

深过冷条件下 Co_7Mo_6 金属间化合物的枝晶生长和维氏硬度研究

沙莎 王伟丽 吴宇昊 魏炳波

Dendrite growth and Vickers microhardness of Co_7Mo_6 intermetallic compound under large undercooling condition

Sha Sha Wang Wei-Li Wu Yu-Hao Wei Bing-Bo

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 67, 046402 (2018) DOI: 10.7498/aps.20172156

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.20172156>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2018/V67/I4>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[聚乙烯醇水溶液二维定向凝固的微观组织演化](#)

Microstructure evolution of polyvinyl alcohol aqueous solution solidated in two-dimensional direction

物理学报.2017, 66(19): 196402 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.196402>

[电磁悬浮条件下液态 \$\text{Fe}_{50}\text{Cu}_{50}\$ 合金的对流和凝固规律研究](#)

Fluid convection and solidification mechanisms of liquid $\text{Fe}_{50}\text{Cu}_{50}$ alloy under electromagnetic levitation condition

物理学报.2017, 66(13): 136401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.136401>

[弱熔体对流对定向凝固中棒状共晶生长的影响](#)

Effect of weak convection on the rod eutectic growth in direction solidification

物理学报.2016, 65(13): 136401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.136401>

[液态三元 \$\text{Fe-Sn-Si/Ge}\$ 偏晶合金相分离过程的实验和模拟研究](#)

Experimental investigation and numerical simulation on liquid phase separation of ternary Fe-Sn-Si/Ge monotectic alloy

物理学报.2016, 65(10): 106402 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.106402>

[定向结晶条件下聚乙二醇 6000 的强动力学效应](#)

Strong kinetic effect of polyethylene glycol 6000 under directional solidification condition

物理学报.2016, 65(9): 096401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.096401>

深过冷条件下 Co_7Mo_6 金属间化合物的枝晶生长和维氏硬度研究*

沙莎 王伟丽 吴宇昊 魏炳波†

(西北工业大学应用物理系, 西安 710072)

(2017年9月29日收到; 2017年12月12日收到修改稿)

采用电磁悬浮和自由落体两种实验技术对二元Co-50%Mo过共晶合金中初生 Co_7Mo_6 金属间化合物的生长机理和维氏硬度进行了系统研究. 电磁悬浮实验中, 合金熔体获得的最大过冷度为203 K (0.12 T_L), 初生 Co_7Mo_6 枝晶生长速度与过冷度之间呈现幂函数关系. 随着过冷度的增大, 初生枝晶中Co元素含量单调递增, 枝晶尺寸明显减小, 并且其维氏硬度逐渐升高. 在自由落体状态下, 随着液滴直径的减小, 合金熔体的过冷度和冷却速率均增大. 当液滴直径减小到392 μm 以下时, 初生 Co_7Mo_6 枝晶从小平面向非小平面向形态进行转变. 实验发现, 深过冷条件下 Co_7Mo_6 化合物发生了显著的溶质截留效应, 其维氏硬度与Co元素分布和形貌特征密切相关.

关键词: 金属间化合物, 快速凝固, 枝晶生长, 维氏硬度

PACS: 64.70.D-, 81.05.Bx, 81.30.-t, 81.10.Mx

DOI: 10.7498/aps.67.20172156

1 引言

金属间化合物以其高强度、耐腐蚀和抗氧化的优异性能, 被制造工业界广泛使用^[1-4]. 除此之外, 深过冷状态下化合物快速凝固所导致的晶粒细化, 固溶度扩展以及有序-无序转变等现象更是引起了材料科学界的广泛关注^[5-7]. 其中二元Co-Mo合金作为Co基高温合金的一种, 在航空航天和机械制造领域均有着重要的应用价值^[8-10]. 目前, 对于二元Co-Mo合金的研究主要集中在材料结构的模拟和物化性质的测定^[11-13], 对其凝固组织演变和机械性能优化的研究还相对较少. 尤其是在深过冷条件下快速凝固组织生长机理和力学性能的研究还有待进一步的探索.

电磁悬浮和自由落体技术^[14-16]是实现液态金属深过冷和快速凝固的两种有效方法. 本文选取二元Co-50%Mo过共晶合金作为研究对象进行电磁悬浮和自由落体对比实验, 测定了初生 Co_7Mo_6

金属间化合物的枝晶生长速度, 探索了其形貌特征及维氏硬度, 并对合金熔体凝固动力学进行了理论计算, 旨在研究深过冷条件下该合金的快速凝固机制、初生相形貌转变及其力学性能, 为制备新型高温结构材料提供理论依据.

2 实验方法

利用电磁悬浮和自由落体两种深过冷方法实现了液态Co-50%Mo过共晶合金的快速凝固. 为了抑制固有杂质所引起的异质形核现象, 母合金采用高纯Co(99.999%)和Mo(99.95%)在超高真空电弧炉中熔配而成, 每个合金样品质量约0.6 g. 在电磁悬浮实验过程中, 将样品放置在悬浮线圈的中上部, 抽真空至 1.0×10^{-5} Pa后, 反充高纯Ar气至 1.0×10^5 Pa, 利用高频感应装置将样品悬浮并加热熔化至过热300—500 K后, 用He气将其冷却. 样品温度由Raytek Marathon型红外温度仪测定, 精

* 国家自然科学基金(批准号: 51327901, 51371150, 51571163)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: bbwei@nwpu.edu.cn

度为±5 K. 结晶潜热快速释放产生的再辉信号用PDA100A-EC型光电二极管记录, 其时间分辨率小于1 μs. 每个样品循环熔凝2—3次以获得期望的过冷度.

自由落体实验在3 m落管中进行. 实验开始之前, 将样品放置在底部开有φ0.3 mm孔形喷嘴、尺寸为φ15 mm × 160 mm的石英试管中, 随后将装好样品的试管固定于落管顶部的加热线圈中央, 抽真空至1.0 × 10⁻⁴ Pa后反充入体积比为1:1的高纯He气和Ar气至1 atm以防止氧化现象的产生. 然后利用高频感应装置将样品加热至合金液相线温度以上100—200 K并保温. 待合金熔化均匀后, 向试管内通入高压He气, 使液态合金通过试管底部的小孔喷出并雾化成为不同尺寸的微小液滴下落, 这些液滴在下落过程中快速凝固, 随后在落管系统的底部进行收集.

实验结束后, 将电磁悬浮样品沿纵轴切开, 自由落体实验所得合金粒子按液滴直径分级镶嵌, 随后抛光腐蚀, 采用的腐蚀剂为1.5%HF+0.5%HNO₃水溶液. 合金的快速凝固组织由FEI Sirion型扫描电子显微镜(SEM)进行表征; 分别利用Oxford INCA Energy 3000型能谱仪(EDS)和HXD-2000TMC/LCD显微硬度仪对合金凝固组织的元素分布和显微硬度进行测定.

