

[文章编号] 1004-0609(2000)05-0630-05

深过冷 $\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{50}$ 熔体凝固的定向枝晶组织^①

郭学锋^{1, 3}, 刘永长², 杨根仓², 邢建东³

(1. 西安理工大学 材料科学与工程学院, 西安 710048; 2. 西北工业大学 凝固技术国家重点实验室, 西安 710072;

3. 西安交通大学 机械工程学院, 西安 710049)

[摘 要] 在高真空度下, 采用熔融玻璃净化与循环过热相结合的方法, 在宽的过冷度范围内, 研究了 $\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{50}$ 合金凝固组织形态演化过程。结果表明, 随着过冷度增大, 凝固组织发生了 3 次转变。其中, 当 $120\text{ K}(\Delta T_2^*) < \Delta T < 192\text{ K}(\Delta T_3^*)$ 时, 凝固组织发生第 2 次转变, 由粒状晶演变为定向生长的深过冷枝晶。通过组织观察和过冷熔体枝晶生长过程的计算发现, 快速凝固形成的枝晶在再辉和再辉结束后枝晶熟化过程被高度抑制是在该过冷度区间形成定向枝晶的原因。

[关键词] 深过冷; $\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{50}$ 合金; 枝晶熟化; 定向凝固

[中图分类号] TG 143.2

[文献标识码] A

单相合金凝固过程中, 存在临界过冷度 ΔT^* , 当合金熔体过冷度 $\Delta T > \Delta T^*$ 时, 凝固组织骤然细化, 形成成分均匀的粒状晶^[1, 2]。这一现象是 Will-necker^[3] 在过冷 Ni 熔体凝固过程中首次发现, 随后在 Cu-Ni ^[4], Fe-Ni ^[1] 和 Ag-O ^[2] 等多种合金系中得到了证实, 被认为是深过冷单相合金凝固过程中的普遍现象^[5], 并先后提出了压力波形核^[6, 7]、枝晶段外延生长^[1, 8]、枝晶固态相变^[2]、临界生长速度^[4]和 B-模型^[5]等不同的粒化机制, 而且一直是凝固理论和凝聚态物理学界研究的热点。然而, 对于中等过冷度范围内的凝固过程及组织研究甚少。近期研究表明, 过冷单相合金熔体在较低和较高过冷度下凝固时, 存在 2 类不同的粒化过程^[9]; 而在中等过冷度范围凝固时, 单相合金熔体可以形成枝晶组织(在此称其为深过冷枝晶)。至于深过冷枝晶与普通凝固过程中枝晶的区别, 与 2 类粒状晶之间的关系, 以及负温度梯度下实现定向凝固的可能性仍不清楚。为此, 本文在观察 $\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{50}$ 合金深过冷枝晶的基础上, 分析了枝晶生长的热力学机制, 及负温度梯度下的定向凝固过程。

1 实验方法

质量为 20~40 g 的 $\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{50}$ 试样, 由纯度为 99.95% Cu 和 99.987% Ni 在熔融玻璃保护下^[10],

于高频感应炉中原位熔配, 熔炼坩埚由玻璃涂层材料制成。温度由经标准双铂铑热电偶标定的红外温度计监测, 响应时间为 1 ms, 绝对精度为 $\pm 15\text{ K}$ 。熔化程序为: 1) 将金属料放入坩埚中, 在金属料上、下表面加入适量净化剂; 2) 抽真空至 $1.33 \times 10^{-4}\text{ Pa}$, 并加热至 $1173 \sim 1273\text{ K}$, 使净化剂融化并包覆在金属表面; 3) 升温至 1673 K 左右, 保温 2 min 除气; 4) 过热至 1823 K 保温 2 min, 然后进行“凝固→重熔→过热→凝固”循环处理, 并同时监测循环过程中的过冷度。在间隔小于 10K 的预定过冷度下, 用 Ni 针触发试样表面形核, 获得要求的组织。试样经 FeCl_3 盐酸水溶液腐蚀后, 用光学显微镜观察组织。

