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

代富平 曹崇德 魏炳波*

(西北工业大学应用物理系, 西安 710072)

摘要 利用落管技术和 DSC 热分析方法, 研究了三元 $\text{Cu}_{60}\text{Fe}_{30}\text{Co}_{10}$ 包晶合金的亚稳液相分离现象和快速凝固过程. 发现该合金在 1623.5 K 发生亚稳液相分离, 形成了两个液相分别凝固为 fcc 结构的 $\text{Cu}(\text{Fe}, \text{Co})$ 固溶体和 bcc 结构的 $\text{Fe}(\text{Cu}, \text{Co})$ 固溶体. 落管中快速凝固条件下, 合金过冷度和冷却速率均随液滴直径的减小而增大. 一定的过冷度水平是发生亚稳液相分离的必要条件, 同时冷速大小直接影响凝固组织演变. 随着冷速增大, $\text{Fe}(\text{Cu}, \text{Co})$ 相逐渐细化, 弥散分布于 $\text{Cu}(\text{Fe}, \text{Co})$ 相基体中. 计算分析了 $\text{Fe}(\text{Cu}, \text{Co})$ 小液滴在 $\text{Cu}(\text{Fe}, \text{Co})$ 液相基体中的 Stokes 运动和 Marangoni 迁移, 发现在落管中微重力条件下 Marangoni 迁移速率明显高于 Stokes 运动速率, $\text{Fe}(\text{Cu}, \text{Co})$ 小液滴的运动主要由 Marangoni 迁移支配. 在同一过冷度下, V_M/V_S 随 $\text{Fe}(\text{Cu}, \text{Co})$ 小液滴直径的减小而增大. 对相同尺寸的 $\text{Fe}(\text{Cu}, \text{Co})$ 小液滴, 过冷度越大, V_M/V_S 越大.

关键词 三元包晶合金 亚稳液相 快速凝固 微重力 液相分离

20 世纪 90 年代以来, 研究发现 Cu-Co , Cu-Co-Ni 和 Cu-Fe-Co 等包晶型合金具有良好的巨磁电阻效应. 但是这类包晶合金在深过冷条件下存在亚稳不混溶间隙, 凝固过程中容易产生液相分离现象, 目前已成为凝聚态物理和材料科学领域的研究热点 [1-4]. 早在 1958 年, Nakagawa [5] 在研究 Cu-Co 和 Cu-Fe 包晶合金的电磁特性时就发现, 这两种合金在深过冷条件下发生亚稳液相分离现象, 均匀的合金熔体分离为富 Co (或 Fe) 和富 Cu 的两个液相. 虽然关于 Cu-Fe-Co 三元合金多层薄膜的不混溶和相分离行为已有一些研究 [6], 但是对其亚稳液相分离和快速凝固的研究迄今仍较少. Jellinghaus 曾报道了 Cu-Fe-Co 三元合金相图的若干纵截面, 然而并未发现该合金系具有亚稳液相分离行为. 近年来, Munitz 等人 [7] 和 Kim 等人 [8] 分别研究了其深过冷和液相分离特征, Bamberger 等人 [9] 估算了该三元合金体系的亚稳相图, 为系统研究

其凝固过程和液相分离特征提供了基本依据。

图1为Cu-Fe, Cu-Co和Fe-Co二元合金系的平衡相图^[10-12], Cu-Fe和Cu-Co合金系在广泛的成分范围内具有平坦的液相线, 并且均存在亚稳不混溶间隙. Fe-Co二元合金则在整个成分范围内几乎无限互溶, 固相线和液相线的温度间隔很小, 凝固过程中很容易形成单相固溶体^[13]. 因此, 可以把三元Cu-Fe-Co合金作为Cu-(Fe,Co)准二元合金进行研究. 本文选取了三元 $\text{Cu}_{60}\text{Fe}_{30}\text{Co}_{10}$ 包晶合金作为研究对象, 采用落管技术和DSC热分析方法探讨其在深过冷条件下的亚稳液相分离现象与快速凝固特性.

