

深过冷 Ni-50%Cu 合金的晶粒细化*

李金富 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 Ni-50%Cu 合金随过冷度的增加发生两次明显的晶粒细化过程, 第一次产生于 50 — 100 K 的过冷度范围内, 第二次发生于临界过冷度 220 K 之后. 实验首次发现高过冷度下细化合金的晶粒内含有枝晶亚结构. 理论分析指出, 枝晶重熔倾向的大小可用枝晶主干中最先析出的固相在再辉过程中的无量纲过热度来衡量, 该无量纲过热度随原始过冷度的增加先增后减, 其最大值对应于第一次细化发生的过冷度区间. 热力学计算和组织分析表明, 小过冷下的晶粒细化是由枝晶重熔引起的, 而高过冷下的细小晶粒是应力作用下枝晶破碎及再结晶后的产物.

关键词 过冷, Ni-Cu 合金, 晶粒细化, 热力学

中图分类号 TG111.4

GRAIN REFINEMENT IN UNDERCOOLED Ni-50%Cu ALLOY

LI Jinfu, YANG Gencang, ZHOU Yaohe

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

Correspondent: LI Jinfu, associate professor, Tel: (029)8492374, Fax: (029)8491000,

E-mail: GencangY @ nwpu.edu.cn

Manuscript received 1997-01-29, in revised form 1997-04-14

ABSTRACT With undercooling increasing, the undercooled Ni-50%Cu alloy underwent two grain refinement processes. One occurred in the undercooling range of 50 — 100 K and the other one at the undercoolings higher than the critical value 220K where the refined crystal possesses the dendritic substructures. It is suggested that the tendency to remelting of the primarily formed dendrite can be evaluated with the dimensionless superheating of the earliest frozen part in the dendrite stems during recalescence. The dimensionless superheating increases first and then decreases with increasing undercooling, and its highest value corresponds to the undercooling range in which the first grain refinement takes place. Both the thermodynamic analysis and the crystal configuration indicate that the grain refinement at low undercoolings is caused by the remelting of solid and that at higher undercoolings by stress which leads to the disintegration and recrystallization of the primary dendrite.

KEY WORDS undercooling, Ni-Cu alloy, grain refinement, thermodynamic analysis

过冷单相合金普遍以枝状方式进行凝固, 但众多的研究表明, 该类合金存在一临界过冷度 ΔT^* , 当过冷度 $\Delta T > \Delta T^*$ 后, 合金组织由发达的树枝晶转变为细小的等轴晶, 晶粒度降低约 2

* 国家自然科学基金重点资助项目 59431011

收到初稿日期: 1997-01-29, 收到修改稿日期: 1997-04-14

个数量级^[1]。临界过冷度下的晶粒细化机理目前尚无定论,代表性的观点有固相重熔论^[2]、再结晶论^[3]、溶质扩散向热扩散转变论^[4]及均质形核论^[5]等。近期个别研究者^[6]发现,在较小的过冷度下还存在一次晶粒细化现象,所以,过冷合金的组织细化机理远未解决,特别是细化过程的热力学分析仍是空白,而这对正确认识组织演化机理是非常必要的。本文试图从热力学计算和组织形态分析等方面以 Ni-50%Cu (原子分数,下同)合金为对象,阐述过冷单相合金凝固组织随过冷度的演化规律。

1 实验方法

Ni-50%Cu 合金用纯度大于 99.99% 的 Ni 和 Cu 配制,试样重 20 g。实验在高频感应加热装置上进行,首先将硼硅酸钠玻璃净化剂在石英坩埚内熔化,再投入合金料,依靠净化剂的吸附作用和循环过热来去除、分解合金中可能做为形核衬底的夹杂物,以此获得深过冷。合金的热历史用经标准双铂铑热电偶标定的红外光学高温计测定,其绝对误差小于 5 K。凝固后的试样自形核点处剖开,用氯化铁和盐酸的水溶液腐蚀后进行金相组织分析。

