

液态 Fe-Sb 合金中枝晶生长规律研究

王伟丽, 吕勇军, 秦海燕, 魏炳波*

西北工业大学应用物理系, 西安 710072

* 联系人, E-mail: bbwei@nwpu.edu.cn

收稿日期: 2008-08-30; 接受日期: 2009-02-09

国家自然科学基金资助项目(批准号: 50121101, 50395105)

摘要 液态 Fe-10%Sb 合金在熔融玻璃净化和自由落体实验条件下, 分别达到 429 K (0.24 T_L)和 568 K (0.32 T_L)过冷度. 深过冷并没有改变合金的相组成, 快速凝固组织中只有 α Fe 单相固溶体. 熔融玻璃净化实验研究发现, α Fe 枝晶生长速度随过冷度呈指数函数变化. 当过冷度 $\Delta T < 296$ K 时, 枝晶生长速度随过冷度增大而升高, 并在 296 K 过冷度处达到极大值 1.38 m/s. 若合金过冷度进一步增大, α Fe 枝晶生长速度则呈现降低趋势. 枝晶生长形态演变的主要规律是, 小过冷条件下 α Fe 相以粗大枝晶方式生长, 而深过冷合金熔体中形成蠕虫状枝晶. 溶质截留程度主要取决于实际枝晶生长速度而不是过冷度大小, 同时也与冷却速率相关. 由于其结晶温度间隔比较宽大, 尽管快速枝晶生长显著抑制了溶质偏析, 但是 Fe-10%Sb 合金仍难以实现完全无偏析凝固.

关键词

液体物理
枝晶生长
溶质分布
无偏析凝固

液体特别是亚稳态高温熔体的结构、性质及其相变规律倍受材料物理与化学领域关注. 枝晶是溶液中晶体生长和熔体凝固过程中形成的最常见组织形态, 其生长特性受传热和传质等复杂物理过程的控制, 对晶粒组织结构、微观和宏观偏析、缩松缺陷及铸件和焊缝性能有着显著的影响^[1-9]. 新型 Fe 基合金在工业中有着广泛的应用, 目前关于其物理和力学性能的研究较多, 而对其快速凝固过程中的晶体生长动力学机制研究相对较少.

深过冷是实现合金熔体快速凝固的有效途径之一. 熔融玻璃净化方法是通过消除异质晶核使大体积液态金属获得充分大的过冷度, 得到常规凝固无法实现的成分分布、组织结构和相组成. 落管无容器处理技术可以有效地模拟空间环境的微重力和无容器状态, 合金液滴在自由下落过程中冷凝, 因为不与容器壁面接触, 所以能够获得很大的过冷度^[6-8]. 本文采用熔融玻璃净化和自由落体两种实验方法研究

具有宽结晶温度间隔的液态 Fe-10%Sb 合金在深过冷条件下的快速凝固规律, 分析枝晶生长随过冷度变化的动力学特征.

1 实验方法

采用熔融玻璃净化方法研究大体积液态 Fe-10% Sb 合金的深过冷与快速凝固. 合金试样用纯度为 99.9%Fe 和 99.95%Sb 制备, 质量约为 1 g. 在坩埚的底部和试样的上部放入适量成分为 70%B₂O₃ + 20% Na₂B₄O₇ + 10%CaF₂ 的净化剂. 首先抽真空至 2×10^{-4} Pa 左右, 然后反充 99.999% Ar 气至 1×10^5 Pa. 在高纯 Ar 气保护下, 用高频电磁感应装置加热熔化试样, 待过热至液相线以上 100~300 K 时保温 3~5 min, 随后切断电源使其冷却凝固. 每个试样循环熔化-凝固 3 次. 利用经标准双铂铑热电偶标定的红外测温仪测定加热和冷却过程中的合金熔体温度, 并用红外晶体生长速度测定仪检测枝晶生长速度. 在自由落

体实验中, 把试样放入底部开有 $\Phi 0.3$ mm 喷嘴的 $\Phi 16 \times 150$ mm 石英试管中, 再将试管置入 3 m 落管顶部, 抽真空至 2.0×10^{-4} Pa 后反充高纯 He(99.995%) 和 Ar(99.999%) 的混合气体至 1×10^5 Pa. 用高频感应熔炼装置加热试样至合金液相线温度以上 200 ~ 300 K 并保温 5 ~ 10 min, 吹入高纯 Ar 气使液态合金雾化成为大量微小液滴下落, 研究 Fe-10%Sb 合金微小液滴在自由落体过程中的深过冷和快速凝固.

由于 Fe-Sb 二元合金具有两种不同的相图^[10,11], 实验研究必须首先确定相图的合理性. 为此, 采用高频感应熔炼方法在 Ar 气保护下制备质量为 15 g 的大体积 Fe-10%Sb 合金试样, 并在慢速加热和冷却过程中对其进行热分析. 将直径为 $\phi 0.3$ mm 双铂铑热电偶置入 $\Phi 0.5 \times 150$ mm 石英试管中, 然后直接插入合金熔体中进行测温, 试样循环加热-冷却 3 次. 实验测得液相线温度 1717 K, 固相线温度 1293 K, 结晶温度间隔为 424 K. Massalski 发表的 Fe-Sb 合金相图^[10]中 $T_L = 1753$ K, $T_S = 1269$ K, 结晶温度间隔 $\Delta T_{LS} = 484$ K. Durand 及合作者的 Fe-Sb 合金相图^[11]中 $T_L = 1743$ K, $T_S = 1586$ K, $\Delta T_{LS} = 157$ K. 由此可知, 实验结果与 Massalski 的相图符合得较好, 故以此作为研究 Fe-10%Sb 合金的基础.

因为 Sb 的饱和蒸气压较高, 加热熔炼过程中容易挥发, 实验过程中严格控制其在 Fe-Sb 合金中的实际成分. 实验结束后, 将试样切割、镶嵌并抛光, 用 100 mL $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + 20$ mL HCl 溶液腐蚀 10 min. 用 FEI Sirion 型扫描电子显微镜和 Zeiss Axiovert 200

MAT 光学显微镜分析合金微观组织形貌特征, 再用 Rigaku D/max 2500 X 射线衍射仪对相组成进行测定, 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.