图1 Cu-Fe-Co三元合金系的相关二元平衡相图^[10-12]

1 实验方法

采用 3 m 超高真空落管实验装置研究三元 $\text{Cu}_{60}\text{Fe}_{30}\text{Co}_{10}$ 包晶合金的深过冷与快速凝固, 1.01325×10^5 Pa Ar气保护条件下的残余重力水平约为 $10^{-3}g_0$. 母合金由高纯 Co(99.998%), Cu(99.999%)和 Fe(99.99%)在超高真空电弧熔炼装置中配制而成. 实验过程中, 将质量约 1 g 的母合金放入安装在落管顶部的 $\Phi 16 \times 150$ mm 石英试管中, 试管底部开有 $\Phi 0.3$ mm 的喷嘴. 将系统抽真空至 10^{-5} Pa 后反充高纯 He(99.999%)和 Ar(99.999%)混合气体(体积比为 4:6)至 1.01325×10^5 Pa. 用高频感应加热将试样熔化并过热 200 K, 然后向试管中充入高压 He 气使合金熔体经喷嘴分散成大量 $\Phi 100 \sim 900$ μm 液滴. 这些合金液滴在自由落体状态下快速凝固为球状小颗粒. 采用 FEI Sirion 200 型扫描电子显微镜和 Zeiss Axiovert 200 MAT 型光学显微镜进行微观组织分析, 用 Rigaku D/max 2500V 型 X 射线衍射仪和 Oxford INCA Energy 300 型电子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 实验结果与分析讨论

2.1 液相分离过程的 DSC 分析

制取质量为 50 mg 的 $\text{Cu}_{60}\text{Fe}_{30}\text{Co}_{10}$ 合金试样进行 DSC 实验, 分别以 10 和 40 K/min 的速率进行热分析, 得到如图 2(a) 的结果. 当以 10 K/min 的速率进行扫描时, 分别在 1367 和 1660 K 处出现了 $\text{Cu}(\text{Fe},\text{Co})$ 相和 $\text{Fe}(\text{Cu},\text{Co})$ 相的熔化吸热峰. 加热至 1680 K 时, 合金试样全部熔化. 因此, 可以确定该合金的固相面和液相面温度分别为 1367 和 1680 K. 将试样过热 50 K 后, 降温至 1623.5 K 时出现一个很小的放热峰, 表明均匀的液相开始发生液相分离. 继续降温则在 1584 和 1369 K 处分别产生了 $\text{Fe}(\text{Cu},\text{Co})$ 相和 $\text{Cu}(\text{Fe},\text{Co})$ 相的凝固放热峰. 当以 40 K/min 的速率扫描时, $\text{Cu}(\text{Fe},\text{Co})$ 相和 $\text{Fe}(\text{Cu},\text{Co})$ 相的熔化温度分别为 1376 和 1664 K, 凝固温度分别为 1367 和 1631 K, 凝固过程没有出现明显的液相分离放热峰.