2 实验结果

过冷 Ni-50%Cu 合金的晶粒度随过冷度的变化见图 1。较小过冷度下枝晶的自由生长促使合金凝固成发达的等轴晶。随过冷度增加,晶粒度上升。但在 50—100 K 的过冷度范围内,组织转变为细小粒状晶,其晶粒度约在 50 μm 左右。在 100—200 K 的过冷度范围内得到了发达的树枝晶。实验确定的 Ni-50%Cu 合金的临界过冷度 $\Delta T^*=220$ K, $\Delta T > \Delta T^*$ 后,组织由细小的等轴晶构成,其晶粒度小于 50 μm 。不同过冷度下的典型组织见图 2。扫描电镜下观察到的两次细化组织如图 3 所示。

从图 2b 和图 3a 可见,低过冷度下的晶粒细化是由枝晶重熔引起的,枝晶熔断优先发生于分枝的根部,一个晶粒内一般只有一个枝晶臂,晶粒外观比较圆滑,在凝固后的组织中还可发现针状重熔区(图 3a 箭头所指处)。

以往人们在研究过冷合金的凝固组织时,只注意到临界过冷度后的晶粒细化现象,但未能揭示此时晶粒内的亚结构^[1-6]。本实验结果

表明,虽然 $\Delta T > \Delta T^*$ 时的晶粒度甚至比第一次细化时的还小,但从图 3b 可见,此时晶粒内仍含有枝晶亚结构,即单个晶粒内含有多个枝晶节点,晶界两侧的枝晶过渡吻合良好(A 处),该组织的晶界为多边形,它既可横切原始枝晶轴,亦可纵切分枝轴,并且远比此时枝晶臂间的晶界区域(图 3b 中 B 所指的下凹区)窄,这充分说明该细窄晶界处不是最后凝固的区域,这种组织也来源于原始枝晶。同时发现, $\Delta T > \Delta T^*$ 后的组织中含有众多的孪晶(图 2d)。