2 实验结果

$\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{50}$ 在 $15\text{ K}(\Delta T_1^*) \sim 260\text{ K}(\Delta T_4^*)$ 过冷度范围凝固时, 组织发生了 3 次转变, 呈现 4 类不同的显微组织, 如图 1 所示。第 1 次组织转变发生在 $\Delta T < 120\text{ K}(\Delta T_2^*)$ 过冷区间, 因枝晶熔断和再结晶, 组织由低过冷枝晶渐变为第 1 类粒状晶, 如图 1(a) 和 (b) 所示; 第 2 次组织转变发生在 $120\text{ K}(\Delta T_2^*) < \Delta T < 192\text{ K}(\Delta T_3^*)$ 过冷区间, 组织由第 1 类粒状晶转变为深过冷枝晶, 如图 1(c) 所示; 第 3 次组织转变发生在 $\Delta T > 192\text{ K}(\Delta T_3^*)$, 组织由深过

① [基金项目] 国家自然科学基金资助项目(59871041)及陕西省自然科学基金资助项目(98C13)

[收稿日期] 1999-12-21; [修订日期] 2000-03-11

[作者简介] 郭学锋(1962-), 男, 博士后。

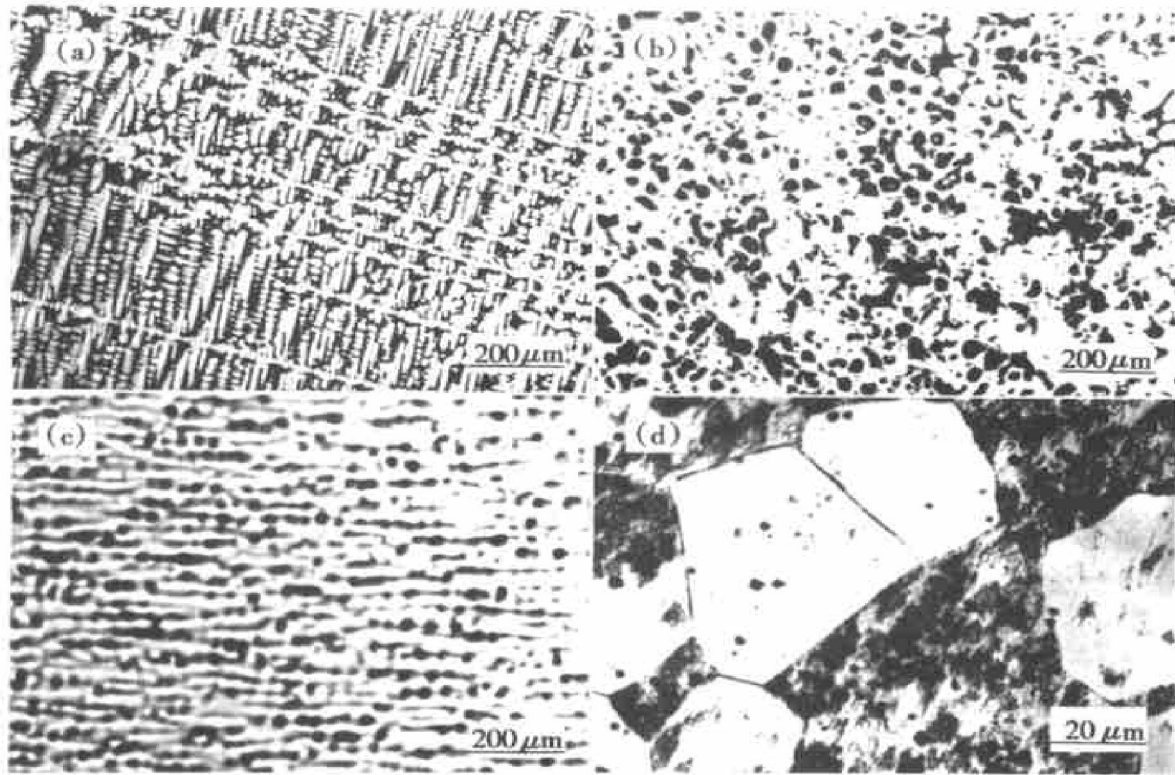


图 1 $\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{50}$ 熔体在不同过冷度下的凝固组织

Fig. 1 Microstructures of $\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{50}$ melts solidified at different undercoolings