图 2(b) 是扫描速率为 10 K/min 时 DSC 试样的宏观凝固组织, 由于发生了液相分离, $\text{Cu}_{60}\text{Fe}_{30}\text{Co}_{10}$ 合金呈现出 $\text{Cu}(\text{Fe},\text{Co})$ 相和 $\text{Fe}(\text{Cu},\text{Co})$ 相明显分离的宏观偏析凝固组织. 当合金熔体温度降至液相分离温度 1623.5 K 时, 母相熔体分离形成 $\text{Cu}(\text{Fe},\text{Co})$ 和 $\text{Fe}(\text{Cu},\text{Co})$ 两个液相. 图 2(c) 是图 2(b) 中标记 A 处的局部放大组织形态. 随着温度的进一步降低, $\text{Fe}(\text{Cu},\text{Co})$ 相开始形核, 并以枝晶形式生长, 枝晶间隙富集少量的 $\text{Cu}(\text{Fe},\text{Co})$ 相. 同时, $\text{Cu}(\text{Fe},\text{Co})$ 相中也进一步析出 $\text{Fe}(\text{Cu},\text{Co})$ 相. 但是, 因为来不及迁移到外层的 $\text{Fe}(\text{Cu},\text{Co})$ 相中, 以枝晶或等轴晶的形式镶嵌在 $\text{Cu}(\text{Fe},\text{Co})$ 相基体中, 如图 2(b). 此外, 由于分离两相存在密度差, 密度大的 $\text{Cu}(\text{Fe},\text{Co})$ 相沉积在试样下部, 密度小的 $\text{Fe}(\text{Cu},\text{Co})$ 相则浮在试样上部. 图 2(d) 是 40 K/s 扫描速率下没有发生液相分离的 DSC 试样凝固组织, 整个试样都呈现出了比较均匀的组织形态. $\text{Fe}(\text{Cu},\text{Co})$ 相作为领先形核相以粗大枝晶的方式析出. 包晶转变后, 残余的 $\text{Fe}(\text{Cu},\text{Co})$ 相枝晶镶嵌于 $\text{Cu}(\text{Fe},\text{Co})$

图 2 DSC 热分析曲线及相应凝固组织

相基体中.

2.2 落管中的快速凝固

落管实验过程中三元 $\text{Cu}_{60}\text{Fe}_{30}\text{Co}_{10}$ 合金液滴直径在 $100\sim 900\ \mu\text{m}$ 之间, 图3为其典型凝固组织形貌. 图中白色基体为 $\text{Cu}(\text{Fe},\text{Co})$ 相, 黑色球状区域为 $\text{Fe}(\text{Cu},\text{Co})$ 相. 显然, 三元 $\text{Cu}_{60}\text{Fe}_{30}\text{Co}_{10}$ 包晶合金快速凝固过程中发生了 $\text{Fe}(\text{Cu},\text{Co})$ 相和 $\text{Cu}(\text{Fe},\text{Co})$ 相的两相分离, 随着合金液滴尺寸的变化, 形成了不同形态的凝固组织.

当合金液滴直径大于 $850\ \mu\text{m}$ 时, 其组织形貌呈现出显著的宏观偏析. 图3(a)是直径为 $850\ \mu\text{m}$ 液滴的凝固组织, 在球心处聚集了若干个直径较大的 $\text{Fe}(\text{Cu},\text{Co})$ 相小球, 最大直径可达 $180\ \mu\text{m}$, 而在边缘处则是直径较小的 $\text{Fe}(\text{Cu},\text{Co})$ 相小球均匀地镶嵌于 $\text{Cu}(\text{Fe},\text{Co})$ 相基体中. 图3(b)直径 $650\ \mu\text{m}$ 的液滴中, $\text{Fe}(\text{Cu},\text{Co})$ 相尺寸比图2(a)组织显著减小, 但数量明显增加. 大多数 $\text{Fe}(\text{Cu},\text{Co})$ 相小球细小弥散, 但液滴外层的 $\text{Fe}(\text{Cu},\text{Co})$ 相小球比内部粗大得多. 图3(c)是直径为 $350\ \mu\text{m}$ 液滴的组织形貌, 整个合金液滴中均匀弥散分布着平均直径为 $10\ \mu\text{m}$ 的 $\text{Fe}(\text{Cu},\text{Co})$ 相小液滴, 而且其尺寸在靠近合金液滴表面处略大于内部. 在实验所得的所有合金液滴中, 这种均匀弥散组织的合金液滴出现几率最大. 随着合金液滴尺寸的进一步减小, 组织均匀弥散的合金液滴逐渐变少, $\text{Fe}(\text{Cu},\text{Co})$ 相形状偏离球形, 可以观察到包晶组织和 $\text{Fe}(\text{Cu},\text{Co})$ 相枝晶, 如图3(d).