3 结果与讨论

图1为二元Co-Mo合金相图^[17]的富Co部分, 实验所选择的Co-50%Mo成分点及电磁悬浮实验中所获最大过冷度已在图上标出. 由相图可知,

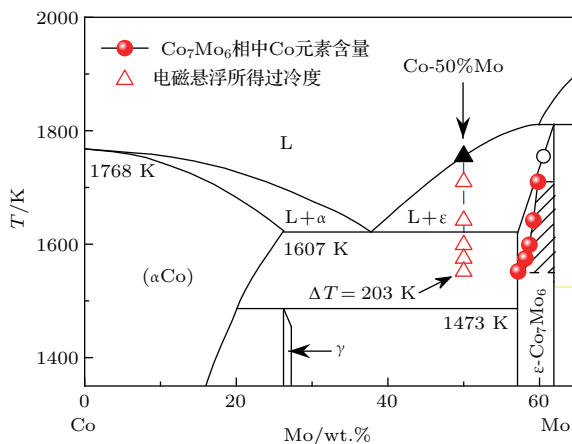


图1 Co-50%Mo合金在相图^[17]中的位置及其过冷度
Fig. 1. Location and undercooling of Co-50%Mo alloy illustrated in phase diagram^[17].

Co-50%Mo过共晶合金的液相线温度为1755 K, 凝固组织由初生Co₇Mo₆相和共晶(Co₇Mo₆ + αCo)相构成, 其中α(Co)为面心立方(FCC)结构, Co₇Mo₆为密排六方(HCP)结构.

3.1 电磁悬浮状态下Co-50%Mo合金快速凝固

3.1.1 快速枝晶生长动力学

为了研究二元Co-50%Mo合金中初生相的生长机理, 图2(a)给出了电磁悬浮实验中Co-50%Mo过共晶合金在不同过冷度下的冷却曲线. 显然, 当过冷度从45 K增加到203 K时, 合金熔体均发生典型的过共晶凝固, 其冷却曲线依次出现两个放热峰. 其中, 第一个放热峰对应于初生Co₇Mo₆相的析出, 而第二个峰是共晶组织凝固所释放的潜热导致的. 随着过冷度的增大, 第一个放热峰越来越剧烈, 即初生Co₇Mo₆枝晶从过冷合金熔体中的生长越来越迅速. 基于不同过冷度下合金熔体的温度-时间曲线, 本文定量测定了初生Co₇Mo₆相的枝晶生长速度随过冷度的变化关系, 如图2(b)所示. 在电磁悬浮实验中, 当二元Co-50%Mo合金的过冷度为45 K时, 初生相生长速度仅为3.5 mm·s⁻¹. 随着过冷度的增大, 初生枝晶生长速度单调递增, 当达到最大过冷度203 K时, 初生Co₇Mo₆相生长速度高达20.5 mm·s⁻¹. 枝晶生长速度V与熔体过冷度ΔT之间存在如下的幂函数关系:

$$V = 1.79 \times 10^{-2} \Delta T^{1.32} \text{ (mm} \cdot \text{s}^{-1}\text{)}. \quad (1)$$

Lipton-Kurz-Trivedi/Boettinger-Coriell-Trivedi (LKT/BCT)快速枝晶生长理论^[18,19]阐述了枝晶生长速度V, 尖端半径R和熔体过冷ΔT之间的关系. 其主要包括两个方程: 第一个方程描述了过冷熔体整体过冷度的构成, 即

$$\Delta T = \Delta T_c + \Delta T_t + \Delta T_r + \Delta T_k, \quad (2)$$

式中ΔT_c, ΔT_t, ΔT_r和ΔT_k表示四个部分过冷度, 分别为溶质过冷度、热过冷度、曲率过冷度和动力学过冷度; 第二个方程构建了枝晶顶端曲率半径和固液界面处临界扰动波长的关系, 以求得(2)式中的惟一解:

$$R = \frac{\Gamma/\sigma^*}{P_t \xi_t \frac{\Delta H}{C_P} - \frac{2m'_L C_0(1-k_v)P_c}{1-(1-k_v)I_v(P_c)} \xi_c}, \quad (3)$$

式中, Γ是Gibbs-Thomson系数, C_P是熔体比热, ΔH是熔化焓, σ*是稳定性常数, k_v是非平衡分配

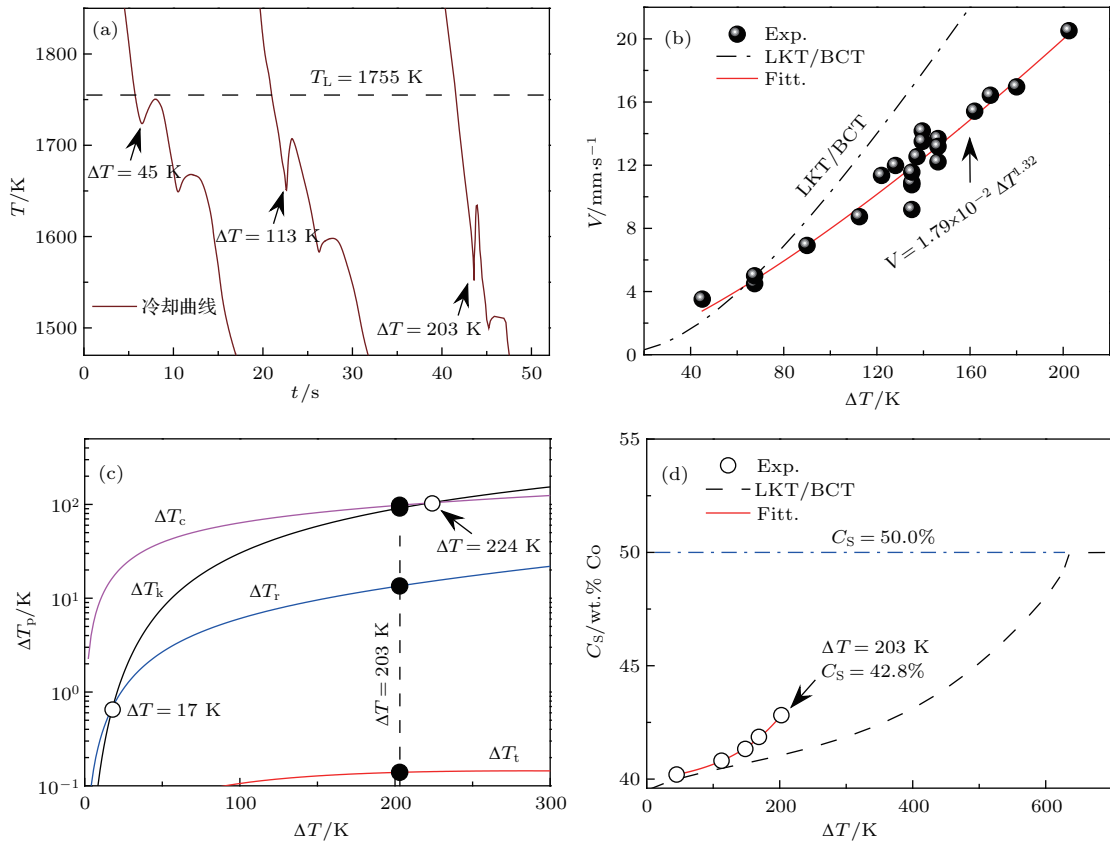


图2 初生 Co_7Mo_6 相的枝晶生长动力学特征 (a) 典型冷却曲线; (b) 枝晶生长速度; (c) 四个部分过冷度; (d) 初生相中 Co 含量

Fig. 2. Dendrite growth kinetics of primary Co_7Mo_6 phase: (a) Typical cooling curves; (b) dendrite growth velocity; (c) four partial undercoolings; (d) Co content of primary phase.

