

激光快速凝固条件下 Cu-31.4% Mn 合金的 微观组织特征^{*}

杨 森^{1)†} 苏云鹏²⁾ 刘文今¹⁾ 黄卫东²⁾ 周尧和²⁾

¹⁾ 清华大学机械工程系, 北京 100084)

²⁾ 西北工业大学凝固技术国家重点实验室, 西安 710072)

(2002 年 2 月 28 日收到)

利用连续波 CO₂ 激光器对 Cu-31.4% Mn 进行了系列表面熔凝实验, 对该合金的组织形态和胞晶间距选择规律进行了研究. 结果表明, 随着生长速度的提高, 组织形态由低速平界面向展宽胞晶、规则胞晶、展宽胞晶、类平面晶和高速绝对稳定平界面转变. 在快速凝固条件下, Cu-31.4% Mn 合金的胞晶间距存在一个选择范围, 最大、最小和平均胞晶间距与生长速度的关系分别为 $\lambda_{\max} = 6.82 v_s^{-0.33}$, $\lambda_{\min} = 2.89 v_s^{-0.28}$ 和 $\bar{\lambda} = 4.35 v_s^{-0.31}$, 实验结果与 Hunt-Lu 模型的预测结果相吻合.

关键词: 激光表面熔凝, 胞晶间距, Cu-Mn 合金, 绝对稳定性

PACC: 4262A, 8130F, 6480G

1. 引 言

微观组织是材料科学与工程研究的中心内容之一, 是材料的性能与材料制备的连接纽带. 众所周知, 凝固是材料制备的一个重要途径, 而微观组织则是由凝固过程条件即由温度梯度和生长速度决定的. 因此控制凝固过程参数以获得理想的组织和性能是人们追求的目标. 界面稳定性动力学理论(M-S 理论)^[1]预言单相合金在正温度梯度下凝固时, 随着生长速度的提高, 固液界面形态将经历从平界面→胞晶→树枝晶→胞晶→绝对稳定平界面的转变. 但由于温度梯度的限制, 用常规的定向凝固方法不能观察到整个界面组织形态的完整演化. 胞/枝晶一次间距选择的历史相关性及容许范围的发现, 是近年来凝固理论研究的重大进展之一^[2-5], 但关于凝固界面形态演化和胞晶/枝晶一次间距选择历史相关性及其容许范围的实验目前都是在低温度梯度($< 30\text{K/mm}$)和低凝固速率($< 500\mu\text{m/s}$)下进行的, 理论迫切需要在更高的温度梯度和凝固速率范围内的定向凝固实验规律, 特别是凝固体系在靠近绝对稳定端的凝固行为.

激光技术自本世纪 60 年代问世以来, 在材料的制备、加工和快速凝固理论的研究等方面得到了广泛的应用^[6-8]. 在激光表面快速熔凝时, 凝固界面的温度梯度可高达 10^3K/mm , 凝固速度高达每秒数米. 由于从熔池底部到表面, 凝固速度从接近于零增加到最大值, 故在同一条扫描道上可以观察到凝固速度大范围变化下相应组织结构的连续变化, 并可确定不同组织形貌之间的转变.

Cu-31.4% Mn 合金由于基金相组织易于观察, 而且其结晶温度范围窄, 易于实现高速绝对稳定性, 因此本文利用激光表面快速凝固技术对 Cu-31.4% Mn 合金在超高温温度梯度和快速凝固条件下的组织形态演化和胞晶间距选择规律进行了研究.

2. 实验方法

用电解铜(Cu > 99.97%)和纯锰(Mn > 99.9%)在真空感应炉中配制 Cu-31.4% Mn(质量分数, 下同)合金. 坩埚为高纯石墨坩埚, 表面刷有 Al₂O₃ 涂料, 化清后浇入内腔为 20mm × 120mm × 120mm 的铜模. 为去除表面的氧化皮, 各表面分别切掉 3mm, 然后再切成 6mm × 6mm × 30mm 的小试块. 用 800 # 砂

^{*} 国家自然科学基金(批准号: 59771054)、中国博士后科学基金、清华中大博士后科学基金和清华大学 985 基金资助的课题.

[†] Tel: 010-62773253, Fax: 010-62773862, Email: yangsen@mail. tsinghua. edu. cn

纸轻轻打磨其中的一个表面,并用丙酮清洗,确保所有激光重熔表面都具有相同的状况.