与DSC试样中密度较大的 $\text{Cu}(\text{Fe},\text{Co})$ 相沉淀在试样下部的组织相比, 液滴在落管中自由落体状态下凝固后呈规则的球形, 而且多数 $\text{Fe}(\text{Cu},\text{Co})$ 相也凝固为球形. 这是由于自由落体条件

图3 落管中不同尺寸液滴的凝固组织形貌

下液滴内部的温度场和浓度场具有空间对称性而形成的几何对称组织形态.

2.3 相组成分析

对 DSC 凝固试样和落管实验获得的合金颗粒分别进行 X 射线衍射分析, 采用旋转 Cu 靶, $\lambda_{\text{K}\alpha}=1.5406 \text{ \AA}$, 结果如图 4, 其中曲线 Droplet 表示落管试样的 X 射线衍射结果, 曲线 DSC-10 和 DSC-40 分别表示冷却速率为 10 和 40 K/min 的 DSC 试样的 X 射线衍射图谱. 分析发现, 三元 $\text{Cu}_{60}\text{Fe}_{30}\text{Co}_{10}$ 包晶合金无论在 DSC 实验中慢速凝固还是在落管实验中快速凝固, 其显微组织均由面心立方结构的 $\text{Cu}(\text{Fe},\text{Co})$ 固溶体和体心立方结构的 $\text{Fe}(\text{Cu},\text{Co})$ 固溶体两相组成, 分别对应于图 3 中的白色相和黑色相.

图 4 DSC 和落管凝固试样的 XRD 图谱

虽然 DSC 和落管实验的凝固组织具有相同的相组成, 但是从图 4 还可以发现, 3 个试样中各相的衍射峰对应的衍射角有所偏移, 根据布拉格定律与晶体学原理可以进一步知道其晶格常数也有差别. 表 1 列出了 3 个试样中 $\text{Cu}(\text{Fe},\text{Co})$ 固溶体和 $\text{Fe}(\text{Cu},\text{Co})$ 固溶体的最强衍射峰对应的衍射角以及两相的晶格常数, 其中 $2\theta\text{-Cu}(111)$ 和 $2\theta\text{-Fe}(110)$ 分别表示 $\text{Cu}(\text{Fe},\text{Co})$ 相的 (111) 面和 $\text{Fe}(\text{Cu},\text{Co})$ 相的 (110) 面的衍射角; $\alpha\text{-Cu}$ 和 $\alpha\text{-Fe}$ 分别表示 $\text{Cu}(\text{Fe},\text{Co})$ 相和 $\text{Fe}(\text{Cu},\text{Co})$ 相的晶格常数. 显然, 随着冷却速率的提高, 两相的衍射峰均向小角度方向偏移.

面心立方结构的纯 Cu 和体心立方结构的纯 Fe 的晶格常数分别为 3.6150 和 2.8662 $\text{\AA}$. 由表 1 可知, $\text{Cu}(\text{Fe},\text{Co})$ 相和 $\text{Fe}(\text{Cu},\text{Co})$ 相的晶格常数比纯 Cu 和纯 Fe 的晶格常数变大了, 在冷速为 10 K/min 的 DSC 试样中分别增加了 0.09% 和 0.08%, 在冷速为 40 K/min 的 DSC 试样中分别增加了 0.10% 和 0.13%, 而在落管试样中则分别增加了 0.3% 和 0.38%. 合金液滴在落管中冷速远大于 DSC 试样, 各相的固溶度变化较 DSC 试样大, 所以其晶格常数增大更多.

表 1 落管和 DSC 试样的衍射角与晶格常数比较

试样	$2\theta\text{-Cu}(111)$	$2\theta\text{-Fe}(110)$	$\alpha\text{-Cu}/\text{\AA}$	$\alpha\text{-Fe}/\text{\AA}$
DSC-10	43.270	44.625	3.6184	2.8685
DSC-40	43.255	44.608	3.6187	2.8700
Droplet	43.100	44.400	3.6259	2.8772

2.4 传热分析与运动特征

合金熔体的传热方式对其形核与长大过程影响很大, 同样也支配着分离两液相的对流与运动, 进而作用到凝固组织的演变规律. 合金液滴在落管中自由落体的时间较短, 而且不同尺寸的液滴凝固时间也不同, 给温度的实时监测带来困难. 液滴冷却速率和过冷度与其下落速度和液滴直径密切相关, 受到下落过程中热对流、热辐射以及液滴内部热传导等因素的影响.

