

微重力条件下 Ni-Cu 合金的快速枝晶生长研究^{*}

姚文静¹⁾ 杨春²⁾ 韩秀君¹⁾ 陈民²⁾ 魏炳波¹⁾ 过增元²⁾

¹⁾ 西北工业大学应用物理系, 西安 710072)

²⁾ 清华大学工程力学系, 北京 100084)

(2001 年 10 月 18 日收到, 2002 年 4 月 28 日收到修改稿)

采用落管方法实现了 Ni-50% Cu 过冷熔体在微重力和无容器条件下的快速枝晶生长. 对微重力条件下的晶体形核和快速生长进行了研究, 发现随着过冷度的增大, 晶体生长形态由粗大枝晶向规划均匀的等轴晶转变. 实验中最大冷却速率达到 8×10^3 K/s, 获得了 218K ($0.14T_L$) 的最大过冷度. 理论分析表明, 过冷熔体中优先发生异质形核, 形核率可达 $10^{12} \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1}$ 以上. Ni-50% Cu 过冷熔体中的枝晶生长随过冷度的增大发生由溶质扩散控制向热扩散控制的生长动力学机理转变. 在 68K 过冷度条件下, 生长界面前沿的偏析程序最大.

关键词: 落管, 微重力, 深过冷, 枝晶, 熔体

PACC: 6125M, 6150J, 6155H, 6470D

1. 引言

空间技术的发展为新材料的研究提供了全新的科学途径^[1-6]. 空间环境的“微重力、无容器、超高真空”特征能够减弱甚至避免地球重力、异质晶核、环境气体对液固相变过程中形核与生长的影响^[7-9], 从而引起相结构的改变. 利用落管实验方法模拟空间环境条件, 在无容器和微重力状态下通过避免熔体与容器壁的接触抑制液固相变过程的异质晶核, 使熔体获得足够大的过冷度, 实现快速生长.

枝晶生长是凝聚态物理和材料科学领域中研究最多的课题之一^[10-14]. 本文旨在采用 3m 落管实验装置, 实现 Ni-50% Cu 过冷熔体在微重力条件下的快速生长, 研究在非平衡条件下的枝晶生长形貌特征及转变规律, 以揭示匀晶系合金发生液固相变时形核与生长的普遍规律, 并利用 LKT/BCT 快速枝晶生长理论^[15, 16]对 Ni-50% Cu 过冷熔体的快速生长进行深入探讨.

2. 实验方法

Ni-50% Cu 合金用高纯 Ni(99.99%) 和 Cu

(99.99%) 配制而成. 样品约为 0.5g. 实验时, 把样品放入底部开有 $\phi 0.3\text{mm}$ 小孔的 $\phi 16\text{mm} \times 150\text{mm}$ 石英试管中, 再将试管置入落管顶部, 抽真空至 2.0×10^{-4} Pa 后反充高纯 He(99.99%) 和高纯 Ar(99.99%) 混合气体接近大气压. 用高频感应熔炼装置加热样品至熔点以上 200K 并保温 5 至 10min, 吹入高压 Ar 气使液态合金以微小液滴下落.

实验结束后, 对合金粒子进行抛光和腐蚀, 所用腐蚀剂为 $2.5\text{gFeCl}_3 + 10\text{mlHCl} + 10\text{mlH}_2\text{O}$. 利用 XJG-05 型光学显微镜对组织形貌进行观测和分析.

3. 实验结果与分析讨论

Ni-Cu 二元合金系的相图如图 1 所示^[17], Ni-50% Cu 是典型的匀晶系合金. 在平衡相变过程中, 形成单相固溶体组织, 其特征是多边形晶粒构成的多晶体. 在非平衡相变过程中, 由于冷速较快, 会发生枝晶偏析. 枝晶偏析的程序与冷却速率、液固相变温度间隔有关. 对于 Ni-50% Cu 而言, 其液固相变温度间隔 $\Delta T_{SL} = 46\text{K}$, 实验中获得的最大过冷度一起标注在图 1 中.