实验所用激光器为 5kW 连续 CO₂ 激光器(Rofin-Sinar 850),光斑直径为 0.3mm.为避免表面氧化,实验过程同时吹入 He 气进行保护,气流量为 5L/min.激光束扫描速度 v_b 在 0.005—0.5m/s 之间.

为了观察试样的组织形态变化,先把试样沿激光扫描道的中心线(纵截面)切开.对重熔区的纵截面进行打磨抛光,用氯化氨铜水溶液腐蚀后,在光学显微镜和扫描电镜(SEM)下观察其组织形态和胞/枝晶的生长方向,可确定生长方向和激光束扫描速度方向的夹角 θ ,从而可通过关系: $v_s = v_b \cos \theta$ 来确定生长速度^[9].同时根据从纵截面观察到的胞枝晶的生长方向来确定试样的切割方向,使切割面与熔池中胞/枝晶的生长方向垂直,即得到胞/枝晶生长的横截面,从而可方便地对胞/枝晶间距进行测量.图 1 所示为试样切割方法示意图.用 Leitz 定量金相检测仪附带的 Quantinnet 500 软件测量胞枝晶间距.

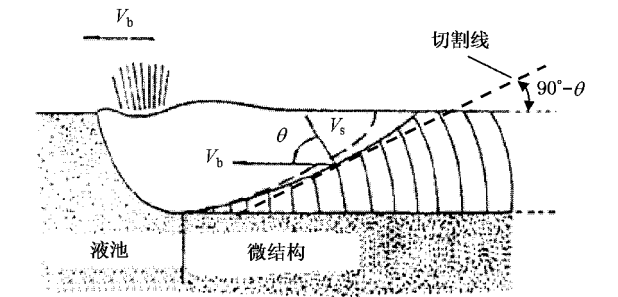


图 1 试样切割示意图

3. 实验结果

3.1. 微观组织特征

图 2 是输出功率为 1.5kW,扫描速度为 10.4mm/s 时,从激光熔池纵截面上获得的扫描电镜照片.可见,由于成分过冷效应,在熔池底部存在很宽的低速平界面生长区.同时由图可以发现,Cu-31.4% Mn 合金在低速平界面失稳后得到的是展宽的胞晶组织(低振幅胞晶),而不是通常观察到的规则胞晶组织.随后,随着生长速度的增大,由展宽胞晶组织变为规则胞晶组织,图 3(a)是生长速度为 11.43mm/s 时得到的规则胞晶组织.胞晶组织间距随着生长速度的增大而减小.而当生长增大到一定

程度后,又由规则胞晶组织转变为展宽的(或不规则的)胞晶组织,如图 3(b)所示.当生长速度进一步增大后,得到的是类平面晶(浅胞),见图 3(c),最后在生长速度达到 113.3mm/s 时,获得完全无亚结构组织,见图 3(d),这是在高速下生长达到绝对稳定的结果.在整个生长速度范围内,熔池中无枝晶组织出现.

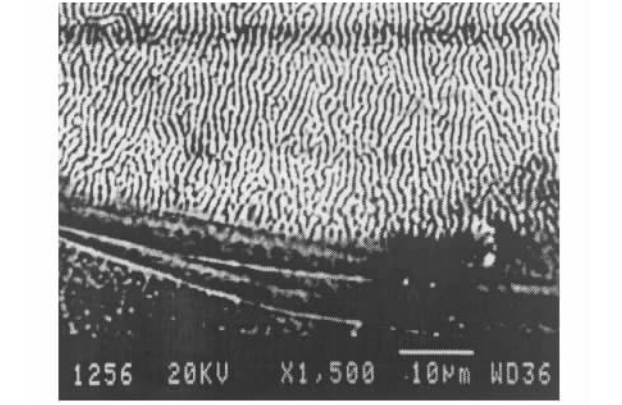


图 2 熔池纵界面组织

3.2. 胞晶间距选择规律

表 1 给出了对不同生长速度下胞晶间距的测量结果,其是 λ_{\max} , λ_{\min} 和 $\bar{\lambda}$ 分别表示最大、最小和平均胞晶间距.图 4 是根据表 1 绘制得到的胞晶间距随生长速度变化的关系曲线.由图可见,在快速凝固条件下,胞晶间距同样存在一个选择范围,而非单一的值,最大和最小间距之比在 1.52—2.12 之间.随着生长速度提高,胞晶间距趋于减小,通过回归分析,得到胞晶间距和生长速度之间的关系为(R 为相关系数)