在惰性气体氛围中自由下落液滴的冷却速率可表示为^[14]

$$v_c = \frac{6}{\rho C_p D} \left[\varepsilon_h \sigma_{SB} (T^4 - T_0^4) + h(T - T_0) \right], \quad (1)$$

式中 v_c 为冷却速率, ρ 为液滴密度, C_p 为过冷液态合金的比热, D 为液滴直径, ε_h 为样品表面辐射系数, h 为对流换热系数, σ_{SB} 为Stefan-Boltzmann常数, T 为液滴下落过程中的温度, T_0 为环境温度. 假设液滴为球形, 它与环境的对流换热系数为^[15]

$$h = \frac{\lambda_g}{D} \left[2 + 0.6(v_r D \rho_g / \eta_g)^{1/2} (c_g \eta / \lambda_g)^{1/2} \right], \quad (2)$$

式中 λ_g , ρ_g , η_g , c_g 分别为落管中惰性气体的热导率, 密度, 黏度和比热, v_r 为环境气体和液滴的相对速率, 相关参数列于表 2.

表 2 理论计算所用物性参数^[18,19]

物理量	符号(单位)	数值
液相线温度	T_L/K	1660
气体常数	$R/J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$	8.3144
重力加速度	$g_0/m \cdot s^{-2}$	9.8
Stefan-Boltzmann 常数	$\sigma_{SB}/W \cdot m^{-2} \cdot K^{-4}$	5.67×10^{-8}
熔体比热	$C_p/J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$	594.50
结晶潜热	$\Delta H_m/kJ \cdot mol^{-1}$	13.22
熔体表面张力	$\sigma_{Cu}/N \cdot m^{-1}$	1.872
	$\sigma_{Fe}/N \cdot m^{-1}$	1.873
	$\sigma_{Co}/N \cdot m^{-1}$	1.285
熔体黏度	$\eta_{Cu}/mN \cdot s \cdot m^{-2}$	4.0
	$\eta_{Fe}/mN \cdot s \cdot m^{-2}$	5.5
	$\eta_{Co}/mN \cdot s \cdot m^{-2}$	4.2
熔体热导率	$\lambda_{Cu}/W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$	397.0
	$\lambda_{Fe}/W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$	78.2
	$\lambda_{Co}/W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$	96.0
熔体密度	$\rho_{Cu}/g \cdot cm^{-3}$	8.00
	$\rho_{Fe}/g \cdot cm^{-3}$	7.02
	$\rho_{Co}/g \cdot cm^{-3}$	7.76

基于(1)和(2)式计算了不同直径合金液滴的冷却速率变化曲线, 结果如图5, 所用物性参数列于表 2. 随着合金液滴直径的增大, 冷却速率迅速降低. 在本文实验中合金液滴直径范围为120~850 μm , 其冷却速率从 3.96×10^3 K/s 迅速降至 5.54×10^2 K/s.

采用Lee和Ahn^[18]建立的传热模型, 可以得到过冷度与合金液滴直径的关系为

$$\frac{\psi(D)}{T_N \cdot \Delta T^2} = \ln \phi(T, D), \quad (3)$$

其中 T_N 为合金液滴的形核温度, D 为合金液滴的直径, ΔT 为过冷度. 函数 $\psi(D)$ 和 $\phi(T, D)$ 分别是与合金液滴物性参数和形核动力学相关的两个特征函数. 基于(3)式和表 2 所列物性参数, 计算得出图3(a)~(d)对应合金液滴的过冷度分别为189, 205, 235和260 K. 可以发现, 过冷度随

图 5 冷却速率与合金液滴直径的关系

着合金液滴尺寸的减小而增加, 这与以往的研究相一致^[19].

