

# Al-4% Cu 合金定向凝固枝晶/胞晶转变速率的研究

Research of Dendrite/ Cellular Interfacial Transitional Velocity in Directionally Solidified Al-4% Cu Alloy

屈 敏, 刘 林, 张卫国, 赵新宝, 张 军, 傅恒志  
(西北工业大学 凝固技术国家重点实验室, 西安 710072)

QU Min, LIU Lin, ZHANG Wei-guo,  
ZHAO Xin-bao, ZHANG Jun, FU Heng-zhi  
(State Key Laboratory of Solidification Processing,  
Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

**摘要:** 通过实验和理论对比研究 Al-4% (质量分数) Cu 合金定向凝固胞晶/枝晶转变过程, 得到胞晶/枝晶转变发生在尖端半径变化的拐点处。采用 KGT 模型与非平衡效应研究与胞晶/枝晶转变过程相对应的高速枝晶/胞晶转变特征。结果表明: 尖端半径和界面温度均随抽拉速率的增加而减小, 到达临界值后又急速增大。枝晶/胞晶转变发生在尖端半径和界面温度的拐点处, 即在尖端半径和界面温度最小时发生转变; 溶质截留在枝晶/胞晶转变过程中作用明显, 大大减小了微观偏析。

**关键词:** 定向凝固; 枝晶/胞晶转变; 界面温度; 尖端半径; 溶质截留

中图分类号: TG113.1; TG111.4 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2008)12-0001-05

**Abstract:** The transition from cellular to dendrite was obtained at the spindle of tip radius by comparing experimental and theoretical study on Al-4% Cu alloy during directional solidification. It was found that the tip radius fell quickly in cellular stage but fell slowly in dendrite stage. The KGT (W. Kurz, B. Giovanola and R. Trivedi) model and non-equilibrium effect were applied to research the tip radius and interface temperature in order to obtain the transitional characteristic from dendrite to cellular. The results indicated that the tip radius and interface temperature were both decreased with increasing withdrawal rate, after reached the critical points, finally turned to rise sharply. It was eventually obtained that the transition from dendrite to cellular was occurred at the spindle of tip radius and temperature, that was the tip radius and tip temperature reached minimum,  $V_{R_{min}}$  and  $V_{T_{min}}$ . Moreover, solute trapping became obvious during the transition, which led to decrease of microsegregation.

**Key words:** directional solidification; dendrite to cellular transition; interface temperature; tip radius; solute trapping

凝固界面形态演化与选择直接决定了实际材料和铸件的凝固组织特征和性能, 由于定向凝固过程的可控性及其在凝固理论研究上的重要性, 因此定向凝固界面形态演化及其稳定性一直是物理学家和材料学家关注的焦点之一。

1953 年, Chermers 等<sup>[1,2]</sup> 首先提出了成分过冷理论, 该理论首次对胞晶和枝晶的形成提出了初步的解释, 但是也存在着诸如把平衡热力学应用到非平衡的动力学之中不足。鉴于这些问题, Millins 和 Sekerka<sup>[3,4]</sup> 对此进行研究, 得到界面稳定性的线性动力学理

论。预言了快速的绝对稳定性现象。但是对更高温度梯度和凝固速率的演化规律, 特别是凝固体系在靠近绝对稳定速度时的枝晶/细胞晶的凝固行为仍缺少解释。近来, 郭景杰<sup>[5]</sup> 采用相场模拟方法对 Ti-5Al-45 高速下形态演化进行研究, 发现了胞枝晶/细胞晶转变现象。Xu<sup>[6]</sup> 采用激光重熔、甩带法和 Bridgman 定向凝固三种方法得到了片状枝晶和细胞晶, 但是该转变的系统条件均发生变化, 不具可比性。以上工作虽然得到了枝晶/胞晶转变现象, 但具有一定偶然性, 对其他合金的转变速率无法起到借鉴作用, 不具通用性。