$$\lambda_{\max} = 6.82 v_s^{-0.33} \quad (R = 0.9751), \quad (1)$$

$$\lambda_{\min} = 2.89 v_s^{-0.28} \quad (R = 0.9896), \quad (2)$$

$$\bar{\lambda} = 4.35 v_s^{-0.31} \quad (R = 0.9715). \quad (3)$$

表 1 胞晶间距测量结果

$v_s / (\text{mm/s})$	$\lambda_{\min} / \mu\text{m}$	$\lambda_{\max} / \mu\text{m}$	$\bar{\lambda} / \mu\text{m}$	$\frac{\lambda_{\max}}{\lambda_{\min}}$
4.9	1.82	3.20	2.32	1.76
11.4	1.41	2.86	2.03	2.03
18.0	1.36	2.77	1.98	2.04
23.2	1.21	2.56	1.73	2.12
53.1	0.89	1.70	1.06	1.91
68.0	0.69	1.05	0.77	1.52

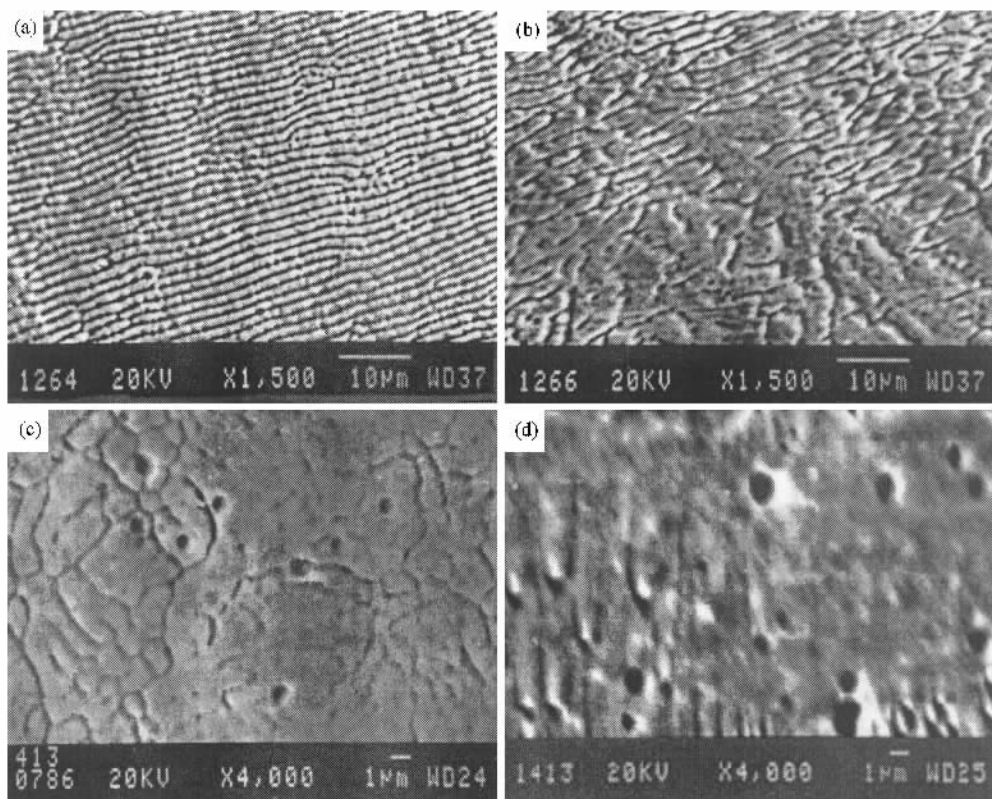


图3 不同生长速度下熔池纵截面微观组织

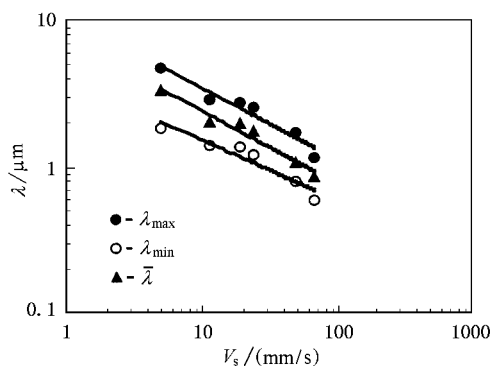


图4 胞晶间距与生长速度的关系曲线

4. 分析讨论

4.1. 展宽胞晶组织

展宽胞晶组织作为一种特殊的组织,许多研究者对其进行了研究。Tiller^[10]对 Pb-Sn、Pb-Ag 和 Pb-Au 等合金的研究表明:在平界面刚刚失稳,形成稳定的胞晶组织之前,首先形成的是不规则的展宽胞晶,随后才由展宽的胞晶组织发展成规则的胞晶组织。

