

深过冷 Fe-30Co 合金中亚稳相形成与组织演化*

李明军 薛玉芳 宋广生 杨根仓 周尧和

(西北工业大学凝固技术国家重点实验室, 西安 710072)

摘要 采用熔融玻璃净化法, 在 Fe-30Co(原子分数, %, 下同) 合金中获得了 308 K 的过冷度, 借助光学显微镜和透射电子显微镜观察了过冷度与组织演化的关系以及 bcc 亚稳相 (δ) 的微观结构. 确定了在深过冷条件下, Fe-30Co 合金形成亚稳相的临界过冷度, 从过冷熔体枝晶生长的角度分析了 bcc 亚稳相和 fcc 稳定相的生长速度和过冷度的关系, 并从热力学的角度讨论了亚稳相形成的条件及影响亚稳相形成的热力学因素.

关键词 深过冷, 铁钴合金, 亚稳相, 组织演化

中图分类号 TG44, TG113.12

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(1999)05-0517-06

METASTABLE PHASE FORMATION AND MICROSTRUCTURE EVOLUTION IN UNDERCOOLED Fe-30Co ALLOY

LI Mingjun, XUE Yufang, SONG Guangsheng, YANG Gencang, ZHOU Yaohe

State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072

Correspondent: Li Mingjun, Tel: (029)8491484, Fax: (029)8491000,

E-mail: mingjunl@pub.xaonline.com

Manuscript received 1998-07-10, in revised form 1999-01-24

ABSTRACT The maximum undercooling of 308 K was achieved in Fe-30Co alloy by purifying the alloy in the molten glass. The microstructures of the alloy solidified at selected undercoolings were investigated to reveal the evolution process and the microstructure of primary metastable bcc phase was also observed by TEM technique. The critical undercooling for the formation of metastable bcc phase from undercooled Fe-30Co melt was determined by observing the microstructure differences. Based on the classical BCT model, the crystal growth velocities of bcc and fcc phases from undercooled melt were also calculated as a function of undercooling. The critical condition under which the metastable phase was formed and the factors that governed the formation of the phase were also analyzed from the view of thermodynamics.

KEY WORDS undercooling, Fe-30Co alloy, metastable phase, microstructure evolution

与激冷快速凝固相比, 深过冷快速凝固得到的凝固参数能够使人们从热力学和动力学的角度更深入地研究合金在深过冷条件下组织演化和相形成规律, 因而得到了人们广泛关注^[1]. 自从 Cech^[2] 采用落管法在快速凝固的 Fe-Ni 合金中发现 bcc 亚稳相以来, 人们对于 Fe-Ni 包晶部分的亚稳相的形成条件及机制已进行了深入的研究^[3,4]. Flemings^[5] 和 Herlach^[6] 等人对 Fe-(10-30)Ni(原子分数, %, 下同) 合金在深过冷条件下组织演化及亚稳相的形成规律进行了系统研究, 他们认为在过冷熔体中, bcc 亚稳相 (δ) 与 fcc 稳定相 (γ) 竞争形核, 当熔体过冷到临界过冷度以下时, bcc 亚稳相 (δ) 优先形核、生长. 由于 Fe-Ni 和 Fe-Co 合金的平衡相图在高温富 Fe 部分相似, 因此有理由推测在 Fe-

(20-35)Co 合金中, 当熔体达到足够大的过冷度时, bcc 亚稳相 (δ) 与 fcc 稳定相 (γ) 之间也存在竞争形核. Kim 等人^[7] 采用电流体雾化法对纯 Fe、纯 Co 以及 Fe-(10-90)Co 合金在快速凝固条件下不同亚稳相 (纯 Fe、纯 Co 中的非晶以及在富 Fe 部分的 bcc(δ) 相和富 Co 部分的 hcp(ϵ) 相) 的相含量与金属液滴直径的关系进行了较系统的研究, 并采用经典形核理论对相形成机制进行了分析. 本文采用熔融玻璃净化法研究了 Fe-30Co 合金在不同过冷度下的组织演化及相形成规律, 采用 BCT 模型^[8] 对过冷熔体中不同相的晶体生长速度和枝晶尖端半径与过冷度的关系进行了研究, 并对 bcc 亚稳相的形成机制作了定性分析.