表1 计算所用液态 Co-50%Mo 合金的物性参数 [20]

Table 1. Physical parameters [20] of liquid Co-50%Mo alloy used in the calculations.

物理量	符号	单位	数值
液态 Co 密度	$\rho_L(\text{Co})$	kg/m^3	7760
液态 Mo 密度	$\rho_L(\text{Mo})$	kg/m^3	9340
合金液相线温度	T_L	K	1755
环境温度	T_0	K	293
合金液相线斜率	m_L	$\text{K}/\text{wt.}\%$	8.98
合金溶质分配系数	k_e	1	0.1176
熔化焓	ΔH	J/mol	19918.51
熔体比热	C_p	$\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$	42.35
液相热扩散系数	α_L	m^2/s	1.93×10^{-5}
溶质扩散特征长度	a_0	m	3.32×10^{-10}
液相扩散激活能	Q	J/mol	67926.0
液相溶质扩散因子	D_0	m^2/s	1.62×10^{-7}
合金固液界面能	σ_L	J/m^2	0.494
Gibbs-Thomson 系数	Γ	$\text{K}\cdot\text{m}$	2.50×10^{-7}
熔体表面辐射率	ϵ_L	1	0.4082
气体常数	R_g	$\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$	8.314
原子扩散速度	V_d	m/s	0.42
界面动力学系数	μ	$\text{m}/(\text{s}\cdot\text{K})$	3.27×10^{-4}
摩尔体积	V_m	m^3/mol	9.16×10^{-6}

系数, P_t 和 P_c 分别是传热 Peclet 数和溶质 Peclet 数, ξ_t 和 ξ_c 分别是热稳定性函数和溶质稳定性函数, $I_v(P_c)$ 是溶质 Ivantsov 函数. 在上述模型计算过程中, 界面动力学系数 μ ($\mu = V_d \Delta H / R_g / T_L^2$) 是一个重要的参数, 其中 V_d 为原子扩散速度, R_g 和 T_L 分别是气体常数和合金液相线温度. 考虑到合金热物性参数的获取较为困难, 计算过程中采用相关纯金属参数 [20] 线性拟合得到熔化焓 ΔH 、熔体比热 C_p 和表面辐射率 ϵ_L 等参数的近似值, 所得结果在表 1 中给出.

根据 LKT/BCT 快速枝晶生长模型, 计算了初生相枝晶生长速度随过冷度的变化关系, 如图 2 (b) 中黑色点划线所示. 可以看出, 当合金熔体过冷度低于 150 K 时, 理论结果与实验结果符合良好. 随着过冷度的进一步增大, 合金熔体在远离平衡的极端状态下快速凝固, 线性拟合的理论参数与实际值之间虽存在一定误差, 但计算结果与实验数据的趋势仍保持一致. 图 2 (c) 是计算所得的部分过冷度对整体过冷度的贡献. 在 $\Delta T < 224$ K 时, 溶质过冷度 ΔT_c 占据整体过冷度的主要部分, 支配初生

Co₇Mo₆ 枝晶的生长. 但随着整体过冷度 ΔT 的增大, 动力学过冷度 ΔT_k 迅速增大. 在 $\Delta T > 17$ K 时高于曲率过冷度 ΔT_r , 并在 $\Delta T > 224$ K 后成为初生相生长的主要控制因素. 当 $0 < \Delta T < 300$ K 时, 曲率过冷度 ΔT_r 和热过冷度 ΔT_t 单调递增. 电磁悬浮实验中所获最大过冷度为 203 K, 初生枝晶生长主要受到溶质过冷度 ΔT_c 的影响, 枝晶生长速度较小.

3.1.2 枝晶组织形态与显微硬度

在电磁悬浮实验中, 过共晶 Co-50%Mo 合金的凝固组织均由初生 Co₇Mo₆ 枝晶和枝晶间 (Co₇Mo₆ + α Co) 共晶构成, 如图 3 所示. 初生枝晶即图中浅色相, 深色相为共晶组织. 在近平衡凝固条件下, Co₇Mo₆ 金属间化合物从合金熔体中

优先形核并生长, 形成了杂乱分布的小平面相形貌, 如图 3(a) 所示. 随后共晶组织生长并分布在初生枝晶间隙, 图 3(b) 则为共晶组织的局部放大图. 图 3(c) 给出了 $\Delta T = 45$ K 时合金的快速凝固组织, 初生 Co₇Mo₆ 相为粗大的树状枝晶, 其二次分枝以平行排布的小平面相形貌生长. 随着合金熔体过冷度的增大, 初生 Co₇Mo₆ 枝晶显著细化, 如图 3(d) 和图 3(e) 所示. 图 3(f) 是合金微观组织中初生 Co₇Mo₆ 枝晶主干长度及二次分枝间距随过冷度的变化关系. 可以看出, 当过冷度为 45 K 时, 初生枝晶主干长度约为 3.5 mm, 而在过冷度为 203 K 时减小为 1.2 mm 左右. 与此同时, 枝晶二次分枝间距从 52.3 μ m 变化至 13.6 μ m, 减小约 3 倍. 分析表明, 在深过冷条件下合金快速凝固组织发生了显著细化.

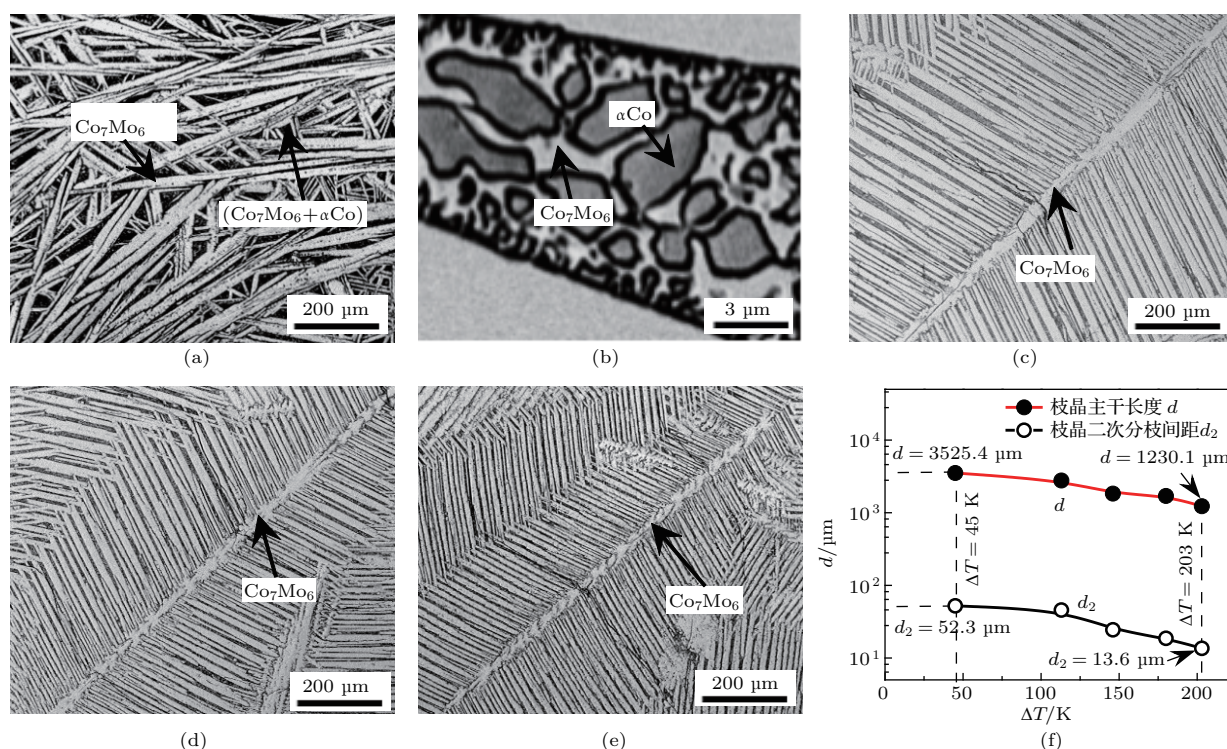


图 3 不同过冷度下 Co-50%Mo 合金的凝固组织及形态特征 (a) 母合金凝固组织; (b) 局部放大组织; (c) $\Delta T = 45$ K; (d) $\Delta T = 113$ K; (e) $\Delta T = 203$ K; (f) 组织特征尺寸