实际上, 由于枝晶/胞晶转变的发生需要很大的速度, 一直无法估算, 枝晶/胞晶转变很难得到。而且凝固过程中的淬火速度本来就很快, 因而很难确定淬火界面的位置<sup>[7]</sup>。鉴于这个问题, 大量学者<sup>[8-14]</sup>长期致力于高速下的界面形态演化的研究, 虽然尚未得到明确的转变机理, 但是发现了低速下枝晶界面不稳定的基本思想对高速下枝晶组织的不稳定同样适用, 得到了枝晶/细胞晶转变是与低速的胞晶/枝晶转变相对应的, 这对以后研究高速枝晶/胞晶转变奠定了基础, 为研究枝晶/胞晶转变指明了方向。

研究高速下枝晶/细胞晶的转变, 无论对理论还是实验研究都具有指导意义, 而且在实际应用中可极大改善材料的组织和性能。因此, 本工作以 A+4% (质量分数, 下同) Cu 合金为对象进行研究, 从胞晶/枝晶转变入手, 结合实验和理论对比研究胞晶/枝晶转变特征, 根据胞晶/枝晶的转变特征, 考虑到非平衡效应, 通过 KGT 模型进行计算, 得到枝晶/细胞晶转变的机理特征, 从而得到发生枝晶/胞晶转变的速率, 对实验研究枝晶/胞晶转变起到指导性作用。

## 1 实验方法

A+4% Cu 合金采用 A+Cu 中间合金 (Cu 含量 51.87%) 和 99.99% 超纯铝在真空感应炉中配制而成, 熔化后浇入内腔直径为 60mm, 高为 180mm 的蜡模中, 然后切割成直径为 3.5mm, 长为 120mm 的试棒。将试棒表面打磨光滑, 用丙酮清洗, 在定向凝固电阻炉中加热至 1000℃ 并保温 30min, 然后按设定的速率进行抽拉, 并采用气动装置进行液淬。实验完成后对试样进行打磨抛光, 用 Kroll 腐蚀剂 ( $\text{H}_2\text{O}:\text{HNO}_3:\text{HF}$ ) 进行微观腐蚀, 采用 Leica DM4000 光学显微镜观察金相组织。

通常条件下, 胞晶呈整齐的棱柱状生长, 从试样纵切面中, 并不能保证所得的胞晶为生长过程中最大轴向切面的胞晶, 因此, 在本研究中, 胞晶尖端半径  $R$  是通过测量横截面的六方胞的半径而得到, 尖端半径即为六边形长轴的一半, 如图 1a 所示。枝晶尖端为旋转抛物面状, 尖端半径  $R$  可通过做内切圆的方法得到<sup>[15]</sup>, 圆心到切点的距离即为枝晶尖端半径, 见图 1b。

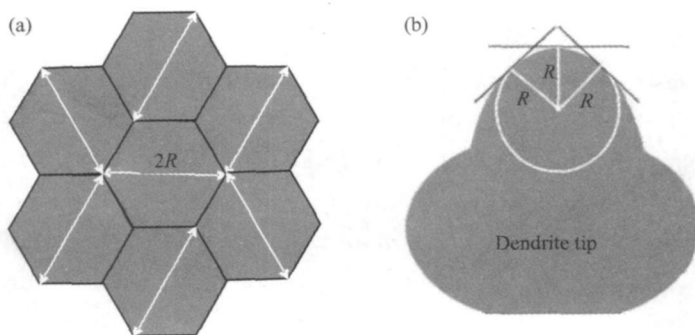


图 1 胞晶/枝晶尖端半径  $R$  测量示意图 (a) 胞晶测量法; (b) 枝晶测量法<sup>[15]</sup>

Fig. 1 Sketch of cellular/dendrite tip radius  $R$  measurement

(a) measurement of cellular; (b) measurement of dendrite<sup>[15]</sup>

胞晶横截面微观组织如图 2 所示。测量过程中, 对同一速率下的胞晶/枝晶, 选取 5 个不同的区域, 重复测量尖端半径 3-5 次, 然后采用数理统计方法求得尖端半径有效值。