(a) -15 K ; (b) -66 K ; (c) -154 K ; (d) -258 K

冷枝晶骤变为第 2 类粒状晶, 如图 1(d) 所示。

深过冷枝晶组织有以下特点: 1) 与低过冷枝晶相比, 深过冷枝晶的熟化和重熔程度轻, 枝晶臂细小均匀, 随着过冷度增大, 枝晶生长的方向性增强, 如图 1(c) 所示; 2) 枝晶自形核点长入熔体, 具有更强的定向生长特征, 说明通过控制形核点位置, 在负温度梯度下可以实现定向凝固, 如图 2 所示。

3 分析与讨论

根据 BCT 模型^[11], 对于 $\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{50}$ 二元合金, 凝固过程中枝晶尖端的过冷度 ΔT 由热过冷 ΔT_t 、成分过冷 ΔT_c 、曲率过冷 ΔT_r 和动力学过冷 ΔT_k 组成:

$$\begin{aligned} \Delta T &= \Delta T_t + \Delta T_c + \Delta T_r + \Delta T_k \\ &= \frac{\Delta H}{c_p} \text{Iv}(P_t) + \\ &\quad m_L C_0 \left| 1 - \frac{m/m_L}{1 - (1-k) \text{Iv}(P_c)} \right| + \\ &\quad \frac{2\Gamma}{r} + \frac{v}{\mu} \end{aligned} \quad (1)$$

式中

$$k = \frac{k_0 + (\alpha_0/D)v}{1 + (\alpha_0/D)v} \quad (2)$$

$$m = m_L \left[1 + \frac{k_0 - k(1 - \ln k/k_0)}{1 - k_0} \right] \quad (3)$$

$$\mu = \frac{\Delta H v_0}{k_B T_L^2} \quad (4)$$

枝晶尖端半径为^[13]

$$r = \frac{\sigma/(\Delta S \sigma^*)}{\frac{P_t \Delta H}{c_p} \xi_t + \frac{2m/P_c C_0 (k-1)}{1 - (1-k) \text{Iv}(P_c)} \xi_c} \quad (5)$$

式中

$$\xi_t = 1 - \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{1}{\sigma^* P_t^2}}} \quad (6)$$

$$\xi_c = 1 + \frac{2k}{1 - 2k - \sqrt{1 + \frac{1}{\sigma^* P_c^2}}} \quad (7)$$

枝晶尖端液、固相成分为^[14]

$$C_L^* = \frac{C_0}{1 - (1-k) \text{Iv}(P_c)} \quad (8)$$

$$C_S^* = \frac{k C_0}{1 - (1-k) \text{Iv}(P_c)} \quad (9)$$

快速凝固过程中的固相体积分数为

$$\varphi_s = \frac{C_L^* - C_0}{C_L^* (1-k)} \quad (10)$$

若假设再辉过程中试样处于绝热状态, 强烈的重熔和扩散使液相和固相成分在再辉结束后的 T_R

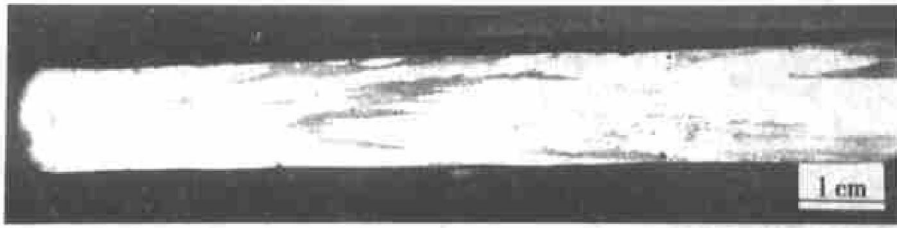


图2 Cu₅₀Ni₅₀熔体在154 K过冷度时定向凝固宏观组织

Fig. 2 Directional solidification macrostructures of Cu₅₀Ni₅₀ alloys solidified for 154 K undercooling

