

深过冷液态 Al-Ni 合金中枝晶与共晶生长机理

杨尚京 王伟丽 魏炳波

Growth mechanisms of dendrites and eutectics within undercooled liquid Al-Ni alloys

Yang Shang-Jing Wang Wei-Li Wei Bing-Bo

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 056401 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.056401

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.056401>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I5>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

稀土 La 对 bcc-Fe 中 Cu 扩散行为影响的第一性原理研究

First-principles study of the effect of lanthanum on the Cu diffusion mechanism in bcc-Fe

物理学报.2014, 63(24): 248101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.248101>

晶体相场法研究预变形对熔点附近六角相/正方相相变的影响

Effect of predeformation on the transition from hexagonal phase to square phase near the melting point using phase field crystal method

物理学报.2014, 63(16): 166401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.166401>

横向限制下凝固微观组织演化的相场法模拟

Phase-field simulation of solidified microstructure evolution in the presence of lateral constraint

物理学报.2013, 62(10): 106401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.106401>

金属 Bi 的卸载熔化实验研究

Release melting of bismuth

物理学报.2013, 62(3): 036401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.036401>

过冷 Ni-P 合金的凝固行为

Solidification behaviors of undercooled Ni-P alloys

物理学报.2012, 61(16): 166401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.166401>

深过冷液态 Al-Ni 合金中枝晶与共晶生长机理*

杨尚京 王伟丽 魏炳波†

(西北工业大学应用物理系, 西安 710072)

(2014年7月21日收到; 2014年10月2日收到修改稿)

在自由落体条件下实现了液态 Al-4 wt.%Ni 亚共晶、Al-5.69 wt.%Ni 共晶和 Al-8 wt.%Ni 过共晶合金的深过冷与快速凝固. 计算表明, (Al+Al₃Ni) 规则纤维状共晶的共生区是 4.8—15 wt.%Ni 成分范围内不闭合区域, 且强烈偏向 Al₃Ni 相一侧. 实验发现, 随液滴直径的减小, 合金熔体冷却速率和过冷度增大, (Al) 和 Al₃Ni 相枝晶与其共晶的竞争生长引发了 Al-Ni 共晶型合金微观组织演化. 在快速凝固过程中, Al-4 wt.%Ni 亚共晶合金发生完全溶质截留效应, 从而形成亚稳单相固溶体. 当过冷度超过 58K 时, Al-5.69 wt.%Ni 共晶合金呈现从纤维状共晶向初生 (Al) 枝晶为主的亚共晶组织演变. 若过冷度连续增大, Al-8 wt.%Ni 过共晶合金可以形成全部纤维状共晶组织, 并且最终演变为粒状共晶.

关键词: 快速凝固, 深过冷, 共晶生长, 溶质截留

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

DOI: 10.7498/aps.64.056401

1 引言

共晶合金的凝固涉及生成相的选择、微观结构的转变以及枝晶与共晶的竞争生长等方面, 吸引了广泛的研究兴趣^[1-10]. 目前, 对于 Al-Ni 合金的研究主要集中于 Al₃Ni, Al₃Ni₂ 和 AlNi 等金属间化合物的微观组织和宏观性质^[11,12]. 而对 Al-Ni 共晶型合金的研究相对较少^[13], 尤其是对其在深过冷快速凝固条件下凝固规律的相关探索很不充分.

过冷度是合金凝固的热力学驱动力, 而晶体生长速度是决定凝固组织最终形态的主要因素. 深过冷态合金熔体在凝固过程中由于晶体生长速度很快, 形成的枝晶和共晶组织偏离平衡凝固, 而且会发生显著的溶质截留效应. 探索过冷度与晶体生长速度之间的关系对研究快速凝固机理意义重大^[14-16]. 能够反应二者关系最成功的模型是 Kurz 等建立的 TMK 快速共晶生长模型^[17] 和 LKT/BCT 快速枝晶生长模型^[18,19]. 通过 TMK 和 LKT/BCT 模型, 可计算出某一确定成分合金在快

速凝固条件下的枝晶和共晶生长速度随过冷度的变化, 并能够确定共晶生长的共晶共生区范围, 为研究共晶合金的深过冷快速凝固提供了定量方法.

