

[文章编号] 1004-0609(2002)05-0878-05

连续冷却多阶段快速凝固过程起始形核温度的计算^①

巴发海¹, 沈宁福², 虞 钢¹

(1. 中国科学院力学研究所 非线性国家重点实验室, 北京 100080; 2. 郑州大学 材料研究中心, 郑州 450002)

[摘 要] 基于快速凝固的瞬态形核理论和对连续冷却条件下整个温度区间的瞬态形核数和晶核体积分, 导出了连续冷却多阶段快速凝固条件下过冷熔体中各析出相起始形核温度的计算方法。假定界面传热处于牛顿冷却方式, 对 NiAl 合金平面流铸条带形成过程中析出的化合物相起始形核温度做了计算。

[关键词] 快速凝固; 瞬态形核; 起始形核温度

[中图分类号] TG 113.12; TG 244

[文献标识码] A

快速凝固技术已经广泛地被应用于研制新型合金材料和改善合金的性能。采用数值模拟方法研究快速凝固过程对于理解快速凝固过程是一种非常有效的方法。早期数值模拟侧重于熔池的形成过程、特征以及参数影响等方面的研究, 还没有考虑快速凝固过程的动力学问题, 如过冷度、过冷熔体中的形核和生长等。随着数值模拟研究的深入开展, 快速凝固过程的传热、晶体生长、界面过冷度等与快速凝固过程之间关系的研究取得了很大进展^[1~3]。但过冷熔体中的起始形核温度的确定问题一般借助于 TEM 的分析结果进行估算, 还缺少一种针对快速凝固过程的理论计算方法。尤其是对于具有多阶段凝固特征的连续冷却过程的形核问题还缺少这方面的深入研究^[4]。作者基于牛顿冷却方式的假定推导出了连续冷却多阶段快速凝固条件下过冷熔体中起始形核温度的计算方法, 对 NiAl 合金平面流铸条带形成过程中不同阶段化合物相析出的起始形核温度做了理论计算。

1 传热计算

过冷熔体中的形核是伴随着快速凝固过程中温度场的变化而产生的。一般而言, 在平面流铸条件下急冷条带凝固过程中的传热可简化为沿厚度方向的一维单向传热^[5]。本研究中制备的条带厚度在 40~120 μm 范围, 根据 hd/λ 准则, 可以计算出接触界面的冷却属于靠近牛顿冷却方式的中间冷却方式。作为一种合理的简化, 这里忽略熔体内的温度

梯度, 视整个凝固过程处于牛顿冷却方式。于是, 一维传热微分方程就可用只有 1 个节点(微元体)的差分方程来表示:

$$T^{t+1} = \frac{h \cdot \Delta t}{\rho \cdot c \cdot d} \cdot T_w + (1 - \frac{h \cdot \Delta t}{\rho \cdot c \cdot d}) \cdot T^t + \Delta T \quad (1)$$

式中 h 为界面传热系数, T_w 为衬底铜辊的温度, T^{t+1} 为 $t+1$ 时刻节点的温度, T^t 为 t 时刻节点的温度, Δt 为时间步长, d 为条带厚度, ρ 为熔体密度, c 为比热容(假定液固相相同), ΔT 为节点在 Δt 时间内由于潜热释放导致熔体温度的升高。

$$\Delta T = \Delta H_V / c \quad (2)$$

式中 ΔH_V 为结晶潜热。

利用式(1)就可计算出节点任一时刻的温度。显然, 计算的温度是整个熔体温度均匀变化的结果, 与实际的温度场分布存在一定的偏差。同时由于节点内潜热均匀化的结果, 熔体凝固过程中的再辉现象弱化, 这将在后面对计算结果的分析中看到。

边界条件:

$t=0$, 节点内的熔体温度 $T^0 =$ 合金的喷射温度; 在任意时刻 t , 铜轮表面温度 $T_w = 298 \text{ K}$ 。

2 瞬态形核模型和起始形核温度 T_N 的计算

2.1 瞬态形核模型

熔体旋铸制备条带过程中, 熔体和高导热率的铜衬底相接触产生形核, 该形核过程是借助于铜轮

① [基金项目] 国家自然科学基金资助项目(59771033)

[收稿日期] 2001-11-20; [修订日期] 2002-03-11

[作者简介] 巴发海(1966-), 男, 博士。

表面对形核的催化作用形成的, 因而属于异质形核的范畴。根据瞬态形核理论, 连续冷却条件下的起始形核温度表征了开始引发生长(液固相变)的温度。若到某一温度 T_N 时, j 相所形成晶核总体积达到液相总体积(这里的液相体积指的是整个微元体内的液相体积, 不包括已形成的另一相固相)的 1×10^{-6} 时, 即认为该温度 T_N 就是 j 相的起始形核温度, 也即达到了起始形核温度, 晶体开始生长。

