

温度梯度对定向凝固 Al-4.5% Cu 合金一次枝晶间距的影响

Effect of Temperature Gradient on Primary Dendrite Spacing
During Directional Solidification of Al-4.5% Cu Alloy

司乃潮¹, 许能俊¹, 司松海², 李云达¹, 史 剑¹

(1 江苏大学 材料科学与工程学院, 江苏 镇江 212013;

2 镇江忆诺维记忆合金有限公司, 江苏 镇江 212009)

SI Nai-chao¹, XU Neng-jun¹, SI Song-hai², LI Yun-da¹, SHI Jian¹

(1 School of Materials Science and Engineering, Jiangsu University,

Zhenjiang 212013, Jiangsu, China; 2 Zhenjiang Innov Alloy

Co., Ltd., Zhenjiang 212009, Jiangsu, China)

摘要: 使用 5kg 坩埚下拉式定向凝固设备, 对 Al-4.5% Cu 合金进行定向凝固试验, 研究 Al-4.5% Cu 合金在不同温度梯度下一次枝晶间距的变化规律。结果表明: 在其他凝固参数不变时, 随着温度梯度的增大, 一次枝晶逐渐变小, 细密, 挺直, 基本呈平行状分布, 同时计算的一次枝晶间距值与 Hunt 模型计算值接近, 实验测得的一次枝晶间距的回归曲线为: $y = 2843478.3x^2 - 70217.4x + 543.8$ 。用温度梯度较高的实验值来模拟时, 可得到 $\lambda_1 = 26.7G^{-0.5} - 135.9$, 一次枝晶间距 λ_1 与 $G^{-0.5}$ 基本呈线性关系, 这和 Hunt 模型分析结果一致。

关键词: 温度梯度; 定向凝固; Al-Cu 合金; 一次枝晶间距

中图分类号: TG142.1 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2011)04-0075-05

Abstract: The drop-down 5kg crucible directional solidification equipment was used and the directional solidification experiment of Al-4.5% Cu alloy was carried out. The primary dendrite spacing of Al-4.5% Cu alloy under the conditions of different temperature gradient was studied. The results show that with the increasing of the temperature gradient, the primary dendrite spacing becomes smaller, meticulous and upright in other solidification parameters remaining unchanged. The basic shape is parallel to the distribution, meanwhile, the computed value of the primary dendrite arm spacing is closed to value with the Hunt calculated. The test measures the value of primary dendrite arm spacing in a regressive curve: $y = 2843478.3x^2 - 70217.4x + 543.8$. With a higher temperature gradient to simulate the experimental values, the availability of $\lambda = 26.7G^{-0.5} - 135.9$ is got. The primary dendrite arm spacing λ almost is linear with $G^{-0.5}$. This is consistent with Hunt analyzed result.

Key words: temperature gradient; directional solidification; Al-Cu alloy; primary dendrite spacing

在金属凝固过程中, 金属以树枝晶的形式生长是一种主要方式^[1]。而树枝晶的大小与形态对金属的性能有很大的影响^[2-4]。枝晶间距就是其中一个最重要的参数, 间距的大小与组织中显微偏析、夹杂的形成、微裂纹与缩松的产生等都有密切的关系。尤其是一次枝晶间距是影响合金组织中溶质、中间相、共晶相或杂质分布的重要凝固组织参数, 研究其形成机制以及和凝固条件的依赖关系, 有利于对合金凝固组织实施准确预测和控制, 因此对提高合金性能具有十分重要的意义^[5-9]。

晶体在定向凝固生长时, 柱状晶生长方向与热流

方向平行, 两者的方向相反, 晶体以一定的速度向液体内生^[10-14]。枝晶尖端温度与金属或合金液相线温度相等, 其晶界与枝晶的主轴平行, 枝晶的主轴不断产生分枝, 最后形成一个完整晶粒。对于平行排列的枝晶, 他们的间隔被定义为一次枝晶间距。有研究表明^[15], 在固液界面微单元热量平衡分析的基础上, 建立了晶体取向对一次枝晶间距影响的理论模型。该模型表明, 一维择优晶体取向与宏观定向凝固方向偏离越远, 一次枝晶间距越小, 对 DDS 单晶高温合金凝固组织尺度的实验研究结果表明, 晶体取向对一次枝晶

间距的影响趋势和理论模型相吻合,其影响程度和固液界面温度梯度及定向凝固速率有关。国内外对于定向凝固一次枝晶间距影响因素已开展了实验研究^[16]。本工作着重研究了温度梯度对定向凝固 Al-4.5% Cu 合金一次枝晶间距的影响。