由此可知, 落管中合金液滴的冷却速率和过冷度通常都随其直径减小而增大, 而且冷却速率和过冷度是影响亚稳液相分离和凝固组织的主要因素. 一旦发生液相分离, 随温度降低两个液相的成分沿不混溶间隙边界连续变化, 直至高温相 Fe(Cu,Co)凝固. 所以, 较大的过冷度将促进两相的分离, 增大次要相的体积分数. 然而, 冷速对第二液相的粗化和凝聚起主要作用. 冷速越低, 第二液相越有足够的时间进行粗化、碰撞和凝聚. 根据 DSC 分析, Cu₆₀Fe₃₀Co₁₀ 包晶合金的亚稳液相分离临界过冷度大约为 56.5 K. 实验观察发现落管中绝大多数 Cu₆₀Fe₃₀Co₁₀ 包晶合金液滴发生液相分离. 在这种情况下, 冷速比过冷度更大程度地影响着凝固组织的演变. 因此, 通常较小液滴的组织较细小弥散. 与落管试样相比, 图 2(a)的 DSC 试样过冷度低得多, 只有 96 K, 但分离两相严重粗化和聚集, 这是由于其冷却速率很低(10 K/min).

从图 3 还可以发现, 随着合金液滴尺寸的增大, Fe(Cu,Co)小液滴有逐渐向中心运动聚集的趋势. 沿着合金液滴直径由外向里, Fe(Cu,Co)小液滴的尺寸存在显著的变化, 中心部位所占的体积分数明显大于边缘部位. 这表明在凝固过程中, Fe(Cu,Co)小液滴的运动方向是沿直径指向球心. 在整个凝固过程中, 合金液滴的热量散失不仅取决于热辐射和热对流, 而且其内部的热传导对散热也起着重要的作用. 合金液滴内部靠热传导沿直径向外传输热量, 然后通过热辐射与热对流的方式释放到环境气体中. 因此, 其边缘部分冷却速率就比液滴内部大, 形成一个内高外低的温度梯度, 进而产生热毛细效应, 使 Fe(Cu,Co)小液滴作 Marangoni 迁移呈现向球心运动的趋势. 为了探索第二相液滴的运动机制, 在此计算比较 Marangoni 对流和 Stokes 运动的作用强弱.

合金液滴沿落管自由下落过程中, Fe(Cu,Co)小液滴在 Cu(Fe,Co)相基体中的 Stokes 运动速率可以表示为^[20]

$$V_s = \frac{2}{3} \frac{(\rho_2 - \rho_1) \left(\frac{\eta_2}{\eta_1} + 1 \right) g}{(3\eta_2 + 2\eta_1)} r^2, \quad (4)$$

式中, $(\rho_1 - \rho_2)$ 为 Fe(Cu,Co)相与基体 Cu(Fe,Co)相的密度差, η_1 和 η_2 为基体相和分散相的黏度, g

为残余重力加速度, r 为迁移运动中 $\text{Fe}(\text{Cu},\text{Co})$ 小液滴的半径.

Marangoni 对流是基体相的表面张力梯度引起的, 与浓度梯度和温度梯度有关. 单个分散相液滴在基体相中的 Marangoni 迁移速率如下^[20]:

$$V_M = -\frac{2\lambda_1 \nabla \sigma}{(2\lambda_1 + \lambda_2)(2\eta_1 + 3\eta_2)} r, \quad (5)$$

式中 λ_1 和 λ_2 为基体液相和 $\text{Fe}(\text{Cu},\text{Co})$ 小液滴的热导率, $\nabla \sigma$ 为表面张力梯度. 计算所用物性参数列于表 2.