Fig. 3. Solidification microstructures and morphology characteristics of Co-50%Mo alloy at different undercoolings: (a) Master alloy structure; (b) partial enlarged microstructure; (c) $\Delta T = 45$ K; (d) $\Delta T = 113$ K; (e) $\Delta T = 203$ K; (f) microstructure characteristic size.

由二元 Co-Mo 合金相图可知, Co₇Mo₆ 金属间化合物中有着较大的固溶度区间. 以其最小 Co 元素含量为基准, 本文将实验测定结果与 Co 元素最小含量之间的差值定义为固溶度, 如图 1 阴影部分所示. 在平衡凝固条件下, 过共晶 Co-50%Mo 合

金中初生 Co₇Mo₆ 枝晶 Co 元素含量为 39.5 wt.%, 固溶度为 1.4 wt.%. 在深过冷条件下, 固液界面上的原子来不及重新分布以维持两相化学势相等, 界面将不再处于平衡态即发生溶质截留效应. 通过 EDS 测定和 LKT/BCT 模型计算的初生枝晶 Co

元素含量均在图 2(d) 中给出. 在过冷度为 45 K 时, 初生 Co_7Mo_6 枝晶中 Co 含量为 40.2 wt.%. 随着过冷度的增大, Co 元素的含量呈现明显的增多趋势. 当过冷度增大到 203 K 时, 初生枝晶中 Co 元素含量达到了 42.8 wt.%. 即初生 Co_7Mo_6 枝晶中 Co 的固溶度从 2.1 wt.% ($\Delta T = 45 \text{ K}$) 增加到 4.7 wt.% ($\Delta T = 203 \text{ K}$), 均高于平衡凝固条件下的 1.4 wt.%. 这表明深过冷条件下的溶质截留效应增强了 Co_7Mo_6 枝晶固溶 Co 的能力. 根据 LKT/BCT 模型计算的初生相 Co 元素分布随过冷度也呈现类似的变化趋势. 计算表明, 当 ΔT 增大到 600 K 以上时, 初生 Co_7Mo_6 枝晶中 Co 元素含量将达到 50 wt.%, 发生完全的溶质截留.

为研究二元 Co-50%Mo 合金中初生相的显微硬度演变, 对不同过冷度下初生 Co_7Mo_6 枝晶的维氏硬度进行测定, 统计结果在图 4 中给出. 由图 4(a) 可知, 当合金熔体过冷度为 45 K 时, 初生枝晶维氏硬度仅为 1216.1 HV. 随着过冷度的增大, 初生相维氏硬度单调递增, 并在过冷度为 203 K 时取得 1337.5 HV 的最大值. 初生枝晶维氏硬度 H_V 与熔体过冷度 ΔT 之间存在如下所示的线性函数关系:

$$H_V = 1177.49 + 0.75\Delta T \quad (\text{HV}). \quad (4)$$

除此之外, 本文还探究了初生 Co_7Mo_6 枝晶显微硬度与 Co 元素含量及枝晶尺寸之间的变化关系, 分别如图 4(b) 和图 4(c) 所示. 当过冷度从 45 K 增大到 203 K 时, 初生相发生了显著的溶质截留效应, Co 含量单调递增. 与此同时, 枝晶主干长度明显减小, 初生枝晶显著细化. 初生 Co_7Mo_6 相维氏硬度随 Co 含量的增加和凝固组织细化均呈现指数型增大的趋势. 分析可得, 初生枝晶的 Co 元素分布和枝晶尺寸是影响其显微硬度的两个重要因素. 在深过冷条件下, 随着合金熔体过冷度的增大, 初生 Co_7Mo_6 枝晶中 Co 含量单调递增, 快速凝固组织显著细化, 从而使初生相具有较高的硬度.

3.2 自由落体状态下 Co_7Mo_6 枝晶的快速生长

自由落体实验所得合金液滴尺寸较小, 理论上容易获得更大的过冷度和冷却速率. 除电磁悬浮实验外, 本文还采用自由落体实验技术研究了液态 Co-50%Mo 合金在更大过冷度和冷却速率条件下的快速凝固组织特征.

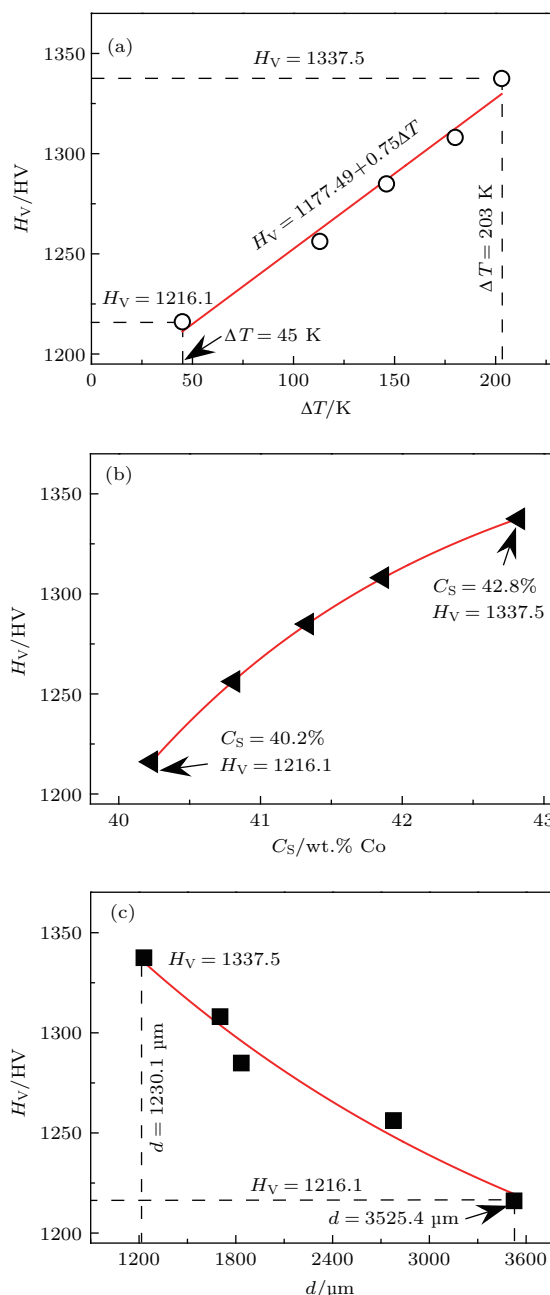


图 4 初生 Co_7Mo_6 相的显微硬度 (a) 过冷度对显微硬度的影响; (b) 维氏硬度随 Co 含量的变化关系; (c) 显微硬度与枝晶尺寸之间的关系

Fig. 4. The microhardness of primary Co_7Mo_6 phase: (a) Microhardness versus undercooling; (b) microhardness versus Co content; (c) microhardness versus of dendrite size.

