

快速凝固 Fe-Co 合金中的亚稳相 *

刘 宁^{1,2} 杨根仓² 刘 峰² 杨长林²

1. 江苏科技大学机械冶金学院 张家港 215600
2. 西北工业大学凝固技术国家重点实验室 西安 710072

摘 要 采用熔融玻璃净化和循环过热相结合的方法,研究了 Fe-Co 合金在深过冷快速凝固中的亚稳相。结果表明,当熔体的过冷度达到某一临界数值 (ΔT_{crit}) 时,亚稳相 (b.c.c) 在竞争形核中优先形核生长,并在随后的冷却过程中保留在凝固组织中。在 γ 单相区内等温退火 3 h 后,亚稳相完全转变为稳定相;在过冷 Fe-Co 合金的凝固组织中亚稳相是“竞争形核-重熔- γ 相外延生长-不完全固态相变”的产物。

关键词 金属材料,快速凝固,Fe-Co 合金,深过冷,竞争形核,亚稳相

分类号 TG244

文章编号 1005-3093(2010)05-0525-05

Metastable Phase in Rapid Solidification of Fe-Co Alloy

LIU Ning^{1,2**} YANG Gencang² LIU Feng² YANG Changlin²

1. Jiangsu University of Science and Technology, School of Machine and Metallurgy, Zhangjiagang 215600

2. State Key Lab. of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072

* Supported by National Natural Science Foundation of China Nos.50501020 and 50771084.

Manuscript received June 17, 2010; in revised form August 26, 2010.

** To whom correspondence should be addressed, Tel:(0512)56731519, E-mail:lnlynn@126.com

ABSTRACT The rapid solidification of undercooled Fe-Co alloy was investigated by combining cycle superheating and molten fluxing purification technology. The results show that metastable phase nucleated primarily only when the critical undercooling was achieved. After 3 h isothermal annealing in single phase γ region, metastable phase was transferred to stable phase completely. Finally, metastable phase in as-solidified microstructure of undercooled Fe-Co alloys can be described as a result of “competitive nucleation-remelting-extensive growth of γ phase-incomplete solid state transformation”

KEY WORDS metallic materials, rapid solidification, Fe-Co alloy, undercooled, competitive nucleation, metastable phase

1956 年, Cech^[1] 采用落管法首次在快速凝固 Fe₇₁Ni₂₉ 合金中发现了 b.c.c 亚稳相。半个世纪以来,人们从未间断对快速凝固组织中亚稳相的研究^[2-6]。Herlach 等^[7] 的研究表明,在过冷 Fe-Ni 合金熔体中存在亚稳 b.c.c 相与稳定 f.c.c 相的竞争形核,当熔体过冷至临界过冷度以下亚稳 b.c.c 相优先形核。李金富等^[8] 发现,当熔体过冷度大于临界过冷度时 Fe-Ni 合金中亚稳相首先形核,而随后稳定相的形核不仅受亚稳相形貌和表面积的影响,且与残余液相的有效过冷度有关。Koseki 和 Flemings^[9]

研究深过冷 Fe-Cr-Ni 合金时发现,当合金熔体的过冷度大于临界过冷度时,在液淬后的组织中出现颗粒状第二相,但是并没有对亚稳相的微观结构和凝固行为进行解释。Hermann 等^[10,11] 采用电磁悬浮方法或抛物线飞行实验研究 Fe-Co 合金中亚稳相的形成规律时发现,当过冷度大于某一临界值时亚稳相 b.c.c 首先从熔体中形核并生长,且其形核的临界过冷度随着重力的减小而减小,但是没有观察到亚稳相组织。Woodcock 等^[12] 计算了 Fe-Co 合金的亚稳相图。关于快速凝固组织中亚稳相的形成机理,目前有两种不同的观点:“重熔说^[13]”和“固态相变说^[6]”。本文从 Fe₇₀Co₃₀ 合金中亚稳相的微观形貌及其稳定性入手,研究 Fe-Co 合金中的竞争形核及亚稳相的形成机制。