落管无容器处理技术可同时模拟空间环境微重力和无容器的特点. 液态合金在自由落体过程中避免了因与容器壁接触而引起的异质形核, 达到深过冷状态并实现快速凝固. 这为研究合金的快速凝固规律提供了有力途径^[20-22]. 本文选取二元 Al-4 wt.%Ni 亚共晶、Al-5.69 wt.%Ni 共晶和 Al-8 wt.%Ni 过共晶合金进行自由落体实验, 旨在研究三种合金在快速凝固条件下枝晶与共晶的生长机理.

2 实验方法

实验在 3 m 落管中进行. 二元 Al-Ni 合金由高纯 Al(99.99%) 和 Ni(99.99%) 在高频感应熔炼装置中配制而成, 每个样品的质量约为 1 g. 实验过程中, 把样品置入底部开有 $\Phi 0.3$ mm 喷嘴, 尺寸为 $\Phi 16 \times 150$ mm 的石英试管中, 然后将试管固定于

* 国家自然科学基金 (批准号: 51371150, 51271150, 51101123) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: bbwei@nwpu.edu.cn

落管顶部, 抽真空到 2.0×10^{-4} Pa 后按比例 1 : 1 向落管中反充高纯 He 气和 Ar 气至 1.0×10^5 Pa. 利用高频感应熔炼装置把样品加热至熔点以上 200 K 左右时向石英试管中通入高压 Ar 气使液态合金雾化化成微小液滴下落.

实验结束后, 将合金粒子分级镶嵌后抛光腐蚀, 所用腐蚀剂为 0.5% HF 水溶液. 合金的微观组织由 FEI Sirion 型扫描电子显微镜进行分析, 并利用 Oxford INCA Energy 3000 型能谱仪对合金的微区溶质分布进行测试.

3 实验结果与分析讨论

图 1(a) 为二元 Al-Ni 合金相图的左边部分, 实验所选三个成分点在图上已标出, 分别为 Al-4 wt.%Ni 亚共晶、Al-5.69 wt.%Ni 共晶和 Al-8 wt.%Ni 过共晶合金. 由相图可知, 在平衡凝固条件下, Al-4 wt.%Ni 亚共晶合金的凝固组织由 29.8% 的初生 (Al) 相枝晶和 70.2% 的共晶组织构成. Al-5.69 wt.%Ni 共晶合金的平衡凝固组织中 (Al) 相和 Al_3Ni 相所占体积分数分别为 86.5% 和 13.5%.

