

等轴晶在过热溶液落管中的下落熔化特性研究*

周鹏 王猛[†] 林鑫 陈磊 邱丰 黄卫东

(西北工业大学凝固技术国家重点实验室, 西安 710072)

(2012年7月1日收到; 2012年8月17日收到修改稿)

研究了 NH_4Cl 等轴晶在过热 $\text{NH}_4\text{Cl}-70 \text{ wt}\% \text{H}_2\text{O}$ 溶液落管内熔化中的形貌演化过程, 并分析了溶液过热度及等轴晶初始尺寸对其下落速度和熔化速率的影响规律和机理. 结果表明: 等轴晶在过热溶液中下落时, 若不发生旋转, 其形貌由准轴对称形貌演变成非轴对称准三角形貌; 若发生旋转, 则有助于保持其准轴对称形貌. 通过分析不同条件下等轴晶下落时的阻力系数, 认为提高溶液过热度可获得更为光顺的等轴晶外形, 增大其下落速度. 等轴晶初始尺寸越大, 其形貌复杂性提升及下落速度增大, 会导致熔化速率加快. 在等轴晶下落熔化的过程中, 逐渐减小的下落速度减弱了界面前沿对流传质条件, 使得单个等轴晶的熔化速率基本保持恒定.

关键词: 等轴晶, 枝晶形貌, 下落速度, 熔化速率

PACS: 81.30.Fb, 64.60.Q-, 64.70.dj, 47.57.ef

DOI: 10.7498/aps.62.018105

1 引言

凝固相变是自然界及工业界常见的相变过程. 以铸造生产为例, 通过凝固相变往往形成等轴晶区、柱状晶区和激冷区三种典型的组织分布. 由于均匀分布的细小等轴晶组织能显著提高材料的强度、韧性、延展性、疲劳强度及应力腐蚀抵抗力^[1,2], 等轴晶的形成及演化过程和机理成为了研究者们关注的重要课题. 在非均质形核、型壁晶粒脱落、枝晶臂折断和熔断以及表面晶雨这4种等轴晶形成机理^[3-6]的假说中, 等轴晶的迁移行为对于其演化及增殖均产生重要影响. 不管以何种机理形成的等轴晶, 在铸件内部熔体对流作用下都可能漂移到具有不同熔体温度的区域^[7]. 当其进入过热区时, 等轴晶将部分或完全熔化; 进入过冷区时, 晶粒则继续长大, 这一过程对凝固微观组织和成分偏析有重要影响. 对于等轴晶在过冷区的生长行为, 已有较多的研究^[8-10]; 而对于等轴晶在过热区的熔化行为, 研究则相对较少. Hisao等^[11]对过热区枝晶熔化的研究也仅限于无熔体流动的条件. 由于实际铸造中不可避免地会存在熔体流动, 忽略流动

对等轴晶熔化的影响会造成显著偏差, 因此研究等轴晶与过热熔体的相对运动对其熔化过程的影响, 则具有重要的实际意义.

本文选用 $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{H}_2\text{O}$ 溶液作为模型合金, 利用其凝固、熔化过程与金属的相似性^[12], 对其在过热溶液中形态演化过程进行直接观察, 考察等轴晶在溶液中的运动方式、初始尺寸及过热度对其熔化速率的影响, 以期精确描述等轴晶的熔化规律和机理.

2 实验方法

实验采用 $\text{NH}_4\text{Cl}-70 \text{ wt}\% \text{H}_2\text{O}$ 溶液, 主要的物性参数列于表1. 实验装置如图1所示, 包括如下组成部分: 上端玻璃管为晶核发生器, 在过冷 $\text{NH}_4\text{Cl}-70 \text{ wt}\% \text{H}_2\text{O}$ 溶液中激发形核; 在两个独立的透明水浴中分别插入玻璃落管, 管内充满 $\text{NH}_4\text{Cl}-70 \text{ wt}\% \text{H}_2\text{O}$ 溶液, 其间用阀门连接, 阻止上下管溶液之间的对流; 采用恒温槽对水浴控温, 使上管 ($\phi = 20 \text{ mm}$) 溶液处于过冷状态, 晶核可在其中生长为形貌规整的等轴晶, 下管 ($\phi = 10 \text{ mm}$) 溶液过热, 等轴

* 国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2011CB610402)、国家自然科学基金 (批准号: 50901061, 50971102) 和凝固技术国家重点实验室 (西北工业大学) 自主经费 (批准号: 02-TZ-2008, 36-TP-2009) 资助的课题.