3.2.1 合金液滴的传热分析

在自由落体实验中, 合金液滴的尺寸在微米量级, 难以在实验中直接测定其冷却速率, 一般通过理论计算获取信息. 在充满 Ar 和 He 的气体氛围中, 合金液滴主要通过热辐射和热对流两种途径进行热传递. 根据牛顿传热模型^[21], 合金液滴的冷却速率 R_c 为

$$R_c = \frac{6}{\rho_L C_P D} [\varepsilon_L \sigma_{SB} (T^4 - T_0^4) + h(T - T_0)], \quad (5)$$

式中 ρ_L , C_P 和 D 分别为液滴的密度、比热和直径, ε_L 为合金液滴表面辐射率, σ_{SB} 为 Stefan-Boltzmann 常数, h 为对流换热系数, T 和 T_0 分别为液滴下落过程中的温度和环境温度. 理论计算所

用 Co-50%Mo 过共晶合金相关热物性参数如表 1 中所列.

利用 (5) 式对落管中 Co-50%Mo 合金液滴的冷却速率 R_c 进行了计算. 计算表明合金液滴冷却速率 R_c 与液滴直径 D 、过热度 ΔT_h 及其初始速度 V_0 密切相关, 如图 5 所示. 图 5(a) 表明, 假设合金液滴的过热度 ΔT_h 为 100 K 且初始下落速度 V_0 为 2 m·s⁻¹, 在液滴直径从 1379 μm 减小至 139 μm 时, 冷却速率 R_c 从 $6.8 \times 10^2 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ 迅速增大至 $4.6 \times 10^4 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$. 除此之外, 图 5(b) 和图 5(c) 表征了合金液滴过热度 ΔT_h 及初始速度 V_0 的增大对其冷却速率 R_c 的提高有着促进作用. 对比图 5(a) 可以得出, 虽然合金液滴冷却速率受到液滴直径 D 、过热度 ΔT_h 及初始速度 V_0 的调控, 但液滴直径 D 是其最主要的影响因素.

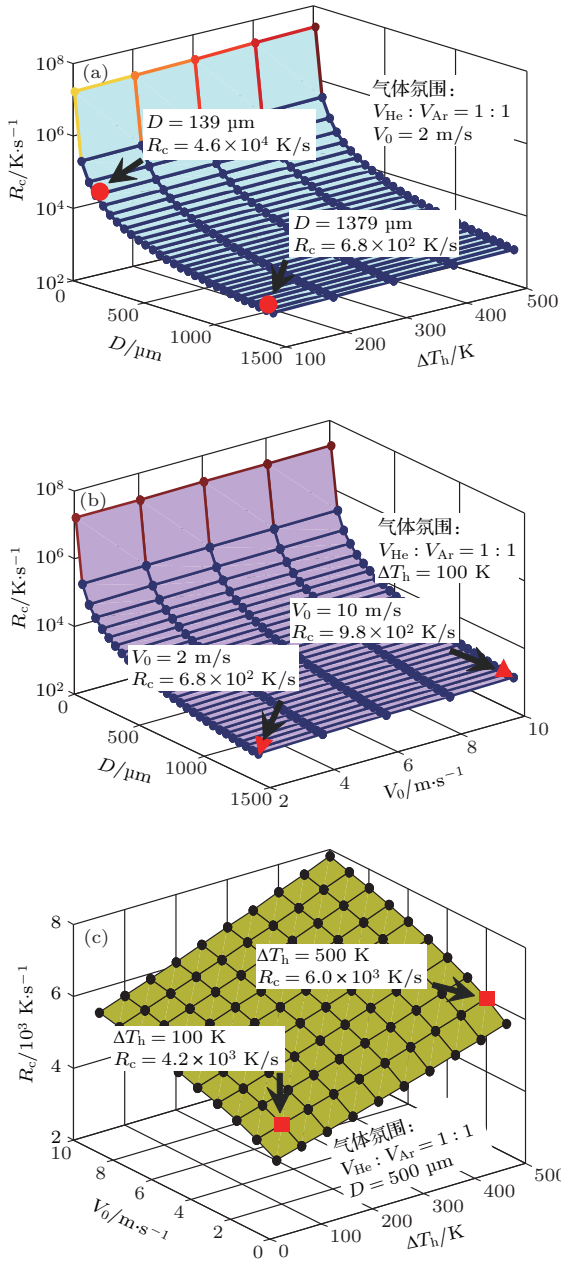


图 5 Co-50%Mo 合金液滴的冷却速率计算 (a) 冷却速率随液滴直径和过热度的变化关系; (b) 冷却速率随液滴直径和初始速度的变化关系; (c) 冷却速率随初始速度和过热度的变化关系

Fig. 5. Cooling rate calculation for liquid Co-50%Mo alloy droplets: (a) Cooling rate versus droplet diameter and superheating; (b) cooling rate versus droplet diameter and initial velocity; (c) cooling rate versus initial velocity and superheating.

3.2.2 小平面-非小平面形貌转变与力学性能

自由落体实验所得二元 Co-50%Mo 过共晶合金液滴直径分布在 1379—139 μm 之间, 其快速凝固组织微观形貌如图 6 所示. 在 $D = 1379 \mu\text{m}$ 的合金液滴中, 初生 Co_7Mo_6 枝晶以小平面相形态生长并杂乱分布, 如图 6(a) 中浅色相所示, 深色区域为纤维状 ($\text{Co}_7\text{Mo}_6 + \alpha\text{Co}$) 共晶组织, 其局部放大组织在图 6(b) 中给出. 随着合金液滴直径的减小, 初生 Co_7Mo_6 枝晶得到了明显细化, 并发生了由小平面相向非小平面相的形态转变. 图 6(c) 表征了这一形貌转变 (小平面相-非小平面相) 的过渡状态, 当液滴直径减小到 $D = 392 \mu\text{m}$ 时, 虽然大部分初生相仍以小平面相方式生长, 但其特征已变得粗糙, 且凝固组织中开始出现了等轴晶组织. 一旦合金液滴直径 D 降低到最小液滴直径 139 μm 时, 合金液滴的快速凝固组织已几乎全部变为非小平面相形态, 如图 6(d) 所示. 为了探索初生 Co_7Mo_6 枝晶发生小平面-非小平面形貌转变的临界过冷度, 本文采用 Lee-Ahn 模型 [22] 对自由落体实验中微小合金液滴过冷度 ΔT 随液滴直径 D 的变化关系进行了理论预测, 计算所用材料热物性参数如表 1 中所列. 由图 6 所示自由落体条件下合金液滴凝固组织形态的演变规律可知, 初生 Co_7Mo_6 相从小平面生长转变为非小平面生长的临界液滴直径为 $D = 392 \mu\text{m}$, 其过冷度约为 227 K.