* 国家自然科学基金 50501020, 50771084 资助项目。

2010 年 6 月 17 日收到初稿; 2010 年 8 月 26 日收到修改稿。

本文联系人: 刘 宁

1 实验方法

实验用原料为 Fe(纯度为 99.99%) 和 Co(纯度为 99.95%)。Fe₇₀Co₃₀ 合金试样的质量为 5 g, 用高频感应加热装置熔炼。将合金在高纯石英坩埚中进行熔融玻璃保护下的循环过热, 以获得深过冷。使用净化剂 B₂O₃ 和钠钙玻璃 (Na-Ca-Al-B-Si)^[14] (二者配比为 6: 1), 对玻璃包覆中的合金实施加热熔化 - 过热保温 - 冷却的热循环以净化合金熔体。用经标准双 Pt-Rh 热电偶标定的红外测温仪测定合金的加热 - 冷却温度曲线, 绝对误差小于 5 K。

用 Nital(3 mL HNO₃+97 mL 乙醇) 腐蚀液腐蚀合金试样, 用 VEGAIXMH 型扫描电子显微镜观察金相组织; 用 JEM-200CX 透射电子显微镜观察亚稳相的微观形貌。

2 实验结果

当 Fe₇₀Co₃₀ 合金的过冷度小于临界值 (ΔT_{crit} , 203 K^[15]) 时, 凝固组织为单相固溶体, 当过冷度大于此临界过冷度时, 基体组织中出现了弥散分布的亚稳相颗粒(图 1)。晶粒内部的亚稳相多呈现类似圆形或椭圆形, 分布于晶界上的亚稳相呈现棒状或三角形, 甚至“X”形(图 2)。由于溶质的分布不均匀, 亚稳相颗粒内部的衬度有差别。

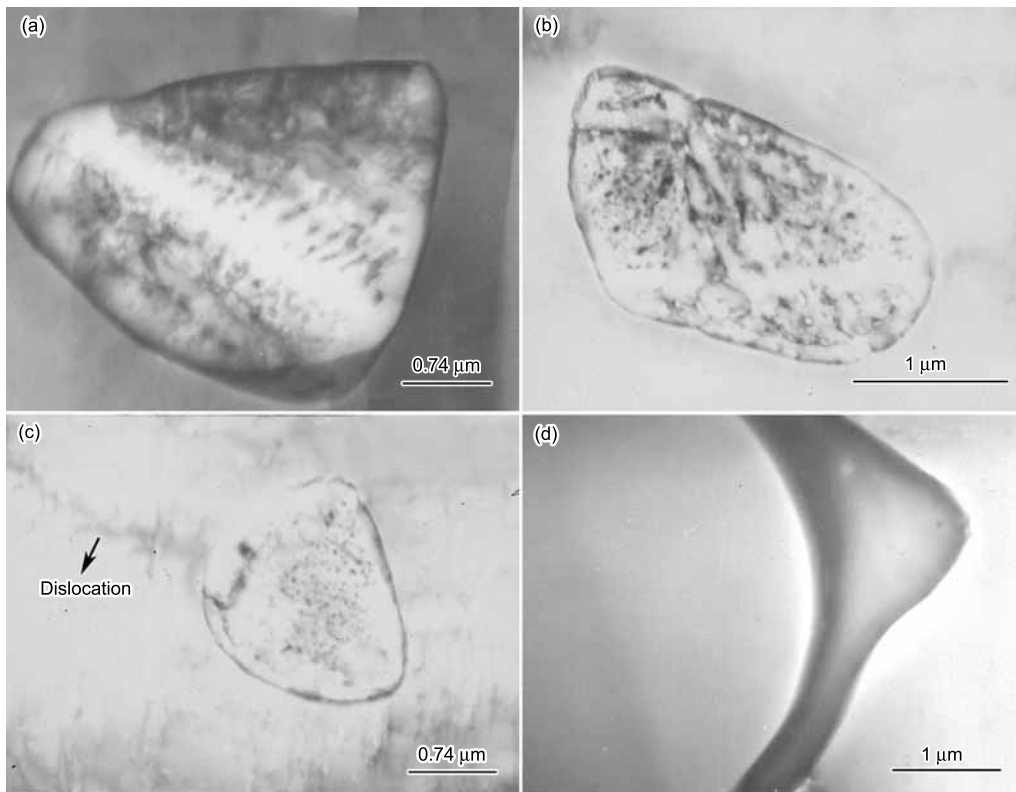


图 2 深过冷 Fe₇₀Co₃₀ 合金凝固组织中亚稳相的 TEM 典型形貌

Fig.2 Typical TEM morphologies of metastable phase in the microstructure of undercooled Fe₇₀Co₃₀ alloy