在常规条件下, Marangoni 迁移往往被 Stokes 运动所掩盖. 但是, 在落管中的自由下落过程中, 浮力驱动对流被显著抑制, Marangoni 迁移的作用变得异常显著. 本文实验中重力水平仅为 $10^{-3} g_0$, 弥散的 $\text{Fe}(\text{Cu},\text{Co})$ 小液滴在 $\text{Cu}(\text{Fe},\text{Co})$ 相基体中同时受到了 Stokes 运动和 Marangoni 迁移的作用. 图 6(a)和(b)分别为 $\text{Fe}(\text{Cu},\text{Co})$ 小液滴在 $\text{Cu}(\text{Fe},\text{Co})$ 相基体中作 Marangoni 迁移和 Stokes 运动时运动速率与液滴直径的关系曲线. 显然, 在低重力条件下, Stokes 运动速率远远小于 Marangoni 迁移速率. 随着 $\text{Fe}(\text{Cu},\text{Co})$ 相尺寸的增加, Stokes 运动速率以指数的形式递增, 而 Marangoni 迁移速率则以线性方式递增. 对于过冷度 $\Delta T = 189 \text{ K}$ 的合金液滴, 当 $\text{Fe}(\text{Cu},\text{Co})$ 小液滴的半径 $r = 0.5 \mu\text{m}$ 时, Marangoni 迁移速率与 Stokes 运动速率的比值 $V_M/V_S = 820.3$, 当 $r = 5 \mu\text{m}$ 时, $V_M/V_S = 82.6$; 而当 $r = 50 \mu\text{m}$ 时, $V_M/V_S = 8.3$. 随着 $\text{Fe}(\text{Cu},\text{Co})$ 小液滴的尺寸减小, Marangoni 迁移速率与 Stokes 运动速率的比值迅速增大. 这进一步说明 $\text{Fe}(\text{Cu},\text{Co})$ 液滴越小, Marangoni 迁移的作用比 Stokes 运动越强, Marangoni 迁移在相分离过程中将起主导作用. 对于 $r = 5 \mu\text{m}$ 的 $\text{Fe}(\text{Cu},\text{Co})$ 小液滴, 当过冷度 $\Delta T = 189 \text{ K}$ 时, $V_M/V_S = 82.6$, 而当过冷度 $\Delta T = 260 \text{ K}$ 时, $V_M/V_S = 161.5$. 对于相同直径的 $\text{Fe}(\text{Cu},\text{Co})$ 小液滴, 随着过冷度的增加, Marangoni 迁移速率与 Stokes 运动速率的比值逐渐增大.

图 6 $\text{Fe}(\text{Cu},\text{Co})$ 相液滴的 Marangoni 迁移和 Stokes 运动速度随液滴半径的变化关系

(a) Marangoni 迁移; (b) Stokes 运动; (c) V_M/V_S

3 结论

(i) 通过 DSC 热分析发现, 三元 $\text{Cu}_{60}\text{Fe}_{30}\text{Co}_{10}$ 包晶合金的液相面和固相面温度分别是 1367 和 1680 K, 亚稳相分离临界温度为 1623.5 K. 在慢速冷却条件下, 亚稳相分离引起严重宏观偏析, 而快速冷却能够有效抑制相分离和宏观偏析的形成.

(ii) 在落管快速凝固条件下, 三元 $\text{Cu}_{60}\text{Fe}_{30}\text{Co}_{10}$ 包晶合金极易发生亚稳液相分离. 冷却速

率和过冷度是影响液相分离和凝固过程的两个主要因素。过冷度和冷却速率均随着合金液滴尺寸的减小而增大,但冷却速率对分离液相的粗化和聚集起更大的作用,通常较大的冷却速率促使均匀弥散组织的形成。

(iii) 在自由落体条件下,从三元 $\text{Cu}_{60}\text{Fe}_{30}\text{Co}_{10}$ 包晶合金熔体中分离出来的 $\text{Fe}(\text{Cu},\text{Co})$ 小液滴的运动主要受 Marangoni 迁移的支配。在同一过冷度水平下, $\text{Fe}(\text{Cu},\text{Co})$ 小液滴的直径越小, V_M/V_S 越大。而对于相同尺寸的 $\text{Fe}(\text{Cu},\text{Co})$ 小液滴,过冷度越大, V_M/V_S 越大。