这种小平面-非小平面形貌转变是由于初生 Co_7Mo_6 相为金属间化合物, 具有复杂的晶体结构

和较慢的生长速度. 在凝固过程中, 原子更倾向于填平其固液界面上存在的任何原子尺度的间隙, 即更易在具有粗糙特性的高指数晶面上附着. 高指数晶面的较快生长导致其自身的消失, 使生长较慢的低指数晶面形成晶体外形, 宏观表现为小平面相 [23]. 参照图 2 (b) 可知, 深过冷条件下初生 Co_7Mo_6 相生长速度随着过冷度的增加呈现单调递增的变化趋势. 在快速凝固过程中, 随着合金液滴直径的减小, 过冷度和冷却速率均增大, 初生相生长速度迅速提升, 将抑制高指数晶面的消失, 从而展现非小平面相的生长形貌. 对比图 2 (c) 也可推测, 在溶质过冷度 ΔT_c 占据整体过冷度的主要部分

时 ($\Delta T < 224 \text{ K}$), 初生 Co_7Mo_6 相生长受溶质扩散控制而较为缓慢, 液固界面前沿的 Co 和 Mo 原子按照一定的晶格点阵进行排列, 有序生长的 Co_7Mo_6 金属间化合物宏观呈现小平面相形貌特征. 随着合金熔体过冷度的进一步增大, 凝固驱动力增强, 当动力学过冷度 ΔT_k 成为初生相生长的主要控制因素时 ($\Delta T > 224 \text{ K}$), 液固界面前沿的原子来不及按照原来的晶格结构排列便以完成凝固过程, 此时初生枝晶为非小平面相形貌.

图 7 所示为二元 Co-50%Mo 过共晶合金在不同液滴直径下的初生枝晶凝固特征. 在自由落体状

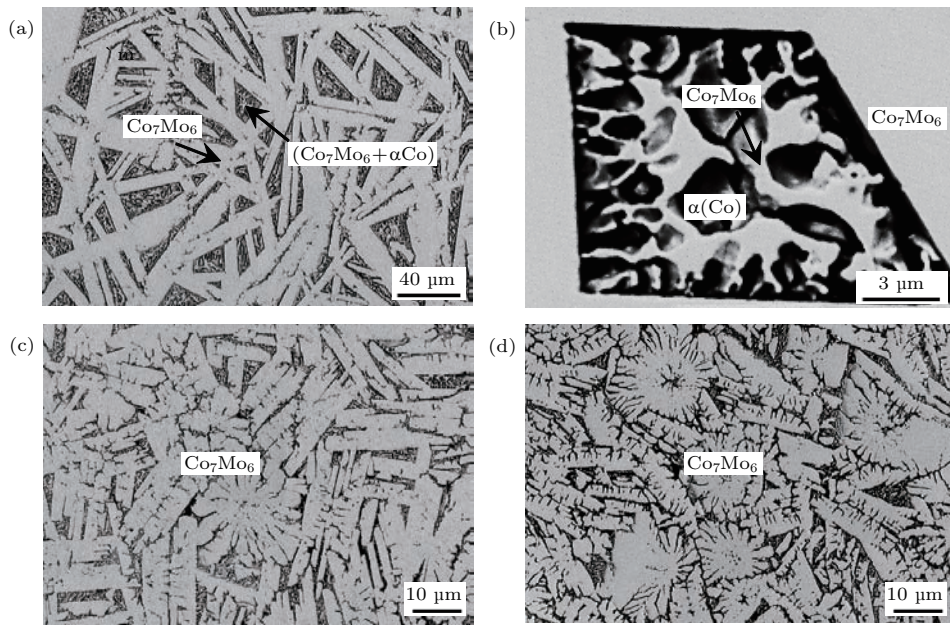


图 6 自由落体状态下 Co-50%Mo 合金凝固组织随液滴直径的变化 (a) $D = 1379 \mu\text{m}$; (b) 局部放大; (c) $D = 392 \mu\text{m}$; (d) $D = 139 \mu\text{m}$

Fig. 6. The solidification microstructure of Co-50%Mo alloy versus alloy droplet diameter under free fall condition: (a) $D = 1379 \mu\text{m}$; (b) partial enlarged detail; (c) $D = 392 \mu\text{m}$; (d) $D = 139 \mu\text{m}$.

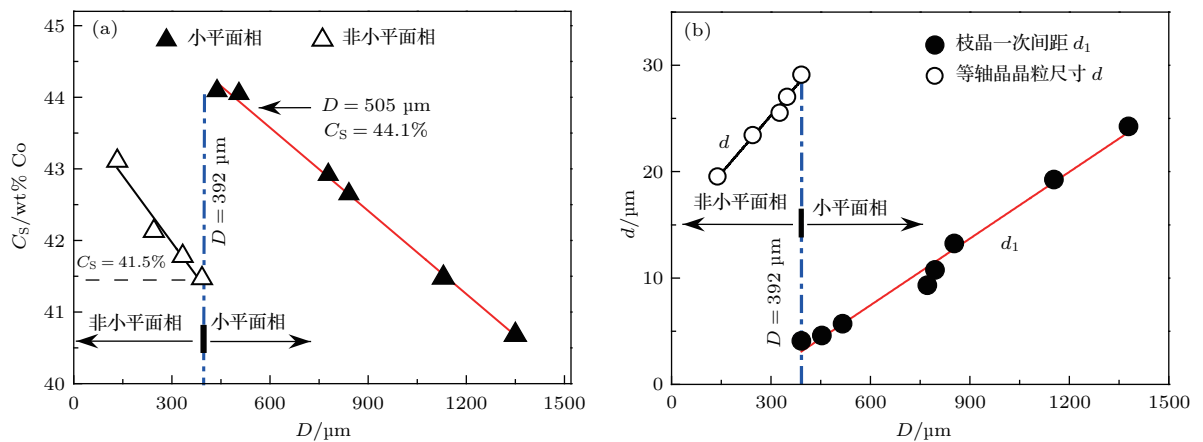


图 7 初生 Co_7Mo_6 相元素组成和形貌特征与液滴直径的关系 (a) Co 含量; (b) 枝晶尺寸

Fig. 7. Elemental composition and morphology characteristics of primary Co_7Mo_6 phase at various droplet diameters: (a) Co content; (b) dendrite size.

态下,合金液滴由于尺寸较小而更易获得较大的过冷度,从而使非平衡分配系数 k_v [24,25]更趋近于1,发生更为显著的溶质截留效应.图7(a)给出了自由落体合金粒子初生相中Co元素含量随液滴直径 D 的变化关系.结果发现,当初生 Co_7Mo_6 枝晶以小平面相或非小平面相形貌生长时,其固溶的Co含量均随着液滴直径的减小单调递增,并在 $D = 505 \mu\text{m}$ 时取得44.1 wt.%的最大值,此时固溶度为6.0 wt.%,已超过了平衡状态下的最大固溶度(4.8 wt.%).这表明深过冷条件下的快速凝固显著地扩展了初生 Co_7Mo_6 枝晶的固溶度.但当液滴直径减小到 $392 \mu\text{m}$ 时,初生相凝固组织发生小平面相到非小平面相的形貌转变,其Co元素含量骤降,在 $D = 392 \mu\text{m}$ 时,Co元素含量仅为41.5 wt.%.