上述原则用于气体雾化等的起始形核温度计算是合适的。气体雾化过程中过冷液滴四周均与气体相接触, 因而形核是在整个液滴体积内进行的。条带横断面枝晶形貌特征的研究表明, 枝晶绝大多数起源于贴辊面, 其生长方向与辊面切线方向基本垂直。因此平面流铸条件下起始形核可认为是由于与辊面相接触一个很小厚度 δ 内的熔体先达到形核过冷度而触发形核, 而非整个熔体内都在形核。当然不排除凝固过程中界面前沿由于过冷又可能产生新的形核。不过可以肯定, 当过冷熔体中某一相正在生长时, 其界面前方的过冷肯定满足形核条件, 但是, 由于生长过程原子向枝晶上附着相对于形核更容易, 因而, 形核实际上发生的可能性并不大。本研究中即忽略了此类形核。条带凝固过程起始形核示于图 1。其中 d 为条带厚度, h_j 为临界晶核球冠的高度, $h_j = r^* (1 - \cos \theta)$, θ 为异质形核润湿角, r_i^* 为 i 时刻临界晶核半径, T_i 为 i 时刻熔池温度, i, j, k 表示不同的时间段。计算发现^[4], δ 的值在临界晶核原子堆积厚度范围内(图 1 中的 h_j 由晶核临界半径确定)时所计算出的过冷度基本上是合理的。

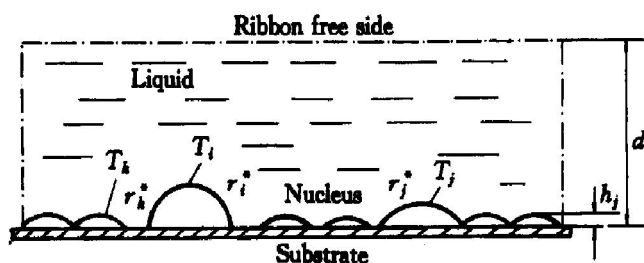


图 1 条带节点的形核计算示意图

Fig. 1 Sketch of nucleation calculation for ribbon node

2.2 临界晶核半径的计算

任意温度 T 时的异质形核临界半径 r^* 都可表示为

$$r^* = - \frac{2\sigma_{LS}}{\Delta G_V} \quad (3)$$

式中 ΔG_V 为晶核形成前后体积自由能变化, σ_{LS}

为单位面积的固液界面能。

非均质形核功可表示为

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\sigma_{LS}^3}{3\Delta G_V^2} f(\theta) \quad (4)$$

式中 θ 为润湿角, $f(\theta) = 1/4 \cdot (2 - 3\cos \theta + \cos^3 \theta)$ 。

对于合金的连续冷却快速凝固, ΔG^* 又可表示为

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\alpha^3 f(\theta)}{3R} \cdot \frac{\Delta S_m(T)}{\Delta T_r^2 T_r} \cdot K_B T \quad (5)$$

式中 α 为依从固相结构的因子, R 为摩尔气体常数, $T_r = T/T_m$ (T_m 为固相熔点), ΔT_r 为无量纲过冷度, $\Delta T_r = 1 - T_r$, ΔS_m 为摩尔熔化熵, K_B 为 Boltzmann 常数。

联立式 (3) ~ (5) 就可把温度 T 时的临界晶核半径 r^* 表达成温度 T 的函数, 而温度 T 则可由式 (1) 编程计算得到:

$$r^* = \sqrt{\frac{4\alpha^3}{R \cdot \sigma_{LS}} \cdot \frac{\Delta S_m(T)}{\Delta T_r^2 T_r} \cdot K_B T} \quad (6)$$

2.3 连续冷却过程晶核总体积的计算和起始形核温度的导出

对于过冷熔体中的非均质形核过程, 瞬态形核率 J_t 可表示为

$$J_t = J_s \left[1 + 2B \sum_{m=1}^{\infty} (-1)^m \exp(-5m^2 t/t_{tr}) \right] \quad (7)$$