2 实验结果与分析讨论

图 1(a) 是 Fe-10%Sb 合金在平衡相图^[10]中的位置. 该合金成分位于共晶线的最左端, 液相线温度 $T_L = 1753$ K, 固相线温度 $T_S = 1269$ K, 结晶温度间隔为 $\Delta T_{LS} = 484$ K ($0.28T_L$). 从平衡相图中得知, 在 1753 ~ 1269 K 温度范围形成 αFe 单相固溶体. 不同实验条件下的相组成分析结果如图 1(b) 所示, 最上面的一条曲线为自由落体条件下 X 射线衍射 (XRD) 分析谱线, 其余 3 条曲线均为熔融玻璃净化实验中不同过冷度合金 XRD 衍射分析曲线. 可以看出, Fe-10%Sb 合金均由 αFe 单相组成, 与平衡相图一致. 但是, 与纯 αFe 相的 X 射线衍射图谱相比, 图 1(b) 的 X 射线衍射谱线整体向右偏移, 并且衍射峰的宽度有所拓展. 自由落体条件下合金液滴获得的最大过冷度 $\Delta T = 568$ K ($0.32T_L$), 熔融玻璃净化实验获得的大体积合金熔体最大过冷度 $\Delta T = 429$ K ($0.24T_L$), 均超过了经典形核理论预期的均质形核临界过冷度 $0.2T_L$.

2.1 大体积深过冷 Fe-10%Sb 合金中枝晶生长

2.1.1 枝晶组织形态

图 2 是熔融玻璃净化实验得到的大体积 Fe-10% Sb 合金枝晶组织形貌. 在过冷度 $\Delta T < 77$ K 小过冷条

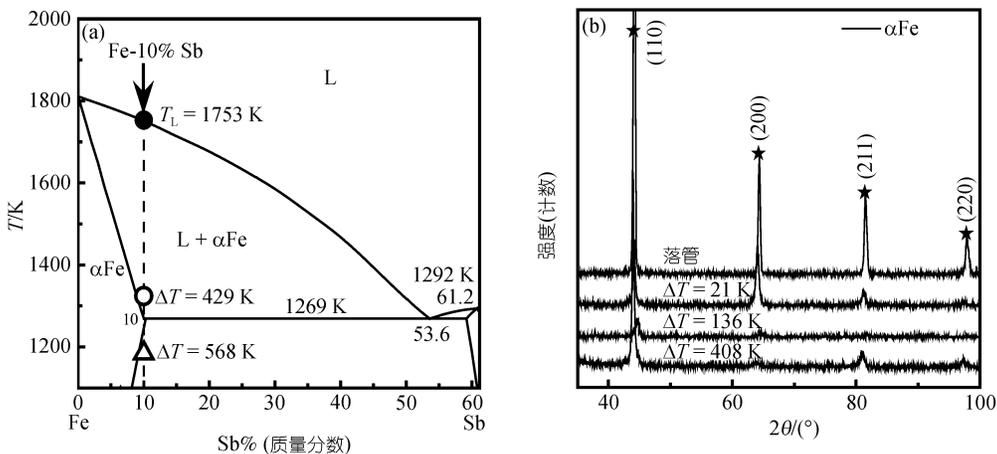


图 1 Fe-10%Sb 合金在平衡相图^[10]中的位置(a)及其 XRD 分析图谱(b)

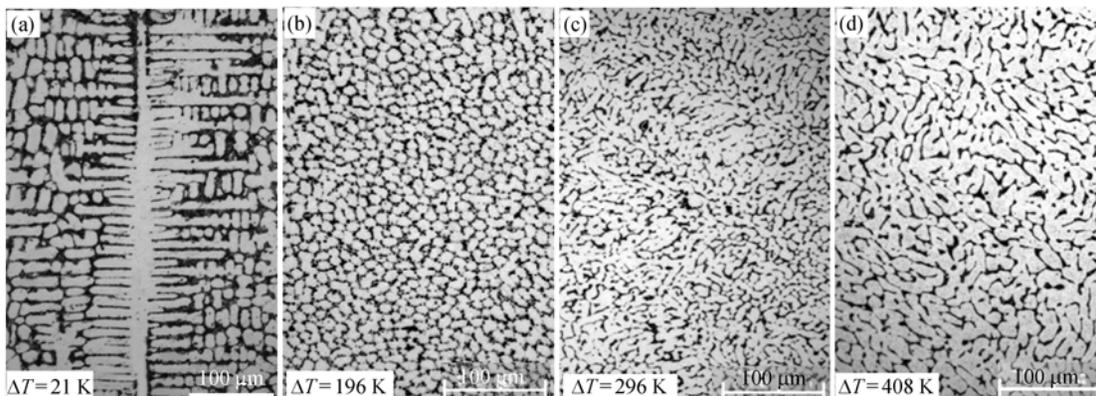


图 2 Fe-10%Sb 合金在不同过冷度下的凝固组织特征
(a) $\Delta T=21$ K; (b) $\Delta T=196$ K; (c) $\Delta T=296$ K; (d) $\Delta T=408$ K

件下(图 2(a)), 凝固组织主要是粗大枝晶, 一次枝晶主干和二次分枝十分发达, 具有明显的方向性, 枝晶间存在碎断晶粒. 当过冷度 $\Delta T > 77$ K 时, 枝晶主干细化, 碎断枝晶向等轴晶转变, 出现枝晶、碎断枝晶和等轴晶共存的组织形态. 当过冷度达到 196 K 时(图 2(b)), 强烈的再辉使枝晶组织完全熔断, 呈现等轴晶和无主干枝晶共存的凝固组织形貌. 随着过冷度增大, 等轴晶组织逐渐细化. 如果过冷度 $\Delta T = 296$ K(图 2(c)), 凝固组织表现为蠕虫状无主干枝晶和少量的等轴晶组织, 其生长没有方向性. 当过冷度进一步增大到 $\Delta T = 408$ K 时(图 2(d)), 凝固组织全部由精细的蠕虫状无主干枝晶组成.