图7(b)反映了初生 Co_7Mo_6 枝晶尺寸随粒径的变化关系.可以看出,统计数值随液滴直径呈线性变化关系.在 $D = 1379 \mu\text{m}$ 的液滴中,一次枝晶间距为 $24.3 \mu\text{m}$,当液滴直径减小到 $D = 392 \mu\text{m}$ 时枝晶一次间距达到最小值 $4.1 \mu\text{m}$,而此时合金液滴中初生相凝固组织正处在小平面相形貌向非小平面相形貌的转变中.在初生 Co_7Mo_6 枝晶为非小平面相生长形态时,等轴枝晶晶粒尺寸随粒径的减小单调递减.当液滴直径位于 $392\text{--}139 \mu\text{m}$ 区间内时,晶粒尺寸从 $29.1 \mu\text{m}$ 缩小至 $19.6 \mu\text{m}$,合金快速凝固组织随液滴直径的减小而发生显著细化.

图8为初生 Co_7Mo_6 相显微硬度在不同合金液滴直径下的测定结果.由图8(a)可知,当初生枝晶以小平面相生长时($D > 392 \mu\text{m}$),初生枝晶显微硬度随合金液滴直径的减小单调递增,并在合金液滴直径为 $505 \mu\text{m}$ 时达到最大值 1231.3 HV .其指数型变化关系为

$$H_V = 1236.77 - 2.24 \exp(3.27 \times 10^{-3} D) \quad (\text{HV}). \quad (6)$$

当初生相以小平面形貌生长时($D < 392 \mu\text{m}$),初生相维氏硬度发生骤降,并随着合金液滴直径的进一步减小而线性增加,它们之间的关系可表达为

$$H_V = 1209.86 - 0.84D \quad (\text{HV}). \quad (7)$$

这种由于初生枝晶形貌而引发的突变同样发生在初生枝晶维氏硬度随其Co含量和枝晶尺寸的变化关系中,如图8(b)和图8(c)所示.当合金液滴直径大于 $392 \mu\text{m}$ 时,初生 Co_7Mo_6 相显微硬度随其Co

含量的增加和小平面相枝晶一次间距的减小而呈指数型增大.随着合金液滴直径的进一步减小,初生枝晶为非小平面生长形貌时,其维氏硬度随Co含量的增加和等轴晶晶粒直径的减小而线性递增.

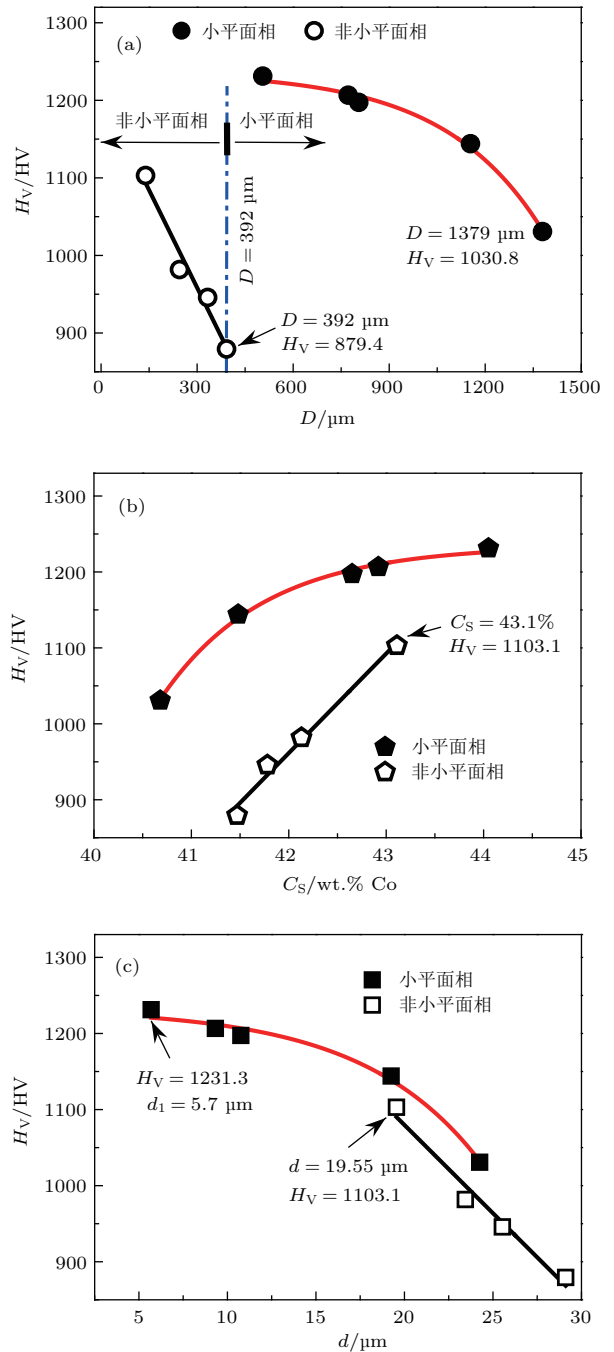


图8 自由落体状态下初生 Co_7Mo_6 相的显微硬度 (a) 维氏硬度随合金液滴直径的变化关系; (b) Co含量对维氏硬度的影响; (c) 维氏硬度与初生枝晶尺寸之间的关系

Fig. 8. The microhardness of primary Co_7Mo_6 phase under free fall condition: (a) Vickers microhardness versus the droplet diameter; (b) Vickers microhardness versus the Co content; (c) Vickers microhardness versus the primary dendrite size.

理论分析表明, 初生枝晶维氏硬度与Co元素分布和凝固组织形貌特征密切相关. 初生枝晶为小平面相形貌时, Co含量随合金液滴直径的减小而增加, 与此同时, 一次枝晶间距单调递减, 初生相显微硬度指数型上升. 在初生枝晶为非小平面相生长形态时, 维氏硬度随Co含量的增加和等轴枝晶的细化而线性递增.

4 结 论

本文采用电磁悬浮和自由落体两种实验方法研究了二元Co-50%Mo过共晶合金中初生 Co_7Mo_6 化合物的生长机理和强化机制, 主要得到以下结论.

1) 在电磁悬浮状态下, 合金熔体所获最大过冷度 $\Delta T = 203 \text{ K}$. 初生 Co_7Mo_6 枝晶生长速度随过冷度的增大呈现单调递增的幂函数关系, 最大可达 $20.5 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$. 与此同时, 初生 Co_7Mo_6 相的二次分枝间距单调递减, 枝晶组织显著细化.

2) 在自由落体实验中, 当液滴直径减小到 $392 \mu\text{m}$ 以下时, 初生 Co_7Mo_6 枝晶小平面相形貌开始向非小平面转变. 此时, 初生小平面相枝晶的一次间距达到最小值, 等轴晶晶粒尺寸为最大值.

3) EDS能谱分析显示, 电磁悬浮实验中初生枝晶Co含量随过冷度的增大而单调递增. 自由落体实验中, 初生相中Co元素分布随液滴直径的减小而增加, 但在小平面相形貌向非小平面相形貌的转变时急剧减小. 这表明深过冷条件下, 初生 Co_7Mo_6 枝晶发生了显著的溶质截留效应, 其固溶度得到明显扩展.

4) 在电磁悬浮状态下, 初生枝晶显微硬度随其Co含量的增加和凝固组织的细化而不断上升. 在自由落体实验中, 小平面初生相的维氏硬度随着一次枝晶间距的减小和Co元素含量的增加而指数型增大. 但当初生枝晶为非小平面相形貌时, 其显微硬度显示出线性变化趋势. 理论分析表明, 初生 Co_7Mo_6 枝晶维氏硬度与其Co含量和形貌特征紧密相关.