1 实验方法

将纯度分别为 99.98% 和 99.8%(质量分数) 的 Co, Fe 用稀 HCl 清洗表面后除酸烘干, 用称重天平 (分度值为 0.01 g) 配料. 为保证合金具有相同的冷却条件, 每个试样的总重量相差不超过 0.5 g(试样总重为 5.8-6.3 g). 在 30 kW

* 国家自然科学基金资助项目 59671045

收到初稿日期: 1998-07-10, 收到修改稿日期: 1999-01-24

作者简介: 李明军, 男, 1969 年生, 博士生

的高频感应炉上,将试样放入熔融 B_2O_3 玻璃中,进行原位熔配合金.通过循环过热,熔融玻璃将合金中的异质核心充分钝化、吸收,使合金能够达到一定过冷度.由于熔融玻璃与合金之间不存在化学反应,因此循环次数对合金成分没有影响.在适当的过冷度下,采用相同的冷却条件将试样冷却至室温,用自制红外测温仪记录试样在循环过热及冷却过程中的热历史(红外测温仪表的测量精度为 5 K).在相同的实验条件下,用标准热电偶对过冷曲线进行标定,确定合金的熔点及过冷度.用光学显微镜和透射电镜(JEM-200CX)对试样的组织及相结构进行分析和表征.

2 实验结果及分析

2.1 实验结果

图 1 是 Fe-Co 合金富 Fe 部分的高温平衡相图,虚线部分是根据 Fe-Co 合金热力学参数,结合规则溶液模型采用外插法得到的亚稳延伸区. Fe-30Co 这种成分的合金凝固后的室温相组成应为 α 相.图 2 是 Fe-30Co 合金在不同过冷度下合金的显微组织.可以看出,当过冷度很小时,合金组织为简单的枝晶,且枝晶晶粒粗大,二次枝晶发达,晶粒内部无亚晶界等缺陷,金相组织显示为单相(见图 2a).

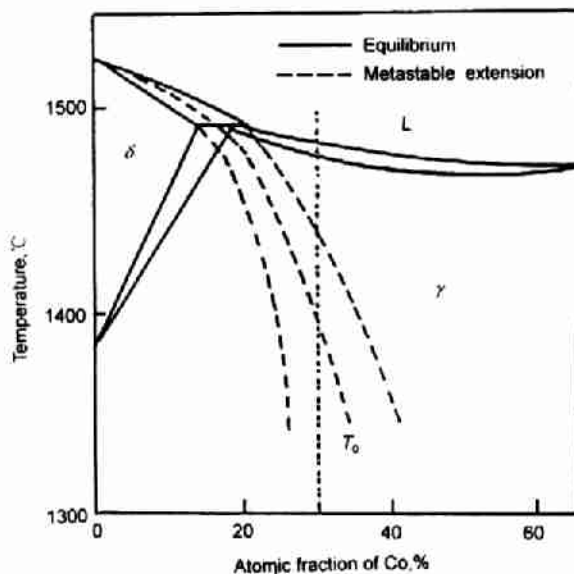


图 1 Fe-Co 合金在富 Fe 部分的平衡相图及其亚稳延伸区
Fig.1 Equilibrium and metastable extension of Fe-Co of phase diagram in the Fe-rich portion

