

Fe-Si合金在落管中无容器凝固的组织形成规律*

王海燕^{①②} 刘日平^{①**} 马明臻^① 景 勤^①
李 工^① 孙力玲^② 王文魁^{①②}

(① 燕山大学亚稳材料制备技术与科学重点实验室, 秦皇岛 066004; ② 中国科学院物理研究所, 北京 100080)

摘要 采用落管方法实现了Fe-66.7(原子百分数)Si 合金的无容器凝固, 得到直径 0.1~1.0 mm 的合金小球. XRD, EDS和SEM测试结果表明: 凝固组织均由初生 α 相和 $\alpha+\varepsilon$ 共晶组织组成. 随液滴直径减小, 初生 α 相发生“小平面生长-非小平面生长”转变, 共晶组织形态也发生了改变. 在 $\varnothing 0.2$ mm小球中, 同一样品的不同位置凝固组织也发生了这种转变. 并且随小球直径减小, 初生相宽度减小. 采用Newton冷却定律计算出不同直径液滴在落管中自由下落时的冷却速率, 并分析了冷却速率对凝固组织形貌的影响.

关键词 Fe-Si 合金 凝固 落管 过冷

Fe-Si合金是目前研究较多的合金体系之一. 随硅含量不同, Fe-Si合金呈现出多种不同的相结构. 这些不同的相结构具有不同的物理性能, 在磁性、热电、高温材料等领域得到了广泛的应用. Fe-Si化合物中研究较多的是正交相的 β -FeSi₂. 这是因为 β -FeSi₂在室温具有一个直接禁带(0.87 eV), 对红外光的吸收能力很强, 是一种理想的新型光电材料, 并且 β -FeSi₂还具有较大的Seebeck系数和较低的热导, 因此在热电领域也得到了较广泛的应用; 此外, β -FeSi₂还具有无毒、抗氧化和材料来源丰富等特点^[1~3]. 由Fe-Si二元相图可知^[4], 从液相中生长 β -FeSi₂几乎是不可能的, 因此, β -FeSi₂块体的制备大多是用具有Fe-66.7(原子百分数)Si成分的合金在 1485 K凝固成由 α -Fe₂Si₅和 ε -FeSi组成的双相合金后, 在 1228 K以下退火发生包晶反应形成的. 传统熔铸方法得到的双相 α -Fe₂Si₅与 ε -FeSi合金在 1073 K

2004-12-08 收稿, 2005-04-15 收修改稿

* 国家自然科学基金资助项目(批准号: 50235103, 50171059)

** 联系人, E-mail: riping@ysu.edu.cn

退火生成 β -FeSi₂相的反应通常需要约 100 h 才可进行完全, 并且凝固组织中粗大的 ε -FeSi 的存在会使样品内部形成短路, 显著降低Seebeck系数^[5,6]. 因此, β -FeSi₂ 块体研究中最重要问题就是如何提高 β -FeSi₂相的生成速率和细化晶粒. α 相与 ε 相发生包晶反应生成 β -FeSi₂的反应速率取决于反应界面面积. 晶粒越细, 反应界面面积越大, 反应速率越快. 因此, 如何获得细化、均匀的凝固组织是块体 β -FeSi₂制备研究的关键问题. Fe-66.7(原子百分数)Si合金在常规条件下的凝固过程已有较多报道, 但关于无容器快速凝固对Fe-66.7(原子百分数)Si合金凝固过程的影响迄今为止未见报道. 无容器快速凝固使金属及合金在液固相变过程中远远偏离平衡态, 对凝固过程中的形核及凝固后的组织形态有极大的影响, 可望获得成分均匀、晶粒细小的组织. 因此, 本文采用落管技术进行Fe-66.7(原子百分数)Si合金的无容器凝固研究. 落管是方便的无容器实验技术, 利用液滴的短时下落过程使之固化, 可使一些难熔金属达到相当大的过冷度, 得到细化的微观结构、亚稳相和过饱和固溶体. 其优点是能够产生无容器状态, 从而改变熔体凝固过程中的晶体形核和传热、传质规律; 可以将深过冷与急冷两种技术有机地结合到同一工艺过程中, 并且这种技术还可以在同一次落管实验得到许多不同尺寸的样品, 它们具有不同的冷却速率和过冷度, 为研究过冷度与相选择和组织形貌的关系提供了便利的条件.