温度下分别达到均匀化^[14]，根据质量守恒定律，存在：

$$\varphi_S^R C_S^R + (1 - \varphi_S^R) C_L^R = C_0 \quad (11)$$

$$C_L^R = C_0 + \frac{T_R - T_L}{m_L} \quad (12)$$

$$C_S^R = k_0 C_L^R \quad (13)$$

再辉结束后固相体积分数为^[14]

$$\varphi_S^R = \frac{T_R - T_L}{\Delta H / c_p} \quad (14)$$

再辉过程中枝晶的重熔分数为

$$\Delta \varphi_s = \varphi_s - \varphi_S^R \quad (15)$$

$\Delta \varphi_s$ 可以通过平衡相图得到。

再辉过程中的过热度为

$$\Delta T_h = T_R - T_S \quad (16)$$

以上各式中参数的物理意义为： ΔH 和 ΔS 为合金的熔化焓和熵， c_p 合金的比定压热容， I_v 为 Ivantsov 函数， μ 为界面动力学生长系数， m_L 和 k_0 为平衡时液相线斜率和溶质分配系数， k 和 m' 是与凝固速度相关的溶质分配系数和液相线斜率， P_t 和 P_c 为合金的热 Peclet 数和溶质 Peclet 数， C_0 为初始合金成分， $\Gamma = \sigma / \Delta S$ 为 Gibbs-Thomson 系数， σ 为固/液界面能， v 为枝晶尖端生长速度， v_0 为合金熔体中的声速， $\sigma^* = 1/4\pi^2$ 为稳定性常数， a_0 为合金晶体原子间距， D 为合金原子扩散系数， T_N 为形核温度， C_L^R 、 C_S^R 和 φ_S^R 分别为 T_R 时体系的平衡液、固相成分和固相体积分数， T_S 为快速凝固过程中枝晶成分 C_S^* 对应的平衡固相线温度。

由式(1)~(16)计算后得到枝晶尖端半径及各过冷度分量如图3所示，枝晶尖端液、固相的成分 C_L^* 、 C_S^* 和再辉过热度 ΔT_h 如图4所示，快速凝固过程中的固相体积分数 φ_s ，再辉结束后的固相分数 φ_S^R 和再辉结束后枝晶的重熔分数 $\Delta \varphi_s$ 如图5所示。计算过程中各物理参数列于表1^[15]。

在 $\Delta T < 70$ K 的过冷度区间内， $\Delta T_c > \Delta T_t$ ，枝晶生长过程由溶质扩散控制，随着过冷度的增大，枝晶尖端半径开始显著减小，当过冷度为50 K 时

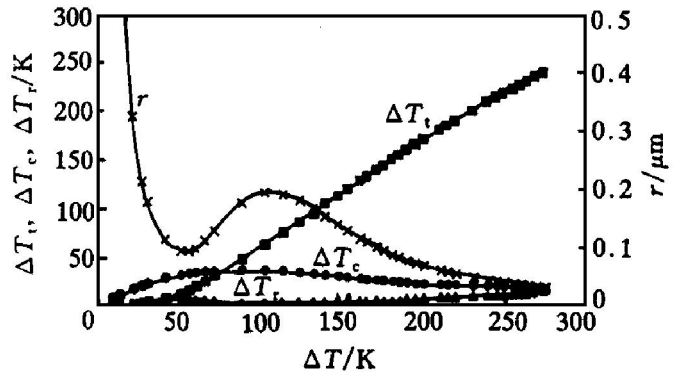


图3 合金熔体过冷度与枝晶尖端半径和成分过冷度的关系

Fig. 3 Dendrite tip radius and contribution undercoolings vs melt undercooling

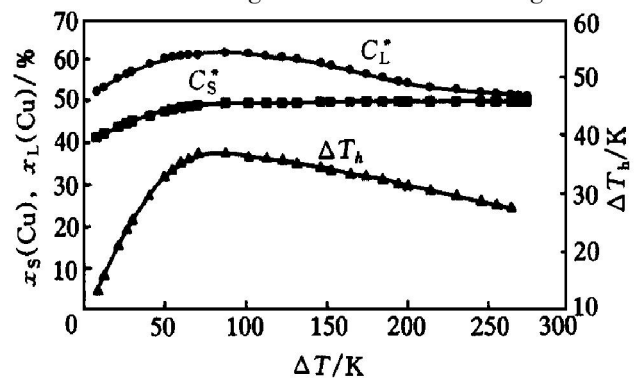


图4 快速凝固过程中枝晶尖端液、固相成分和再辉过热度

Fig. 4 Compositions of melt and crystal at dendritic tip and recalescence superheating during solidification at different undercoolings