3.1. 枝晶生长形态转变

实验过程中液滴直径在 80—1000 μm 之间. Ni-

* 国家自然科学基金(批准号: 59901009 和 50101010)和霍英东教育基金(批准号: 71044)资助的课题.

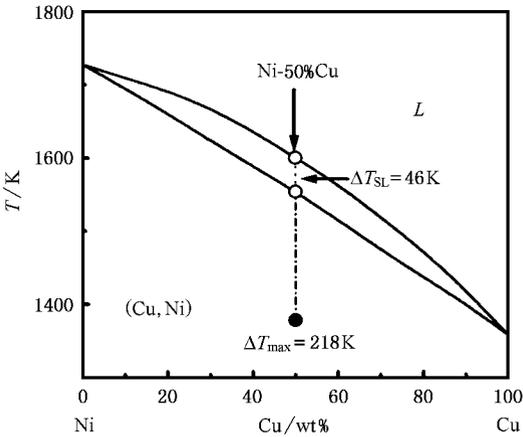


图 1 Ni-Cu 二元合金相图及实验中达到的最大过冷度

50% Cu 过冷熔体中枝晶生长形态随液滴直径的变化如图 2 所示. 实验结果表明液滴生长全部发生了枝晶偏析, 当液滴直径 $D \geq 500 \mu\text{m}$ 时, 液滴生长为呈辐射状的粗大枝晶; 当液滴直径 $D \leq 135 \mu\text{m}$ 时, 液滴形成等轴晶. 若液滴尺寸介于二者之间, 粗大的枝晶将发生碎断. 显然, 随着液滴直径的减小即熔体过冷度的增大, Ni-50% Cu 过冷熔体快速生长发生了由枝晶向等轴晶的转变. 图 2(a) 是直径为 $720 \mu\text{m}$ 较大液滴的组织形态, 很明显液滴内靠近液滴表面处有一个晶体形核点, 枝晶以此点为中心呈辐射状向四周延伸, 长成为粗大的枝晶, 不存在枝晶生长方向的择优性. 图 2(b) 是直径为 $150 \mu\text{m}$ 较小液滴的组织形态, 可以看到液滴由三个晶粒组成, 各晶粒内枝晶的主干已经碎断, 但仍有非常清晰的二次枝晶发育. 观察三个晶粒相交处的晶界夹角发现, 三个晶界夹角大致相等, 具有空间对称性. 图 2(c) 是直径为 $135 \mu\text{m}$ 小液滴的组织形态, 整个凝固组织由大小相当、均匀分布的等轴晶组成.

液滴在落管中自由下落时的重力水平为 $10^{-2} - 10^{-3} g_0$ ($g_0 = 9.8 \text{m/s}^2$), 而液滴内部晶粒的分布和枝晶的生长受重力效应的影响很小. 对于形成粗大枝晶的液滴, 不存在择优的生长方向; 对形成等轴晶的液滴, 等轴晶均匀弥散地分布在液滴中, 没有疏密大小之分. 可见, 快速枝晶生长发生由枝晶向等轴晶的转变受重力影响较小, 主要是由于无容器状态产生深过冷引起的.