图 3 为 Fe-10%Sb 合金凝固组织中一次枝晶长度和二次分枝间距随过冷度的变化关系. 在过冷度 $\Delta T =$

21 K 条件下, 一次枝晶非常发达, 主干长度达到 1.6 mm. 二次分枝也很粗大, 其间距为 13.79 μm . 随着过冷度逐渐增大, 一次枝晶主干长度和二次分枝间距急剧减小. 当过冷度大于 296 K 时, 一次枝晶长度仅为 50 μm , 二次分枝间距为 5.41 μm , 微观形态主要表现为蠕虫状无主干枝晶和等轴晶共存组织. 过冷度 $\Delta T = 408$ K 时, 晶粒尺寸为 44 μm , 而枝晶间距又变为 8.33 μm , 凝固组织全部是蠕虫状枝晶. 可见, 随着过冷度的增大, 枝晶尺寸变化非常显著.

2.1.2 枝晶生长动力学

采用 LKT/BCT 枝晶生长模型^[12~14]对 Fe-10%Sb 合金的枝晶生长动力学特性进行分析. 在此理论模型中, 总体过冷度 ΔT 由 4 部分组成:

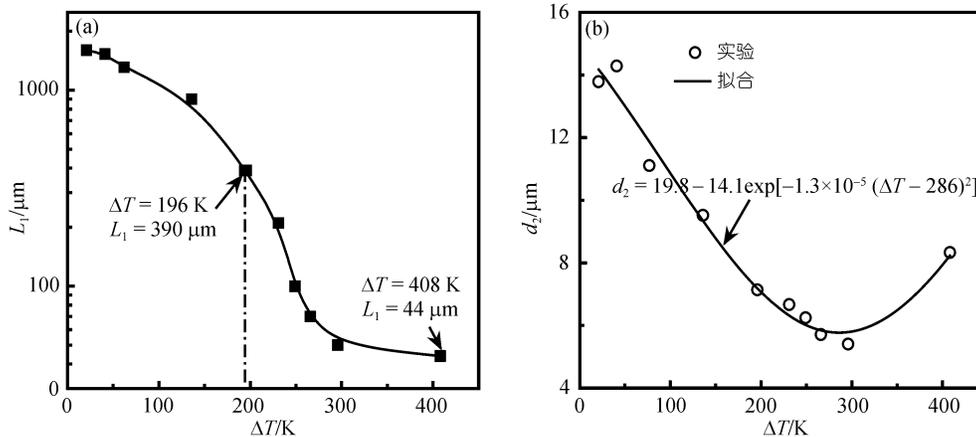


图 3 Fe-10%Sb 合金枝晶尺寸随过冷度的变化关系
(a) 一次枝晶长度; (b) 二次分枝间距

$$\Delta T = \Delta T_c + \Delta T_l + \Delta T_r + \Delta T_k, \quad (1)$$

式中 ΔT_c 为溶质过冷, ΔT_l 为热过冷, ΔT_r 为曲率过冷, ΔT_k 为动力学过冷.

枝晶顶端曲率半径表示为

$$R = \frac{\Gamma / \sigma^*}{\frac{P_l \Delta H_m}{c_{pL}} \xi_l + \frac{2m' P_c C_0 (k-1)}{1-(1-k)I_v(P_c)} \xi_c}, \quad (2)$$

ΔH_m 为熔化潜热, C_{pL} 为液相比热, σ^* 为稳定性常数, P_l 为热 Pecllet 数, P_c 为溶质 Pecllet 数, $I_v(P_c) = P_c \exp(P_c) E_i(P_c)$ 为 Ivantsov 函数, m' 为非平衡条件下的实际液相线斜率, C_0 为合金成分. 通过 LKT/BCT 理论模型可以计算出枝晶生长速度、顶端曲率半径和固相成分随过冷度的变化规律以及总体过冷度与部分过冷度的相关性. 理论计算所用的物性参数列于表 1 中.

表 1 Fe-10%Sb 合金的主要物性参数

| 合金成分, C_0 (质量分数) | 液相线温度, T_l/K |
|--|---|
| 10 | 1753 |
| 熔化焓, $\Delta H/J \cdot \text{mol}^{-1}$ | 平衡液相线斜率, m_l/K (质量分数) |
| 15027 | -11.1 |
| 液相比热, $C_p/J \cdot \text{mol}^{-1} \cdot K^{-1}$ | 扩散系数, $D_l/m^2 \cdot s^{-1}$ |
| 43.77 | $4.08 \times 10^{-7} \exp(-4.98 \times 10^4 / R_0 T)$ |
| 特征扩散长度, a_0/m | 液固界面能, $\sigma/J \cdot m^{-2}$ |
| 2.5×10^{-10} | 0.368 |
| Gibbs-Thomson 系数, $\Gamma/K \cdot m$ | 平衡溶质分配系数, k_e |
| 3.33×10^{-7} | 0.192 |

根据 LKT/BCT 模型计算得到的 Fe-10%Sb 合金枝晶生长过程中总体过冷度与部分过冷度的变化关系如图 4 所示. 可以看出, 当过冷度 $\Delta T < 296$ K 时, 溶质过冷 ΔT_c 支配枝晶生长过程. 然而, 随着过冷度的增大, 热过冷 ΔT_l 迅速增大. 当 $\Delta T > 296$ K 时, 热过冷 ΔT_l 超过溶质过冷 ΔT_c , 成为控制枝晶生长的主导因素. 动力学过冷 ΔT_k 在 500 K 的过冷度范围内一直呈上升趋势. 枝晶顶端曲率过冷 ΔT_r 首先随着总体过冷度的升高而增大, 当过冷度 ΔT 达到 234 K 时 ΔT_r 迅速下降. 显然, 在液态 Fe-10%Sb 合金的凝固过程中, α Fe 枝晶生长在 $\Delta T = 296$ K 时发生由溶质扩散控制生长向热扩散控制生长的动力学机制转变.