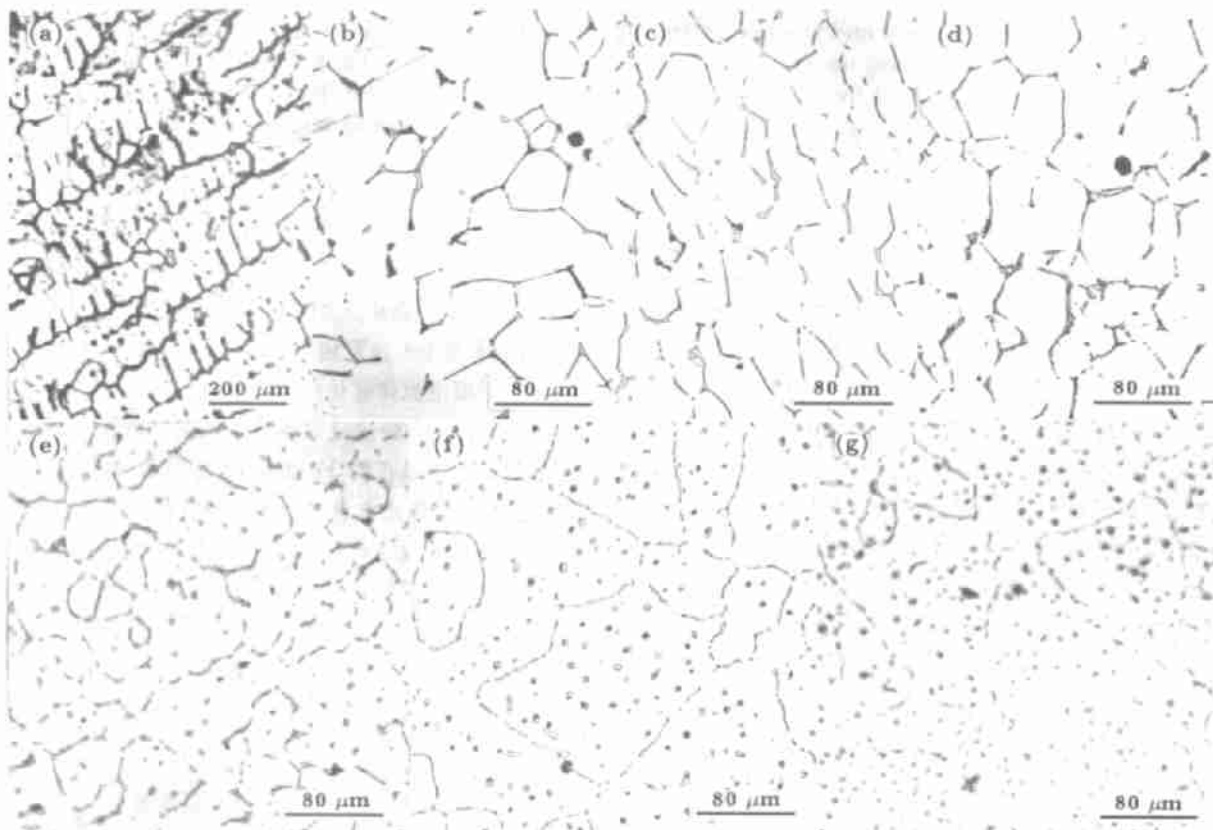


图 2 不同过冷度下 Fe-30Co 合金的金相组织

Fig.2 Typical microstructures of Fe-30Co alloy solidified at selected undercoolings

(a) $\Delta T=5$ K (b) $\Delta T=35$ K (c) $\Delta T=138$ K (d) $\Delta T=185$ K (e) $\Delta T=204$ K (f) $\Delta T=264$ K (g) $\Delta T=308$ K

随着过冷度增大,当 $\Delta T=35\text{ K}$ 时,其组织明显细化,为粒状晶(见图 2b)。这是由于过冷熔体在再辉过程中枝晶重熔引起的。当过冷度为 138 K 时,其组织又转变为枝晶(见图 2c),与小过冷度($\Delta T=5\text{ K}$)条件下有所不同的是,在枝晶的晶界零星地分布着一些缩孔,这是由合金在深过冷快速凝固时的特点决定的。当 $\Delta T=185\text{ K}$ 时,晶粒细小呈等轴晶,晶粒内部光滑平整(见图 2d)。当过冷度大于 204 K 时,合金组织骤然发生变化,在合金的晶粒内部出现了许多第二相粒子(见图 2e)。随着过冷度的进一步增大,当 $\Delta T=264\text{ K}$ 时,第二相粒子明显增多(见图 2f)。当 $\Delta T = \Delta T_{\max}=308\text{ K}$ 时,第二相粒子密布在晶粒内部(见图 2g)。采用 TEM 对这些粒子进一步分析的结果表明,其内部形貌为枝晶,这些粒子具有完整的边界(见图 3a, b),从图 3c, d 中可以看到其更细微的枝晶结构,我们将这些粒子称为“枝晶核”(dendrite core)。TEM 的分析结果表明枝晶核的相结构为 bcc,因为光学显微镜与透射电镜的成像原理不同,为了进一步确认在 TEM 条件下观察到的枝晶核就是在光学显微镜下看到的第二相粒子,将双喷后的试样作光镜分析。