3.2. 自由落体过程中液滴的冷却速率和过冷度

液滴在落管中下落时, 其冷速和过冷度与其尺寸大小密切相关. 一般地, 液滴尺寸越小则含有异质

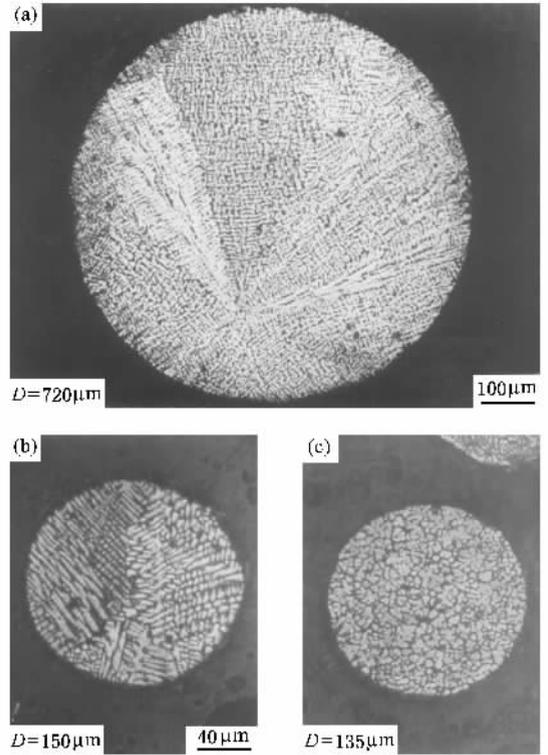


图 2 枝晶生长形态随液滴直径的变化 (a) 粗大枝晶 (b) 碎断枝晶 (c) 等轴晶组织

晶核的概率也越小, 因此过冷度通常较大. 由于液滴尺寸很小, 很难准确测量其温度变化过程, 通常认为在充有惰性气体的落管中液态金属的散热主要靠环境气体的对流和辐射 (Newtonian model)^[18], 而液滴内部的热传输作用很小, 可以忽略. 液滴下落过程中热量散失可表示为

$$mC_{PL} \frac{dT}{dt} = \frac{d}{dt} (Q_r + Q_c) \\ = \frac{d}{dt} \left[A \cdot \epsilon_h \cdot \sigma (T^4 - T_0^4) \cdot t_D + A \cdot (T - T_0) \cdot \int_0^{t_D} h dt \right], \quad (1)$$

式中 m 为液滴质量, C_{PL} 是液态比热, Q_r 表示辐射散失的热量, Q_c 表示对流散失的热量, A 表示下落液滴的表面积, ϵ_h 是样品的辐射系数, σ 为辐射常数, T 是液滴下落过程中的温度, T_0 是落管内的环境温度, t_D 是样品下落时间, h 是热传输系数.

计算所得冷却速率随液滴尺寸的变化曲线如图 3 所示, 冷却速率随着液滴尺寸的增大而迅速地降低. 在 $80 - 1000 \mu\text{m}$ 的液滴尺寸范围内, 冷却速率在 $3.1 \times 10^4 - 3.5 \times 10^1 \text{K/s}$ 之间变化. 对应 $135 \mu\text{m}$,

150 μm 和 720 μm 的液滴,冷却速率分别为 $8.0 \times 10^3 \text{K/s}$, $6.0 \times 10^3 \text{K/s}$ 和 $8.6 \times 10 \text{K/s}$. 显然,小尺寸液滴的冷却速率远远大于大尺寸液滴的冷却速率,同时液滴尺寸越小含有异质晶核的概率就越小,因而获得的过冷度也越大. 采用 Lee 建立的传热模型^[19] 对 Ni-50%Cu 合金获得的过冷度进行估算,结果如图 4 所示. 由图可知,过冷度随液滴尺寸的减小而成幂级数关系增大,对于直径为 135 μm , 150 μm 和 720 μm 的液滴,过冷度分别为 218K ($0.14T_L$), 195K 和 34K. 虽然 720 μm 的液滴只获得了 34K 的小过冷,小于凝固温度间隔 46K,但液滴的生长发生了枝晶偏析,致使液滴形成辐射状的粗大枝晶,且枝晶的生长方向是各向同性的. 对于获得较大过冷度的液滴,初生的 Cu 快速地生长,失去了生长方向的择优性,从而形成等轴枝晶. 图 4 中的实验点为熔融玻璃净化法得到的具有相同形貌特征的大块合金的过冷度^[12] 与计算结果相一致.