在熔融玻璃净化条件下, 对液态 Fe-10%Sb 合金中 α Fe 相的枝晶生长速度进行了测定, 实验结果如图

5 所示, 点划线为 LKT/BCT 模型计算结果. 实验过程中, 当过冷度 $\Delta T = 21$ K 时, α Fe 枝晶生长速度仅为 $V = 0.028$ m/s. 随着过冷度的增大, 枝晶生长速度迅速升高. 在过冷度 $\Delta T = 296$ K 时达到最大值, $V = 1.38$ m/s. 然而, 当过冷度继续增大时, α Fe 枝晶生长速度出现下降趋势. 过冷度达到 429 K 时, 生长速度下降到 0.43 m/s. 结合图 2~5 分析发现, 当 $\Delta T = 296$ K 时, α Fe 枝晶生长发生由溶质扩散控制生长向热扩散控制生长的动力学机制转变, 生长速度也随之发生改变, 与实验过程中测定的枝晶生长速度变化趋势一致. 同时, 合金微观组织也表现出与枝晶生长速度一致的变化趋势, 即在 296 K 的过冷度范围内, 凝固组织由粗大枝晶向等轴晶和蠕虫状枝晶的形态演变. 过冷度超过 296 K 时, 组织形态趋于细化, 完全形成

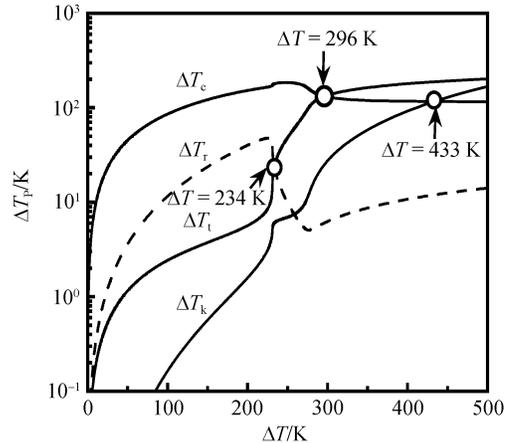


图 4 部分过冷度与总体过冷度的关系

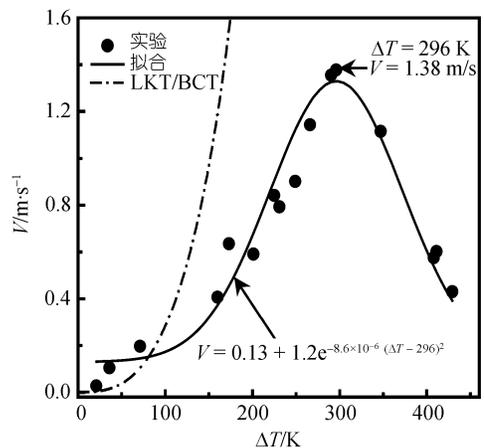


图 5 Fe-10%Sb 合金枝晶生长速度随过冷度的变化关系

蠕虫状枝晶. 在液态 Fe-10%Sb 合金凝固过程中, 枝晶生长速度对凝固组织生长形态转变起主要作用. 应当指出, 实验测定出的 α Fe 枝晶生长速度随着过冷度的增大呈现为先增大后减小的变化规律, 充分反映了液态合金中枝晶生长是受原子扩散控制的热激活过程. 理论计算的 α Fe 枝晶生长速度明显大于实验测定结果, 并且呈现随过冷度单调增大趋势, 说明 LKT/BCT 模型不能完全解释过冷度极大时合金熔体中的枝晶生长规律. 对实验结果进行统计分析发现, α Fe 枝晶实际生长速度与过冷度之间符合以下关系为

$$V = 0.13 + 1.2e^{-8.6 \times 10^{-6}(\Delta T - 296)^2} \text{ m/s.} \quad (3)$$

2.1.3 溶质分布特征

图 6(a)是 Fe-10%Sb 合金在 $\Delta T = 136 \text{ K}$ 时枝晶组织的 EDS 能谱分析背散射照片. 沿一次枝晶主干进行溶质分布分析, 结果如图 6(b)所示. 可以看出, 枝晶主干两端的溶质含量较高, 中心部位溶质含量较低. 这是由于液态 Fe-10%Sb 合金凝固过程中, α Fe 枝晶从中心部位开始形核, 逐渐向周围生长, 生成树枝状枝晶组织. 图 7(a)给出了一次枝晶中心部位溶质含量随过冷度的变化趋势, 图 7 中用三角符号表示溶质 Sb 的实际成分. 当过冷度 $\Delta T = 83 \text{ K}$ 时, 溶质 Sb 含量较低, 仅为 $C_s = 5.12\%$. 随着过冷度的增大, 溶质 Sb 含量迅速增大, 当 $\Delta T = 266 \text{ K}$ 时达到溶质含量最大值