3 分析与讨论

3.1 过冷熔体中的竞争形核

根据经典形核理论^[16], 深过冷合金熔体中异质形核的临界形核功和形核率分别为

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\sigma_{sl}^3}{3\Delta G_v^2} \cdot f(\theta) \quad (1)$$

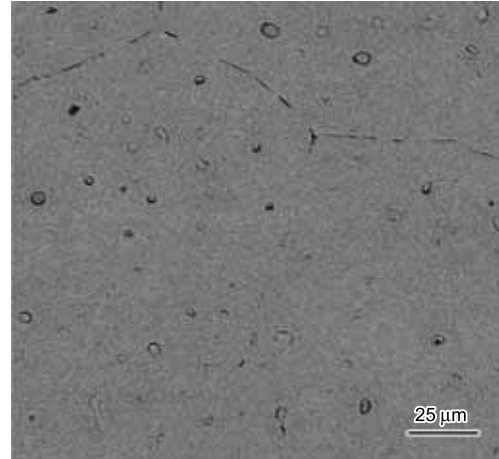


图 1 $\Delta T=325$ K 时 Fe₇₀Co₃₀ 合金的凝固组织

Fig.1 Microstructure of Fe₇₀Co₃₀ alloy at $\Delta T=325$ K (granules distributing randomly in matrix is metastable phase)

和

$$I_{hs} = \frac{k_B T N_n}{3\eta\alpha_0^3} \exp\left[-\frac{\Delta G^* f(\theta)}{k_B T}\right] \quad (2)$$

根据 Turnbull 线性模型^[17], 单位体积固、液两相的自由能差为

$$\Delta G_V = \frac{\Delta H_f \Delta T}{T_m} \quad (3)$$

Spaepen 和 Thompson^[18] 根据负熵模型提出了不同结构晶体的固/液界面能

$$\sigma_{sl} = \alpha \frac{\Delta S_f}{N_A^{1/3} \cdot V_m^{2/3}} \cdot T \quad (4)$$

其中 α 为结构因子, ΔS_f 为合金熔化熵, N_A 为 Avogadro 常数, V_m 为合金摩尔体积。根据表 1 中的热物理参量, 应用经典形核理论计算出深过冷 Fe₇₀Co₃₀ 单相合金中竞争形核两相的临界形核功和形核率 (图 3)。当合金熔体的温度较高时, b.c.c 相的临界形核功较高, 但是随着熔体温度的降低, 两相的临界形核功曲线在 1562 K ($\Delta T=203$ K) 时有一个交点 (图 3a), 随后 f.c.c 相的临界形核功比 b.c.c 相的高。类似的, 两相的形核率曲线上也有一个交点 (图 3b), 对应的温度为 1569 K ($\Delta T=196$ K)。在高于此交点所对应的

温度, f.c.c 相的形核率比 b.c.c 相的大, 而在低于此温度, b.c.c 相的形核率比 f.c.c 相的大。

在深过冷快速凝固过程中, 合金熔体的初始过冷度在控制合金组织和相选择方面起决定性作用。当 $\Delta T < \Delta T_{crit}$ 时, f.c.c 相具有较小的临界形核功和较大的形核率, 因此优先形核, 此时的凝固组织为单相; 当 $\Delta T > \Delta T_{crit}$ 时, 与 f.c.c 相相比, 亚稳 b.c.c 相具有较小的临界形核功和较高的形核率, 在亚稳相与稳定相的竞争形核中首先形核, 在最终凝固组织中出现了亚稳相。理论计算的临界过冷度与实验结果基本一致。