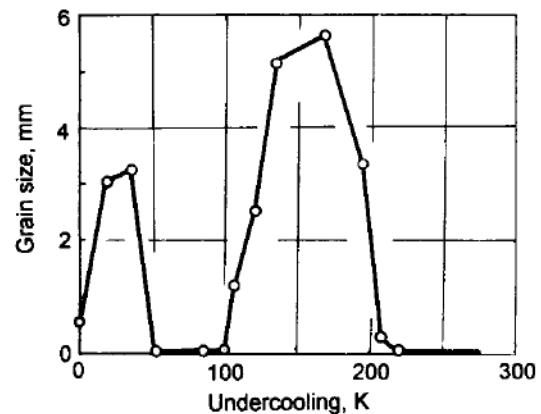


图 1 过冷 Ni-50%Cu 合金的晶粒度与过冷度的关系

Fig.1 Grain size of Ni-50%Cu alloy with various undercoolings

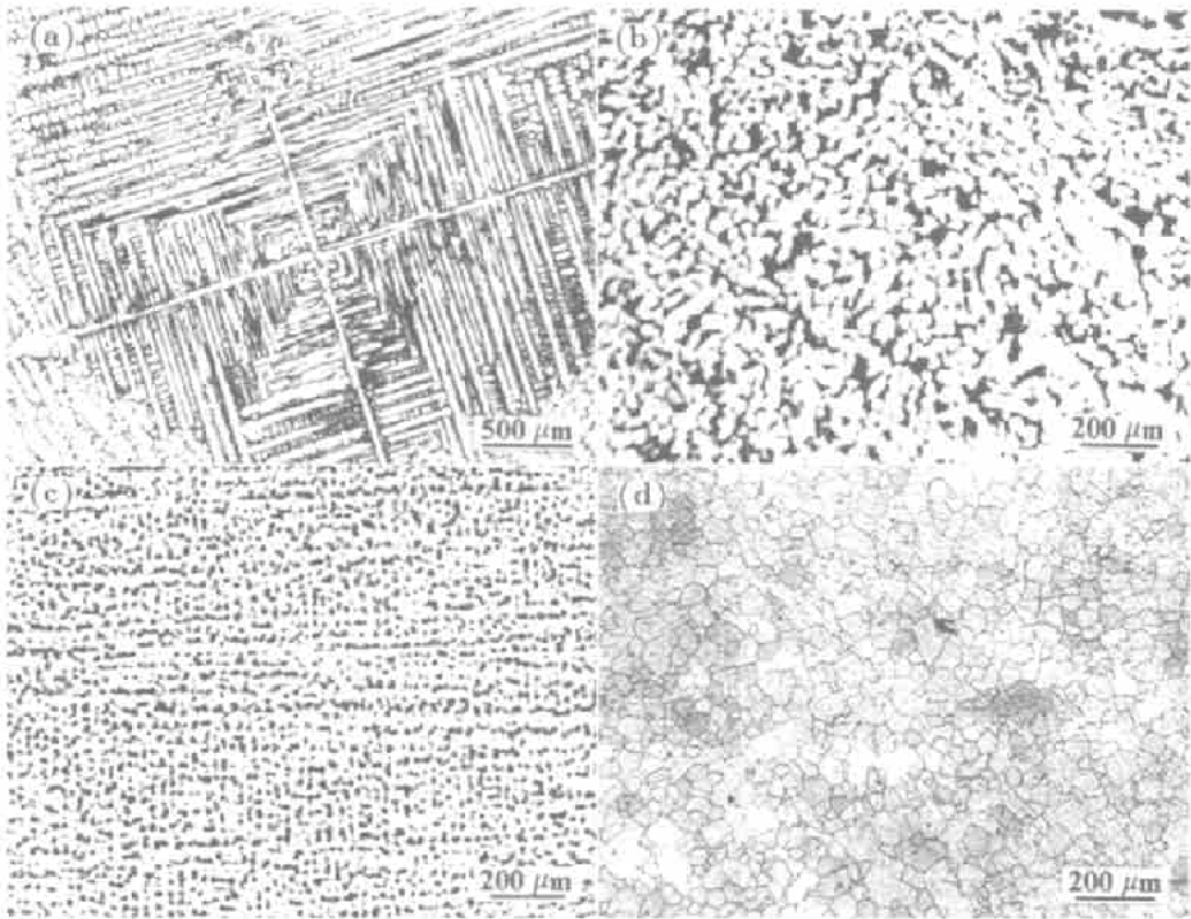


图 2 不同过冷度下 Ni-50%Cu 合金的微观组织

Fig.2 Microstructures of Ni-50%Cu alloy undercooled at 22 K (a), 50 K (b), 167 K (c) and 278 K (d)

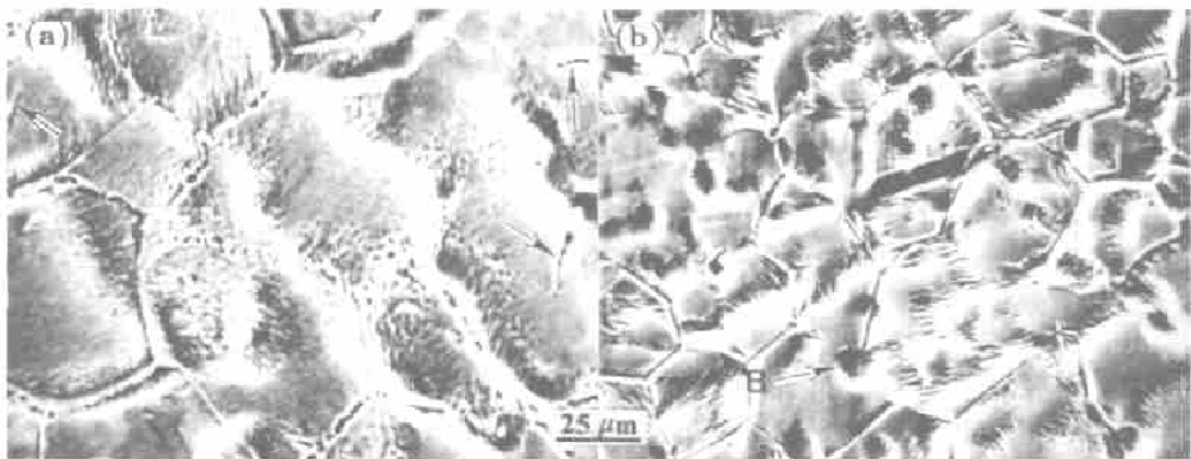


图 3 细化后的晶体形貌

Fig.3 The refined crystal configuration (SEM) undercooled at 50 K (a) and 278 K (b)