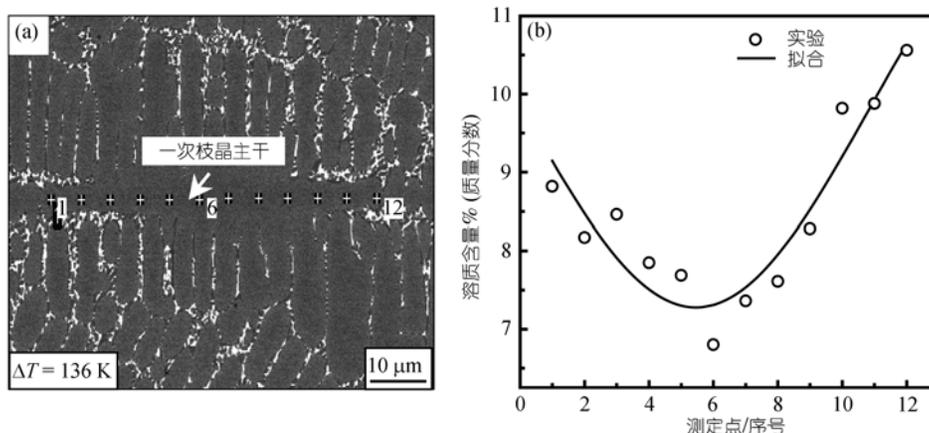


图 6 Fe-10%Sb 合金枝晶主干的溶质分布特征

(a) EDS 测定点的位置; (b) 溶质分布趋势

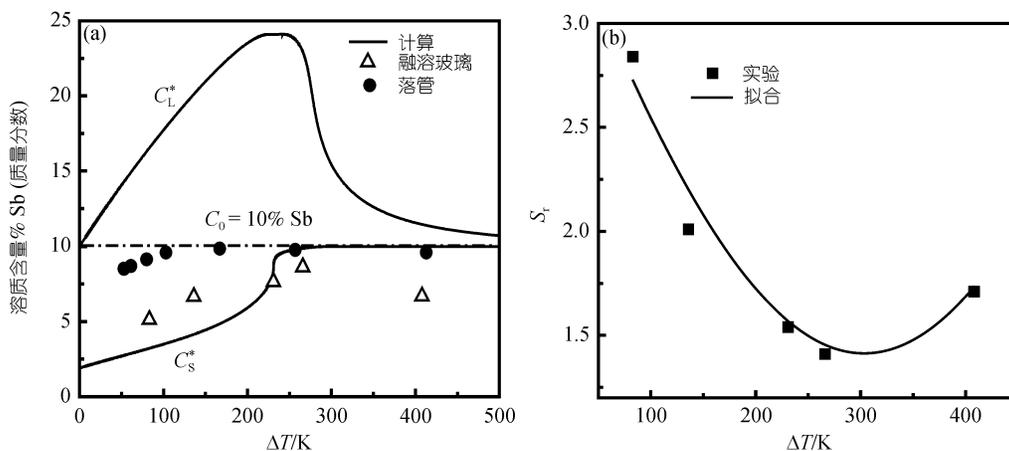


图 7 晶粒中心溶质含量和枝晶内部偏析度随过冷度的变化关系

(a) 溶质含量及固液界面处固相和液相成分; (b) 枝晶内部溶质偏析度

$C_S = 8.63\%$. 若过冷度继续增大, 溶质含量因实际枝晶生长速度减小出现了下降趋势. 过冷度 $\Delta T = 408$ K 时, 溶质 Sb 含量变为 $C_S = 6.69\%$. 表明, 在深过冷条件下, 大量的溶质固溶入 Fe 的晶格中, 使得 Fe 晶格扩大, XRD 衍射峰宽度有所扩展, 并且整体向右偏移, 对 EDS 测定数据进行统计分析, 发现溶质含量 C_S 与过冷度呈指数函数关系为

$$C_S = 3.81 + 12.1e^{-7.98 \times 10^{-6} (\Delta T - 277)^2}. \quad (4)$$

对不同过冷度的一次枝晶内部的溶质偏析度进行了计算. 定义溶质偏析度为

$$S_r = C_b / C_i, \quad (5)$$

C_b 为枝晶组织中晶界处溶质含量, C_i 为枝晶中心部位的溶质含量, 结果如图 7(b) 所示. 显然, 溶质偏析度随着过冷度的增大呈现先减小后增大趋势, 与枝晶生长速度和溶质含量随过冷度变化趋势相反. 这表明枝晶中心的溶质含量随实际枝晶生长速度发生变化. 实际枝晶生长速度越快, 溶质截留效应愈加明显, 溶质含量则越高, 溶质偏析度也就越小, 有利于实现无偏析凝固. 图 7(a) 还给出了根据 LKT/BCT 枝晶生长模型计算出的固液界面处液相成分 C_L^* 和固相成分 C_S^* 随过冷度的变化规律. 显然, 理论计算预测的 C_S^* 值与实际枝晶溶质含量的变化趋势基本一致, 只是具体数值存在差异.

2.2 自由落体条件下 Fe-10%Sb 合金液滴中枝晶生长

由于落管中充入 Ar 气, 合金液滴在自由落体过程中的残余重力水平为 $10^{-2} \sim 10^{-4} g_0$. 实验结果表明, 低重力效应对液态 Fe-10%Sb 合金快速凝固过程中的枝晶组织形态演变有着明显的作用. 同时, 自由落体过程中实现了微小液滴深过冷与急冷的有机结合, 更加有利于快速凝固过程中实现溶质截留.

2.2.1 合金液滴的过冷度

在自由落体条件下, 由于合金熔体被分散成直径在微米量级的小液滴, 很难直接测定下落过程中合金液滴的过冷度. 采用 Lee 及合作者^[15,16] 的理论模型可以对微小合金液滴的过冷度进行计算. 该模型的主要特点是假设合金液滴下落过程中保持球状, 并且液滴主要通过辐射和周围气体的对流来散热,

忽略液滴内部的热传导作用. 在分析过程中通过导出的两个参数 Φ 和 Ψ , 建立起过冷度 ΔT 与合金液滴直径 D 的关系:

$$\frac{\Psi(T_N, D)}{T_N \cdot \Delta T^2} = \ln \Phi(T_N, D), \quad (6)$$

式中,

$$\Phi(T_N, D) = \frac{\frac{\pi}{6} D^3 K_V \Delta T^3 T_N^2}{\Psi(T_N, D) (-dT_d/dt) (3T_L - T_N) + [\kappa + 3\varepsilon(T_N - T_g)] \Delta T^3 T_N^2}, \quad (7)$$

$$\Psi(T_N, D) = \frac{16\pi\sigma_{SL}^3 T_L^2 f(D)}{3k_B \rho_d^2 \Delta H^2}, \quad (8)$$

$$\kappa = \frac{12k_g}{\rho_d C_P D^2}, \quad (9)$$

其中 ΔT 为过冷度; K_V 为动力学参数 ($10^{40} \text{ m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$); T_N 为合金液滴形核温度; T_d 为合金液滴的温度; T_L 为液相线的温度; T_g 为气体的温度; ε 为热辐射系数; k_B 为玻尔兹曼常数; k_g 为气体导热系数; σ_{SL} 为液固界面能; ρ_d 为合金液滴的密度; C_{PL} 为液态合金的比热; ΔH_m 为合金的结晶潜热. 由 (6)~(9) 式可以得出函数 $\Psi(T_N, D)/T_N \Delta T^2$ 和 $\ln \Phi(T_N, D)$ 与形核过冷度 ΔT 的关系, 如图 8 所示, 两函数的交点即该合金液滴的形核过冷度 ΔT . 图 8(b) 为计算得到的过冷度与液滴直径的关系, 可以看出, 当液滴直径 $D = 2500 \mu\text{m}$ 时, 过冷度 $\Delta T = 27$ K. 随着液滴直径的减小, 过冷呈增大趋势, 当 $D = 400 \mu\text{m}$ 时, $\Delta T = 165$ K. 当 $D = 63 \mu\text{m}$, 即实验所获得的最小液滴直径时, 过冷度达到最大值 $\Delta T = 568$ K. 这表明随着合金液滴直径的减小, 其过冷度逐渐增大.