1 实验方法及内容

在 5kg 坩埚下拉式真空定向凝固炉中进行实验。该设备工作原理:利用机械泵、扩散泵抽真空,在达到预定的真空条件后,充入保护气体,利用中频感应加热熔化材料,然后将熔融的材料倒入特定形状的结晶器内,通过石墨电阻炉(带组合屏)加热、保温、控温。而结晶器底部通有冷却水冷却,然后使结晶器缓慢下降,通过一个温度梯

度较大的区域。让结晶器从底部开始,逐渐向上推移,进行晶体定向生长。温度梯度由装在加热元件的三组热电偶控制。工作时温度控制在±5K。在实验中,热电偶被分开放置与坩埚热流方向相平行。在加热和冷却过程中,用热电偶测得温度分布。为了检验炉温,保持冷却水(恒定温度)在恒定水压,同时固定冷却水和发热台之间的距离,以保证试样工作时温度梯度恒定。

选用 Al-4.5% Cu 合金做四组实验,在保持抽拉速率不变的条件下,在相同的过热处理条件下,分别改变上下加热体的温度,达到改变合金凝固时界面前沿的温度梯度的要求。实验在保证晶体生长速率的前提下,单一考虑温度梯度的影响。表 1 是实验参数表。

表 1 不同温度梯度下的实验参数

Table 1 The parameter of experiment in different temperature gradient

Sample number	Overheating temperature / °C	Overheating time/h	Setting temperature/ °C			Withdrawal rate / (mm • min ⁻¹)
			Up	Middle	Down	
1	900	1	1000	1000	750	62
2	900	1	1000	1000	800	62
3	900	1	1000	1000	850	62
4	900	1	1000	1000	900	62

2 结果分析讨论

2.1 定向凝固组织

通常把固液界面前沿液相区内 1cm 的温度差与距离的比值作为定向凝固的温度梯度^[17]。温度梯度主要取决于固液界面的温度及固液界面前沿的温度分布。图 1 为不同温度梯度下的凝固组织横截面示意图。可以看出,在四个试样的横截面图上都可以

看到比较清楚的“十”字型枝晶,定向凝固特征比较明显,在温度梯度比较低时(见图 1(a),(b)),“十”字型枝晶排列比较杂乱无章,而在温度梯度比较高时(见图 1(c),(d)),“十”字型枝晶排列较整齐,有规则,此外,当温度梯度< 11.7K • mm⁻¹时,横截面上除了一次枝晶外,还有比较明显的二次枝晶,甚至还有三次枝晶。当温度梯度达到 11.7K • mm⁻¹后,组织就很理想了。

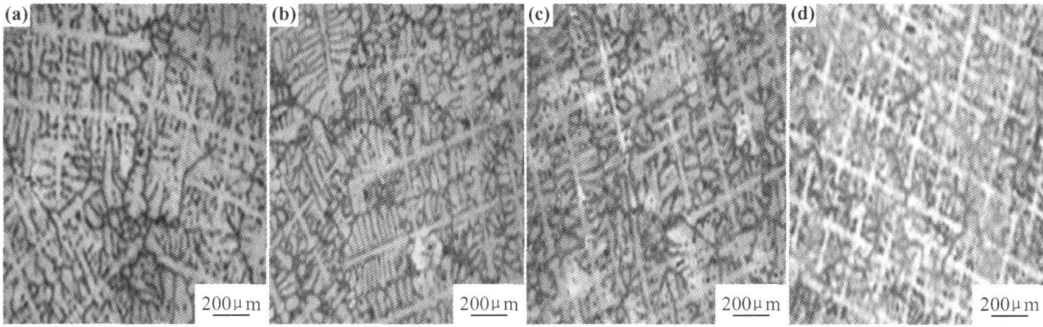


图 1 不同温度梯度下凝固组织的横截面示意图

(a) 5.4K • mm⁻¹; (b) 7.8K • mm⁻¹; (c) 9.6K • mm⁻¹; (d) 11.7K • mm⁻¹

Fig. 1 The solidification organization of horizontal section in different temperature gradient

(a) 5.4K • mm⁻¹; (b) 7.8K • mm⁻¹; (c) 9.6K • mm⁻¹; (d) 11.7K • mm⁻¹

图 2 为不同温度梯度下的枝晶凝固组织纵向生长截面图。可以看出,温度梯度比较低(5.4, 7.8K •

mm⁻¹)时,一次枝干发展的比较粗大,一次枝干生长方向与热流方向之间偏转了一个角度,如图 2(a),(b)