致谢 本文在实验和分析过程中得到阮莹和王海鹏等同事的有益帮助,在此谨致谢忱。

参 考 文 献

- 1 Ghosh S K, Grover A K, Chowdhury P, et al. High magnetoresistance and low coercivity in electrodeposited Co/Cu granular multilayers. *Appl Phys Lett*, 2006, 89: 132507—132509[DOI]
- 2 Prabhakar A. Current induced bistability in giant magnetoresistive multilayer thin films. *J Appl Phys*, 2006, 99: 08S306—08S309[DOI]
- 3 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]
- 4 Rubinstein M, Harris V G, Das B N, et al. Magnetic properties of $\text{Cu}_{80}\text{Co}_{20}$ and $\text{Cu}_{80}\text{Co}_{15}\text{Fe}_5$ melt-spun ribbons. *Phys Rev B*, 1994, 50: 12550—12558[DOI]
- 5 Nakagawa Y. Liquid immiscibility in copper-iron and copper-cobalt systems in the supercooled state. *Acta Metall*, 1958, 6(11): 704—711
- 6 Peter F L, Joseph H B, David J L, et al. Intermixing and phase separation at the atomic scale in Co-rich (Co,Fe) and Cu multilayered nanostructures. *Appl Phys Lett*, 2005, 87: 121912—121913
- 7 Munitz A, Abbaschian R. Liquid separation in Cu-Co and Cu-Co-Fe alloys solidified at high cooling rates. *J Mater Sci*, 1998, 33: 3639—3649[DOI]
- 8 Kim D I, Abbaschian R. The metastable liquid miscibility gap in Cu-Co-Fe alloys. *J Phase Equilibria*, 2000, 21(1): 25—31 [DOI]
- 9 Bamberger M, Munitz A, Kaufman L. Evaluation of the stable and metastable Cu-Co-Fe phase diagrams. *Calphad*, 2002, 26(3): 375—384[DOI]
- 10 Nishizawa T, Ishida K. Copper-Iron. In: Subramanian P R, Chakrabarti D J, Laughlin D E, eds. *Phase Diagrams of Binary Copper Alloys*. New York: ASM, 1994. 138—143
- 11 Swartzendruber L J. Copper-Cobalt. In: Subramanian P R, Chakrabarti D J, Laughlin D E, eds. *Phase Diagrams of Binary Copper Alloys*. New York: ASM, 1994. 167—172
- 12 Nishizawa T, Ishida K. Iron-Cobalt. In: Okamoto H, ed. *Phase Diagrams of Binary Iron Alloys*. New York: ASM, 1993. 93—101
- 13 Hsu J H, Kuo P C, Lin M Y. Preparation and magnetic studies of acicular Fe-Co alloy particles. *J Appl Phys*, 1991, 69: 4484—4486
- 14 Adkins N J E, Tsakiroopoulos P. The microstructure of high pressure gas atomised powders. *Mater Sci Technol*, 1991, 7: 334—340
- 15 Bird R B, Stewart W E, Lightfoot E N. *Transport Phenomena*. 2nd Ed. New York: John Wiley and Sons Inc, 2002. 863—866
- 16 Smithells C J. *Metals Reference Book*. 6th ed. London: Butterworth, 1984. 8: 1—54
- 17 代富平, 曹崇德, 魏炳波. Ni-5%Sn 合金熔体的热物理性质, 中国科学 G 辑: 物理学 力学 天文学, 2005, 36(5): 36—45
- 18 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]
- 19 王海鹏, 曹崇德, 魏炳波. 自由落体条件下的快速偏晶凝固. 科学通报, 2003, 48(24): 2505—2509
- 20 Marangoni C. Study on surface tension of fluid. *Ann Phys Chem*, 1871, 143: 337—354