1 实验方法

将纯度大于 99.9% 的纯 Fe 和纯 Si 按原子比 1 : 2 配好后 (考虑到熔炼时 Si 的蒸发, 配料时取 Si 过量 4%), 在氩弧炉中反复熔炼多次制成母合金.

将约 0.5 g 母合金放入石英管中, 将落管抽真空至 10^{-3} Pa, 然后充入高纯氩气进行洗管, 反复 3 次进行抽真空/洗管操作. 实验是在 Ar 60% + He 40% 的混合气氛下进行的, 工作气压为 0.1 MPa. 充入惰性气体的目的是增加熔体散热速率, 提高冷却速度. 加热样品至熔化, 并保温 10 min 后, 打开电磁阀门将充气管内的 Ar 气吹入石英管, 使大体积液态样品分散成许多微小液滴落下. 液滴的初始温度由装在真空室内的 NiCr-NiSi 热电偶测出. 样品由位于落管底部的收集器收集. 所得小球的直径范围为 0.2~1.0 mm.

采用 LEO 1530 FE 型扫描电子显微镜 (SEM) 背散射模式和 Pegasus 1200 型能谱 (EDS) 观察小球外表面凝固组织及进行外表面微区成分分析, 用 KYKY-2800 型扫描电子显微镜 (SEM) 和 KeveX-Sigma Level 4 型能谱仪 (EDS) 进行小球剖片的凝固组织观测和微区成分分析. 剖面样品的腐蚀液为 HF 5% + HNO₃ 5% 水溶液, 腐蚀时间约 2 min. 利用 D/MAX-rB 型 X-射线衍射仪 (XRD) 与能谱 (EDS) 配合鉴定物相.

2 实验结果与分析

图1所示为 $\varnothing 1.0$ mm和 $\varnothing 0.2$ mm Fe-66.7(原子百分数)Si合金小球的XRD图谱。经指标化发现,不同直径样品中所有的衍射峰都来自于 α 相与 ϵ 相,未发现有其他相的衍射峰。采用落管技术得到的Fe-66.7(原子百分数)Si合金凝固组织和常规熔铸方法得到的凝固组织相组成相同。