[†] 通讯作者. E-mail: wangmeng@nwpu.edu.cn

晶在其中下落并熔化；显微镜安放在垂直方向的滑轨上，用于跟踪拍摄下落等轴晶的形貌。

表 1 NH₄Cl-70 wt% H₂O 溶液基本物性参数取值^[13,14]

参量	取值
液相线温度 T_L/K	307
液相线斜率 $m_L/K \cdot wt\%^{-1}$	-4.8
固相密度 $\rho_S/kg \cdot m^{-3}$	1527
溶液密度 $\rho_L/kg \cdot m^{-3}$	1078
动力黏度 $\mu/kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-1}$	0.00103

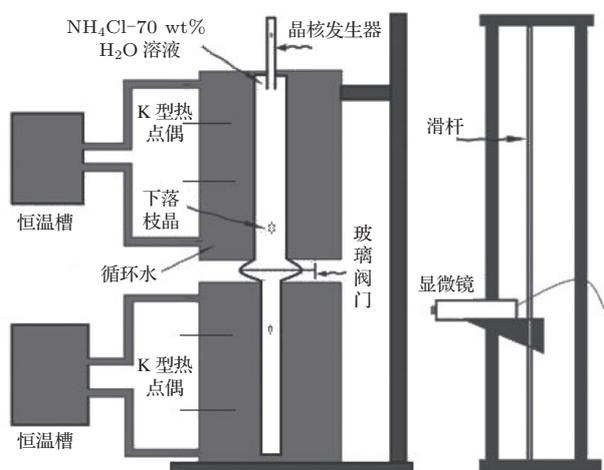


图 1 实验装置示意图

3 实验结果与分析

3.1 等轴晶熔化形貌观察与分析

通过控制上管中氯化铵水溶液的过冷度，使发出的晶核成长为具有不同尺寸的等轴晶。在等轴晶沿重力方向下落的过程中，经由阀门将其引入过热区。此时等轴晶存在两种下落方式：与管壁碰撞并诱发旋转运动，随时间推移，受黏滞力矩的作用旋转减弱；不与管壁发生碰撞，仅发生轻微摆动，随时间的推移摆动幅度减小。图 2 和图 3 给出了不同运动状态的等轴晶在 1 K 过热度溶液中下落时的熔化形貌序列。可以看到在下落熔化过程中，旋转等轴晶始终保持为准轴对称形貌，如图 2 所示；而无明显旋转的等轴晶由轴对称形貌演变为准三角形形貌，如图 3 所示。

由于下落过程中的旋转及摆动逐渐减弱，等轴晶在熔化后期均会转变为非轴对称的准三角形形貌。随着熔化的继续进行，实验中还观察到准三角形晶粒形态的解体现象：准三角形晶粒转变为针状形貌，继续下落熔化，其枝晶臂会熔化变短最终相互分离，直至完全熔化而消失，如图 4 所示。由此可以推断，若等轴晶熔化分离而形成的残余枝晶臂进入了熔体过冷区，则可以后续为凝固过程提供生长核心，因此等轴晶的部分熔化是晶粒增殖的重要原因。