所示。而当温度梯度较高时, 一次枝干相对细密, 挺直, 大都呈平行状, 二次枝晶发展不完全, 有些呈点状

分布在一次枝干上, 有些呈比较短小的棒状分布, 并且二次枝晶间排列比较紧密。

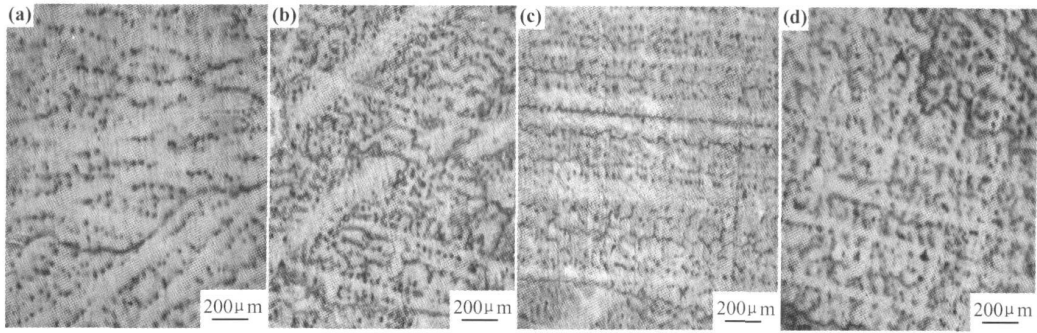


图 2 不同温度梯度下凝固组织的纵截面示意图

(a) $5.4\text{K} \cdot \text{mm}^{-1}$; (b) $7.8\text{K} \cdot \text{mm}^{-1}$; (c) $9.6\text{K} \cdot \text{mm}^{-1}$; (d) $11.7\text{K} \cdot \text{mm}^{-1}$

Fig. 2 The solidification organization of vertical section in different temperature gradient

(a) $5.4\text{K} \cdot \text{mm}^{-1}$; (b) $7.8\text{K} \cdot \text{mm}^{-1}$; (c) $9.6\text{K} \cdot \text{mm}^{-1}$; (d) $11.7\text{K} \cdot \text{mm}^{-1}$

在做不同温度梯度的实验时, 试样都是经过相同的过热处理(900 ℃, 过热 1h), 合金液是过热熔体, 在不考虑其他因素影响下, 具有正的温度梯度, 固液界面的生长基本是平面生长, 如果在偶然因素的干扰下, 在固液界面上出现某些凸缘, 由于温度梯度是正的, 这些凸入到熔体内部的凸缘尖端处于更高的温度下。于是凸缘尖端的生长速率明显地下降, 会被后面的固液界面所追及, 或者被熔化掉, 最终凸缘消失, 界面是稳定的。这样, 在一次枝干快速生长的同时, 是能够抑制二次枝晶发展的, 但是在熔体凝固过程中, 除了温度梯度对枝晶的影响外, 浓度梯度的影响也不可忽略。晶体生长时, 在固液界面前沿不断排放出溶质, 在界面前形成溶质边界层。对于大多数溶质, 熔体的凝固点随溶质浓度增加而降低。由于溶质边界层中溶质浓度随着离开界面的距离 Z 的增加而减小, 故边界层中的凝固点也将随着 Z 的增加而上升。当 $Z=0$ 时, 边界层中溶质浓度最高, 其值设为 $C_L(0)$, 相应的凝固点也是最低。随着 Z 的增加, 溶质浓度降低, 故凝固点随之升高, 当 Z 升到一定值 δ 处时, 浓度达到平均浓度 C_L , 故其凝固点也升高到相应的 T_m 。在晶体生长过程中, 假定固液界面温度为凝固点 T_m , 这样晶体才能继续生

长。当溶质边界层建立以后, 界面外溶液的凝固点由原来的 T_m 降低到 $T_{(0)}$, 于是界面不再继续生长。通常将界面温度降至 $T_{(0)}$ 时, 并不改变生长系统中熔体内的温度梯度, 因而温度梯度仍为正值, 且大小不变。如果熔体中没有溶质边界层, 熔体中各处的凝固点都是恒定的。如果实际温度分布具有正温度梯度, 则只有界面温度为凝固点, 熔体中其他地方都高于凝固点, 因而熔体处于过热状态。过热的程度随离界面的距离 Z 而增加, 故界面是稳定的。如果熔体中存有溶质, 当溶质边界层建立后, 在边界层内各点的凝固点不等。虽然界面实际温度仍为凝固点, 而且当离开界面进入熔体时, 熔体的实际温度低于凝固点, 这意味着熔体处于过冷状态。一旦在平坦界面上因干扰产生凸缘, 其尖端处于过冷度较大的熔体中。其结果是尖端的生长速度比界面快, 凸缘不能自动消失, 于是平坦界面的稳定性被破坏。如果不能有效抑制凸缘的生长, 有可能在凸缘旁侧发展二次枝晶, 这样就使得一次、二次枝晶都能发展, 形成比较明显的树枝晶。