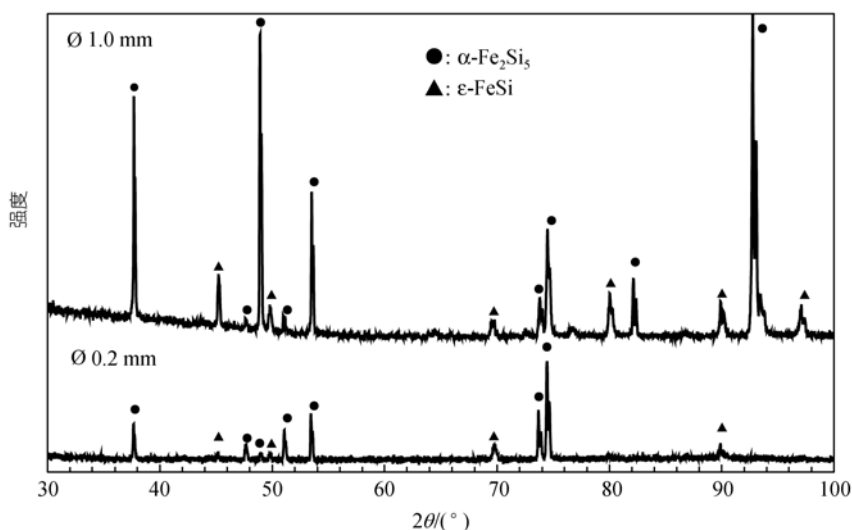


图1 $\varnothing 1.0$ mm和 $\varnothing 0.2$ mm Fe-66.7(原子百分数)Si合金小球的XRD图谱

图2(a)~(c)所示为不同直径Fe-66.7(原子百分数)Si合金近外表面处剖面的凝固组织形貌。利用EDS结合XRD进行凝固组织相鉴定,结果表明:凝固组织中未被腐蚀的一相为 α 相,另一相为 ϵ 相。从图2(a)可以看出: $\varnothing 1.0$ mm小球的凝固组织由板条状的初生 α 相和 $\alpha + \epsilon$ 丝状共晶组成,板条状的初生相具有明显的小平面生长特征。 $\varnothing 0.5$ mm小球的凝固组织仍由板条状的 α 相和 $\alpha + \epsilon$ 丝状规则共晶组织构成,但与 $\varnothing 1.0$ mm样品相比,板条状初生相变窄,并且尖端变得更为平滑,部分区域的板条状形貌已经消失,变为棒状甚至球状形貌,这表明初生相的生长方式由小平面生长向非小平面生长过渡。当样品直径减小至 0.2 mm时,凝固组织中初生 α 相的形貌发生了显著的变化,由板条状形貌完全转变为典型的树枝晶形貌,并且初生相进一步变窄,表明此时非小平面生长为主要的生长方式,同时,凝固组织中的共晶组织形貌也发生了改变,共晶组织中的 α 相依附于初生 α 相生长。

图3所示为 $\varnothing 0.2$ mm小球外表面的SEM图像(未腐蚀),从图中可以清楚地看到树枝状的初生相和不规则共晶。能谱检测表明图中白色一相为 ϵ 相,灰色一相为 α 相。

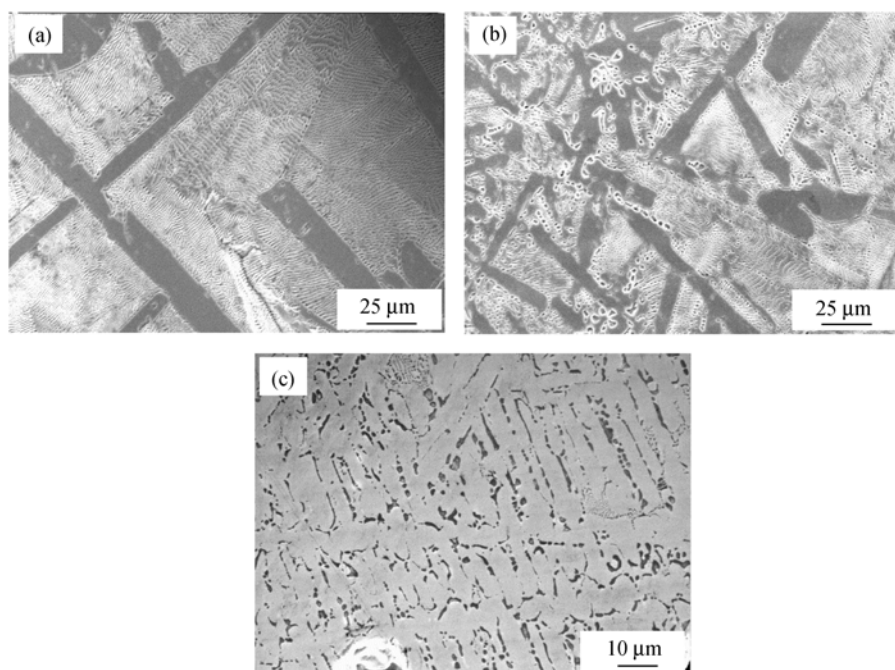


图 2 Fe-66.7(原子百分数)Si 合金凝固组织随样品直径的变化
(a) $\varnothing 1.0$ mm, (b) $\varnothing 0.5$ mm, (c) $\varnothing 0.2$ mm

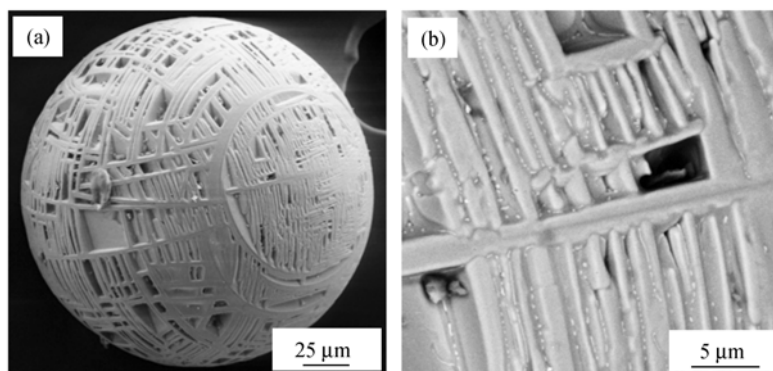


图 3 $\varnothing 0.2$ mm 小球外表面凝固组织形貌
(a) 低放大倍数 SEM 图像, (b) 高放大倍数背散射图像

图 2 和 3 表明: 随小球样品直径减小, 初生相发生了“小平面-非小平面生长”转变, 共晶组织也发生改变, 并且初生相宽度随小球直径减小而变窄.