图 4 是过冷度为 264 K 的 Fe-30Co 合金双喷后的金相组织,从图中可以看出,在 TEM 中观察的粒子就是在光学显微镜下看到的第二相粒子。

2.2 实验分析

Thompson 和 Spaepen 等人^[9]根据熵模型给出了不同相的界面能表达公式如下

$$\sigma = \frac{\alpha_m \Delta S_f T}{(NV_m^2)^{1/3}} \quad (1)$$

式中 α_m 是与相结构相关的因子, $\Delta S_f = \Delta H_f/T_f$ 为合金的熔化熵,其中 ΔH_f 为熔化焓, T_f 为液相线温度(K), T 为绝对温度(K), N 和 V_m 分别表示 Avogadro 常数和合金的摩尔体积。对于结构为 bcc 和 fcc 的相而言, α_m 分别为 0.71 和 0.86^[9]。在 Fe-30Co 合金中,除 bcc 和 fcc 相的系数 α_m 有很大差别之外,其余各项相差无几。当 $T = T_m=1752\text{ K}$ 时,该合金中 bcc 和 fcc 相的 σ 分别为 0.39 Jm^{-2} 和 0.47 Jm^{-2} 。从 Fe-Co 合金相图可以看出,当熔体过冷到 δ 相的亚稳延伸区时,由于 bcc(δ) 相具有较低的界面能,从形核能的角度来说,有利于 bcc 相形核。图

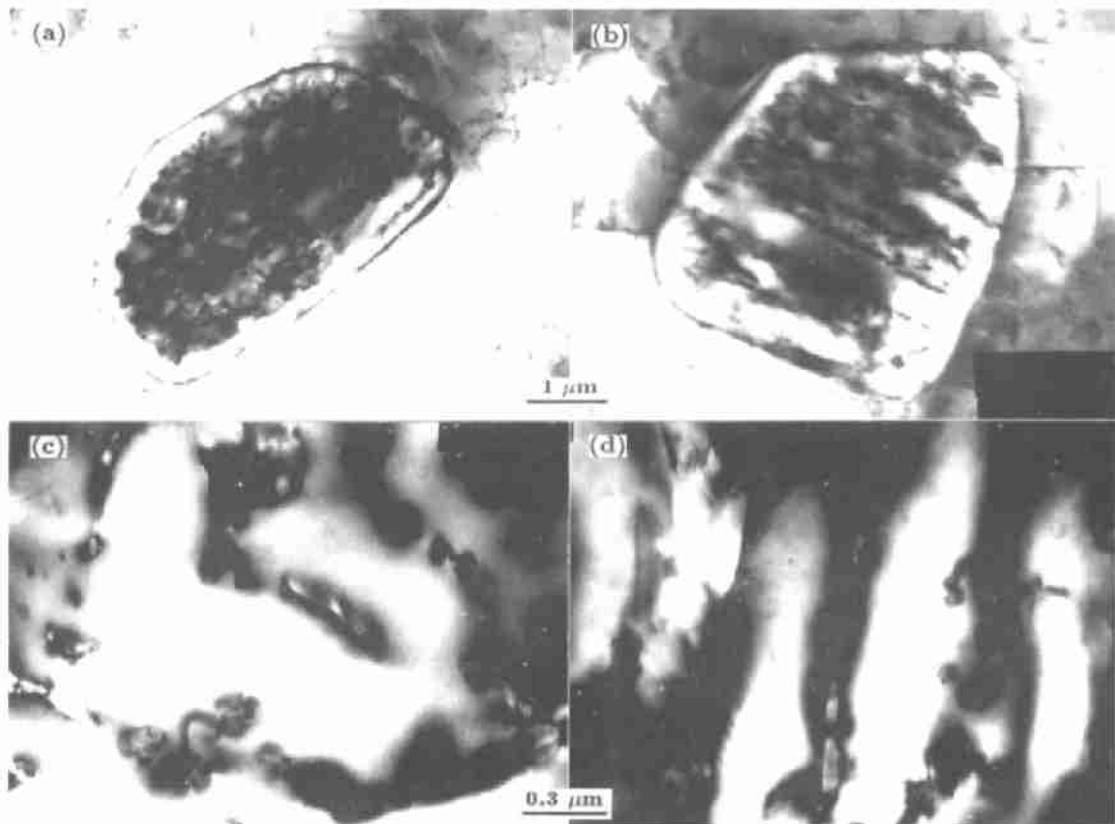


图 3 $\Delta T=204\text{ K}$ 时 Fe-30Co 合金中枝晶核的 TEM 明场相

Fig.3 Bright-field images of the second phase particles as dendrite cores in Fe-30Co alloy at $\Delta T=204\text{ K}$, showing clear boundaries (a, b) and dendrite structure (c, d)