3.2 亚稳相的稳定性

在 γ 单相区内 (1573 K) 的等温退火实验表明, 随着热处理时间的增加, 凝固组织中的亚稳相数目明显减少。而且, 与原始凝固组织中的亚稳相 (图 2) 相比, 热处理后亚稳相 (图 4a) 的尺寸明显减小。当热处理时间达到 2 h 后在晶界处亚稳相已基本消失, 晶内的亚稳相 (图 4b) 中心部位仍有一个 δ 相未转变的核。然而当热处理时间达到 3 h 后, 亚稳相已经转变为一个白色的晕圈 (图 4c), 表明此时亚稳相已经完全转变为稳定相。

表 1 Fe₇₀Co₃₀ 单相合金的热物理参量

Table 1 Thermal physics parameters of Fe₇₀Co₃₀ alloy

Parameter	Value	
	bcc	fcc
Heat of fusion ΔH_f /(J/mol)	15431	15608
Molar volume V_m /(m ³ /mol)	6.947×10^{-6}	6.947×10^{-6}
Structure factor α	0.71	0.86
Catalytic potency factor $f(\theta)$	0.237	0.18
Melt temperature T_m /K	1737	1765

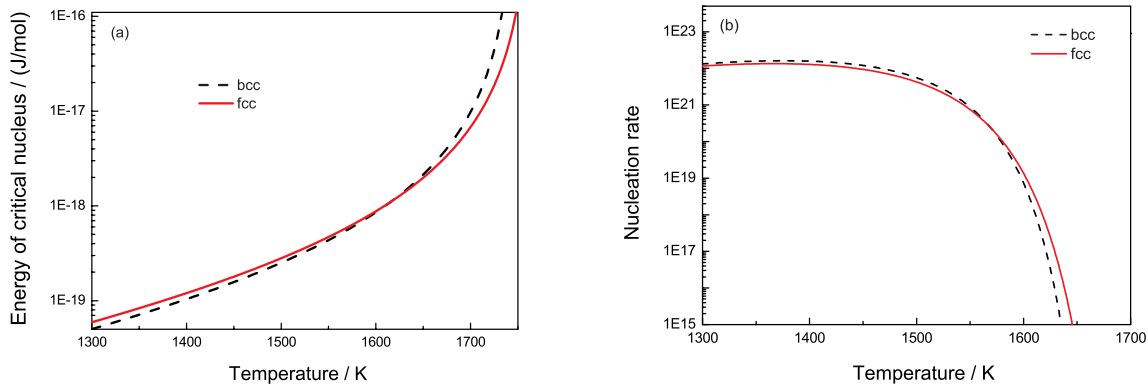


图 3 深过冷 Fe₇₀Co₃₀ 合金中竞争相的临界形核功和形核率

Fig.3 Critical nucleation works (a) and nucleation rate (b) of competitive phases in undercooled Fe₇₀Co₃₀ melt



图4 在 1573 K 退火不同时间后亚稳相形貌的变化

Fig.4 Morphologies of metastable phase after annealing at 1573 K for (a) 1 h, (b) 2 h, (c) 3 h

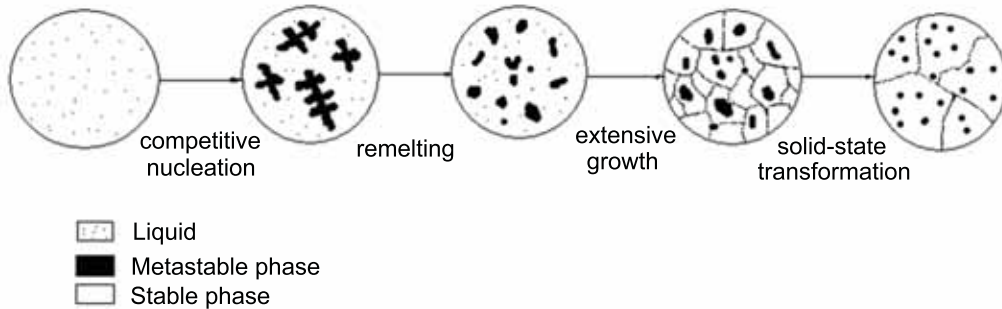


图5 深过冷 $\text{Fe}_{70}\text{Co}_{30}$ 合金凝固组织中亚稳相的形成机理

Fig.5 Forming mechanism of metastable phase in the undercooled $\text{Fe}_{70}\text{Co}_{30}$ alloy