式中 J_s 为稳态形核率; t 为时间; B 为与预置的原子团簇有关的系数, 对于凝固开始前足够过热的液体, $B = 1$; t_{tr} 为瞬态形核孕育期; m 为正整数, 取 $m > 5$ 。稳态形核率可由下式计算:

$$J_s = \frac{N_V d_a^2 x_{L, eff} (1 - \cos \theta) D_{LS} \cdot \sigma_m^{1/2}}{a_0^4 \sqrt{f(\theta) RT}} \times \exp[-\Delta G^*/(K_B T)] \quad (8)$$

式中 N_V 为单位体积液相中潜在的非均质形核质点数, d_a 为形核固相的平均原子直径, D_{LS} 为界面上溶质原子的扩散系数, σ_m 为摩尔固液界面能, a_0 为原子跃迁距离, $x_{L, eff}$ 为有效合金浓度。 $x_{L, eff}$ 是一个小于 1 的数值, 愈接近于 1, 表示形核固相的成分愈接近合金熔体的成分。瞬态形核孕育期可表示为

$$t_{tr} = \frac{7.2R \cdot f(\theta)}{1 - \cos \theta} \cdot \frac{a_0^4}{d_a^2 \cdot x_{L, eff}} \times \frac{T_r}{D_{LS} \cdot \Delta S_m \cdot \Delta T_r^2} \quad (9)^{[7]}$$

在式(1)温度场的计算中,若时间段 Δt 足够小,那么, Δt 时间内温度就可作为常数处理。于是,对式(7)在 $0 \sim \Delta t$ 积分($T = \text{const}$)可得到晶核数 N_i 与时间段长度 Δt 之关系:

$$N_i = J_s \left[\Delta t - \frac{1}{5} \frac{\pi^2 t_{tr}}{6} - \frac{2}{5} t_{tr} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(-1)^m}{m^2} \times \exp(-5m^2 \Delta t / t_{tr}) \right] \quad (10)$$

假定异质形核晶胚为球冠状(图1),则第 i 个时间段 Δt 内所形成的晶核总体积 V_i 可由下式计算:

$$V_i = N_i \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi (r^*)^3 f(\theta) \quad (11)$$

式(1)对整个温度区间 T_L (液相线温度)~ T_N (起始形核温度)积分即可得到连续冷却过程中的晶核总体积 V_z :

$$V_z = \sum_{t=0}^{t=T_N} V_i = \sum_{T=T_L}^{T=T_N} \left[N_i \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi (r^*)^3 f(\theta) \right] \quad (12)$$

式中 N_i 和 r^* 均为温度 T 的函数,因此, V_z 也就是温度 T 的函数。

连续冷却过程任一温度下 r^* 和 N_i 可由计算得出。若到某一温度 T 时 $V_z = 10^{-6} V_L$ (V_L 为 T_N 温度时液相内形核区的体积),则此时熔体的温度即为起始形核温度 T_N 。假定有 n 个相,则当第 i 个相析出时 V_L 应该是微元体中剩余液相的体积。