凝固组织形貌的改变是由固液界面的生长过程决定的. 小平面形貌用原子尺度衡量是光滑的, 它是依靠在界面上出现的台阶向其侧面与界面平行的方向

扩展而进行长大的; 非小平面生长方式用原子尺度衡量是粗糙的, 这种界面结构是以连续长大方式进行的^[7,8]。因此, 本实验中观察到的“小平面-非小平面”转变意味着由侧面长大向连续长大方式的转变, 或者说, 随小球直径减小, 在原子尺度上固液界面粗糙度增大。

Jackson对液-固界面的平衡结构进行了研究, 用Jackson因子 α_j 预测了近平衡状态下晶体的生长方式。 $\alpha_j < 2$ 的物质凝固时, 其固-液界面是粗糙的, $\alpha_j > 5$ 的物质凝固时, 其固-液界面是光滑的, $2 < \alpha_j < 5$ 的物质是多种长大方式的混合。同一材料的 α_j 值取决于熔化熵, 熔化熵由熔化潜热计算得出^[9]。

物质按粗糙界面生长还是按光滑界面长大, 除与熔化熵值有关外, 还和凝固时的过冷度有关。过冷度对晶体生长方式的影响是由其对固相、液相结构与结合键影响的差别而造成的。当过冷度较大时, 液相的近程有序化增加, 使固相、液相在晶体结构与结合键上的差别变小, 因此融化熵值变小。融化熵值越小, α_j 值也随之减小, 当 α_j 值减小至2以下时, 界面由平滑界面转变为粗糙界面。

Temkin和Jackson用“多原子层模型”解释晶体生长方式随过冷度的变化情况。他们将固-液界面视为多原子层界面, 在这个多原子层中存在着原子排列较为规则的原子簇和排列非常紊乱的原子。在过冷度比较小的情况下, 界面的原子层数较少, 长大可以按原子簇中每层台阶的侧面扩展方式进行。反之, 在过冷度较大的情况下, 固-液界面原子层变厚, 粗糙度随之增加, 因此, 即使原来属于小平面结构长大的物质, 此时也转变为非小平面结构长大^[10]。

Cahn等人用晶体生长的动力学模型解释过冷度对晶体生长方式的影响^[11]。Liu等人利用修正后的LKT-BCT模型预测了小平面生长时熔体过冷度对生长行为的影响。他们认为, 动力学过冷度增大是导致生长界面粗糙化的原因^[12,13]。

由于落管实验中无法直接测出液滴的过冷度, 因此我们根据传热学有关定律计算不同直径 Fe-66.7(原子百分数)Si 合金液滴在落管下落过程中的冷却速度, 并由此估算出不同直径液滴的过冷度大小。

通常认为在充有惰性气体的落管中液态金属的散热主要靠环境气体的对流和辐射。

根据Newton冷却定律, 如果把液滴看成是直径为 d 的等温体, 则其在下落过程中的冷却速率由下式确定^[14]。

$$\frac{dT}{dt} = -\frac{6}{\rho C_p d} [\varepsilon \sigma_{SB} (T^4 - T_0^4) + h_m (T - T_0)], \quad (1)$$

式中第一项为辐射传热项, 第二项为样品与气体的对流传热项, 其中 T 为样品温度, T_0 为环境温度, σ_{SB} 为Stefan-Boltzmann常数, h_m 为热传导系数, ρ , C_p 和 ε 分别为Fe-66.7(原子百分数)Si液滴的密度、比热和表面辐射系数。

对流传热项中的热传导系数 h_m 对球形样品来说, 可表示成如下的经验公

式^[15]:

$$h_m = \frac{\lambda_g}{d} \left[2 + 0.3 \left(\frac{V \rho_g d}{\eta_g} \right)^{\frac{3}{5}} \left(\frac{C_{pg} \eta_g}{\lambda_g} \right)^{\frac{1}{3}} \right], \quad (2)$$

式中 λ_g , ρ_g , η_g , 和 C_{pg} 分别为气体的热导率、密度、黏度和比热, V 为时刻 t 时小球的下落速率, 其中下落速度 V 可由下落过程的动力学方程得到:

$$\begin{cases} \frac{dX}{dt} = V, \\ \frac{dV}{dt} = \frac{g_0(\rho - \rho_g)}{\rho} - \frac{3}{4} \frac{C_d \rho_g V^2}{\rho d}, \end{cases} \quad (3)$$

式中 X 为下落距离, g_0 为重力加速度, C_d 为拖曳系数.