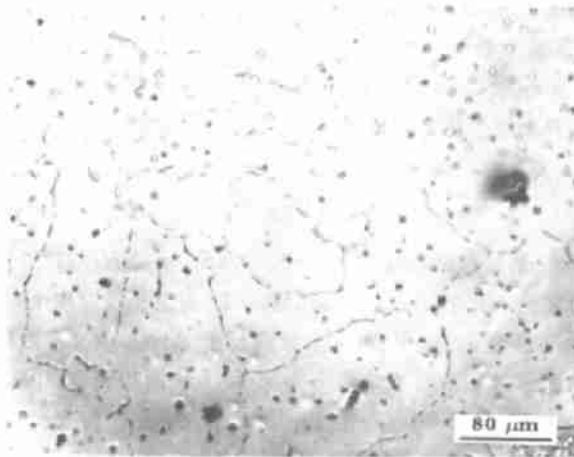


图4 $\Delta T=264$ K 时 Fe-30Co 合金双喷后的金相组织

Fig.4 The microstructure of Fe-30Co alloy solidified at $\Delta T=264$ K after double-jetting

2c, d 中的枝晶核就是熔体过冷到 δ 相的亚稳延伸区后初生的 bcc 相。在随后的再辉过程中, 熔体被迅速加热至液相线附近, 同时初生 bcc 相的骨架被熔断, 形成孤立的第二相粒子。由于再辉后熔体的温度已接近液相线温度, 在随后的冷却过程中, 合金的凝固为近平衡凝固。因为 bcc 与 fcc 相的晶体结构不同, 故以 bcc 相为衬底时, fcc 相的生长不是简单的外延生长。因此在图 3 中可以清楚地观察到保留下来的 bcc 相痕迹周围有一过渡层。在 fcc 相的凝固过程中, 处于热力学不稳定状态的 bcc(δ) 相转变为 fcc(γ) 相。这就是在大过冷条件下枝晶核具有完整边界的原因。对于 Fe-30Co 合金来说, 在平衡条件下合金为单相 α 结构, 随着过冷度的增大, 在再辉过程中无分凝固相的相分数增加, 在随后的冷却过程中剩余液相才进行溶质再分配, 也就是说, 在较小过冷度条件下凝固时, 也会发生成分偏析。在相同的腐蚀条件下, 没有观察到成分偏析, 这表明大过冷条件下产生的第二相粒子, 也就是在 TEM 中观察到的枝晶核不是成分偏析, 而是在由于凝固时初生相的不同造成的。

过冷熔体中固相结晶的驱动力来源于固液两相的 Gibbs 自由能差 $\Delta G_v(T)$, 在液相线附近自由能可以采用简单线性关系表示为

$$\Delta G_v(T) = \Delta H_f \frac{T_l - T}{T_l} = \Delta H_f \frac{\Delta T}{T} \quad (2)$$

对于形成球状晶核来说, 所需的临界形核能 ΔG^* 为

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\sigma^3 f(\theta)}{3\Delta G_v^2(T)} \quad (3)$$

式中 θ 为晶核与液相的润湿角, 当 θ 为 180° 时, 也就是 $f(\theta)=1$ 时对应均匀形核。一般说来, 临界晶核尺寸为几百

个原子, 假定临界晶核的半径为 2.0 nm, 对 Fe-30Co 合金中的 bcc 和 fcc 相来说, 使其均匀形核的临界过冷度分别为 405 K 和 440 K。一般合金均匀形核的过冷度都相当大, 如 Ni-30Cu 合金的均匀形核过冷度^[10] 约为 410 K, Fe-25Ni 合金的均匀形核过冷度^[11] 约为 620 K。本实验中的过冷度远未达到该合金均匀形核时的过冷度, 所以实验中 Fe-30Co 合金的形核属于非均匀形核。只有在假定不同相的异质形核因子 $f(\theta)$ 相等的条件下, 上述关于不同相之间形核的结论才是成立的。这些简单的模型还未考虑不同异质形核因子对相形成的影响, 实际上目前对不同的相在非均匀形核条件下异质形核因子的研究还很不充分。关于 Fe-30Co 合金的计算也是在假定 bcc 和 fcc 相的异质形核因子相等的基础上进行的。