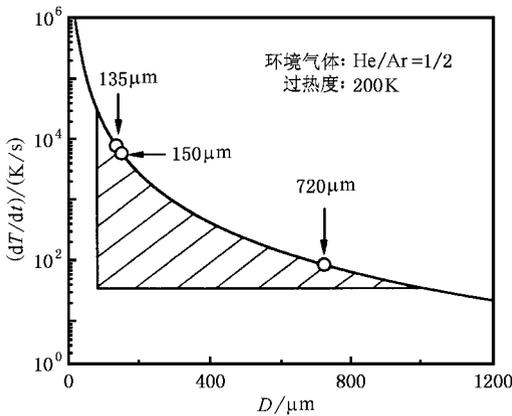


图 3 冷却速率与液滴尺寸的关系

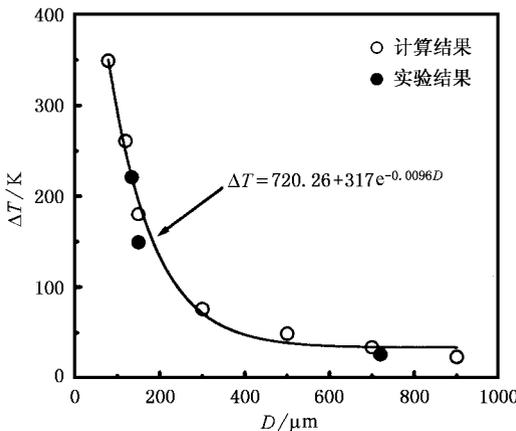


图 4 过冷度与液滴尺寸的关系

3.3. 过冷熔体中的竞争形核特征

快速形核是非平衡条件下液固相变的特征之一. 一定过冷条件下的稳态形核率可由下式得到:

$$I_{ss} \cdot v \cdot \Delta t = n, \tag{2}$$

式中 n 是液滴内部的形核数; v 为液滴体积; Δt 为液滴凝固时间.

根据(2)式可知,在过冷度为 218K 的条件下, 135 μm 液滴的形核率为 $1.7 \times 10^{13} \text{m}^{-3} \text{s}^{-1}$.

还可以根据经典形核理论对稳态形核率进行计算,表达式为

$$I = I_0 \cdot \exp\left(-\frac{16\pi\sigma^3}{3\Delta H_m \Delta T kT} \cdot f(\theta)\right) \cdot \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right), \tag{3}$$

其中 I_0 是形核因子,通常取为 $10^{41} \text{m}^{-3} \text{s}^{-1}$; σ 为液固界面能 J/m^2 ,可根据 Spaepen 的界面模型^[20] 计算出来; ΔH_m 为结晶潜热 J/K ; k 波尔兹曼常数, $1.38 \times 10^{-23} \text{J/K}$; Q 为扩散激活能 J ; $f(\theta)$, 异质形核因子, $f(\theta) = (2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2/4$.

图 5 是在不同异质形核因子条件下,形核率与过冷度的关系曲线. $f(\theta) = 1$ 时的形核率即为均质形核率,显然,过冷度至少为 527K 时才能发生均质形核. 而异质形核会降低形核所需的激活能,形核所需的过冷度也会有所减小. 根据前期研究工作^[13], 相应的异质形核因子 $f(\theta)$ 的取值为 0.16—0.19 之间. $f(\theta) = 0.16$ 和 $f(\theta) = 0.19$ 时,异质形核率与过冷度的关系曲线已列在图 5 中. 可以看到,随着过冷度的增加,形核率迅速地提高,并逐渐趋于平缓. 在 $\Delta T = 218\text{K}$ 处,异质形核率在 $10^{16.9} - 10^{12.1} \text{m}^{-3} \text{s}^{-1}$ 之间. 这一结果与(2)式所得结果基本一致.