## 2 实验结果

对 A+4% Cu 合金界面形态演化进行研究, 得到凝固界面由胞晶转化为枝晶界面, 如图 3 所示。抽拉速率  $V = 10 \mu\text{m/s}$  时, 凝固界面为典型的胞晶界面, 胞晶排列整齐, 如图 3a 所示; 抽拉速率增加到  $15 \mu\text{m/s}$  时, 凝固界面由胞晶向枝晶过渡, 如图 3b 所示, 凝固界面中胞晶和胞状树枝晶共同存在, 枝晶雏形出现, 但整

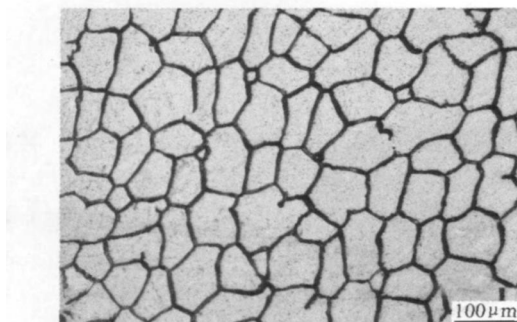


图 2 胞晶微观组织横截面图

Fig. 2 Transverse section of cellular microstructure

体仍为胞晶; 速率增加到  $50 \mu\text{m/s}$  时, 如图 3c 所示, 界面形态主要以枝晶为主, 二次枝晶出现, 但总体而

言, 枝晶并不发达; 凝固速率增加到  $100 \mu\text{m/s}$  时, 枝晶变得非常发达, 呈整齐列状晶排列, 二次枝晶臂完全

显露。此时界面形态由胞晶向枝晶转变彻底完成, 如图 3d 所示。

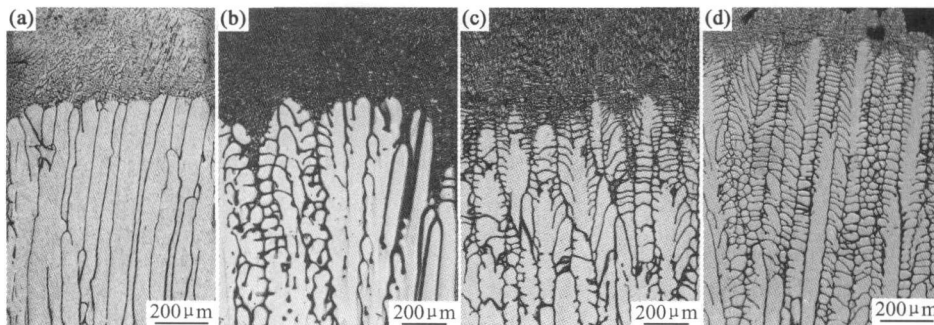


图3 胞晶/枝晶转变界面形态演化图 (a)  $V = 10 \mu\text{m/s}$ ; (b)  $V = 15 \mu\text{m/s}$ ; (c)  $V = 50 \mu\text{m/s}$ ; (d)  $V = 100 \mu\text{m/s}$

Fig. 3 The interface morphologies evolution from cellular to dendrite

(a)  $V = 10 \mu\text{m/s}$ ; (b)  $V = 15 \mu\text{m/s}$ ; (c)  $V = 50 \mu\text{m/s}$ ; (d)  $V = 100 \mu\text{m/s}$

定向凝固胞晶向枝晶转变过程中, 界面形态发生了变化, 同样微观组织参数, 如一次间距, 尖端半径等也会相应的变化。通过对胞/枝晶尖端半径进行研究, 得到胞晶/枝晶转变过程中尖端半径变化规律, 如图4中黑点所示。结果显示, 在胞晶向枝晶转变过程中, 尖端半径发生了明显变化。