3 实验结果分析

3.1 重熔热力学

过冷熔体凝固时首先经历快速凝固阶段, 并伴随有显著的温度再辉现象, 然后转入慢速凝

固阶段, 依靠向外界散热进行凝固. 所以最早析出的枝晶骨架要经历一过热过程, 枝晶的重熔熟化要比正常凝固时严重得多.

由平衡相图知, 任一固相在加热到其平衡固相线温度之上时, 其被熔化的质量分数 f_L 与所处的过热度 ΔT_{sh} 间存在下列关系

$$f_L' = \frac{k_0 \Delta T_{sh} / \Delta T_0'}{1 - (1 - k_0) \Delta T_{sh} / \Delta T_0'} \quad (1)$$

式中 k_0 是平衡溶质分配系数, $\Delta T_0'$ 是该固相成分对应的平衡结晶温度范围. 若定义无量纲过热度为 $\Delta \bar{T}_{sh} = \Delta T_{sh} / \Delta T_0'$, 则

$$f_L' = \frac{k_0 \Delta \bar{T}_{sh}}{1 - (1 - k_0) \Delta \bar{T}_{sh}} \quad (2)$$

可见液相分数只与无量纲过热度有关, $\Delta \bar{T}_{sh} = 0$ 时无过热, $f_L' = 0$ 表示重熔不发生; 而 $\Delta \bar{T}_{sh} = 1$, $f_L' = 1$ 表示全部溶解. 所以可用 $\Delta \bar{T}_{sh}$ 来衡量固相被重熔的程度.

因此, 对于过冷熔体的凝固, 可用最早析出的固相 (即枝晶主干中心部分) 在再辉过程中的无量纲过热度 $\Delta \bar{T}_{sh}$ 来衡量枝晶重熔的程度. 此时

$$\Delta \bar{T}_{sh} = \frac{T_R - T_s'}{\Delta T_0'} \quad (3)$$

式中 T_R 是过冷度为 ΔT 时的最高再辉温度, T_s' 是该过冷度下析出的枝晶主干中心的固相成分 C_s' 所对应的平衡固相线温度, $\Delta T_0'$ 为平衡相图上成分 C_s' 所对应的结晶温度范围. 显然

$$T_s' = T_L + m_L \left(\frac{C_s'}{k_0} - C_0 \right) \quad (4)$$

$$\Delta T_0' = m_L C_s' \left(1 - \frac{1}{K_0} \right) \quad (5)$$

其中 T_L 为合金原始成分 C_0 对应的平衡液相线温度, m_L 为平衡液相线斜率. 由过冷熔体中枝晶生长的稳态扩散解^[7] 知, 枝晶主干中心的成分即为快速凝固时枝晶尖端的固相成分, 即

$$C_s' = \frac{k C_0}{1 - (1 - k) I_v(P_C)} \quad (6)$$

其中 k 是受生长速度影响的非平衡溶质分配系数

$$k = \frac{k_0 + V/V_D}{1 + V/V_D} \quad (7)$$

而 $I_v(P_C) = P_C \exp(P_C) E_1(P_C)$ 是溶质 Peclet 数 P_C 的 Ivantsov 函数, $P_C = VR/(2D)$; $V_D = D/a_0$ 是溶质扩散速度, V 为生长速度, R 为枝晶尖端半径, D 为液相中溶质扩散系数, a_0 为扩散特征长度. V, R 可用 BCT^[8] 模型来求解.