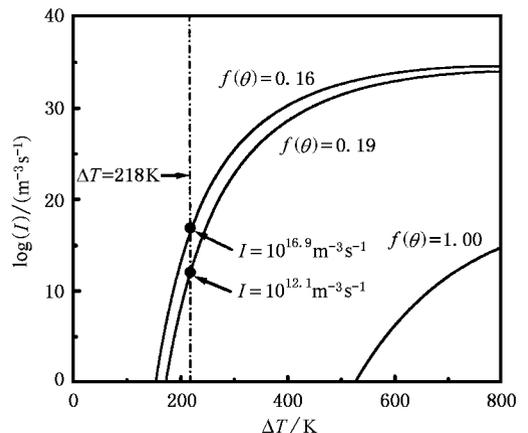


图 5 形核率与过冷度的关系

3.4. 枝晶生长动力学计算

利用 LKT/BCT 快速枝晶生长模型^[16,17]对 Ni-50%Cu 过冷熔体中的枝晶生长速度 V 、过冷度 ΔT 和枝晶顶端半径 R 的关系进行了理论计算,所用热物性参数列于表 1 中.计算结果如图 6 所示.随着过冷度的增加,枝晶生长速度保持迅速增大的趋势,同时,枝晶顶端半径先减小后有所增加,在 $\Delta T = 79\text{K}$ 时再次减小;当过冷度 $\Delta T = 34\text{K}$ 时,枝晶生长速度不到 0.04m/s ,枝晶顶端半径为 $0.16\mu\text{m}$;过冷度 ΔT 增大到 195K 时,枝晶生长速度达到 66m/s ,枝晶顶端半径为 $0.14\mu\text{m}$;当过冷度 $\Delta T_{\text{max}} = 218\text{K}$ 时,枝晶生长速度可达 90m/s ,枝晶顶端半径为 $0.12\mu\text{m}$.可以推测,枝晶生长发生了动力学机理的转变.图 7 所示部分过冷度与总体过冷度的关系证实了这一推测.随着总体过冷度的增大,热过冷 ΔT_h 与动力学过冷 ΔT_k 都成倍地增长;曲率过冷 ΔT_r 先迅速增大后有所降低,在 $\Delta T = 79\text{K}$ 处达到极小值后又逐渐增大;而溶质过冷 ΔT_c 的变化相对平缓,在总体过冷度 $\Delta T < 88\text{K}$ 时起主导作用.一旦总体过冷度 $\Delta T > 88\text{K}$,溶质过冷 ΔT_c 的主导作用将被热过冷 ΔT_h 所取代.当总体过冷度为 34K 的小过冷时,溶质过冷度 ΔT_c 为 29.8K ,占总体过冷度的 87.6% ,而热过冷 ΔT_h 对总体过冷度的贡献微乎其微,只有 3.9K ,仅占总体过冷度的 11.5% ;当总体过冷度达到 218K 的大过冷时,溶质过冷度 ΔT_c 为 25.3K ,占总体过冷度的 11.6% ,热过冷 ΔT_h 对总体过冷度的贡献占主导地位,为 145.9K ,占总体过冷度的 66.9% .这表明 Ni-50%Cu 合金快速凝固过程中发生了溶质扩散控制生长向热扩散控制生长的转变.

表 1 计算过程中所用物性参数

物性参数	参数值
合金成分 $C_0/\text{wt.}\%$	50
熔化焓 $\Delta H_m(\text{J/mol})$	15171
液相线温度 T_L/K	1588.5
液相线斜率 $m_L(\text{K/wt.}\%)$	-3.51
溶质分配系数 k_e	0.76
扩散系数 $D_L(\text{m}^2/\text{s})$	$2.08 \times 10^{-7} \exp(-55335/\text{kT})$
热扩散系数 $\alpha_L(\text{m}^2/\text{s})$	2.27×10^{-5}
Gibbs-Thomson 常数 $\Gamma/\text{K}\cdot\text{m}$	3.11×10^{-7}
声速 $v_0(\text{m/s})$	3000
有效扩散长度 a_0/m	3.0×10^{-10}