3 Ni-Al 合金条带化合物相的起始形核温度计算结果

图2、3和表1所示分别为利用上述方法对

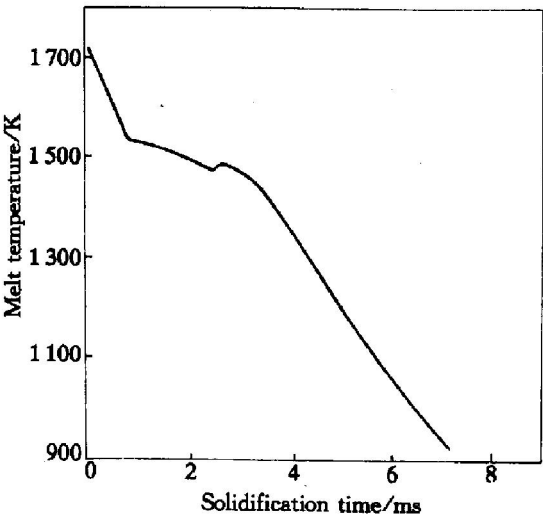


图2 Ni_{31.5}Al_{68.5}合金 100 μm 条带的 $T-t$ 曲线

Fig. 2 $T-t$ curve of 100 μm ribbon in Ni_{31.5}Al_{68.5}

Ni_{31.5}Al_{68.5}合金厚度为 100 和 70μm 条带凝固过程中化合物相的起始形核温度计算结果(计算中所用的热物理参数列于表2)。

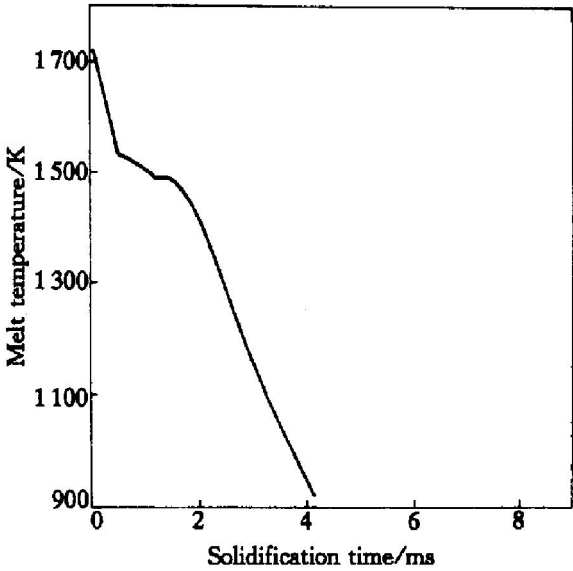


图3 Ni_{31.5}Al_{68.5}合金 70 μm 条带的 $T-t$ 曲线

Fig. 3 $T-t$ curve of 70 μm ribbon in Ni_{31.5}Al_{68.5}

表1 Ni_{31.5}Al_{68.5}合金条带凝固过程起始形核温度

Table 1 Initial nucleation temperature of phases during ribbon formation in Ni_{31.5}Al_{68.5} alloy

Ribbon thickness/ μm	Wetting angle $\theta/(^{\circ})$ [4]			Initial nucleation temperature/ K		
	NiAl	Ni ₂ Al ₃	NiAl ₃	NiAl	Ni ₂ Al ₃	NiAl ₃
100	44	36	38	1 518	1 490	1 079
70	44	36	38	1 531	1 481	1 082

表2 计算中所用到的热物理参数

Table 2 Thermophysical parameters used in calculation for Ni-Al alloy

Parameter	NiAl ₃	Ni ₂ Al ₃	NiAl	Reference
$\Delta S_m / (J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1})$	13.98	14.13	13.46	
$\Delta H_v / (J \cdot mol^{-1})$	9 983	1 054	62 720	
$c / (J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1})$		40		[6]
$D_{LS} / (m^2 \cdot s^{-1})$	5×10^{-10}	7.5×10^{-10}	8×10^{-10}	
$x_{L, eff}$	0.77	0.95	0.91	
a_0 / nm	1	2	1	
T_m / K	1 158	1 408	1 913	
$\sigma_{LS} / (J \cdot m^{-2})$	0.27	0.24	0.35	
α	0.60	0.52	0.87	
$\sigma_m / (J \cdot mol^{-1})$	9 568	8 322	13 920	
$d_d / 10^{-10} m$	2.44	2.40	2.39	
$h / (W \cdot cm^{-2} \cdot K^{-1})$		60, 20		
$\rho / (g \cdot cm^{-3})$	3.98	4.79	5.86	
N_v / cm^{-3}		5×10^{16}		[7]

The selected values without declaring source are from calculation. $T < T_N$, $h = 60 W / (cm^2 \cdot K)$, or $h = 20 W / (cm^2 \cdot K)$ [8, 9].

4 讨论

图2、3的 $T-t$ 曲线表明了熔体温度随时间

的变化, 不同厚度的条带凝固规律基本一致, 区别在于 $100\ \mu\text{m}$ 条带的凝固时间远大于 $70\ \mu\text{m}$ 条带。图 2, 3 曲线中的第 1 个拐点标志着 NiAl 相的析出开始温度(即起始形核温度), 第 2 个拐点标志着 Ni_2Al_3 相的析出开始温度。图中可以清楚地看出连续冷却的多阶段快速凝固过程中化合物相的先后凝固次序是 NiAl , Ni_2Al_3 , NiAl_3 和在起始形核温度时温度的回升现象(即再辉)。

在凝固未开始前由于界面的接触是液体与衬底的紧密接触, 具有较大的界面传热系数($60\ \text{W}/(\text{cm}^2\cdot\text{K})$)^[8, 9], 因此冷却速度较大, 在 $T-t$ 图上表现为较大的斜率。当 NiAl 开始析出时, 由于界面的接触开始由液体的紧密接触变为晶体与衬底的机械接触, 传热系数迅速减小为 $20\ \text{W}/(\text{cm}^2\cdot\text{K})$ 且保持恒定^[9, 10], 再加上结晶潜热的释放, 使熔体的温度有微小的回升。但回升的幅度较小, 原因在于析出固相的体积分数较小^[4]以及前面对界面传热的牛顿冷却方式的假定。之后, 生长所释放潜热的速度和界面上传出热量的速度基本相当, 于是此阶段的温度变化减缓, 冷却速度变小。当 Ni_2Al_3 开始析出时, 由于较大的生长速度^[11]释放出较多的潜热使得温度有较大的回升。随过冷度的下降, 固相体积分数的增加, 潜热的释放速度开始小于界面的传热速度, 于是冷却速度再次变大。到 NiAl_3 的析出阶段时, 剩余液相量很少($< 15\%$ ^[4]), 潜热的释放速度远小于界面的传热速度, 因此, 冷却速度明显加大, NiAl_3 的析出阶段没有表现出温度的回升。