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固相成分在 T_R 时分别达到了均匀化 (该假设已为多个实验所证实^[9]), 则根据质量守恒定律有

$$f_S^R C_S^R + (1 - f_S^R) C_L^R = C_0 \quad (8)$$

C_L^R, C_S^R 和 f_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

$$C_L^R = C_0 + \frac{T_R - T_L}{m_L} \quad (9)$$

$$C_S^R = k_0 C_L^R \quad (10)$$

$$f_S^R = \frac{T_R - T_N}{\Delta H / C_p} \quad (11)$$

式中, ΔH 为合金的熔化热, C_p 为合金的定压比热, T_N 为形核开始温度, 由式 (8—11) 即可求得 T_R .

Ni-50%Cu 合金的各项参数值^[10] 如下: $\Delta H=2.211 \times 10^9 \text{ J/m}^3$, $C_p=5.234 \times 10^6 \text{ J/(m}^3 \cdot \text{K)}$, $\alpha=3.0 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$, $D=6.0 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, $\sigma=0.374 \text{ J/m}^2$, $k_0=0.791$, $m_L=-3.15 \text{ K/\%}$, $a_0=3.0 \times 10^{-10} \text{ m}$, $V_0=2000 \text{ m/s}$, $T_L=1585 \text{ K}$. 利用这些数据求得过冷 Ni-50%Cu 合金凝固时枝晶中最早析出固相的无量纲过热度与原始过冷度间的关系, 如图 4 所示. 随过冷度的增加, 过热度上升, $\Delta T=90 \text{ K}$ 时 $\Delta \bar{T}_{sh}$ 达到其最大值, 随后降低. $\Delta \bar{T}_{sh}$ 的最大值所指示的过冷度区域和第一次细化发生的区域基本吻合. 计算结果同时表明, $\Delta T > \Delta T^*$ 时 $\Delta \bar{T}_{sh}$ 已变得较小, 此时的晶粒细化不可能由重熔引起, 否则, 不能解释过冷度在 $100 - 220 \text{ K}$ 之间树枝晶组织保持较为完整这一现象, 因为此时 $\Delta \bar{T}_{sh}$ 要比 $\Delta T > \Delta T^*$ 时大.

3.2 凝固时间

凝固时间影响枝晶重熔的充分程度. 随过冷度的增加, 凝固期间向外导出的热量减少, 所以凝固时间缩短. 图 5 是冷却速度为 4.3 K/s 时 Ni-50%Cu 合金试样的凝固时间随过冷度的变化情况. 第一次细化的过冷度范围偏向于最大过热度的左侧, 这与凝固时间随过冷度的降低有关. 临界过冷度之后凝固时间很短这一事实也说明, 此时的晶粒细化不能归咎于固相重熔.

3.3 应力作用

过冷液态金属中一旦形核即进行快速凝固, 此时凝固收缩若不能被液相及时补充就可能在液固界面造成许多空穴, 这些空穴破裂时产生很大的冲击波^[5]. 一些研究者^[1] 和本文作者均在临界过冷度后的试样凝固过程中发现有响亮的爆裂声. 所谓空穴形核论正是在这种情况下提出来的. 但前述组织特征分析已说明 $\Delta T > \Delta T^*$ 后的各个晶粒并不是由单个晶核发展成的, 所以可排除空穴形核的可能.

但该冲击波作用于固相枝晶骨架却可导致枝晶网的剧烈变形, 产生图 2d 所示的形变孪晶 (箭头指处), 其中的严重变形区发展为晶界. 在快速凝固之后进行的缓凝及固相冷却过程中经塑性变形的枝晶通过再结晶可使晶粒度进一步下降. Eckler 等^[11] 指出, 对应于 ΔT^* 的临界生长速度约为 20 m/s . 本文求得 Ni-50%Cu 合金在临界过冷度 220 K 时的生长速度为 27 m/s . 若考虑到合金间性质的不同对产生空穴的临界速度的影响及临界过冷度确定上的差异 (如 Ni-50%Cu 合金在过冷度为 200 K 时生长速度即降至 19 m/s), 该临界速度值与前述值较一致.