2.2.2 合金液滴的冷却速率

合金熔体的传热过程直接影响晶体形核与生长, 进而影响到凝固组织的演变规律. 在 Ar 和 He 气的惰性气体氛围中, 自由下落的液滴的冷却速率可表示为^[15,16]:

$$\dot{T} = \frac{6}{\rho_L C_{PL} D} \left[\varepsilon_h \sigma_{SB} (T^4 - T_0^4) + h(T - T_0) \right], \quad (10)$$

其中 ρ_L 为液滴的质量密度, C_{PL} 为液态合金的比热, D 为液滴的直径, ε_h 为合金表面的热辐射系数, σ_{SB} 为 Stefan-Boltzmann 常数, T 为液滴下落过程中的温度,

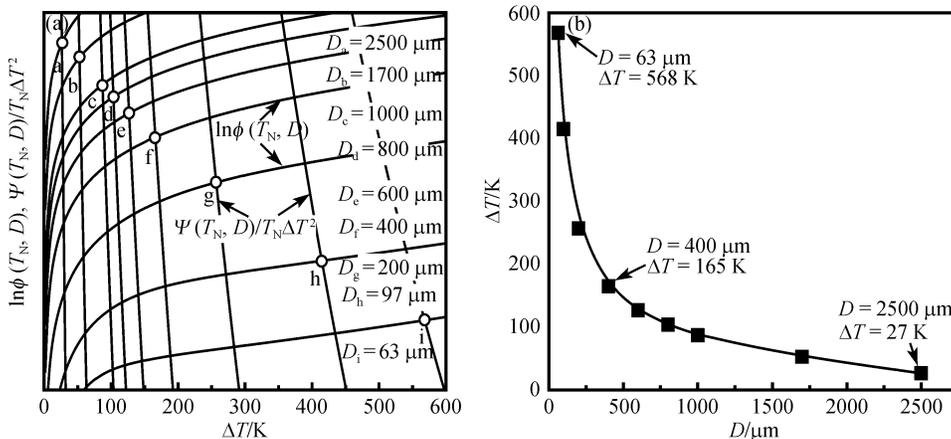


图 8 Fe-10%Sb 合金液滴过冷度的计算

(a) $\Psi(T_N, D)/T_N \Delta T^2$ 和 $\ln \Phi(T_N, D)$ 与过冷度的关系; (b) 过冷度与液滴直径的关系

T_0 为环境的温度, h 为对流换热系数, 加热过程中使合金熔体过热 200 K, 利用(10)式计算得到合金液滴的冷却速率和液滴直径的关系如图 9 所示. 当液滴直径 $D=2500 \mu\text{m}$ 时, 冷却速率 $V_c=4.5 \text{ K/s}$. 随着液滴直径的减小, 冷却速率急剧增大. 当 $D=63 \mu\text{m}$ 时, $V_c=6.9 \times 10^5 \text{ K/s}$. 可见, 小液滴的冷却速率非常大, 有利于枝晶组织细化和发生溶质截留效应.

2.2.3 凝固组织形态

实验过程中所得到的液滴最大直径为 $2500 \mu\text{m}$, 最小直径为 $63 \mu\text{m}$, 对应的过冷度分别是 27 和 568 K, 如图 8 所示. 图 10 是 $D > 400 \mu\text{m}$ 的较大液滴凝固组织形态随合金液滴直径的变化关系. 可以清楚地看出, 当液滴直径 $D=2500 \mu\text{m}$, 过冷度 $\Delta T=27 \text{ K}$, 液滴冷却速率 $V_c=4.5 \text{ K/s}$ 时, αFe 枝晶全部是粗大的分枝组织形态. 随着液滴直径的减小, 过冷度和冷却速率增大, 组织结构发生了明显的变化. 当 $D=1000 \mu\text{m}$, $\Delta T=87 \text{ K}$, $V_c=42.7 \text{ K/s}$ 时, 微观形态呈现出随机分布的蠕虫状组织. 随着液滴直径继续减小, 凝固组织进一步演化. 当 $D=400 \mu\text{m}$, $\Delta T=165 \text{ K}$, $V_c=4.9 \times 10^2 \text{ K/s}$ 时, 凝固组织表现为均匀的等轴枝晶组织. 显然, 随着液滴直径的减小, 枝晶组织发生“粗大枝晶 \rightarrow 蠕虫状枝晶 \rightarrow 等轴枝晶”组织形态转变.

自由落体条件下更小液滴的快速凝固组织形态如图 11 所示. 当 $D=135 \mu\text{m}$, $\Delta T=358 \text{ K}$, $V_c=8.9 \times 10^4 \text{ K/s}$ 时, 合金液滴的快速凝固组织以等轴枝晶为特征, 并且边缘晶粒比中心部位更加细小, 内部晶粒的枝

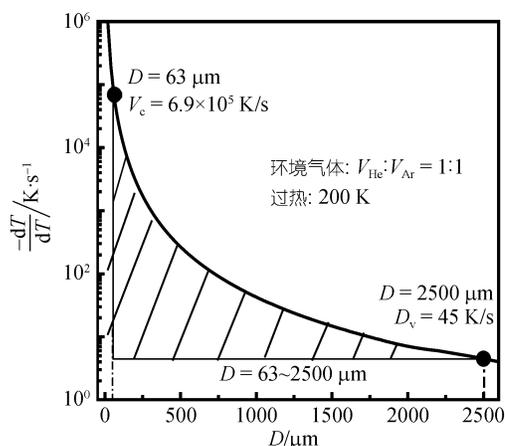


图 9 合金液滴在下落过程中的冷却速率随液滴直径的变化关系

晶分枝生长清晰可辨. 当 $D=63 \mu\text{m}$, $\Delta T=568 \text{ K}$, $V_c=6.9 \times 10^5 \text{ K/s}$ 时, 晶粒组织的分枝生长特征消失, 整个液滴的凝固组织呈现出不规则的等轴晶组织, 而且组织分布更加均匀.

2.2.4 溶质截留效应

在自由落体条件下, Fe-10%Sb 合金液滴凝固组织中晶粒中心溶质含量随液滴直径的变化关系如图 12 所示. 当 $D=1700 \mu\text{m}$, $\Delta T=53 \text{ K}$, $V_c=10.9 \text{ K/s}$ 时, 晶粒中心溶质含量为 8.52% Sb. 随着液滴直径减小, 溶质含量逐渐增大. 当 $D=400 \mu\text{m}$, $\Delta T=165 \text{ K}$ 时, $V_c=4.9 \times 10^2 \text{ K/s}$, 溶质含量达到最大值 9.85% Sb. 然而, 当液滴直径继续减小时, 溶质含量有缓慢下降趋势.