### 3 分析与讨论

#### 3.1 枝晶/胞晶转变

如上所述, 根据学者们的研究结果, 低速下枝晶界面不稳定的基本思想对高速下枝晶组织的不稳定同样适用, 枝晶/胞晶转变与低速的胞晶/枝晶转变是相对应的。因此研究枝晶/胞晶转变, 只有首先从胞晶/枝晶转变入手, 从实验和理论方面对比研究其转变的内在特征, 根据研究结果分析高速枝晶/胞晶转变的内在特征, 进而根据其内在特征研究枝晶/胞晶转变速率, 为实验中得到枝晶/胞晶转变奠定基础。

枝晶/胞晶转变过程已严重偏离了稳态的平衡凝固, 达到了非平衡凝固<sup>[9]</sup>。而非平衡凝固过程中界面动力学效应非常重要, 不可忽略, 其主要表现为界面动力学过冷度。在低速凝固中, 动力学效应对该过程的影响并不大, 通常均忽略掉; 其次, 由非平衡效应引起的溶质成分发生了变化, 进而引起溶质分配系数等均发生改变。而 KGT 模型<sup>[16]</sup>是在稳态基础上得到的, 已不适应枝晶/胞晶转变, 因此, 需将非平衡效应考虑进去, 对 KGT 模型进行修正, 计算高速下的界面温度和尖端半径。

定向凝固中枝晶尖端过冷度  $\Delta T_i$  包括溶质过冷  $\Delta T_c$ , 曲率过冷  $\Delta T_R$  和动力学过冷  $\Delta T_K$ , 表示为:

$$\Delta T_i = \Delta T_c + \Delta T_R + \Delta T_K \quad (1)$$

非平衡条件下, 合金相图中的固液相线已偏离平衡相图, 成为有效固液相线, 与之相应的液相线斜率, 平衡分凝系数, 固/液相结晶温度间隔和枝晶尖端成分等均发生了变化。根据 Aziz<sup>[17]</sup> 模型, 非平衡分凝系数为速率的函数:

$$k_v = \frac{k + (a_0 V / D)}{1 + (a_0 V / D)} \quad (2)$$

式中:  $k_v$  是非平衡溶质分凝系数;  $k$  是平衡溶质分凝系数;  $a_0$  是原子间距离的量级, 通常为  $0.5 \sim 5 \text{ nm}$ ;  $D$  为液相溶质扩散系数;  $D/V$  为界面扩散距离。

由于界面处固/液相成分不再按照相图进行变化, 因此, 由枝晶尖端溶质扩散造成的过冷发生变化, 枝晶界面温度也相应发生了变化, 应为非平衡条件下与速率相关的固相线温度减去曲率过冷和动力学过冷。界面温度  $T_i$  与界面液相成分  $C_l$  及生长动力学参数  $m_v$ ,  $V$  之间的关系表示如下:

$$T_i = T_M + m_v C_l - (2\Gamma/R) - (V/\mu_k) \quad (3)$$

式中:  $T_M$  为纯物质熔点;  $\Gamma$  为 Gibbs-Thomson 系数;  $R$  为尖端半径;  $V$  为抽拉速率;  $m_v$  为非平衡有效液相线斜率, 表示为:

$$m_v = m \left[ 1 + \frac{k - k_v + k_v \ln(k_v/k)}{1 - k} \right] \quad (4)$$

式中  $m$  为平衡液相线斜率。

$C_l$  为合金非平衡液相成分,

$$C_l = \frac{C_0}{1 - (1 - k)Iv(P)} \quad (5)$$

式中  $Iv(P)$  为 Ivantsov 函数,

$$Iv(P) = P \exp(P) E_1(P) \quad (6)$$

式中  $E_1$  为一指数积分函数,

$$E_1(P) = \int_P^{\infty} \frac{\exp(-z)}{z} dz \quad (7)$$

式中  $P$  为溶质的 P clet 数, 是枝晶端部曲率半径  $R$  与溶质边界层厚度  $\delta$  的比值, 可表示为:

$$P = \frac{VR}{2D} \quad (8)$$

$\mu_k$  为界面动力学系数,

$$\mu_k = V_0 \Delta S_m / R_g T_i \quad (9)$$

式中:  $\Delta S_m$  为摩尔熔化熵;  $R_g$  为摩尔气体常数, 对单相合金,  $\mu_k \approx V_0 (1 - k_v) / m_v$ ;  $V_0$  为常数, 对纯物质,  $V_0$  为声速的量级。

采用 KGT 模型<sup>[16]</sup> 进行计算

$$A V^2 - B V + C = 0 \quad (10)$$

$$A = \frac{\pi^2 \Gamma}{P^2 D^2} \quad (11)$$

$$B = \left[ \frac{k_v \Delta T_0^V}{1 - (1 - k_v) I_v(P)} \right] \left( \frac{\xi_c}{D} \right) \quad (12)$$

$$C = G \quad (13)$$

有效结晶温度间隔

$$\Delta T_0^V = m_v C_0 (k_v - 1) / k_v \quad (14)$$

溶质稳定性因子

$$\xi_c = 1 - \frac{2k_v}{[1 + (2\mathcal{W}P)^2]^{1/2} - 1 + 2k_v} \quad (15)$$

计算结果如图 4 所示, 随着抽拉速率的增大, 枝晶界面温度先增大后减小, 下降到一定程度后, 转而快速增加。枝晶尖端半径随抽拉速率的增大而不断减小, 同样地, 在速率很大的情况下, 尖端半径转变为增大。在胞晶/枝晶转变过程中, 界面温度随抽拉速率的增加而增加, 而胞晶尖端半径随抽拉速率的增大快速减小。在枝晶段, 尖端半径随速率增大而减小的幅度不及胞晶段, 因此, 尖端半径将会出现拐点, 如图 4 所示, 即为胞晶/枝晶转变点。将实验结果进行分析, 并与理论值比较, 验证理论的可行性。

实验结果如图 4 中黑点所示, 随着抽拉速率的增大, 即界面由胞晶转变为枝晶的过程中, 胞/枝晶尖端半径呈现快速减小趋势, 忽略掉测量误差, 理论计算结果与实验符合较好。因此, 可以采用理论计算对枝晶/胞晶转变进行大胆预测。

由于枝晶/胞晶转变是与胞晶/枝晶转变相对应的过程, 可根据低速的胞/枝转变来推测高速枝/胞转变过程。随速率的增加, 枝晶变得细小, 枝晶尖端逐步减小, 在速度很大的时候, 尖端达到了最小, 速率进一步增大, 溶质来不及充分扩散, 在尖端处富集, 促使尖端又快速增大。而由于二次枝晶臂附近液相中存在浓度梯度, 促使溶质向距离尖端较近的小的二次枝晶臂处流动, 使得尖端处的二次枝晶臂熔化。二次枝晶臂的