实际测量得到的熔体过冷度, 即液相线温度与实际枝晶尖端的温度差由以下几个部分组成^[8]

$$\Delta T = \Delta T_t + \Delta T_r + \Delta T_c + \Delta T_k \quad (4)$$

式中 $\Delta T_t, \Delta T_r, \Delta T_c$ 和 ΔT_k 分别为合金的热过冷度、由于曲率效应所引起的曲率过冷度、成分过冷度以及动力学过冷度。其中 $\Delta T_t, \Delta T_r, \Delta T_c$ 和 ΔT_k 分别可以表示如下

$$\begin{aligned} \Delta T_t &= \frac{\Delta H_f}{c_p^l} (Pe_t) \exp(Pe_t) \cdot E_1(Pe_t) \\ &\equiv \frac{\Delta H_f}{c_p^l} Iv \cdot (Pe_t) \end{aligned} \quad (5)$$

$$\Delta T_r = \frac{2\Gamma}{R} \quad (6)$$

$$\Delta T_c = mc_0 \left(1 - \frac{m'/m}{1 - (1-k)Iv(Pe_c)} \right) \quad (7)$$

其中 m' 的表达式为

$$m' = m \left(1 + \frac{k_E - k(1 - \ln k/k_E)}{1 - k_E} \right) \quad (8)$$

$$\Delta T_k = v/\mu \quad (9)$$

其中

$$\mu = \frac{\Delta H_f v_0}{R_s T_l^2} \quad (10)$$

Aziz^[12] 提出的在快速凝固条件下溶质截留模型, 也就是实际分配系数 $k(v)$ 与凝固速度 v 和平衡分配系数 k_E 之间的关系为

$$k = k(v) = \frac{k_E + v/v_D}{1 + v/v_D} \quad (11)$$

上述公式中 c_p^l 为合金的热容, $Pe_t = vR/2a$ 和 $Pe_c = vR/2D$ 分别为合金的热 Peclet 数和溶质的 Peclet 数, 其中 R 为枝晶尖端半径, a 和 D 分别是合金的热扩散系数

和溶质扩散系数, Iv 为 Ivantsov 函数, $\Gamma = \sigma/\Delta S_f$ 为 Gibbs-Thomson 系数, σ 为界面能, m 为液相线斜率, m' 是与凝固速度相关的有效液相线斜率, $v_D(v/a_0)$, 其中 a_0 为原子间距) 和 c_0 分别表示原子的扩散速度和合金成分, 界面的动力学系数 μ 是 v_0 和 ΔH_f 的函数, v_0 是根据原子碰撞模型得到的凝固速度的极限速度, 也就是声速, 对形成固溶体的 Fe-30Co 合金而言取 3000 m/s^{-1} , R_g 为气体常数.

方程 (4) 就不同的 Peclet 数给出了过冷度 ΔT 和 vR 之间的关系, 考虑到极限稳定性判据, 自由枝晶生长时的枝晶尖端半径 R 可表示如下 [13]

$$R = \frac{\Gamma/\sigma^*}{Pe_t \Delta T_{hyp}(1-w) - \frac{2Pe_c mc_0(1-k)}{1-(1-k)Iv \cdot (Pe_c)}(1+h)} \quad (12)$$

其中 w 和 h 的表达式为

$$w = \frac{1}{[1 + 1/(\sigma^* \cdot Pe_t^2)]^{1/2}} \quad (13)$$

$$h = \frac{2k}{1 - 2k - [1 + 1/(\sigma^* \cdot Pe_c^2)]^{1/2}} \quad (14)$$

式中 $\sigma^* = 1/4\pi^2$ 为稳定性常数. 联立公式 (4) - (14), 可以得到枝晶尖端的生长速度 v 与过冷度 ΔT 之间的有定解的隐式函数, 即 $\Delta T = f(\Delta T, v)$. 给定一个过冷度 ΔT , 就有唯一确定的 v 与之对应.