实验和分析过程中得到杨尚京、魏绍楼和王磊等同事的帮助, 在此一并致谢.

参考文献

[1] Silva L S, Mercena S G, Garcia D J, Bittar E M, Jesus C B R, Pagliuso P G, Lora-Serrano R, Meneses C T, Duque J G S 2017 *Phys. Rev. B* **95** 134434

[2] Verma S, Pandey O P, Paesano, A, Sharma P 2016 *J. Alloy. Compd.* **678** 284

[3] Hu J Q, Xie M, Zhang J M, Liu M M, Yang Y C, Chen Y T 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 247102 (in Chinese) [胡洁琼, 谢明, 张吉明, 刘满门, 杨有才, 陈永泰 2013 物理学报 **62** 247102]

[4] Evans M J, Wu Y, Kranak V F, Newman N, Reller A, Garcia Garcia F J, Häussermann U 2009 *Phys. Rev. B* **80** 064514

[5] Wu Y H, Chang J, Wang W L, Hu L, Yang S J, Wei B 2017 *Acta Mater.* **129** 366

[6] Hernando A, Amils X, Nogués J, Suriñach S, Baró M D, Ibarra M R 1998 *Phys. Rev. B* **58** 11864

[7] Ahmad R, Cochrane R F, Mullis A M 2012 *J. Mater. Sci.* **47** 2411

[8] Sato J, Omori T, Oikawa K, Ohnuma I, Kainuma R, Ishida K 2006 *Science* **312** 90

[9] Lobiak E V, Shlyakhova E V, Bulusheva L G, Plyusnin P E, Shubin Y V, Okotrub A V 2015 *J. Alloy. Compd.* **621** 351

[10] Oikawa K, Qin G W, Sato M, Kitakami O, Shimada Y, Sato J, Fukamichi K, Ishida K 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 966

[11] Yao W J, Dai F P, Wei B 2007 *Phil. Mag. Lett.* **87** 613

[12] Hu Z P, Zhang J B, Xu S F, Wu C J, Wang Z H, Yang K L, Wang W Q, Du X B, Su F 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 207501 (in Chinese) [侯志鹏, 张金宝, 徐世峰, 吴春姬, 王子涵, 杨坤隆, 王文全, 杜晓波, 苏峰 2012 物理学报 **61** 207501]

[13] Ohmori T, Go H, Nakayama A, Mametsuka H, Suzuki E 2001 *Mater. Lett.* **47** 103

[14] Wei S L, Huang L J, Chang J, Yang S J, Geng L 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 096101 (in Chinese) [魏绍楼, 黄陆军, 常健, 杨尚京, 耿林 2016 物理学报 **65** 096101]

[15] Leonhardt M, Löser W, Lindenkreuz H G 1999 *Acta Mater.* **47** 2961

[16] Royer Z L, Tackes C, Lesar R, Napolitano R E 2013 *J. Appl. Phys.* **113** 214901

[17] Masslaski T B, H Okamoto, P R Subramanian, L Kacprzak 1990 *Binary Alloy Diagrams* (2nd Ed.) (Geauga: ASM International) pp1208–1209

[18] Boettinger W J, Coriell S R, Trivedi R 1987 *Proceedings of the Fourth International Conference on Rapid Solidification Processing: Principles and Technologies* (Baton Rouge: Claitor's Publishing Division) pp13–20

[19] Trivedi R, Lipton J, Kurz W 1987 *Acta Metall.* **35** 965

[20] Gale W, Totemeier T C 2004 *Smithells Metals Reference Book* (8th Ed.) (Amsterdam: Elsevier Butterworth-Heinemann Publications) p14-1

[21] Levi C G, Mehrabian R 1982 *Metall. Trans. A* **13** 221

[22] Lee E S, Ahn S 1994 *Acta Metall. Mater.* **42** 3231

[23] Kurz W, Fisher D J 1992 *Fundamentals of Solidification* (third edition) (Aedermannsdorf: Trans. Tech. Publications Ltd) pp34–59

[24] Aziz M J 1982 *J. Appl. Phys.* **53** 1158

[25] Yang S J, Wang W L, Wei B B 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 056401 (in Chinese) [杨尚京, 王伟丽, 魏炳波 2015 物理学报 **64** 056401]

Dendrite growth and Vickers microhardness of Co_7Mo_6 intermetallic compound under large undercooling condition*

Sha Sha Wang Wei-Li Wu Yu-Hao Wei Bing-Bo[†]

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

(Received 29 September 2017; revised manuscript received 12 December 2017)

Abstract

The dendritic growth process and Vickers microhardness enhancement of primary Co_7Mo_6 phase in undercooled liquid Co-50%Mo hypereutectic alloy are systematically investigated by using electromagnetic levitation and drop tube. It is found that the rapid solidification microstructures are mainly characterized by primary Co_7Mo_6 dendrites plus interdendritic ($\text{Co}_7\text{Mo}_6 + \alpha\text{Co}$) eutectic irrespective of experimental conditions. In electromagnetic levitation experiment, the obtained maximum undercooling reaches 203 K ($0.12T_L$). With the rise in bulk undercooling, primary Co_7Mo_6 dendrite growth velocity monotonically increases according to a power function and reaches $22.5 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ at the highest undercooling. The secondary dendrite spacing decreases from 45.8 to 13.6 μm , while Co content in primary dendrites shows an increasing trend. This indicates that an evident grain refinement and solute trapping take place for primary Co_7Mo_6 dendrites during rapid solidification. The dependence of Vickers microhardness on Co content follows an exponential function. Moreover, the variation of Vickers microhardness with the grain size also satisfies an exponential relationship. In addition, Lipton-Kurz-Trivedi/Boettinger-Coriel-Trivedi model is used to analyze the growth kinetics of primary Co_7Mo_6 dendrites. In the experimental undercooling range, the growth process of primary Co_7Mo_6 dendrites is controlled mainly by solute diffusion and they grow sluggishly. Under free fall condition, liquid Co-50%Mo alloy is subdivided into many droplets inside a drop tube and their diameters range from 1379 to 139 μm . With alloy droplet size decreasing, both droplet undercooling and cooling rate increase rapidly. In a large droplet-diameter regime above 392 μm , primary Co_7Mo_6 phase displays faceted-growth characteristics. Furthermore, primary Co_7Mo_6 dendrites are refined greatly and their solute solubility is significantly extended as droplet size becomes smaller. Once the alloy droplet diameter decreases to a value below this threshold value, the faceted-growth characteristics start to disappear gradually, which is accompanied with a conspicuous grain refinement and a solute solubility extension. Both the solute solubility enhancement and grain size refinement contribute significantly to the exponential improvement in microhardness if primary Co_7Mo_6 phase grows in a faceted way. Otherwise, the solute solubility enhancement and grain size refinement result in the linear increase of Vickers microhardness. Theoretical analyses demonstrate that the primary phase microhardness is strongly dependent on its solute content and morphology characteristic.

Keywords: intermetallic compound, rapid solidification, dendrite growth, Vickers microhardness

PACS: 64.70.D-, 81.05.Bx, 81.30.-t, 81.10.Mx

DOI: 10.7498/aps.67.20172156

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51327901, 51371150, 51571163).

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