2.2 一次枝晶间距的测算

分别用三角形法和面积计算法测算不同温度梯度下的一次枝晶间距值, 如表 2 所示, 其中 λ 表示通过三

表 2 两种不同方法测算的一次枝晶间距

Table 2 The values of primary dendrite arm spacing calculated in two different ways

Sample number	Setting temperature / ℃			Primary dendrite spacing calculated			Primary dendrite spacing calculated by area method/ μm
				by triangle method/ μm			
	Up	Middle	Down	λ _{min}	λ _{max}	λ	
1	1000	1000	750	114.1	319.1	254.7	223.6
2	1000	1000	800	114.3	245.8	197.3	166.7
3	1000	1000	850	94.8	221.6	152.9	131.3
4	1000	1000	900	75.3	174.5	126.4	111.8

角形法计算的一次枝晶间距, λ_{max} , λ_{min} 分别表示不同温度梯度下测得的实际最大和最小枝晶间距值。从计算的结果可以看出, 在温度梯度不大时, 由于相图横截面的“十”字型枝晶^[18] 互相纠结在一起, 要测算精确比较困难。因此用两种方法测算的结果误差较大, 当温度梯度达到 $11.7\text{K} \cdot \text{mm}^{-1}$ 时, 横截面的“十”字型枝晶很容易分辨(见图 1(d)), 因此两种方法估算的结果就比较接近了。

从测算的结果可以看出, 随着温度梯度的提高, 一次枝晶间逐渐变小, 根据 Hunt^[19, 20] 模型:

$$\lambda = 2.83[m(K-1)D\Gamma]^{0.25}C_0^{0.25}V^{-0.25}G^{-0.5} \quad (1)$$
式中: m 为液相线斜率; K 为溶质分配系数; D 为溶质扩散系数; Γ 为 Gibbs-Thomson; C_0 为溶质系数; V 为抽拉速率; G 为温度梯度。这些参数都是和 Al-Cu 合金相关的常数, 而在本次实验中, 都统一选用了 Al-4.5%Cu 合金, 选定相同的抽拉速率, 因此 $C_0^{0.25}$ 和 $V^{-0.25}$ 都可看作是常数, 因此 Hunt 模型可简化为:

$$\lambda = K G^{-0.5} \quad (2)$$

式中 K 为简化的系数常数。可以得出, 随着 G 的增大, 一次枝晶间距变小, 这和实验所得的结论完全吻合, 但是在本实验中, 用面积法测算的一次枝晶间距值和 $G^{-0.5}$ 并不呈严格的线性关系, 如表 3 所示, 这和理论模型有一定的偏差。温度梯度 G 和晶体的生长速率 V , 并不是单一变化的, 温度梯度的变化在一定程度上对晶体的生长速率是有影响的。

表 3 理论计算值与实验测算的一次枝晶间距比较
Table 3 Comparison of primary dendrite spacing between calculated and experimental values

Sample number	Temperature gradient / ($\text{K} \cdot \text{mm}^{-1}$)	Calculated value	Calculated value
		by Hunt model/ μm	by area method/ μm
1	5.4	129.1	223.6
2	7.8	107.5	166.7
3	9.6	96.9	131.3
4	11.7	87.7	111.8

从表 3 中可以发现, 在温度梯度比较低($5.4\text{K} \cdot \text{mm}^{-1}$) 时, 实测的结果与理论模型计算值偏差较大(73.2%), 当温度梯度逐渐增大时, Hunt 模型和实测值逐渐有接近的趋势, 可以预测当在一定的温度梯度范围内, 随着温度梯度的增大, 实验测得值与 Hunt 理论模型结果逐渐趋于一致。