由于已知纯 Fe 和纯 Co 的热力学参数, 采用规则溶液模型就可以得到 Fe-30Co 合金的热物理参数 (见表 1). 图 5a, b 分别是在 Fe-30Co 合金热物理参数的基础上, 结合上述公式计算的 bcc 和 fcc 枝晶尖端半径 R 及生长速度 v 与过冷度 ΔT 之间的关系以及 ΔT_t , ΔT_r , ΔT_c 和 ΔT_k 对 v 的影响. 可以看出, 对于 fcc 相来说当 $\Delta T \leq 21 \text{ K}$ 时, $\Delta T_c \gg \Delta T_t$, 也就是说, 当过冷度较小时, 枝晶的生长是由溶质扩散控制的, 与此相对应的是枝晶的生长速度较慢, 有充分的时间来完成枝晶熟化过程, 因而枝晶尖端半径很大, 这也是在小过冷条件下 (普通合金在常规铸造时的过冷度都非常小), 晶粒粗大的一个主要原因. 而当 $\Delta T \geq 21 \text{ K}$ 时,

表 1 Fe-30Co 合金的热物理参数

Table 1 Thermodynamic parameters of Fe-30Co (atomic fraction, %) alloy used in the calculation

Fe-30Co	bcc	fcc
$\Delta H_f, \text{J mol}^{-1}$	15307	15608
$c_p^l, \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	38.4	38.4
m, K^{-1}	-4.3	-1.2
σ, Jm^{-2}	0.39	0.47
$D, \text{m}^2 \text{s}^{-1}$	4.4×10^{-9}	4.4×10^{-9}
$a, \text{m}^2 \text{s}^{-1}$	2.4×10^{-6}	2.4×10^{-6}
$v_D, \text{m s}^{-1}$	3000	3000
k_E	0.82	0.73
$\mu, \text{cm s}^{-1} \text{K}^{-1}$	175.3	178.8

$\Delta T_c \ll \Delta T_t$, 而且随着 ΔT 的增大, ΔT_t 与 ΔT_c 之间的差值迅速增大 (ΔT_c 逐渐减小而 ΔT_t 却迅速增加), 这说明此时枝晶生长主要是由热扩散控制的, 并表明枝晶尖端半径在减小. 在这一过冷度范围下, 分析认为初生枝晶的凝固是无偏析的, 凝固组织为过饱和的固溶体. 对于 bcc 相来说, 热扩散与溶质扩散控制的临界过冷度为 15 K , 这是由于两相热力学参量不同引起的.

图 6 是 Fe-30Co 合金中 bcc 和 fcc 枝晶尖端生长速

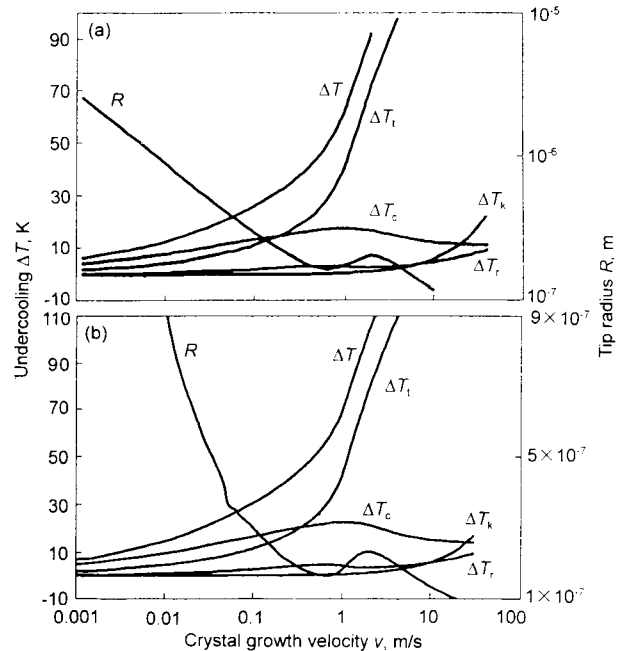


图 5 Fe-30Co 合金中不同相的 $v - \Delta T, v - R$ 关系

Fig.5 Undercooling ΔT and tip radius R vs crystal growth velocity v of different phases in undercooled Fe-30Co alloy