根据流体动力学理论可知^[16]:

$$C_d = \frac{3}{16} + \frac{24}{Re}, \quad (4)$$

其中 Re 为 Reynolds 数.

计算过程中用到的有关物性数据见表 1.

表 1 Fe-66.7(原子百分数)Si 合金液滴下落过程中温度计算所用到的有关物性值

参数(单位)	物理意义	数值
$g_0/\text{m} \cdot \text{s}^{-2}$	重力加速度	9.8
$\rho/\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	合金密度	4023
$\rho_g/\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	气体密度	1.42
$\eta/\text{kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	气体粘度	0.29
T_0/K	环境温度	293
$C_p/\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	样品比热	620
$C_{pg}/\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	气体比热	3320
ε	表面辐射系数	0.2
$\sigma_{SB}/\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-4}$	Stefan-Boltzmann 常数	5.67×10^{-8}
$\lambda_g/\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	气体热导率	0.0972
$\rho_g/\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	气体密度	1.42
$\eta/\text{kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	气体粘度	0.29
D/mm	样品直径	0.2, 0.5, 1, 1.5
$V_0/\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	液滴下落初速度	2.0

将表 1 的数据代入, 并联(1)~(4)式, 用 Polymath 软件计算得到不同直径 Fe-66.7(原子百分数)Si 液滴在落管下落过程中的温度-时间和冷却速率-时间曲线, 分别如图 4 和 5 所示.

Fe-66.7(原子百分数)Si 液滴在落管下落过程中的冷却速率因直径不同而差别极大. 由图 4 和 5 可以计算出当液滴冷却至 1400 K 时(Fe-66.7(原子百分数)Si

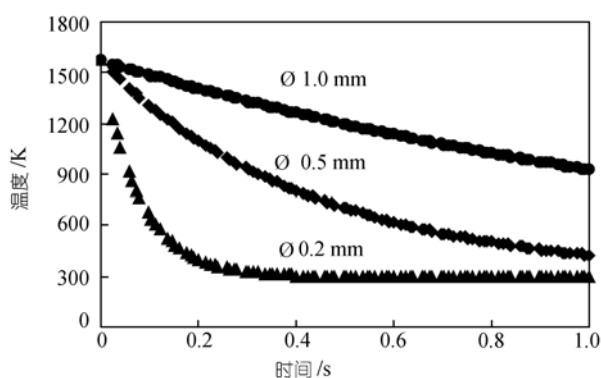


图4 不同直径 Fe-66.7(原子百分数)Si 液滴在落管中下落的温度-时间曲线

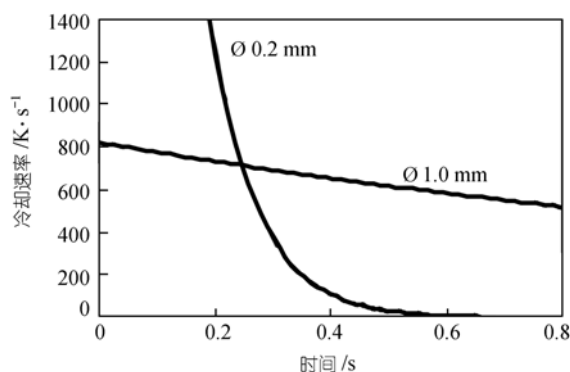


图5 不同直径 Fe-66.7(原子百分数)Si 液滴在落管中下落的冷却速率-时间曲线

平衡凝固点附近), 对应 $\varnothing 1.0$ mm和 $\varnothing 0.2$ mm小球的冷却速率分别为 7.5×10^2 及 1.3×10^4 K/s, 相差两个数量级. 并且, 液滴尺寸越小, 其内部含有异质形核的概率也越小, 这两方面的因素导致了小尺寸液滴在下落过程中的过冷度大于大尺寸液滴. 小尺寸液滴对应的大过冷度导致了初生相生长方式发生“小平面-非小平面生长”转变.