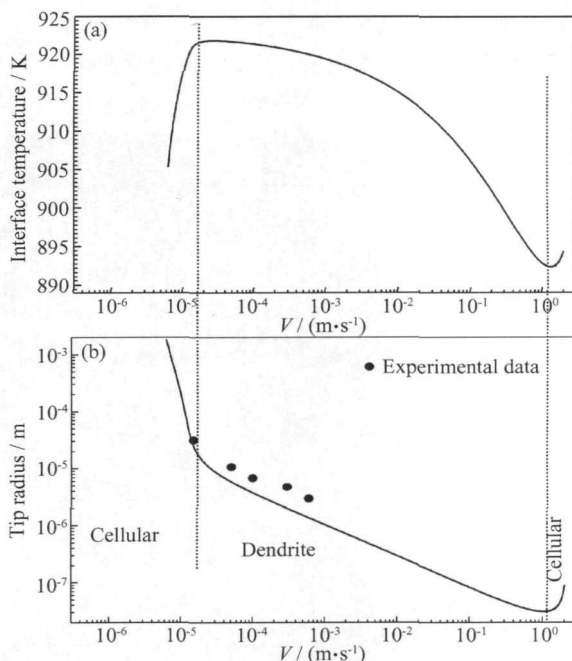


图 4 界面温度(a)和尖端半径(b)与抽拉速率的关系

Fig. 4 Interface temperature (a) and tip radius (b) as a function of withdrawal velocity

消失为枝晶向胞晶的转变的开始, 即在高速段, 尖端半径又出现了拐点。根据以上分析, 得到枝晶/胞晶转变也发生在拐点处, 所以高速下尖端半径出现的拐点即为枝晶/胞晶转变点。尖端半径最小时所对应的速率即为凝固过程中发生枝/胞转变的速率。

同样, 随着速率的增大, 界面温度先增大后减小, 枝晶界面温度会出现一个极大值。随着抽拉速率的增加, 界面前沿液相中温度梯度对界面温度的影响逐渐减弱。而非平衡条件下, 界面附着动力学所产生的动力学过冷严重影响着界面温度。由图 4 可知, 生长速率增大, 枝晶尖端半径减小, 导致曲率过冷增大, 促使界面温度减小。当抽拉速率非常大时, 枝晶界面温度下降到临界值后又快速增大。这是由于枝晶间存在的浓度梯度使溶质向枝晶尖端流动, 促使枝晶尖端半径增加, 侧枝逐渐消失, 逐步变为胞晶形态, 尖端半径的增加促使界面温度减小。抽拉速率很大时, 溶质扩散距离变窄, 引起界面处溶质增加, 而这又引起界面温度减小, 此时, 界面温度达到最小, 即  $V_{T_{\min}}$ 。此外, 由于高速下毛细效应成为凝固过程的决定性特征, 可表示为  $d_0^* = \Gamma / \Delta T_0^*$ , 其中  $\Delta T_0^* = -m_v C_1 (1 - k_v)$ , 毛细作用逐渐加强, 从而界面温度增大。因此, 胞晶界面温度又快速增大, 这与尖端半径所对应。由此得出, 枝/胞转变发生在最小的尖端半径和最小的界面温度处, 即  $V_{R_{\min}}$  和  $V_{T_{\min}}$ 。

### 3.2 溶质截留现象

定向凝固中,溶质分配系数随抽拉速率的变化如图5所示。在低速段,凝固界面处于局域平衡,溶质分配系数不变。随着抽拉速度的不断增大,界面偏离局域平衡,达到非平衡状态。液相中溶质边界层的厚度不断减小,其固/液界面一侧的固相中的溶质浓度不断增高,直到接近初始液相浓度,达到完全溶质截留,而界面另一侧的液相浓度则不断降低,表明随着抽拉速率的提高,溶质截留现象越明显,界面处的溶质再分配系数不断增大,微观偏析大大减小。在枝晶/胞晶转变阶段,溶质截留现象已经很明显。

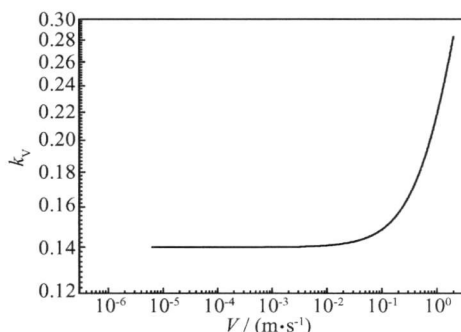


图5 溶质分配系数随抽拉速率的变化

Fig. 5 Variation of distribution coefficient with withdrawal velocity

## 4 结论

(1) 随抽拉速率的增大,枝晶尖端半径和界面温度均出现拐点,此时枝晶尖端半径和界面温度达到最小,该点所对应的速率为发生枝晶/胞晶转变所需的速率,即  $V_{R_{\min}}$  和  $V_{T_{\min}}$ 。