Biloni^[11]对 Al 基和 Sn 基合金, Cole^[12]对三元合金 (Sn-Pb-Sb), Morris^[13]对稀 Pb-Sb 合金在低速平界面失稳初期的界面形态进行的研究表明:当生长方向接近 $[100]$ 或 $[111]$ 方向时,形成的是痘状结点,而当生长方向为 $[110]$ 时,则形成展宽的胞晶,表明展宽胞晶组织的出现,与合金的各向异性有关。当一个合金其各向异性显著时,在其平界面失稳后就会首先转变为展宽胞晶。Sato 等^[14-16]在 Al-Ti、Al-Cu、Al-Zn 等稀合金中, Nguyen 等^[17]在 Pb-30wt% Ti 浓合金中也发现了展宽胞晶组织。但以上的实验只是这些合金在低速平界面转变点附近的凝固行为,实验结果也不能表明平界面失稳向胞晶转变必然会出现展宽胞晶。我们的实验结果证实展宽胞晶不仅仅会在成分过冷判据的临界点出现,同时也会在绝对稳定的临界点前出现,表明合金在凝固过程中,其形态转变存在对称性,如同高速胞晶与低速胞晶对应一样。随后,这种展宽的胞晶组织会发展成一种低振幅胞晶(浅胞),最后达到绝对稳定平界面。也就是说从规则胞晶(深胞)向高速平界面的转变要经历三个阶段:规则深胞→展宽胞晶→浅胞→高速绝对稳定平界面,与 Ludwig 等^[18,19]在丁二腈-氩透明模型合金中观察到的现象相类似。

4.2. 全胞晶生长(无枝晶生长)

在低速生长区 and 高速生长区胞晶组织都在稳定存在,而在此区域内会发生胞晶向枝晶,以及枝晶向高速胞晶的转变.低速时胞晶向枝晶的转变是侧向分枝产生和发展的过程,高速时枝晶向胞晶的转变则是侧向分枝萎缩和消失的过程,侧向分枝的存在必须满足两个条件:1)胞壁失稳;2)有足够的糊状区使失稳后胞壁上的凸起长大,形成侧向分枝.而温度梯度的增大将缩小枝晶形态存在的速度范围,降低枝胞转变点的速度^[20].当固液界面前沿的温度梯度足够高,而合金的结晶温度区间足够小时,胞枝转变的速度就会大于或等于枝胞转变速度,这时在整个生长速度范围就可以实现无枝晶生长,获得完全的胞晶组织,其实质是在很高的温度梯度下,固液界面前沿形成的成分过冷区较窄,因此胞晶尖端不能充分向前发展,而尖端后的侧向扰动也得到了强烈的抑制.在激光表面快速熔凝实验中,由于温度梯度很高(G 高达 10^3 K/mm),而 Cu-31.4% Mn 合金的结晶温度间隔又较小,故 Cu-31.4% Mn 合金在超高温度梯度下以无枝晶形式生长,在整个生长速度范围内得到全胞晶组织.

4.3. 高速平界面生长

界面稳定性动力学理论预言:当生长速度 $v_s > v_{ab}$ 时, v_{ab} 为达到绝对稳定的临界速度,且 $v_{ab} = \Delta T_0 D_L / k_0 \Gamma$,界面张力的稳定化作用就会克服溶质扩散和热扩散引起的不稳定化作用,固液界面将重新回到稳定,称之为高速绝对稳定,这时得到也是无偏析、无亚结构的组织.对 Cu-31.4% Mn 合金进行计算,所用热物性参数如下^[21]:液固相线温度区间 $\Delta T_0 = 6.50$ K,平衡分配系数 $k_0 = 0.90$,溶质在液相中的扩散系数 $D_L = 1.75 \times 10^{-9}$ m²/s,液相线斜率 $m = 1.47$ K/(% 质量分数),吉布斯-汤姆逊系数 $\Gamma = 3 \times 10^{-7}$ mK.计算得到 $v_{ab} = 42.1$ mm/s,而实验中观测到出现高速绝对稳定平界面的速度 $v_{oab} = v_s = 113.3$ mm/s,是理论计算值的 2.69 倍.产生差异的原因与计算所取的热物性参数 D_L, m, Γ, k_0 的不准确有关,例如当 $k_0 = 0.5$ 时, $v_{ab} = 75.9$ mm/s,这种差别就减小了,可见 M-S 理论较好地预测了绝对稳定性的临界速度.