(a) bcc phase (b) fcc phase

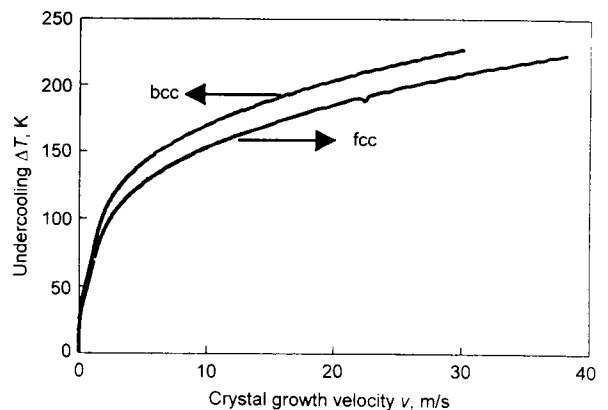


图 6 Fe-30Co 合金中 bcc 和 fcc 相的生长速度 $v - \Delta T$ 关系

Fig.6 Crystal growth velocities of bcc and fcc phases as a function undercooling in Fe-30Co alloy

度 v 与 ΔT 的关系. 可以看出, 当过冷度较小时, 两相的生长速度相差不大, 当过冷度超过 100 K 时, bcc 相的生长速度明显的滞后于 fcc 相.

如上所述, 枝晶尖端生长速度 v 与过冷度 ΔT 之间的关系是具有定解的隐式函数, 即 $\Delta T = f(\Delta T, v)$, 改变其他参数, 如 v_0 等, 计算结果变化不大, 而 v 对 σ 的变化却相当敏感.

3 结论

(1) 通过玻璃净化工艺可以在 Fe-30Co 合金中得到 308 K 的过冷度, 合金在此过冷度范围内的形核均属于非均匀形核.

(2) 由于 bcc 和 fcc 相界面能的差异, 当过冷度大于 204 K 时, 在 Fe-30Co 合金中 bcc 相首先形核, 形成细小的枝晶, 在随后的再辉过程中熔断为枝晶核, 这些枝晶核或位于亚晶界, 或被随后凝固的 fcc 包围位于亚晶粒内部, 在随后的冷却过程中, 相结构发生变化, 由 bcc 转变为 fcc 相, 直至到 1250 K 时再由 fcc 转变为 bcc 相.

(3) 采用 BCT 模型对 Fe-30Co 合金中 bcc 和 fcc 相在过冷条件下枝晶生长的分析结果表明, 当过冷度分别小于 15 K 和 21 K 时, 枝晶生长是由溶质扩散控制的; 当过冷度

大于 15 K 和 21 K 时, 枝晶的生长是由热扩散控制的.

(4) 合金的显微组织在整个过冷度范围内具有明显的两次细化, 第一次出现在 $\Delta T=35$ K 时, 第二次出现在 $\Delta T=185$ K 时.

参考文献

- [1] Herlach D M. *Mater Sci Eng*, 1994; 12R(4-5): 177
- [2] Cech R E. *Trans AIME*, 1956; 206: 585
- [3] Barth M, Eckler K, Herlach D M. *Mater Sci Eng*, 1991; 133A: 790
- [4] Chuang Y Y, Chang Y A, Schmid R, Lin J C. *Metall Trans*, 1986; 17A: 1361
- [5] Flemings M C, Shichara Y. *Mater Sci Eng*, 1984; 65: 157
- [6] Herlach D M. *Key Eng Mater*, 1993; 81-82: 83
- [7] Kim Y W, Kelly T F. *Acta Metall Mater*, 1991; 39: 3237
- [8] Lipton J, Kurz W, Trivedi R. *Acta Metall*, 1987; 35: 957
- [9] Thompson C V, Spaepen F. *Acta Metall*, 1983; 31: 2021
- [10] Willnecker R, Herlach D M, Feuerbacher B. *Appl Phys Lett*, 1986; 49: 1339
- [11] Willnecker R, Herlach D M, Feuerbacher B. *Mater Sci Eng*, 1988; 98: 85
- [12] Aziz M J. *J Appl Phys*, 1982; 53: 1158
- [13] Langer J S, Muller-Krumbhaar H. *Acta Metall*, 1978; 26: 1681