可以形成多核结构的凝固组织. 凝固组织主要由 fcc 结构的(Cu)和 bcc 结构的 α -(Fe,Co)两个固溶体相组成.

() 三元 $\text{Cu}_{50}\text{Fe}_{37.5}\text{Co}_{12.5}$ 包晶合金在近平衡凝固条件下的固相面、液相面和液相分离临界温度分别为 $T_S=1371 \text{ K}$, $T_L=1688 \text{ K}$ 和 $T_{\text{sep}}=1627 \text{ K}$. 液相分离临界过冷度随冷却速率的增加而增大.

() 分离两相的界面能随温度的降低而增大. 在液相分离临界温度到 $L_2(\text{Fe,Co})$ 相凝固温度的区间内, $0.096 \text{ J/m} < \sigma_{L_1/L_2} < 0.12 \text{ J/m}$; 在 $L_2(\text{Fe,Co})$ 相凝固温度到 $L_1(\text{Cu})$ 相凝固温度的区间内, $0.12 \text{ J/m} < \sigma_{L_1/L_2} < 0.15 \text{ J/m}$.

() 沿着合金液滴径向由内向外, 存在着由小变大的温度梯度. 在液滴中心处, $-dT/dr=0.39 \text{ K}/\mu\text{m}$, 而在液滴边缘处 $-dT/dr=3.31 \text{ K}/\mu\text{m}$. 温度梯度的存在导致了 Marangoni 对流的产生.

() 同一过冷水平下, 作用到 $L_2(\text{Fe,Co})$ 相上的 Marangoni 驱动力 F_M 力随其尺寸的增加而增大, 而相同尺寸的 $L_2(\text{Fe,Co})$ 相的 F_M 力随过冷度的增加而降低. F_M 力驱使 $L_2(\text{Fe,Co})$ 相由外向内迁移, 在迁移过程相互碰撞、粗化进而凝并, 最终形成两层或多层的壳核组织.

致谢 实验和分析测试过程中得到曹崇德教授、阮莹博士和王海鹏博士的有益帮助, 在此表示感谢.

参考文献

- Nakagawa Y. Liquid immiscibility in copper-iron and copper-cobalt systems in the supercooled state. *Acta Metall*, 1958, 6: 704—711[DOI]
- Miranda M G M, Estévez-Rams E, Martínez G, et al. Phase separation in $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$ high-magnetoresistance materials. *Phys Rev B*, 2003, 68: 014434—014442[DOI]
- He J, Zhao J Z, Ratke L. Solidification microstructure and dynamics of metastable phase transformation in undercooled liquid Fe-Cu alloys. *Acta Mater*, 2006, 54: 1749—1757[DOI]
- Ratke L, Diefenbach S. Liquid immiscible alloys. *Mater Sci Eng R*, 1995, 15: 263—347[DOI]
- Wang C P, Liu X J, Ohnuma I, et al. Formation of immiscible alloy powders with egg-type microstructure. *Science*, 2002, 297: 990—993[DOI]
- 代富平, 曹崇德, 魏炳波. 三元 $\text{Cu}_{60}\text{Fe}_{30}\text{Co}_{10}$ 包晶合金的亚稳液相分离与快速凝固. *中国科学 G 辑: 物理学 力学 天文学*, 2007, 37(3): 376—384
- Munitz A, Bamberger A M, Wannaparhun S, et al. Review effects of supercooling and cooling rate on the microstructure of Cu-Co-Fe alloys. *J Mater Sci*, 2006, 33: 3639—3649[DOI]
- Kim D I, Abbaschian R. The metastable liquid miscibility gap in Cu-Co-Fe alloys. *J Phase Equilibria*, 2000, 21(1): 25—31[DOI]
- Yao W J, Dai F P, Wei B B. Solute distribution within rapidly grown Fe-Co single phase. *Chin Phys Lett*, 2007, 24: 508—511[DOI]
- Cahn J W, Hilliard J E. Free energy of a nonuniform system. I. Interfacial free energy. *J Chem Phys*, 1958, 28: 258—267[DOI]
- Poole M, Saunders J, Cowan B. Spinodal decomposition in solid isotopic helium mixtures. *Phys Rev Lett*, 2006, 97: 125301—125304[DOI]
- Sha W, Nakabayashi K, Ueday H. An accurate second-order approximation factorization method for time-dependent incompressible Navier-Stokes equations in spherical polar coordinates. *J Comput Phys*, 1998, 142: 47—66[DOI]
- Eichel R A, Egry I. Surface tension and surface segregation of liquid cobalt-iron and cobalt-copper alloys. *Z Metallkd*, 1999, 90: 371—375
- Marangoni C. Study on surface tension of fluid. *Ann Phys Chem*, 1871, 143: 337—354[DOI]
- Monti R, Savino R, Alterio G. Pushing of liquid drops by Marangoni force. *Acta Astronautica*, 2002, 51: 789—796[DOI]