4.4. 胞晶间距选择

Hunt 和 Lü 等^[22-23]通过对胞/枝晶列进行稳定性

分析得到了一个适用于从低速平界面到高速绝对稳定平界面范围内胞晶间距和枝晶一次间距分布范围下限的数值模型,并根据大量的数值计算结果给出了下限的近似拟合表达式(称为 Hunt-Lü 模型),并推测其上限约为下限的两倍,其中下限 λ_{min} 的近似拟合表达式为

$$\lambda' = 8.18 k^{-0.485} v'^{-0.29} (v' - G')^{-0.3} \Delta T_s'^{-0.3} (1 - v')^{-1.4}, \tag{4}$$

其中

$$\begin{aligned} \Delta T_s' &= \frac{G'}{v'} + a + (1 - a) V'^{0.45} \\ &\quad - \frac{G'}{v'} (a + (1 - a) v'^{0.45}), \\ a &= 5.273 \times 10^{-3} + 0.5519 k - 0.1865 k^2, \\ \lambda' &= \lambda \Delta T_0 / (\Gamma k), \\ G' &= G \Gamma k / \Delta T_0, \\ V' &= V \Gamma k / (D \Delta T_0), \\ k &= C_s / C_L, \\ \Delta T_0 &= m C_0 (k - 1) / k. \end{aligned}$$

经过无量纲化处理,得到

$$\lambda_{min} = 8.18 k^{-0.335} \left(\frac{\Gamma}{m C_0 (k - 1)} \right)^{0.41} \left(\frac{D}{v} \right)^{0.59}, \tag{5}$$

式中 k, m, C_0, Γ, D 和 v 分别为平衡分配系数、液相线斜率、合金成分、吉布斯-汤姆逊系数、液相扩散系数和生长速度,把 Cu-31.4% Mn 合金的热物性参数代入(5)式中进行计算,并将计算结果绘于图 5 中,与实验结果进行比较发现二者吻合得很好.理论确定的上下限之比为 2,而实验确定的上下限之比介于 1.52—2.12 之间,二者接近;可见,利用 Hunt-Lü 数值模型可以对快速凝固条件下胞晶间距进行准确描述.

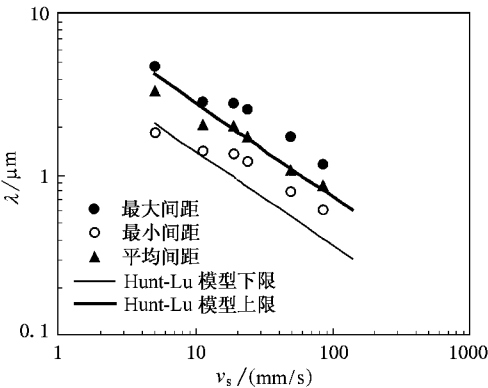


图 5 实验结果与 Hunt-Lü 模型的比较

5. 结 论

1. 在超高温温度梯度快速凝固条件下,随着生长速度的增大,Cu-31.4% Mn 合金的组织形态从低速平界面向展宽胞晶、规则胞晶、展宽胞晶、类平面晶和高速绝对稳定平界面转变,在所有凝固速度范围内无枝晶生长出现.合金在凝固过程中,固液界面形态选择存在对称性.

2. 利用激光表面快速熔凝技术可以实现在通常条件下难以达到的高速绝对稳定性,Cu-31.4% Mn 合金达到绝对稳定的临界速度为 113.3mm/s,与 M-S 理论的预测结果相一致.