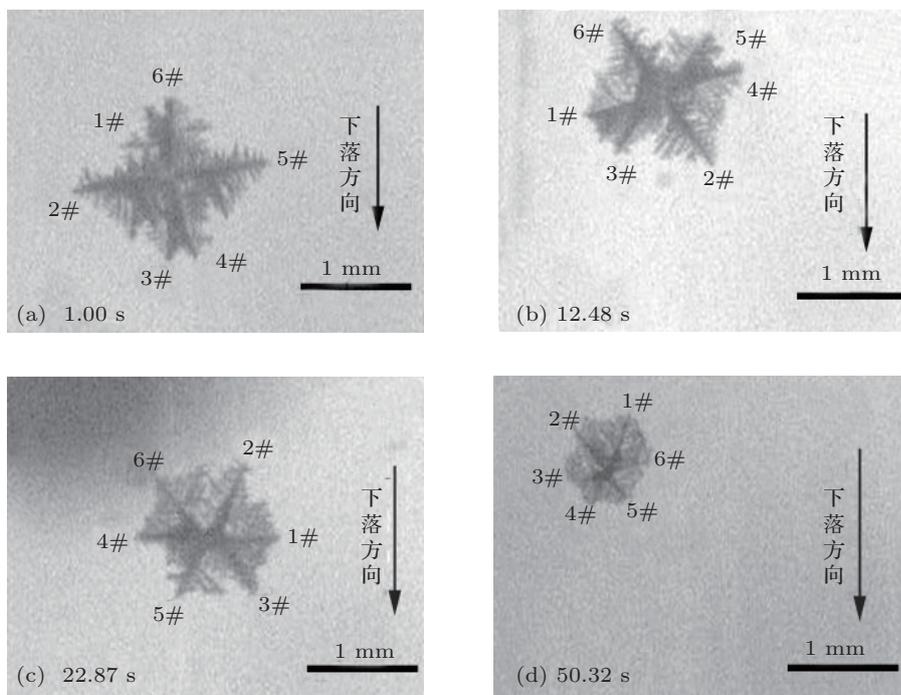


图 2 过热度 1 K 的 NH₄Cl-70 wt% H₂O 溶液中旋转的 NH₄Cl 等轴晶熔化形貌序列

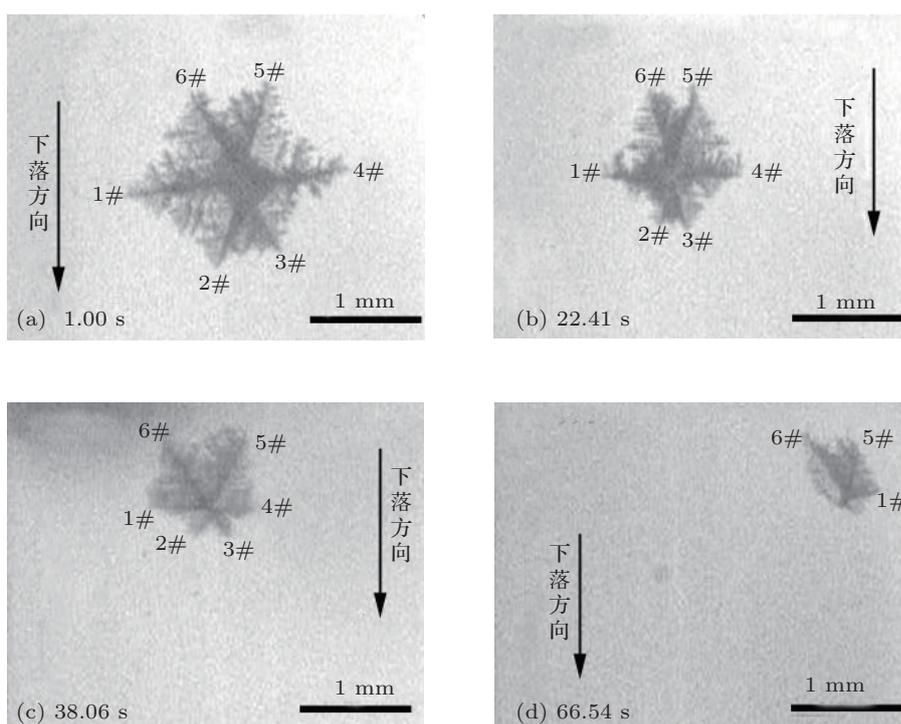


图3 过热度 1 K 的 NH_4Cl -70 wt% H_2O 溶液中无旋转的 NH_4Cl 等轴晶熔化形貌序列

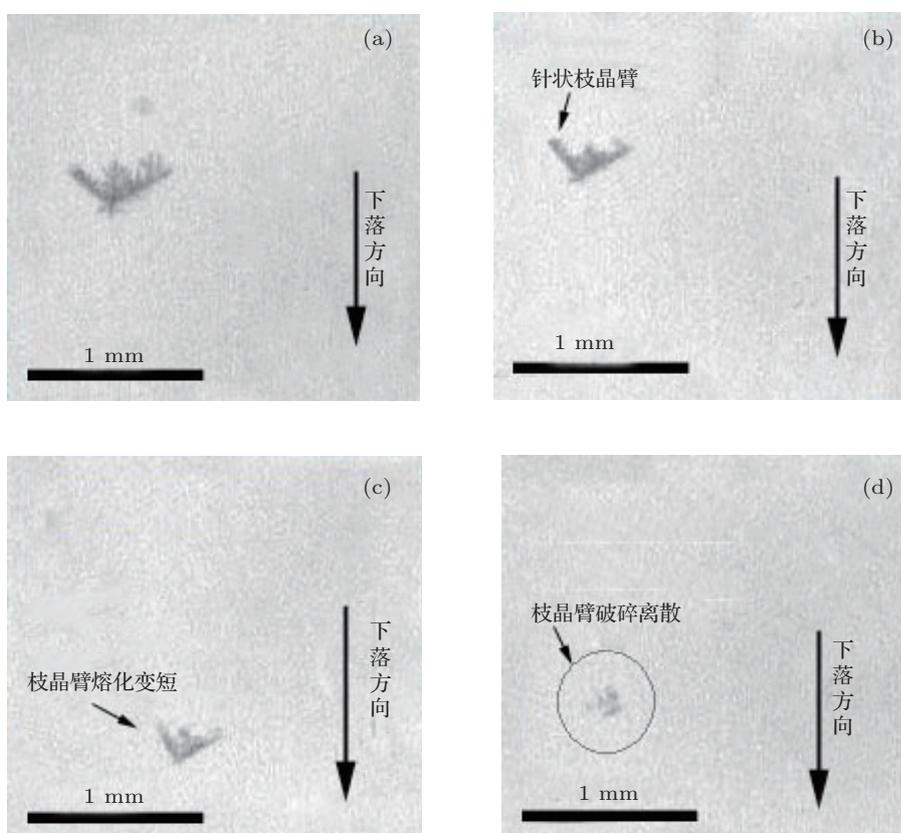


图4 等轴晶熔化后期其枝晶臂的熔断分离现象

3.2 等轴晶在过热熔体中的下落速度

等轴晶下落时,熔体与等轴晶之间的相对运动对其熔化过程和形貌产生显著影响.实验观察结果表明,由于溶液黏滞阻力的作用,特定尺寸的等轴晶在溶液中的下落速度会趋于稳定;若忽略熔化过程尺寸变化造成的下落速度改变,可以近似认为等轴晶处于力学平衡状态,从而给出下落状态描述关系式如下^[15]:

$$w^2 = \frac{4}{3} \cdot \frac{g_s g (\rho_s - \rho_L)}{C_d \rho_L} d, \quad (1)$$

式中 d 为等轴晶的特征尺度,其取值为等轴晶外接球直径,即 2 倍于等轴晶一次枝晶臂长度; w 是等轴晶下落速度; C_d 是阻力系数; g 是重力加速度; ρ_s 是晶粒密度; ρ_L 是溶液密度; g_s 是外接球内等轴晶的固相分数,对等轴晶形貌做包络处理,可得到等轴晶在其外接球内的固相分数 g_s 近似值为^[16]

$$g_s = \frac{6}{\pi} \cdot \frac{\tan^2 \theta}{(1 + \tan \theta)^2}, \quad (2)$$

式中夹角 θ 为等轴晶一次枝晶臂的主轴线与其二次枝晶尖端的连线.实验测得的夹角 θ 在 28° — 32° 之间,据此计算出固相分数均值为 0.26.

对 (1) 式中的等轴晶特征尺度和下落速度进行无量纲化处理,分别取无量纲特征尺度 $d_* = (\Delta g / \nu^2)^{1/3} d$, 无量纲下落速度 $w_* = (\Delta g \nu)^{-1/3} w$, 式中 $\Delta = \frac{(\rho_s - \rho_L)}{\rho_L}$, ν 是溶液的运动黏度,此时 (1) 式可以变换为一个简单形式:

$$w_*^2 = 4g_s d_* / 3C_d, \quad (3)$$

它表示等轴晶在黏性溶液中下落时,其无量纲下落速度的平方值与无量纲特征尺度成正比,与阻力系数成反比.根据文献^[17],当球形颗粒在液相中下落且雷诺数 Re 满足 $1 \leq Re \leq 100$ 时,可以给出阻力系数 C_d 与无量纲特征尺度的近似关系为

$$C_d = \frac{432}{d_*^3} (1 + 0.022d_*^3)^{0.54}. \quad (4)$$

考虑到非球形晶粒的形貌会增加阻力系数^[18],引入一个与晶粒形态相关的常数 B ,并假定非球形晶粒下落的阻力系数 C'_d 是球形晶粒阻力系数的 B 倍,即

$$C'_d = B \frac{432}{d_*^3} (1 + 0.022d_*^3)^{0.54}, \quad (5)$$

当晶粒为球形时, B 值等于 1,而对于非球形晶粒, B 值大于 1.把 (5) 式代入 (3) 式,则晶粒无量纲下落

速度可以表示为

$$w_*^2 = \frac{g_s d_*^4}{324B(1 + 0.022d_*^3)^{0.54}}. \quad (6)$$

考虑 NH_4Cl 等轴晶在过热溶液中的下落问题,在 NH_4Cl 等轴晶熔化并发生形貌变化的过程中,可通过实验测定等轴晶在不同过热度溶液中的下落速度,根据 (6) 式计算出等轴晶形貌对应的 B 值.此外,忽略实验条件下温度及浓度差异所导致的黏度变化,参照表 1 取溶液的黏度为 $0.00103 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$.

同时从 d_* 的无量纲公式中还可以看到,它包含了固液相密度、重力加速度、液相的运动黏度 ν 及晶粒尺寸 d ,这说明无量纲直径中已考虑液相黏度和晶粒尺寸对阻力系数的影响,所以认为 (6) 式中的 B 值只是与晶粒形貌相关的参数.

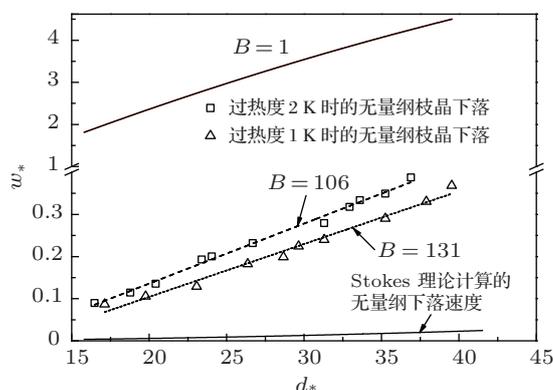


图 5 不同过热度溶液中 NH_4Cl 等轴晶无量纲下落速度与其无量纲特征尺度之间的关系

图 5 给出了实测得到的不同尺寸 NH_4Cl 等轴晶在过热度 1 K 和 2 K 溶液中的无量纲下落速度,并根据 (6) 式给出了实验点的拟合曲线;作为对比,图中还分别给出了依据 (6) 式和 Stokes 定理^[19] 计算得到的外接球形等轴晶的无量纲下落速度.从图中可以看出, NH_4Cl 等轴晶的实测无量纲下落速度远小于 $B = 1$ 时的无量纲下落速度,这说明等轴晶形貌偏离球形较远;管壁对等轴晶下落的阻碍作用^[20] 未在 (6) 式中体现,这也是造成偏差的可能原因.等轴晶的实测无量纲下落速度大于 Stokes 计算的无量纲下落速度,这是因为 Stokes 定理仅适用计算雷诺数远小于 1 的球形晶粒下落速度^[21],其考虑的阻力形式为界面蠕动流作用下的摩擦阻力;而实验中等轴晶下落时的雷诺数较大 ($2 \leq Re \leq 15$),流体绕其流动时发生边界层分离,背流面压强小于迎流面压强,此时阻力形式转变为以压差阻力为主^[22],导致了实际下落速度与 Stokes 描述的偏

离.

图 5 显示, 溶液过热度的不同也会导致等轴晶下落速度的差异, 等轴晶在过热度 1 K 溶液中的下落速度要低于过热度 2 K 溶液中的下落速度, 拟合所得等轴晶在过热度 1 K 及 2 K 溶液中的 B 值分别为 131 和 106, 这说明过热度 1 K 溶液中的等轴晶形貌相对于过热度 2 K 溶液中更为复杂.