根据实验测算的数据, 得出回归曲线为:
$$y = 2843478.3x^2 - 70217.4x + 543.8 \quad (3)$$

式中: y 为横截面一次枝晶间距, μm ; x 为不同温度梯度, $\text{K} \cdot \text{mm}^{-1}$ 。

由此回归曲线可以看出, 一次枝晶间距随着温度梯度的增大而逐渐减小, 在温度梯度比较小时, 一次枝晶间距的变化比较大, 而当温度梯度升高后, 一次枝晶间距变化趋于平缓, 图 3 为不同温度梯度下的回归曲线, 根据图 3 可以预测在本实验条件下, 应有一最佳的温度梯度, 且这一最佳温度梯度偏离 $11.7\text{K} \cdot \text{mm}^{-1}$ 不远, 此时得到的枝晶间距很小。如果超过这一温度梯度, 定向凝固组织可能就不明显了, 此时的固液界面前沿的熔体^[15] 温度比固液界面的温度高出许多, 在一定的抽拉速率下, 结晶潜热不能都沿着轴向通过已凝固的固体排除, 因此有可能从侧向散热, 导致横向晶粒的出现, 不过, 由于温度梯度极高, 此时的晶粒组织仍然非常细密。

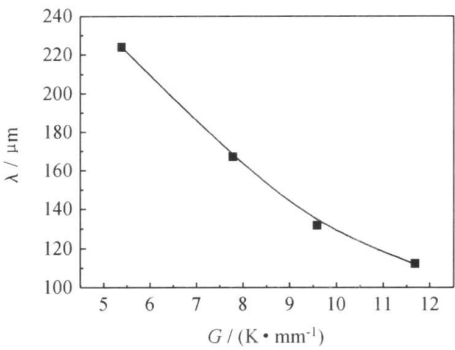


图 3 不同温度梯度下的回归曲线
Fig. 3 The regress curve of primary dendrite spacing with different temperature gradient

由表 3 中可以看出, 当温度梯度很小($5.4\text{K} \cdot \text{mm}^{-1}$) 时, 实验结果和 Hunt 模型偏差很大, 由相图中也可以看到, 此时的横截面组织的“十”字型并不明显, 因此测算的结果偏差可能较大, 当温度梯度逐渐增大时, 测算结果逐渐精确, 如果仅用温度梯度比较高的三点来模拟 λ 与 $G^{-0.5}$ 的关系, 可以看出, 这三点模拟的曲线比较平缓, 近似为直线(见图 4), 结合图 4 拟合曲线和公式(2), 计算得出下式

$$\lambda = 26.7G^{-0.5} - 135.9 \quad (4)$$

从式(4)可以看出, 一次枝晶间距 λ 与 $G^{-0.5}$ 呈正比的线性关系, 即一次枝晶间距随着温度梯度的升高而减小, 这和 Hunt 模型定量分析的结果一致。从图 4 中可以看出, Hunt 模型值比实验模拟值偏小, 且随着温度梯度的提高, 两者之间偏差逐渐减小, 有接近的趋势, 可见温度梯度提高, 实验测出的一次枝晶间距值逐渐逼近 Hunt 模型值。

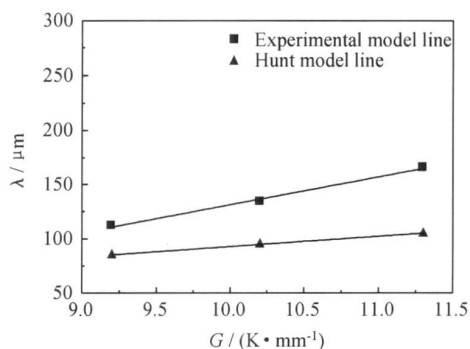


图4 用 Hunt 模型和实验数据模拟的结果对比

Fig.4 Comparison of the analog result between Hunt model and experimental model

3 结论

(1) 当其他凝固参数相同时, 温度梯度比较小时, 一次枝干发展比较粗大, 出现较多得二次枝晶, 横截面上的枝晶排列杂乱无章, 当温度梯度较高时, 一次枝晶细密, 挺直, 基本呈平行状分布, 二次枝晶被强烈抑制生长, 呈点状分布在一次枝干上, 枝晶间距明显变小。

(2) 温度梯度较小时, 计算的一次枝晶间距值与 Hunt 模型计算值偏差较大, 且随着温度梯度增大, 两者间的偏差变小。根据实验测得的一次枝晶间距的回归曲线为: $y = 2843478.3x^2 - 70217.4x + 543.8$ 。

(3) 用温度梯度较高的实验值来模拟时, 可得到 $\lambda = 26.7G^{-0.5} - 135.9$, 一次枝晶间距 λ 与 $G^{-0.5}$ 基本呈线性关系, 这和 Hunt 模型分析的结果一致。当温度梯度达到 $11.7 \text{ K} \cdot \text{mm}^{-1}$ 时, 其一次枝晶间距为 $111.8 \mu\text{m}$, 温度梯度越高, 实验值与 Hunt 模型计算值越接近。

参考文献

[1] SEKERKA R F. Morphological stability[J]. Crystal Growth, 1968, 34: 71– 78.