3. 在快速凝固条件下 Cu-31.4% Mn 合金的胞晶间距存在一个选择的范围.随生长速度的增大,胞晶间距减小.胞晶间距与生长速度的关系为 $\lambda_{\max} = 6.82 v_s^{-0.33}$, $\lambda_{\min} = 2.89 v_s^{-0.28}$ 和 $\bar{\lambda} = 4.35 v_s^{-0.31}$. 实验结果与快速凝固条件 Hunt-Li 模型吻合.

- [1] Mullins W W and Sekerka R F 1964 *J. Appl. Phys.* **65** 444
- [2] Warren J A and Langer J S 1990 *Phys. Rev. A* **42** 3518
- [3] Warren J A and Langer J S 1993 *Phys. Rev. E* **47** 2702
- [4] Han S H and Trivedi R 1994 *Acta Metall. Mater* **42** 25
- [5] Huang W D, Geng X G and Zhou Y H 1993 *J. Cryst. Growth.* **134** 105
- [6] Singh J 1994 *J. Mater. Sci.* **29** 5232
- [7] Zimmerman M, Carrad M, Gremaud M and Kurz W 1991 *Mater. Sci. Eng.* **134A** 1278
- [8] Gill S C, Zimmerman M and Kurz W 1992 *Acta Metall. Mater* **40** 2895
- [9] Gremaud M, Carrard M and Kurz W 1991 *Acta Metall. Mater* **39** 1431
- [10] Tiller W A and Rutter J W 1956 *Can. J. Phys.* **34** 96
- [11] Biloni H, Bolling G F and Cole G S 1966 *Trans. Met. Soc. AIME* **236** 930

- [12] Cole G S and Winegard W C 1964 *J. Inst. Met.* **92** 322
- [13] Morris L R and Winegard W C 1969 *J. Crystal Growth.* **5** 361
- [14] Sato T, Ito K and Ohiro G 1980 *Trans. JIM* **21** 441
- [15] Sato T and Ohiro G 1977 *J. Crystal Growth.* **40** 78
- [16] Shibata K, Sato T and Ohiro G 1978 *J. Crystal Growth.* **44** 419
- [17] Nguyen H, Billia B and Capella L 1990 *J. Phys.* **51** 625
- [18] Ludwig A and Kurz W 1996 *Mater. Sci. Forum* **215-216** 13
- [19] Ludwig A and Kurz W 1996 *Acta Metall.* **44** 3643
- [20] Trivedi R and Kurz W 1994 *Int. Mater. Rev.* **39** 49
- [21] Schievenbusch A, Zimmermann G and Xi-lin-Lu 1995 *Z. Metallkd* **86** 9
- [22] Li Shuzu and Hunt J D 1992 *J. Cryst. Growth.* **123** 17
- [23] Hunt J D 1991 *Acta Metall. Mater* **39** 2117

Microstructure characteristics of Cu-31.4% Mn alloy under laser rapid solidification condition^{*}

Yang Sen¹⁾ Su Yun-Peng²⁾ Liu Wen-Jin¹⁾ Huang Wei-Dong²⁾ Zhou Yao-He²⁾

¹⁾(Department of Mechanical Engineering ,Tsinghua University ,Beijing 100084 ,China)

²⁾(State Key Laboratory of Solidification Processing ,Northwestern Polytechnical University ,Xi 'an 710072 ,China)

(Received 28 February 2002)

Abstract

Laser rapid solidification experiments have been performed on Cu-31.4% Mn alloy to investigate the response of microstructure pattern and cellular spacing selection to the variation of growth rate. With increasing growth rate, microstructures go from light band to elongated cell, regular cell, then elongated cell and planar-like structure, and finally to absolute stability planar in turn. Experimental results show that there is a distribution range in cellular spacing under the laser rapid solidification condition, the distribution range and the average spacing decrease with the increase of the growth rate. The maximum λ_{\max} , minimum λ_{\min} and average primary spacing $\bar{\lambda}$, as functions of growth rate v_s , can be given by $\lambda_{\max} = 6.82 v_s^{-0.33}$, $\lambda_{\min} = 2.89 v_s^{-0.28}$ and $\bar{\lambda} = 4.35 v_s^{-0.31}$, respectively. The experimental results are compared with the Hunt-Lu numerical model for rapid cellular/dendritic growth, and a reasonable agreement is found.

Keywords : laser surface remelting, cellular spacing, Cu-Mn alloy, absolute stability

PACC : 4262A, 8130F, 6480G

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 59771054), Postdoctoral Science Foundation of China and Tsinghua-Zhongda Postdoctoral Science Foundation.