3.3 下落等轴晶熔化速率的定量分析

等轴晶在下落过程中存在旋转和未旋转两种运动形式, 运动状态和溶液过热度的不同会导致等轴晶熔化过程的差异, 从而形成特定的等轴晶形态和组织分布. 为便于分析, 将单个枝晶臂长度随时间的减小速率定义为枝晶臂的熔化速率, 将等轴晶各枝晶臂熔化速率的平均值定义为等轴晶的熔化速率 [23].

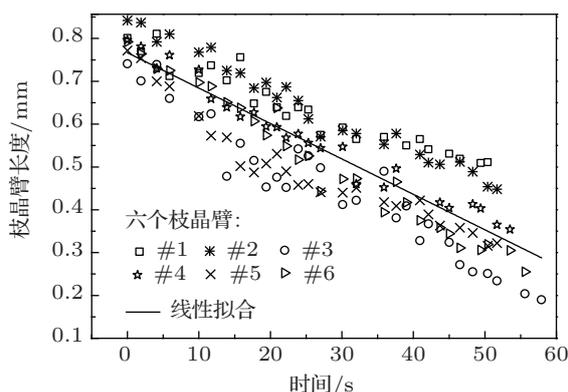


图 6 过热度 1 K 溶液中 NH_4Cl 等轴晶枝晶臂长度与时间的关系, 晶粒有旋转

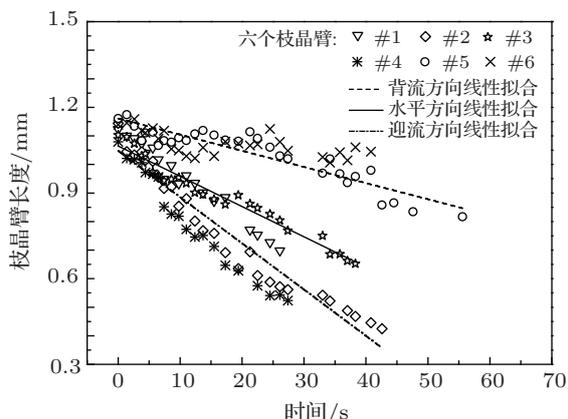


图 7 过热度 1 K 溶液中 NH_4Cl 等轴晶枝晶臂长度与时间的关系, 晶粒无旋转

图 6 和图 7 分别给出了两种运动状态的等轴晶在 1 K 过热度溶液中下落熔化时, 不同时刻枝晶臂长度的测量结果. 图 6 与旋转等轴晶对应, 由于

旋转过程中每个枝晶臂都可以获得不同位向, 各枝晶臂的熔化速率接近. 图 7 对应未旋转的等轴晶, 由于各个枝晶臂所处的位向不同, 各枝晶臂熔化速率存在明显差异: 迎流方向的枝晶臂熔化速率最大, 水平方向的熔化速率次之, 而背流方向枝晶臂的熔化速率最小. 可以基于传质分析对此做出定性解释: 迎流侧枝晶臂具备良好的对流传热和传质条件, 使其熔化速率快于背流侧枝晶臂, 水平方向枝晶臂的熔化速率则介于两者之间.

图 8 给出了不同初始尺寸等轴晶在不同过热度熔体内下落时, 其枝晶臂平均长度随时间的变化数据. 从图中可以看出, 当等轴晶在过热溶液中下落时, 等轴晶的熔化速率随过热度 and 初始尺寸的增加而增大; 尽管晶粒的下落速度随熔化进行而逐渐减小, 但特定等轴晶的熔化速率基本保持恒定. 基于熔化界面前沿的溶质扩散可对上述现象进行分析.