能谱分析结果表明,在深过冷 Fe-Co 合金凝固组织中亚稳相的平均 Co 含量为 28.58%,基体相的平均 Co 含量为 31.06%。由此可以推断,在退火过程中亚稳相发生的 $\delta \rightarrow \gamma$ 转变属于扩散型相变。在固态相变过程中原子的迁移速度受控于长程扩散,相变的进行依靠相界面的移动。根据扩散第一定律,扩散的快慢主要决定于扩散系数,在温度和合金成分确定的情况下,扩散激活能是决定原子扩散过程的关键因素。晶界处的晶格畸变较大,能量较高,所以晶界处的扩散激活能比晶内的小,因此原子沿晶界的扩散比晶内的快。另外,位错线是晶格畸变的管道,并相互连通形成网络,原子沿着位错管道的扩散激活能还不到晶格扩散激活能的一半,因此原子沿位错线的扩散比在完整晶体的内部容易。亚稳相附近的位错加速了晶体中原子的扩散过程,从而有助于亚稳相向稳定相的转变(图 2c)。

3.3 亚稳相的形成机制

当过冷度达到临界过冷度时,亚稳相作为初生相先从过冷熔体中析出,其快速生长引起的再辉将初生枝晶和残余液相迅速加热到亚稳液相线附近,使初生亚稳相枝晶处于一种不稳定状态。在熔体中强烈的热-质扰动和曲率效应的共同作用下,初生的亚稳相枝晶发生重熔和碎断,再辉过程中强烈的能量起伏使亚稳相枝晶碎断成不规则的形态^[19]。初生 δ 相为亚稳态,从开始形成就有向稳定 γ 相转变的趋势。当在 δ 相的外围形成一圈 γ 相转变层后,残余的液相即在

这个转变层上发生 γ 相的外延生长,将未转变的 δ 相包裹在晶粒内部或推移到晶界处。在随后的冷却过程中,发生了 $\delta \rightarrow \gamma \rightarrow \alpha$ 固态转变。但是 $\delta \rightarrow \gamma$ 属于扩散型转变,固相中的扩散较之液相中的扩散更加困难,而且试样的冷却速度较高,导致固态相变不能进行到底,使尚未发生转变的亚稳 δ 相残留在最终的凝固组织中。亚稳相的存在使系统的界面能增大,导致在固态相变过程中其形态向准球形转变,以减小系统的界面能。可见,在深过冷 Fe-Co 合金中亚稳相的形成机理可归结为竞争形核-重熔- γ 相外延生长-不完全固态相变的结果(图 5)。

4 结 论

1. 当 $\text{Fe}_{70}\text{Co}_{30}$ 合金熔体过冷度达到临界过冷度 (ΔT_{crit}) 时,亚稳相 (b.c.c) 在与稳定相 (f.c.c) 的竞争形核中占优势。当 $\Delta T > \Delta T_{\text{crit}}$ 时,与 f.c.c 相比,亚稳 b.c.c 相具有较小的临界形核功和较高的形核率,优先形核。

2. 亚稳相以不规则的形貌弥散分布于晶粒内部或晶界上,晶粒内部的亚稳相多呈现类似圆形或椭圆形,晶界上的亚稳相呈现棒状,三角形,甚至“X”形。

3. $\text{Fe}_{70}\text{Co}_{30}$ 合金在 1573 K 高温退火,随着热处理时间的延长,亚稳相的数目和尺寸均呈减小的趋势,热处理 3 h 后亚稳相完全转变为稳定相。