5 结论

基于快速凝固的瞬态形核理论和对连续冷却条件下整个温度区间的瞬态形核数和晶核体积分导出了连续冷却多阶段快速凝固条件下过冷熔体中起始形核温度的计算方法。对 $\text{Ni}_{31.5}\text{Al}_{68.5}$ 合金条带的形成过程中各化合物相析出的起始形核温度计算表明, 该理论计算方法可确定合金快速凝固过程中不同相的析出顺序并对起始形核温度进行理论计算和预测。

[REFERENCES]

- [1] 巴发海, 沈宁福. 平面流铸快速凝固过程的数值模拟研究进展 [J]. 材料科学与工程, 2001, 19(4): 97–104.
BA Fa-hai, SHEN Ning-fu. Recent research and development on numerical simulation of planar flow casting procession [J]. Materials Science and Engineering, 2001, (4): 97–104.
- [2] Lee K Y, Chun P H, Stochastic modelling of solidification grain structures of Al-Cu crystalline ribbons in planar flow casting [J]. ISIJ Int, 1997, 37(1): 38–46.
- [3] Clyne T W. Numerical treatment of rapid solidification [J]. Metall Trans, 1984, 15B: 369–381.
- [4] 巴发海. 快速凝固 Ni-Al 合金的相组成和凝固动力学研究 [D]. 北京: 北京科技大学, 2001.
BA Fa-hai. Phase composition and kinetics study on rapid solidification processing of Ni-Al alloy [D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2001.
- [5] 胡汉起, 沈宁福, 姚山, 等. 金属凝固原理 [M]. 第 2 版. 北京: 机械工业出版社, 2000. 260–261.
HU Han-qi, SHEN Ning-fu, YAO Shan, et al. Solidification Theory of Metal [M]. 2nd Revision. Beijing: Mechanical Industry Press, 2000. 260–261.
- [6] Assadi H, Greer AL. Modeling kinetics of solidification of intermetallic compounds [J]. Mat Sci Eng, 1997, A226–228: 70–75.
- [7] Shao G, Tsakiroopoulos P. Prediction of phase select in rapid solidification using time dependent nucleation theory [J]. Acta Metall Mater, 1994, 42(9): 2937–2940.
- [8] Takeshita K, Shingu P H. Thermal contact during the cooling by the single roller chill block casting [J]. Trans Jap Inst Met, 1986, 27(6): 454–460.
- [9] Davies H A, Shohoji N, Warrington D H. Rapid Solidification Processing II [M]. Claitor's Pub Div, 1980. 153.
- [10] Takeshita K, Shingu P H. An analysis of the heat transfer problem with phase transformation during rapid quenching [J]. Trans Jap Inst Met, 1983, 24(5): 293–296.
- [11] 巴发海, 沈宁福. 快速凝固 Ni-Al 合金中的组成相 [J]. 金属学报, 2001, 37(8): 846–851.
BA Fa-hai, SHEN Ning-fu. Phases precipitated in rapidly solidified Ni-Al alloys [J]. Acta Metallurgica Sinica, 2001, 37(8): 846–851.

Calculation method of initial nucleation temperature of phases during rapid solidification by continuous cooling of multi-step reaction

BA Fa-hai¹, SHEN Ning-fu², YU Gang¹

- (1. State Key Laboratory for Nonlinear Mechanics of Continuous Media,
Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China;
2. Research Center of Materials, Zhengzhou University, Zhengzhou 450002, China)

[Abstract] The calculation method of the initial nucleation temperature was deduced for the condition of continuous cooling by multi-step solidification, based on transient nucleation theory for the integration of the total nucleation number and volume in the whole temperature range. Assuming that the interface heat transfer was in Newton model, the initial nucleation temperature of intermetallic phase was calculated on Ni-Al alloy during ribbons formation by planar flow casting.

[Key words] rapid solidification; transient nucleation; initial nucleation temperature

(编辑 陈爱华)