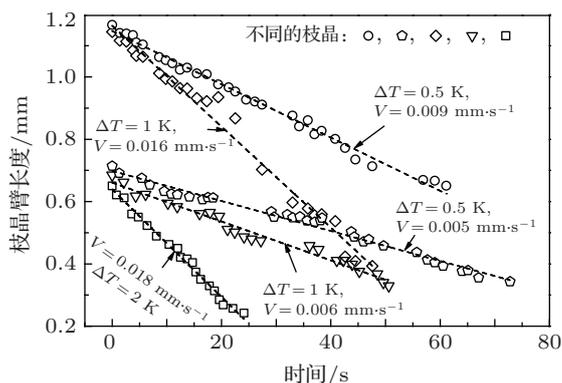


图 8 不同过热度 and 初始尺寸条件下 NH_4Cl 等轴晶枝晶臂平均长度随时间的变化

由于 NH_4Cl 等轴晶熔化主要受溶质扩散控制, 其驱动力是枝晶界面前沿的浓度梯度 [24], 溶液过热度升高会提高固液界面的溶质含量, 使界面前沿的浓度梯度增大, 等轴晶熔化加快. 初始尺寸大的等轴晶具备更高的下落速度, 强化了熔化界面上的溶质及热量传输, 提高了其熔化速率; 实验观察结果还表明, 大尺寸等轴晶上复杂细长的高次枝晶臂在晶粒下落过程中的大量熔断, 也是造成大尺寸等轴晶熔化速率增加的重要原因.

对于纯扩散条件控制的过热溶液中的晶粒熔化过程, 一般认为晶粒熔化速率随晶粒尺寸减小而迅速增大 [25], 原因是晶粒尺寸减小则表面曲率增大, 对应的熔化温度降低, 导致作为熔化驱动力的有效过热度增加; 此外, 晶粒尺寸减小时, 溶质的多向扩散被加强, 这也会导致晶粒熔化速度的提升.

然而对于所观察到的在过热熔体中下落的等轴晶,当溶液过热度及等轴晶初始尺寸一定时,其熔化速率基本保持恒定,此现象与 Badillo 等^[26]所研究的等轴晶在过冷溶液中下落生长时,其平均生长速率保持恒定的结论相似.分析认为,等轴晶下落过程中液相流动对界面前沿溶质扩散的促进作用是造成这一结果的主要原因:在等轴晶下落初期,晶粒尺寸较大,下落速度较快,对流对于溶质扩散有较为显著的促进作用,而在等轴晶下落后期,晶粒尺寸和下落速度减小,对流对于溶质扩散的促进作用减弱,导致等轴晶在下落过程中的熔化速率趋于一个恒定值.

4 结论

1) 等轴晶在过热熔体中下落时若不发生旋转,其形貌由准等轴枝晶演变成非轴对称准三角形貌;

若发生旋转,则有助于保持其准轴对称形貌.

2) 等轴晶的下落速度介于计算所得的包络球下落速度和 Stokes 下落速度之间,并与晶粒尺寸及熔体过热度密切相关,等轴晶尺寸越大,下落速度越快;熔体过热度越高,等轴晶形貌变得光滑,同时由于溶液黏度减小,导致阻力系数降低,下落速度增加.

3) 等轴晶的熔化速率不仅随熔体过热度提高而增大,而且还受到其初始尺寸的影响,初始尺寸越大,其形貌复杂性的提升及下落速度增大导致了熔化速率的加快.

4) 对于特定的等轴晶,随熔化进行其下落速度逐渐减小,而熔化速率基本恒定,分析认为,下落速度变化造成了界面前沿溶质扩散条件的改变,从而导致了这一结果.