除初生相生长方式改变外, 随小球直径减小, 初生相组织的宽度明显减小. 晶粒细化产生的原因是形核率增大或晶核生长速率减小. 由图 3(a)可以看出, $\varnothing 0.2$ mm 小球中的树枝状初生相是由一个晶核, 或少数几个晶核发展而来的, 即可以忽略随小球直径减小形核率的变化. 因此, 初生相组织宽度的减小很可能与溶质原子在初生相晶体前沿严重富集有关.

图 2(a)和(b)所示共晶组织均为丝状 ε 相在 α 相中的均匀连续分布. 一般说来, 在共晶组分中两相的体积百分比相近, 并且固/液界面的互扩散足以协调两共晶相生长的情况下形成层片共晶. 若一相的体积百分比小于 $1/\pi$, 通常形成丝棒状

共晶. 另一个影响共晶组织形貌的因素是第三组元的影响^[8]. 本试验采用高纯样品, 可忽略第三组元的影响. 因此, Fe-66.7(原子百分数)Si 落管凝固组织中丝棒状共晶的形成原因在于合金体系本身, 如两相体积比的差别、溶质原子堆积、两相界面能的差别等. 关于棒状共晶组织的形成机制需要进一步的研究.

关于凝固组织中不规则共晶的形成, Kattamis, Goetzinger 和 Wei 等人以不同的合金体系为研究对象, 分别提出如下几种形成机制: Kattamis 认为, 当过冷度较大时, 共晶合金首先形成饱和固溶体, 饱和固溶体随结晶潜热的释放而发生分解, 形成不规则共晶^[17]; Goetzinger 认为, 不规则共晶是层片共晶断碎的结果, 其驱动力是表面自由能的降低^[18]; Wei 等人则认为不规则共晶是快速凝固的产物, 两共晶相的独立形核及协同生长是不规则共晶的形成原因^[19,20].

本实验与上述有关不规则共晶形成机制的讨论有两点不同: 一是本实验得到的凝固组织不是 100% 共晶组织, 共晶组织是由初生相析出后剩余的液相转变而来的; 二是本实验中得到的共晶组织为丝状共晶, 而非层片共晶. 基于上述不同, 我们认为, 本实验中不规则共晶的形成原因是: 一方面, 小尺寸样品对应较大冷却速度, 冷却速度增大导致合金熔体中原子扩散减弱, 造成固-液界面前沿溶质原子堆积. 固液界面前沿的原子扩散速度不足以使两相协调生长, 因此难以形成规则共晶组织; 另一方面, 本实验得到的共晶组织是由大量初生相析出后剩余的液相转变而来的, 小尺寸样品中的初生相为体积百分比占绝对优势、快速生长的树枝晶, 因此造成小尺寸样品中剩余的液相被发达的初生相所隔离, 使两相的协调生长受到抑制.

对比图 2(a)~(c)可以看出, $\varnothing 0.2$ mm 样品中初生 α 相的体积百分数明显大于 $\varnothing 1.0$ mm 和 $\varnothing 0.5$ mm 样品. $\varnothing 0.2$ mm 样品中初生 α 相体积百分数的增大很可能是位于初生 α 相晶界附近共晶组织中的一部分 α 相依附于初生 α 相长大的结果.

“小平面-非小平面”转变和不规则共晶不仅发生在不同直径小球的凝固组织中, 在 $\varnothing 0.2$ mm 样品的不同凝固位置同样发生了这种转变. 前述关于液滴温度变化的计算都是基于液滴温度均匀这一基本假设. 事实上, 由于液滴外表面的散热速率大于液滴内部, 并且凝固过程中伴有再辉现象, 再辉所释放的潜热使液滴温度回升, 因此液滴外表面的冷却速度大于内部的冷却速度. 在冷却速度较低的样品中心位置得到的凝固组织为板块状初生相和规则共晶, 而在冷却速度较高的样品外表面得到树枝状初生相和不规则共晶. 另外, 样品中心位置板块状初生相的形成也可能是由于再辉所释放的潜热使枝晶熔断的结果. 样品中心位置板块状初生相的形成使得剩余液相不再被初生相隔离, 并且再辉过程使固-液界面冷却速度减小, 固-液界面前沿溶质原子扩散相对容易, 有利于两相的协调生长, 所以, 在样品中心位置形成规则共晶. 同一样品中发生的“小平面-非小平面”转变是生长机制随冷却速度增大而发生变化的又一证据.