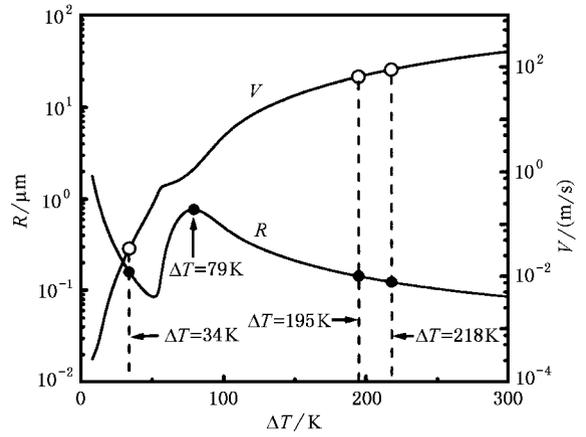


图 6 枝晶生长速度和顶端半径与过冷度的关系

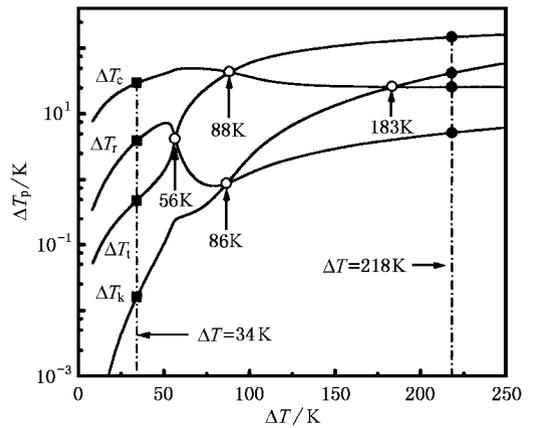


图 7 部分过冷度与总体过冷度的关系

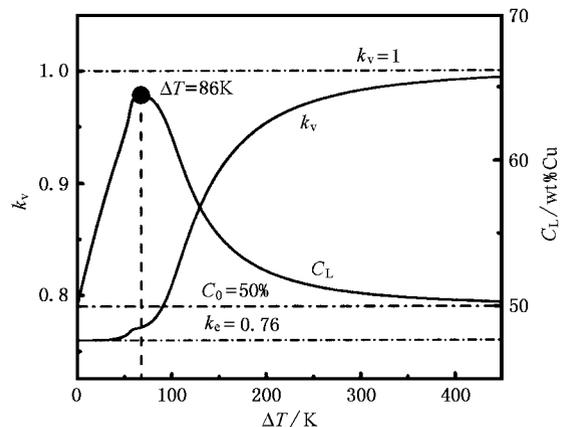


图 8 实际溶质分配系数 k_v 和生长界面前沿的液相成分 C_L 随过冷度的变化

图 8 是实际溶质分配系数和生长界面前沿的液相成分随过冷度的变化曲线.随着过冷度的增加,实

际溶质分配系数 k_v 由平衡溶质分配系数 $k_e = 0.76$ 处迅速增加,并逐渐趋于 $k_v = 1$. 生长界面前沿的液相成分随着过冷度的增大由 50% Cu 迅速增大,在过冷度为 68K 时达到最大值 64% Cu,然后又逐渐减小并趋于 50% Cu. 显然,过冷度为 68K 的过冷熔体,其生长界面前沿的偏析程度最大,无偏析凝固在低过冷条件下没有发生.

4. 结 论

1. Ni-50% Cu 过冷熔体中的快速晶体生长发生了由枝晶向等轴晶的转变. 这一转变受重力影响较

小,是由无容器状态产生深过冷引起的.

2. 液滴尺寸显著影响着冷却速率和过冷度的大小,当液滴直径只有 135 μm 时,冷却速率高达 $8 \times 10^3 \text{ K/s}$. 液滴获得的最大过冷度为 218K ($0.14 T_L$).

3. Ni-50% Cu 熔体在过冷度为 218K 的深过冷条件下,优先发生异质形核,形核率达到 $10^{12} \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1}$ 以上,生长速度达到 90m/s,枝晶顶端半径减小到 0.12 μm .