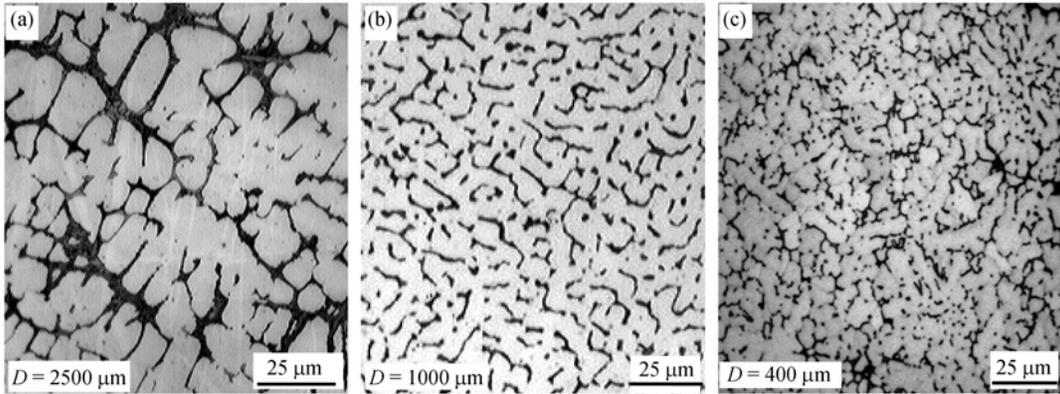


图 10 落管中 Fe-10%Sb 合金不同直径液滴的凝固组织形态
(a) $D = 2500 \mu\text{m}$; (b) $D = 1000 \mu\text{m}$; (c) $D = 400 \mu\text{m}$

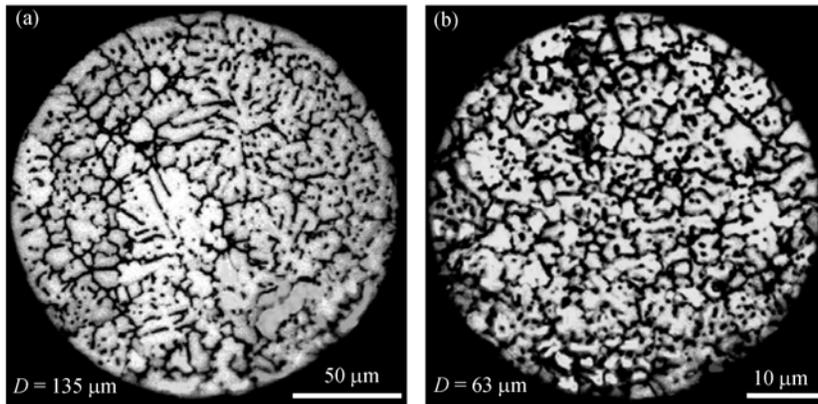


图 11 落管中 Fe-10%Sb 合金微小液滴的凝固组织
(a) $D = 135 \mu\text{m}$; (b) $D = 63 \mu\text{m}$

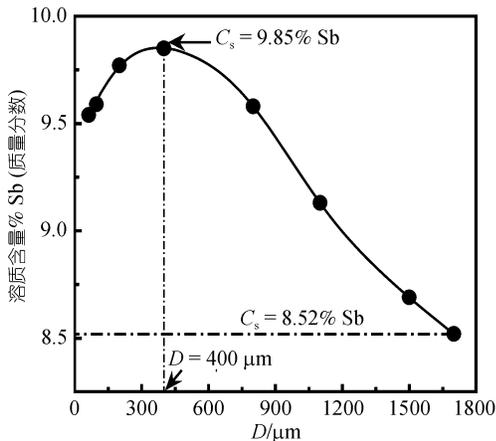


图 12 合金液滴快速凝固组织的溶质分布

当 $D = 63 \mu\text{m}$, $\Delta T = 568 \text{ K}$ 时, $V_c = 6.9 \times 10^5 \text{ K/s}$, 合金液滴凝固组织内部溶质含量为 9.54% Sb. 根据图 7 中两

种不同实验方法得到的溶质分布结果分析发现, 尽管微小合金液滴快速凝固后晶粒中心溶质含量高于熔融玻璃净化法所得到的大体积合金的溶质含量, 并且当 $\Delta T > 165 \text{ K}$ 时溶质含量接近于合金的原始成分 (图中由黑色圆点表示), 但是落管中形成的枝晶组织仍然没有彻底达到合金的原始成分. 由此可知, 虽然自由落体条件下 Fe-10%Sb 合金液滴快速凝固过程中发生了更为显著的溶质截留效应, 但是还没有实现完全无偏析凝固. 实际上, 随着液滴直径的减小, 过冷度和冷却速率连续增大, 枝晶生长速度先升高后降低, 溶质含量也呈现出先增大后减小的趋势.

从图 7(a) 可以看出, 两种实验条件均使 Fe-10% Sb 合金发生了溶质截留效应, 但自由落体条件下液滴的溶质截留效应明显大于熔融玻璃净化条件下所

获得的溶质截留效应. 这是由于在自由落体条件下, 熔体液滴在下落过程中, 冷却速率较大, 如图 9 所示. 而在熔融玻璃净化条件下, 当 $\Delta T = 21$ K 时, $V_c = 2.5 \times 10^2$ K/s, 而当 $\Delta T = 429$ K 时, $V_c = 3.7 \times 10^3$ K/s, 明显小于自由落体条件下合金的冷却速率. 故可知, 溶体的冷却速率对溶体的溶质截留效应有一定的影响.

为了实现完全无偏析凝固, 必须使合金熔体的过冷度 ΔT 满足:

$$\Delta T \geq \Delta H_m / C_{PL} + \Delta T_{LS}. \quad (11)$$

这里, ΔT_{LS} 为平衡相图中 Fe-10%Sb 合金的结晶温度间隔, C_{PL} 为液态合金比热. 将表 1 中的物性参数代入上式求得临界过冷度 $\Delta T = 818$ K. 这表明液态 Fe-10%Sb 合金发生无偏析凝固的必要条件为 $\Delta T \geq 818$ K ($0.47T_L$).