[2] 傅恒志, 李新中, 刘畅, 等. Ti-Al 包晶合金定向凝固及组织选择[J]. 中国有色金属学报, 2005, 15(4): 495– 506.

[3] 李强, 李殿中, 钱百年. 凝固过程中枝晶组织形貌演变模拟进展[J]. 材料导报, 2004, 18(4): 5– 8.

[4] PANPING ZHU, SMITH R W. Dynamic simulation of crystal growth by Monte Carlo method- II. ingot microstructure[J]. Acta Metal, 1992, 40: 3369.

[5] 林鑫, 黄卫东, 丁国陆, 等. 一次枝晶间距的数值统计模型[J]. 金属学报, 1997, 33(5): 449– 454.

[6] 李林蓄, 林鑫, 王猛, 等. Al-3.6% Cu 合金定向凝固一次枝晶间距选择[J]. 铸造技术, 2008, 29(7): 891– 895.

[7] SOMBOONSUK K, MASON J T, TRIVEDI R. Interdendritic spacing: part I. experimental studies[J]. Metalltrans, 1984, 15A: 967– 975.

[8] GUN-DUZ M, CADIRLIE. Directional solidification of aluminum-copper alloys[J]. Mater Sci Eng A, 2002, 327: 167– 185.

[9] 翟慎秋, 魏亚杰. Sn-Pb 合金的三次树枝晶生长[J]. 淄博学院学报, 2000, 2(3): 38– 46.

[10] 宋先跃, 唐建新, 刘振伟. 定向凝固理论与技术的发展[J]. 热加工工艺, 2009, 38(15): 59– 65.

[11] 王岩, 张伟强, 黄晓夏, 等. Al-4.0% Cu 合金定向凝固中热电磁流体动力学效应的数值模拟[J]. 热加工工艺, 2009, 38(13): 12– 15.

[12] REN Wei-li, REN Zhong-ming, DENG Kang. Progress in research on solidification in a strong static magnetic field[J]. Steel Research, 2007, 78: 373– 378.

[13] LI Xi, FAUTRELLE Y, REN Zhong-ming. Influence of an axial high magnetic field on the liquid-solid transformation in Al-Cu hypoeutectic alloys and on the microstructure of the solid[J]. Acta Materialia, 2007, 55: 1377– 1386.

[14] WANG Jin-cheng, LI Jun-jie, YANG Yü-juan. Phase field simulation of the interface morphology evolution and its stability during directional solidification of binary alloys[J]. Science in China, Series E, Technological Sciences, 2008, 51: 362– 370.

[15] 万刚, 武保林, 赵玉华, 等. 电流对 Al-4.5% Cu 合金定向凝固枝晶间距的影响[J]. 铸造, 2005, 54(11): 1066– 1068.

[16] 刘海霞, 吴强, 司乃潮. 不同拉伸速度对 Al-5% Cu 定向凝固组织的影响[J]. 铸造, 2005, 54(1): 40– 43.

[17] MELO M L N M, RIZZO E M S, SANTOS R G. Predicting dendrite arm spacing and their effect on microporosity formation in directionally solidified Al-Cu alloy[J]. Journal of Materials Science, 2005, 40: 1599– 1609.

[18] 黄立国, 张伟强. 直流电场对 Al-Cu 共晶合金凝固组织的影响[J]. 材料工程, 2004, (10): 36– 41.

[19] HUNT J D. Solidification and casting of metals [M]. London: The Metal Society, 1979. 99– 108.

[20] HUNT J D, LU S Z. Numerical modeling of cellular-dendritic array growth: spacing and structure predictions[J]. Metall Mater Trans A, 1996, 27: 611– 623.

基金项目: 科技部科技型中小企业技术创新基金资助项目 (09C26213200863)

收稿日期: 2009-10-07; 修订日期: 2010-12-19

作者简介: 司乃潮(1955–), 男, 教授, 目前从事高性能合金材料及制备和金属功能材料的研究. 联系地址: 江苏省镇江市学府路 301 号江苏大学材料学院(212013), E-mail: sn@ujs.edu.cn