3 结论

本文利用落管设备进行了 Fe-66.7(原子百分数)Si 合金的无容器凝固试验,得到直径在 0.1~1.0 mm 范围的合金小球,小球凝固组织由初生 α 相和 $\alpha + \varepsilon$ 共晶组织组成。随样品直径减小,初生 α 相发生“小平面生长-非小平面生长”转变,并且组织细化,共晶组织形态也发生变化。不同直径液滴在落管中自由下落时对应的不同冷却速率和过冷度是导致上述凝固组织形貌改变的原因。在 $\varnothing 0.2$ mm 样品的不同凝固位置同样发生了上述转变,这是由于液滴外表面和中心位置不同的冷却速率引起的。 $\varnothing 0.2$ mm 小球外表面形貌表明:初生相是由一个或少数几个晶核长大形成的。因此,初生相组织细化很可能是溶质原子在初生相晶体前沿严重富集造成的。

参 考 文 献

- 1 Dimitriadis C A. Electrical properties of β -FeSi₂/Si heterojunctions. J Appl Phys, 1991, 70(10): 5423~5426[DOI]
- 2 Tani J, Kido H. Electrical properties of Co-doped and Ni-doped β -FeSi₂. J Appl Phys, 1998, 84(3): 1408~1411[DOI]
- 3 Tani J, Kido H. Mechanism of electrical conduction of Mn-doped β -FeSi₂. J Appl Phys, 1999, 86(1): 464~467[DOI]
- 4 Kubaschewski M. Iron-Binary Phase Diagram. Berlin: Springer-Verlag, 1982. 100~101
- 5 Yamauchi I, Nagase T, Ohnaka I. Temperature dependence of β -phase transformation in Cu added Fe₂Si₃ thermoelectric material. J Alloy Comp, 1999, 292:181~190[DOI]
- 6 Yamauchi I, Ueyama S, Ohnaka I. β -FeSi₂ phase formation from a unidirectionally solidified rod-type eutectic structure composed of both α and ε phases. Mater Sci Eng A, 1996, 208: 108~115[DOI]
- 7 Li D, Herlach D M. Direct measurements of free crystal growth in deeply undercooled melts of semiconducting materials. Phys Rev Lett, 1996,77(9):1801~1804[DOI]
- 8 胡汉起. 金属凝固原理(第2版). 北京: 机械工业出版社, 2000. 98~106, 188~190
- 9 Jackson K A. Crystal-growth kinetics. Mater Sci Eng, 1984, 65 (1): 7~13[DOI]
- 10 Missbah C, Mullerkrumbhaar H, Temkin D E, et al. Interface structure at large supercooling. Journal De Physique, 1991, 11(4): 585~601
- 11 Cahn J W, Hilling W B, Sears G W. Molecular mechanism of solidification. Acta Metall, 1964, 12(12): 1421~1439[DOI]
- 12 Liu R P, Herlach D M, Vandyoussefi M. Morphologies of silicon crystals solidified on a chill plate. Metallurgical and Materials Transactions, 2004, 35: 1067~1073
- 13 Liu R P, Wang W K, Li D, et al. Transition from continuous to lateral growth for Ge crystal in undercooled Ge₇₄Ni₂₆ alloy melts. Scripta Mater, 1999, 41(8): 855~860[DOI]
- 14 Brazhin V V, Larchev V I, Popova S V. The influence on the disordering of the crystal structure of solid rapidly quenched from the melt. Physica Scripta, 1989, 39: 338~340
- 15 White F M. Viscous Fluid Flow. New York: McGraw-Hill, 1974. 35~46
- 16 Cliff R, Grace J R, Weber M E. Bubbles, Drops and Particles. New York: Academic Press, 1978. 111~116
- 17 Kattamis T Z, Flemings M C. Structure of uncooled Ni-Sn eutectic. Metall Trans, 1970, 1(5): 1449~1455
- 18 Leonhardt M, Loser W, Arnold B, et al. Microstructure formation in rapidly solidified eutectic Nb-59.5at.% Al alloys. J Mater Sci Lett, 1997, 16(6): 1366~1369[DOI]
- 19 Wang N, Wei B. Rapid solidification behaviour of Ag-Cu-Ge ternary eutectic alloy. Mater Sci Eng A, 2001, 307: 80~90[DOI]
- 20 姚文静, 韩秀君, 魏炳波. 自由落体条件下的快速共晶生长. 科学通报, 2002, 47(2): 99~102