3 结论

本文采用熔融玻璃净化和落管中自由落体方法研究了液态 Fe-10%Sb 合金的枝晶生长特性, 得出了以下主要结论:

(i) 采用熔融玻璃净化方法实现了大体积液态 Fe-10%Sb 合金的深过冷, 最大过冷度达 429 K ($0.24T_L$). XRD 分析表明, 合金凝固组织只由 α Fe 单相固溶体组成, 深过冷条件下并没有形成新的亚稳相. 与窄结晶温度间隔的单相合金类似, Fe-10%Sb 合金在小过冷时形成枝晶密集的粗大枝晶, 而且随着过冷度增大快速再辉引起的枝晶熔断和增殖使凝固组织转变为等轴晶. 但是, 其特殊性在于当过冷度达 296 K 以上时形成蠕虫状无主干枝晶组织.

(ii) 实验测定发现, Fe-10%Sb 合金枝晶生长速度随过冷度呈指数函数变化, 在 296 K 过冷度处达到

极大值 1.38 m/s. 当过冷度 $\Delta T < 296$ K 时, 枝晶生长速度随过冷度增大而升高; 当 $\Delta T > 296$ K 时, 枝晶生长速度随过冷度增大而降低. 在实验获得的最大过冷度 429 K 处, 枝晶生长速度仅为 0.43 m/s. 由总体过冷度与部分过冷度的关系得知, 枝晶生长在 $\Delta T \geq 296$ K 时发生由溶质扩散控制生长向热扩散控制生长的动力学机制转变.

(iii) 利用 EDS 能谱分析方法研究了大体积 Fe-10%Sb 合金枝晶组织中的溶质分布特征, 发现晶粒中心部位溶质含量随过冷度呈指数函数关系变化, 并且在 266 K 过冷度达到极大值 8.63% Sb. 这反映出溶质截留程度主要取决于实际枝晶生长速度而不是过冷度大小. 尽管深过冷条件下发生了显著溶质截留从而使枝晶偏析度减小, 但是枝晶生长速度尚不足以实现完全无偏析凝固. 理论分析表明, 液态 Fe-10%Sb 合金发生无偏析凝固的必要条件是其过冷度 $\Delta T \geq 818$ K ($0.47T_L$).

(iv) 在自由落体条件下, 直径 63 ~ 2500 μ m 的 Fe-10%Sb 合金液滴过冷度可达 568 K ($0.32T_L$), 超过了其结晶温度间隔 484 K ($0.28T_L$). 合金液滴的过冷度和冷却速率均随其直径减小而增大, 快速凝固组织从粗大枝晶演变为蠕虫状枝晶和随机分布的等轴枝晶. EDS 能谱分析表明, 合金液滴的快速凝固组织中溶质含量随液滴直径的减小先升高后降低, 在直径 400 μ m 时达到极大值 9.85% Sb. 这一变化趋势再次反映了溶质截留效应主要受实际枝晶生长速度控制, 同时也与冷却速率相关. 即使在深过冷与急冷相结合的落管中快速凝固条件下, 具有宽结晶温度间隔的 Fe-10%Sb 合金也难以实现完全无偏析凝固.

致谢 本文在实验过程中得到沈昌乐、罗炳池、张晓妹和耿德路等同事的有益帮助, 在此一并致谢.

参考文献

- 1 Becker C A, Olmsted D, Asta M, et al. Atomistic underpinnings for orientation selection in alloy dendritic growth. *Phys Rev Lett*, 2007, 98: 125701 [\[DOI\]](#)
- 2 Dragnevski K, Cochrane R F, Mullis A M. Experimental evidence for dendrite tip splitting in deeply undercooled, ultrahigh purity Cu. *Phys Rev Lett*, 2002, 89: 215502 [\[DOI\]](#)
- 3 Wang H P, Yao W J, Wei B. Remarkable solute trapping within rapidly growing dendrites. *Appl Phys Lett*, 2006, 89: 201905 [\[DOI\]](#)

- 4 Laxmanan V. Dendritic growth during liquid to solid phase transitions. *Phys Rev E*, 1998, 57: 2004—2010[DOI]
- 5 Bisang U, Bilgram J H. Shape of the tip and the formation of side branches of senon dendrites. *Phys Rev E*, 1996, 54(5): 5309—5326 [DOI]
- 6 张雪华, 阮莹, 王伟丽, 等. 三元 Fe-Sn-Ge 和 Cu-Pb-Ge 偏晶合金相分离与快速凝固研究. *中国科学 G 辑: 物理学 力学 天文学*, 2007, 37(3): 359—366
- 7 潘秀红, 金蔚青, 刘岩, 等. BaB₂O₄ 单晶快速生长时的界面形态与表面台阶形貌. *中国科学 G 辑: 物理学 力学 天文学*, 2007, 37(3): 403—408
- 8 宋贤征, 王海鹏, 阮莹, 等. 四元 Ni 基合金中的快速枝晶生长. *科学通报*, 2006, 51(7): 777—780
- 9 Galenko P K, Danilov D A. Local nonequilibrium effect on rapid dendritic growth in a binary alloy melt. *Phys Lett A*, 1997, 235: 271—280[DOI]
- 10 Massalski T B, Murray J L, Bennett L H, et al. *Binary Alloy Phase Diagrams*. Ohio: American Society for Metals, 1986. 1104
- 11 Durand E A, Unterweiser P M, Lyman T, et al. *Metals Handbook-Metallography, Structures and Phase Diagrams*. Ohio: Americal Society for Metals, 1973. 306
- 12 Lipton J, Kurz W, Trivedi R. Rapid dendrite growth in undercooled alloys. *Acta Mater*, 1987, 35: 957—964[DOI]
- 13 Aziz M J. Model for solute redistribution during rapid solidification. *J Appl Phys*, 1982, 53(2): 1158—1168[DOI]
- 14 Boettinger W J, Coriell S R, Trivedi R. *Rapid Solidification Processing: Principles and Technology IV*. Bataon Rouge LA. Claitor's Publishing Division, 1988. 13—25
- 15 Lee E, Ahn S. Solidification Progress and heat transfer analysis of gas-atomized alloy droplets during spray forming. *Acta Metall Mater*, 1994, 42(9): 3231—3243[DOI]
- 16 Grant P S, Cantor B, Katgerman L. Modelling of droplet dynamic and thermal histories during spray forming-I. Individual Droplet Behaviour. *Acta Metall Mater*, 1993, 41: 3097—3108[DOI]