达到极小值，然后随着过冷度增大，枝晶尖端半径缓慢增大，但是仍然处在极小值区间，如图3所示。而枝晶尖端液、固成分低熔点组元含量则较高，在过冷度为70 K 时达到最大值，同时再辉过热度 and 枝晶重熔分数升高。因此，在该过冷度区间，随着过冷度升高，枝晶发生严重重熔，组织由低过冷度时的普通树枝晶渐变为粒状晶。 $\Delta T > 70$ K 时， $\Delta T_c < \Delta T_t$ ，枝晶生长过程由溶质扩散控制逐步转变为热扩散控制，如图3所示。过冷度越大， ΔT_t

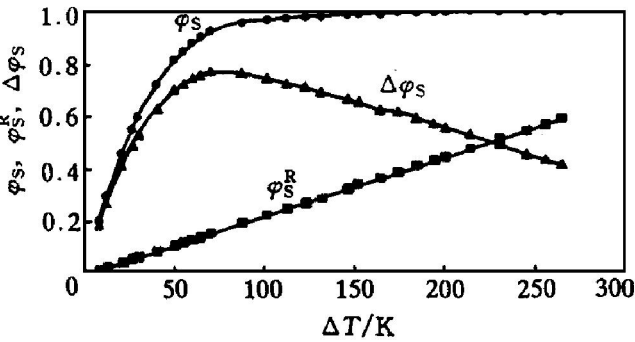


图 5 固相体积分数与过冷度的关系

Fig. 5 Solid phase volume fraction at different states vs melt undercooling

表 1 Cu₅₀Ni₅₀合金的热物性参数

Table 1 Physical properties of Cu₅₀Ni₅₀ alloy

Parameter	Value	Parameter	Value
$\Delta H / (\text{kJ} \cdot \text{m}^{-3})$	2.211×10^6	$c_p / (\text{J} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{K}^{-1})$	5.234×10^6
$a / (\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	3.0×10^{-6}	$D / (\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	6.0×10^{-9}
$\alpha / (\text{J} \cdot \text{m}^{-2})$	0.374	k_0	0.791
m	-3.151	a_0 / m	3.0×10^{-10}
$V_0 / (\text{m} \cdot \text{s}^{-1})$	2 000	T_L / K	1 585

越大,越有利于凝固过程中枝晶尖端潜热消散。因为过冷熔体吸热,再辉过热度 和枝晶尖端液相低熔点组元含量减小,如图 4 所示,枝晶重熔分数降低,如图 5 所示,熟化程度渐渐被抑制。在 $70\text{ K} < \Delta T < 120\text{ K}$ 过冷度范围内,初生枝晶的熟化尚不能被完全抑制,凝固组织仍然为粒状晶。当 $\Delta T > 120\text{ K}$,枝晶熟化被高度抑制,形成挺直细密的枝晶组织。由此可见,熟化过程在 $\Delta T < 120\text{ K}$ 过冷度区间始终存在,晶粒的粒化是个渐变的过程,不可能象文献[9]介绍的那样确定低过冷度下晶粒粒化的临界过冷度。

传统定向凝固是在正温度梯度约束下,通过抑制固液界面前形核,实现定向生长。深过冷定向凝固是在负温度梯度下,通过枝晶自由生长过程中的自然淘汰而完成,如图 2 所示,凝固过程中放出的结晶潜热绝大部分被陷入过冷熔体中。因此,欲实现无外界约束条件下的定向凝固,合金熔体的过冷度下限须达到热扩散控制为主的枝晶生长过程,上限须小于第 2 类粒化的临界过冷度,即 $\Delta T_2^* < \Delta T < \Delta T_3^*$ 。

4 结论

1) Cu₅₀Ni₅₀在 $\Delta T < 120\text{ K}$ 过冷度区间始终存

在枝晶熟化,晶粒粒化是一个渐变过程,不可能确定低过冷度下晶粒粒化的临界过冷度。

2) Cu₅₀Ni₅₀ 在 $15\sim 260\text{ K}$ 过冷度范围内凝固时,组织存在 3 次转变,呈现出普通树枝晶、第 1 类粒状晶、深过冷枝晶和第 2 类粒状晶 4 类不同的显微组织。

3) Cu₅₀Ni₅₀ 合金中存在一个临界过冷度区间 $120\text{ K}(\Delta T_2^*) < \Delta T < 192\text{ K}(\Delta T_3^*)$,当熔体过冷度介于该过冷区间时,凝固组织为深过冷枝晶,且可以实现定向凝固。

[REFERENCES]

[1] Kattamis T Z and Flemings M C. Dendrite structure and grain size of undercooled melts [J]. Trans Met Soc AIME, 1966, 236: 1523- 1532.