4. 过冷 Fe-Co 合金中亚稳相的形成机理可以归结为“竞争形核-重熔- γ 相外延生长-不完全固态相变”的结果。

参 考 文 献

- 1 R.E.Cech, Evidence for solidification of a metastable phase in Fe-Ni alloys, *Trans. AIME*, **206**, 585(1956)
- 2 J.Gao, T.Volkman, J.Strohenger, D. M.Herlach, Phase selection in undercooled Nd-Fe-Co-B alloy droplets. *Mater. Sci. Eng.*, **A 375-377**, 498(2004)
- 3 J.Strohenger, T.Volkman, J. Gao, D. M.Herlach, Phase selection in undercooled Fe-Nd alloy melts, *Mater. Sci. Eng. A*, **375-377**, 561(2004)
- 4 Chen YZ, Yang GC, Liu F, N. Liu. H. Xie, Y.H. Zhou, Microstructural transitions of metastable phase in undercooled Fe-7.5at% Ni alloy, *J. of Cryst. Growth*, **289**, 1(2006)
- 5 N.Liu, F.Liu, G.C.Yang, Y.Z.Chen, C.L.Yang, Y. H.Zhou, Nucleation and phase selection in undercooled Fe-Co melt, *J. Alloys Compd.*, **467**, L11(2009)
- 6 Y.Z.Chen, G.C.Yang, F.Liu, N.Liu, H.Xie, Y.H.Zhou, Forming mechanism of metastable "dendrite core" in undercooled Fe-Ni alloy, *Mater. Lett.*, **60**, 1888(2006)
- 7 D.M.Herlach, B. Feuerbacher, E. Schleip, Phase seeding in the solidification of an undercooled melt, *Mater. Sci. Eng. A*, **133**, 795(1991)
- 8 J.F.Li, W.Q.Jie, G.C.Yang, Y.H.Zhou, Solidification structure formation in undercooled Fe-Ni alloy, *Acta Materialia*, **50**(7), 1797(2002)
- 9 T.Koseki, M. C.Flemings, Solidification of undercooled Fe-Cr-Ni alloys, *Metall. Mater. Trans. A*, **26A**, 2991(1995)
- 10 R.Hermann, W.Löser, H-G Lindenkreuz, A.Diefenbach, W.Zahnow, W.Dreier, T.Volkman, D.M.Herlach, Metastable phase formation in undercooled Fe-Co melts under terrestrial and parabolic flight conditions, *Microgravity-Science and Technology*, **19**, 5(2007)
- 11 R.Hermann, W.Löser, G.Lindenkreuz, A.Diefenbach, W.Zahnow, W.Dreier, T.Volkman, D.M.Herlach, Metastable phase formation in undercooled Fe-Co melts, *Mater. Sci. Eng. A*, **375-377**, 507(2004)
- 12 T.G.Woodcock, R. Hermann, W.Löser, Development of a metastable phase diagram to describe solidification in undercooled Fe-Co melts, *Comp. Coupling Phase Diagrams Thermochem*, **31**, 256(2007)
- 13 Li Mingjun, Song Guangsheng, Yang Gencang and Zhou Yaohe, Microstructure evolution and metastable phase formation in Fe-30at.%Co melt, *Mater. Sci. Eng.*, **A26**, 90(1998)
- 14 GUO Xuefeng, YANG Gencang, Effect of glass composition on undercooling stability of Cu₅₀Ni₅₀ alloy melts, *Chin. J. Nonferrous Met.*, **10**, 77(2000)
(郭学锋, 杨根仓, 玻璃净化剂组分对 Cu₅₀Ni₅₀ 合金熔体过冷度稳定性的影响, *中国有色金属学报*, **10**, 77(2000))
- 15 LIU Ning, YANG Gencang, LIU Feng, CHEN Yuzeng, YANG Changlin, ZHOU Yaohe, Solidification disciplinary of highly undercooled Fe-Co alloy, *Acta Metal Sinica*, **43**(5), 449(2007)
(刘 宁, 杨根仓, 刘 峰, 陈豫增, 杨长林, 周尧和, 深过冷 Fe-Co 合金的凝固规律, *金属学报*, **43**(5), 449(2007))
- 16 D.Turnbull, J.C.Fisher, Rate of nucleation in condensed system, *J. Chem. Phys.*, **17**, 71(1949)
- 17 D.Turnbull, Formation of crystal nuclei in liquid metals, *J. Appl. Phys.*, **21**, 1022(1950)
- 18 C.V.Thompson, F.Spaepen, Homogeneous crystal nucleation in binary metallic melts, *Acta Metal*, **31**, 3021(1983)
- 19 J.F.Li, Y.C.Liu, Y.L.Lu, G.C.Yang, Y.H.Zhou, Structural evolution of undercooled Ni-Cu alloys, *J. of Crystal Growth*, **192**(3-4), 462(1998)