(2) 在高速段,溶质分配系数严重偏离平衡溶质分配系数,随抽拉速率的增大而快速增加,在枝晶/胞晶转变处,溶质截留现象明显。

### 参考文献

- [1] RUTTER J W, CHALMERS B. A prismatic substructure formed during solidification of metals[J]. Can J Phys, 1953, 31: 15– 39.
- [2] TILLER W A, JACKSON K A, RUTTER J W, et al. The redistribution of solute atoms during the solidification of metals[J]. Acta Metall, 1953, (1): 428– 437.
- [3] MULLINS W W, SEKERKA R F. Morphological stability of a particle growing by diffusion of heat flow[J]. J Appl Phys, 1963, 34: 323– 329.

- [4] MULLINS W W, SEKERKA R F. Stability of a planar interface during solidification of a dilute binary alloy [J]. J Appl Phys, 1964, 35: 444– 451.
- [5] GUO J J, LI X Z, SU Y Q, et al. Phase field simulation of structure evolution at high growth velocities during directional solidification of Ti55Al45 alloy[J]. Intermetallics, 2005, 13: 275– 279.
- [6] XU W, FENG Y P, LI Y, et al. Cellular growth of Zn-rich Zn-Ag alloys processed by rapid solidification[J]. Mater Sci Eng, 2004, 373A: 139– 145.
- [7] TRIVEDI R, SEKHAR J A, SEETHARAMAN V. Interdendritic spacing: part I. experimental studies [J]. Metall Trans, 1989, 20A: 769– 777.
- [8] 王锦程,李俊杰,杨玉娟,等.定向凝固界面形态演化及其稳定性的相场法研究[J].中国科学,2008,38E: 16– 23.
- [9] TRIVEDI R, KURZ W. Dendritic growth[J]. International Materials Reviews, 1994, 9 (2): 49– 74.
- [10] LI Q, NGUYEN THI H, JAMGOTCHIAN H, et al. Preferred pattern formation during the initial transient in cellular solidification[J]. Acta Metall Mater, 1995, 43: 1271– 1278.
- [11] LUDWIG A, KURZ W. Direct observation of solidification microstructures around absolute stability [J]. Acta Mater, 1996, 44: 3643– 3654.
- [12] GEORGE LIN M, POCHEAU A. Characterization of cell tip curvature in directional solidification [J]. J Cryst Growth, 2004, 268: 272– 283.
- [13] WANG G X, PRASAD V, SAMPATH S. An integrated model for dendritic and planar interface growth and morphological transition in rapid solidification[J]. Metall Mater Trans, 2000, 31 A: 735– 746.
- [14] DREVET B, NGUYEN THI H, CAMEL D, et al. Solidification of aluminium-lithium alloys near the cell/dendrite transition: influence of solutal convection[J]. J Cryst Growth, 2000, 218: 419– 433.
- [15] ÇADIRLI E, KARACA B, KAYA H, et al. Effect of growth rate and composition on the primary spacing, the dendrite tip radius and mushy zone depth in the directionally solidified succinonitrile-salol alloys[J]. J Cryst Growth, 2003, 255: 190– 203.
- [16] KURZ W, GIOVANOLA B, TRIVEDI R. Theory of microstructural development during rapid solidification[J]. Acta Metall, 1986, 34: 823– 830.
- [17] AZIZ MICHAEL J. Interface attachment kinetics in alloy solidification[J]. Metall Mater Trans, 1996, 27A: 671– 686.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50771081)

收稿日期: 2008-05-22; 修订日期: 2008-08-28

作者简介: 屈敏(1981—),女,博士,从事定向凝固组织演化研究,联系地址: 西北工业大学凝固技术国家重点实验室(710072)。E-mail: qn xm021@163.com