4. Ni-50% Cu 熔体的快速枝晶生长在小过冷下受溶质扩散控制,随着过冷度的增大发生从溶质扩散控制生长向热扩散控制生长的转变. 在 68K 过冷度条件下,生长界面前沿的偏析程度最大.

- [1] Volkmann T, Wilde G, Willnecker R and Herlach D M 1998 *J. Appl. Phys.* **83** 3028
- [2] Willnecker R, Herlach D M, Feuerbacher B 1990 *Appl. Phys. Lett.* **56** 324
- [3] Xie W J, Cao C D and Wei B B 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 250 [in Chinese] 解文军、曹崇德、魏炳波 1999 *物理学报* **48** 250]
- [4] Xie W J and Wei B 2001 *Chin. Phys. Lett.* **18** 68
- [5] Cao C D, Wang N and Wei B 2000 *Sci. Chin. A* **43** 1318
- [6] Wang N, Zhang J, Wei B B and Dai G Z 2000 *Chin. Phys.* **9** 532
- [7] Ungar L H, Bennett M J, Brown R A 1985 *Phys. Rev. B* **31** 5923
- [8] Wang N, Xie W J, Wei B 1999 *Chin. Phys.* **8** 503
- [9] Yao W J, Han X J and Wei B B 2002 *Chinese Science Bulletin* **47** 99 [in Chinese] 姚文静、韩秀君、魏炳波 2002 *科学通报* **47** 99]
- [10] Amar M B and Brener E 1993 *Phys. Rev. Lett.* **26** 589

- [11] Bisang U and Bilgram J H 1996 *Phys. Rev. E* **54** 5309
- [12] Hürlimann E, Trittbach R, Bisang U and Bilgram J H 1992 *Phys. Rev. A* **46** 6579
- [13] Schwarz M, Karma A, Eckler K and Herlach D M 1994 *Phys. Rev. Lett.* **73** 1380
- [14] Han X J, Yang C, Wei B, Chen M, Guo Z Y 2001 *Mater. Sci. Eng. A* **307** 35
- [15] Lipton J, Kurz W, Trivedi R 1987 *Acta Metall.* **35** 957
- [16] Trivedi R, Lipton J, Kurz W 1987 *Acta Metall.* **35** 965
- [17] McAlister A J and Murray J L *Binary Alloy Phase Diagrams* edited by T. B. Massalski, 2nd edition :153
- [18] Levi C G and Mehrabian R 1990 *Metall. Trans. A* **21** 59
- [19] Lee E and Ahn S 1994 *Acta Metall. Mater.* **42** 3231
- [20] Thompson C V, Spaepen F 1983 *Acta Metall.* **31** 2021

Rapid dendritic growth in an undercooled Ni-Cu alloy under the microgravity condition^{*}

Yao Wen-Jing¹⁾ Yang Chun²⁾ Han Xiu-Jun¹⁾ Chen Min²⁾ Wei Bing-Bo¹⁾ Guo Zeng-Yun²⁾

¹⁾ Department of Applied Physics, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

²⁾ Department of Engineering Mechanics, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

(Received 18 October 2001 ; revised manuscript received 28 April 2002)

Abstract

Droplets of Ni-50%Cu alloy with different sizes are rapidly solidified under the condition of microgravity and containerless state within a 3m drop tube. With the increase of undercooling, the microstructural evolution has shown a transition from coarse dendrites to equiaxed grains. The maximum cooling rate of 8×10^3 K/s and the undercooling up to 218K ($0.14 T_L$) are obtained in experiment. Based on a theoretic analysis, the heterogeneous nucleation occurs preferably in Ni-50%Cu droplets. The nucleation rate exceeds $10^{12} \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1}$. The rapid dendritic growth of Ni-50%Cu alloy proceeds from the solutal-diffusion-controlled to the thermal-diffusion-controlled growth with the enhancement of undercooling. Under the undercooling of 68K, the segregation degree of liquid at the growing interface reaches a maximum value.

Keywords : drop tube, microgravity, undercooling, dendrite, microsegregation

PACC : 6125M, 6150J, 6155H, 6470D

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 59901009 and 50101010) and the Fok Ying-Tong Education Foundation (Grant No. 71044).