-
- [1] Zhang G Y, Zhang H, Liu C M, Zhou Y J 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 1771 (in Chinese) [张国英, 张辉, 刘春明, 周永军 2005 物理学报 **54** 1771]
- [2] Yeh J W, Jong S H, Liu W P 1996 *Metall. Mater. Trans. A* **27** 1933
- [3] Biloni H, Chalmers B 1968 *J. Mater. Sci.* **3** 139
- [4] Murakami K, Okamoto T 1984 *Mater. Sci. Technol.* **18** 103
- [5] Fleming M C 1974 *Metall. Mater. Trans. B* **5** 2121
- [6] Ohno A (Translated by Xing J D) 1990 *Solidification of Metals: Theory, Practice and Application* (Beijing: China Machine Press) pp30–33 (in Chinese) [大野笃美著, 邢建东译 1990 金属的凝固理论、实践及应用 (北京: 机械工业出版社) 第 30—33 页]
- [7] Hu H Q 1999 *The Principle of Solidification in Metals* (Beijing: China Machine Press) p206 (in Chinese) [胡汉起 1999 金属凝固原理 (北京: 机械工业出版社) 第 206 页]
- [8] Andrew D, Thomas N 2007 *J. Cryst. Growth* **300** 467
- [9] Blackmore K A, Beatty K M, Hui M J 1997 *J. Cryst. Growth* **174** 76
- [10] Ramani A, Beckermann C 1997 *Scripta Mater.* **36** 633
- [11] Hisao E, Yuhko I, Kei S, Manabu T 1995 *ISIJ Int.* **46** 864
- [12] Tan F L 2005 *Appl. Therm. Eng.* **25** 2169
- [13] Hansen G, Liu S, Lu S Z, Hellawell A 2002 *J. Cryst. Growth* **234** 731
- [14] Shi Y F, Xu Q Y, Liu B C 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 126101 (in Chinese) [石玉峰, 徐庆彦, 柳百成 2011 物理学报 **60** 126101]
- [15] Loth E 2008 *Powder Technol.* **182** 342
- [16] Mirihanage W U, Browne D J 2010 *Comput. Mater. Sci.* **50** 260
- [17] Cheng N S 2009 *Powder Technol.* **189** 395
- [18] Hölzer A, Sommerfeld M 2008 *Powder Technol.* **184** 361
- [19] Zhang Q Y, Peng Z, He R, Liu R, Lu Q, Hou M Y 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 4708 (in Chinese) [张权义, 彭政, 何润, 刘锐, 陆坤全, 厚美瑛 2007 物理学报 **56** 4708]
- [20] Chhabra R P 1995 *Powder Technol.* **85** 83
- [21] Beckermann C, de Groh III H C, Weidman P D, Zakhem R, Ahuja S 1993 *Metall. Mater. Trans. B* **24** 749
- [22] Zhang Z X, Dong C N 1998 *Viscous Fluid Flow* (Beijing: Tsinghua University Press) pp5–8 (in Chinese) [章梓雄, 董曾南 1998 黏性流体力学 (北京: 清华大学出版社) 第 5—8 页]
- [23] Badillo A, Ceynar D, Beckermann C 2007 *J. Cryst. Growth* **309** 197
- [24] Beckermann C, Wang C Y 1996 *Metall. Mater. Trans. A* **27** 2784
- [25] Simões S, Sousa A, Figueiredo M 1996 *Int. J. Pharm.* **127** 283
- [26] Badillo A, Ceynar D, Beckermann C 2007 *J. Cryst. Growth* **309** 197

Experimental study of the settling and melting characteristics of equiaxed crystals in a falling tube*

Zhou Peng Wang Meng[†] Lin Xin Chen Lei Qiu Feng Huang Wei-Dong

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

(Received 1 July 2012; revised manuscript received 17 August 2012)

Abstract

The morphology evolution of NH_4Cl equiaxed crystal settling in a falling tube filling with its superheated aqueous solution is studied. The effects of superheating and initial crystal size on settling rate and melting velocity are analyzed. The results show that for a non-spinning equiaxed crystal, it will transform from a “quasi-symmetrical” morphology to “quasi-delta” morphology, and for a spinning equiaxed crystal, it is more likely to sustain its initial “quasi-symmetrical” morphology. By analyzing the drag coefficients of equiaxed crystals settling in the solution at different superheating degrees, it is found that higher superheating leads to a smoother shape of the equiaxed crystal, thus increasing its settling rate. For a large equiaxed crystal, higher complexity in shape and increase in settling velocity will lead to a higher melting velocity. In the settling process of crystal in superheated melt, the solute transport condition on the melting interface is weakened by the gradually reducing the settling velocity, resulting in a relatively steady melting velocity for a certain equiaxed crystal.

Keywords: equiaxed dendrite, dendrite morphology, settling velocity, melting rate

PACS: 81.30.Fb, 64.60.Q-, 64.70.dj, 47.57.ef

DOI: 10.7498/aps.62.018105

* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant No. 2011CB10402), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 50901061, 50971102) and the Foundation of State Key Laboratory of Solidification Processing, China (Grant Nos. 02-TZ-2008, 36-TP-2009).

[†] Corresponding author. E-mail: wangmeng@nwpu.edu.cn