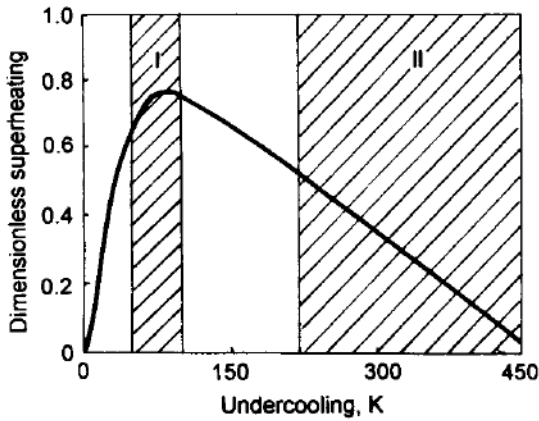


图 4 Ni-50%Cu 合金的无量纲过热度 and 原始过冷度的关系

Fig.4 Dimensionless superheating of Ni-50%Cu alloy vs undercooling

I — first refinement zone

II — secondary refinement zone

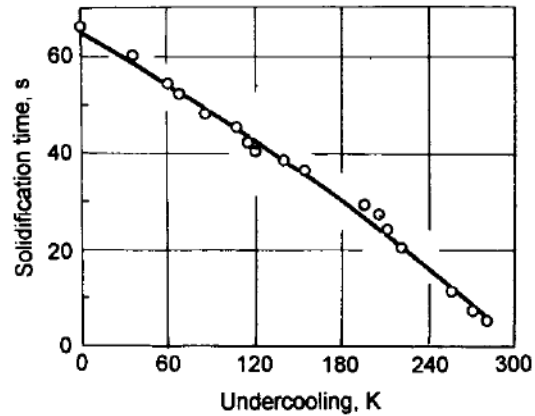


图 5 不同过冷度下 Ni-50%Cu 合金的凝固时间

Fig.5 Relationship of solidification time of Ni-50%Cu alloy with undercooling

4 结 论

(1) Ni-50%Cu 合金的组织随过冷度增加发生两次晶粒细化过程, 第一次细化发生于 50 — 100 K 的过冷度范围内, 而第二次细化发生于临界过冷度 220 K 之后, 后者的晶粒中含有枝晶亚结构.

(2) 该合金的第一次晶粒细化是由枝晶重熔引起的, 第二次细化则是枝晶骨架在凝固收缩导致的空穴破裂时所释放出的冲击力作用下, 发生破碎形成的, 缓凝及固态冷却过程中的固相再结晶可使晶粒度进一步下降.

参 考 文 献

- 1 Herlach D M. *Mater Sci Eng*, 1994; R12: 177
- 2 Kattamis T Z, Flemings M C. *AFS Trans*, 1967; 75: 191
- 3 Powell G L F. *J Mater Sci Lett*, 1991; 10: 745
- 4 Eckler K, Cochrane R F, Herlach D M, Feuerbacher B, Jurisch M. *Phys Rev B*, 1992; 45: 5019
- 5 Hunt J D, Jackson K A. *J Appl Phys*, 1966; 37: 254
- 6 Schwarz M, Karma A, Eckler K, Herlach D M. *Phys Rev Lett*, 1994; 73: 1380
- 7 Ivantsov G P. *Dokl Akad Nauk SSSR*, 1947; 58: 567
- 8 Boettinger W J, Coriell S R, Trivedi R. In: Mehrabian R, Parrish P A eds., *Rapid Solidification Processing: Principles and Technologies IV*, Baton Rouge, LA: Claitor's Publishing Division, 1988: 13
- 9 Piccone T P, Wu Y, Shiohara Y, Flemings M C. *Metall Trans*, 1987; 18A: 925
- 10 Willnecker R, Herlach D M, Feuerbacher B. *Phys Rev Lett*, 1989; 62: 2707
- 11 Eckler K, Herlach D M. *Metall Trans*, 1992; 23A: 2672