[2] Powell G L F and Hogan L M. The influence of oxygen content on the grain size of undercooled silver [J]. Trans Met Soc AIME, 1969, 245: 407- 412.

[3] Willnecker R, Herlach D M and Feuerbacher B. Grain refinement produced by a critical crystal growth velocity in undercooled melts [J]. Appl Phys Lett, 1990, 56: 324- 326.

[4] Herlach D M. Non-equilibrium solidification of undercooled metallic melts [J]. Mater Sci Eng, 1994, R12: 177- 272.

[5] Schwarz M, Karma A, Eckler K, et al. Physical mechanism of grain refinement in solidification of undercooled melts [J]. Phys Rev Lett, 1994, 73: 1380- 1383.

[6] Horvay G J. The tension field created by a spherical nucleus freezing into its less dense undercooled melt [J]. Heat Mass Transfer, 1965, 8: 195- 243.

[7] Glicksman M E. Dynamic effects arising from high-speed solidification [J]. Acta Metall, 1965, 13: 1231- 1246.

[8] Jackson K A, Seward III T P, et al. On the origin of the equiaxed zone in castings [J]. Trans TMS-AIME, 1966, 236: 149- 158.

[9] Gartner F, Ramous E, et al. Texture analysis of the development of microstructure in Cu-30at% Ni alloy droplets solidified at selected undercoolings [J]. Acta Mater, 1997, 45: 51- 66.

[10] GUO Xue-feng(郭学锋), YANG Gen-cang(杨根仓), XING Jian-dong(邢建东). The effect of glass composition on the undercooling stability of Cu-Ni melts(玻璃组成与 Cu-Ni 熔体过冷稳定性) [J]. Foundry Technology(铸造技术), 1999, 114: 47.

[11] Boettinger W J, Coriell S R and Trivedi R. Mehrabian R and Parrish P A, eds. Rapid Solidification Process-

- ing: Principle and Technologies IV [M]. Baton Rouge, LA: 1988. 13.
- [12] Aziz M J. Model for solute redistribution during rapid solidification [J]. J Appl Phys, 1982, 53: 1158.
- [13] Trivedi R, Lipton J and Kurz W. Effect of growth rate dependent partition coefficient on the dendritic growth in undercooled melts [J]. Acta Metall, 1987, 35: 965 – 970.
- [14] Wu Y, Flemings M C, et al. Dendritic growth of undercooled nickel-tin: Part 3 [J]. Metall Trans A, 1988, 19A: 1109– 1119.
- [15] Li J F, Yang G C and Zhou Y H. Mode of dendrite growth in undercooled alloy melts [J]. Mater Res Bull, 1998, 33(1): 141– 148.

Directional dendritic microstructures solidified from undercooled $\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{50}$ melts

GUO Xue-feng^{1, 3}, LIU Yong-chang², YANG Ge-rang², XING Jian-dong³

(1. College of Material Science and Technology,

Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, P. R. China;

2. State Key Laboratory of Solidification Processing,

Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, P. R. China;

3. School of Mechanical Engineering,

Xi'an JiaoTong University, Xi'an 710049, P. R. China)

[Abstract] The evolution of solidification microstructures in undercooled $\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{50}$ melts was systematically investigated, by using glass fluxing technique combined with cycle superheating in high vacuum. Within the achieved wide range of undercoolings, three consecutive microstructural transitions with the increase of undercooling are revealed. When the melt undercooled into the range of $120\text{ K}(\Delta T_2^*) < \Delta T < 192\text{ K}(\Delta T_3^*)$, the second transition of microstructure from the first refined granular grain to coarse grained dendritic microstructure takes place. And in this undercooling range, directional dendritic solidification can be realized. Based on the microstructure observation as well as calculations of the solid/liquid composition and undercooling using BCT model of the dendritic growth, it is found that the ripping and remelting processes of dendrites are restrained, which causes the formation of directional dendrites.

[Key words] superundercooling; $\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{50}$ alloys; dendritic ripping; directional solidification

(编辑 杨 兵)