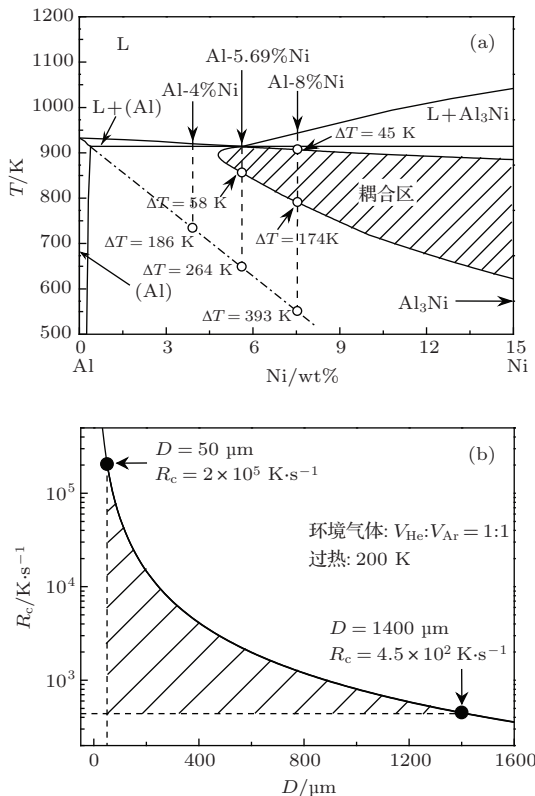


图 1 计算所得二元 Al-Ni 合金的共晶共生区及冷却速率 (a) 共晶共生区; (b) Al-4 wt.%Ni 亚共晶合金冷却速率与液滴直径的关系

Al-8 wt.%Ni 过共晶合金的凝固组织为 6.4% 的初生 Al_3Ni 相枝晶和 93.6% 的共晶组织. 计算所得共晶共生区也在图中给出.

3.1 液滴的冷却速率

落管实验中合金液滴的尺寸在微米量级, 因此很难在液滴下落过程中测得它们的温度变化. 在充满 He 气和 Ar 气的环境气氛中, 液滴的冷却速率主要依赖于它的尺寸大小. 根据牛顿传热模型 [23], 自由下落液滴的冷却速率为

$$\dot{T} = \frac{6}{\rho_L C_{PL} D} [\varepsilon_h \sigma_{SB} (T^4 - T_0^4) + h(T - T_0)], \quad (1)$$

式中 ρ_L 为液滴的密度, C_{PL} 为液态合金的比热, D 为液滴的直径, ε_h 为合金表面的热辐射系数, σ_{SB} 为 Stefan-Boltzmann 常数, T 为液滴下落过程中的温度, T_0 为环境的温度, h 为对流换热系数. 利用 (1) 式计算 Al-4 wt.%Ni 亚共晶合金的冷却速率 R_c 随液滴直径的变化关系如图 1(b) 所示. 在直径 50—1400 μm 范围内, R_c 从 $2 \times 10^5 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ 降至 $4.5 \times 10^2 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$. 因此, 随着液滴直径的减小, 合金的冷却速率迅速增大, 微观组织随之发生显著变化. 由于成分变化对冷却速率的影响很小, Al-5.69 wt.%Ni 共晶和 Al-8 wt.%Ni 过共晶合金的冷却速率曲线与 Al-4 wt.%Ni 亚共晶合金有着相同的趋势.

3.2 深过冷条件下组织演变规律

3.2.1 Al-4 wt.%Ni 亚共晶合金的快速枝晶生长

实验所得 Al-4 wt.%Ni 亚共晶合金液滴直径分布在 64—1280 μm 之间, 其快速凝固组织如图 2 所示. 在直径 $D = 1280 \mu\text{m}$ 的液滴中初生 (Al) 相呈粗大的树枝状, 即图 2(a) 中的深色相. 在初生 (Al) 相之间分布着浅色的共晶组织, 共晶组织呈纤维状生长, 如其局部组织放大图 2(b) 所示. 随着液滴直径的减小, 粗大的树枝晶逐渐减少. 当液滴直径 $D = 64 \mu\text{m}$ 时合金的微观组织全部由 (Al) 枝晶组织构成, (Al) 枝晶间隙之间没有形成共晶组织, 形成亚稳单相固溶体, 如图 2(c) 所示.

图 2(d) 是合金微观组织中 (Al) 枝晶的最大晶粒尺寸 L_p 和所占体积分数 f_p 随液滴直径的变化关系. 可以看出 (Al) 枝晶的最大晶粒尺

寸在 $D = 1280 \mu\text{m}$ 的液滴中约为 $60 \mu\text{m}$, 而在 $D = 64 \mu\text{m}$ 小液滴中减小到 $10 \mu\text{m}$ 左右, 呈线性变化关系. 对于 (Al) 枝晶所占的体积分数, 其统计数值随液滴直径呈指数变化的关系, 当液滴直径 $D > 400 \mu\text{m}$ 时, (Al) 枝晶体积分数随液滴直径的减小缓慢增加, 一旦液滴直径减小到 $400 \mu\text{m}$ 之下体积分数迅速增大, 甚至在 $D = 64 \mu\text{m}$ 的液滴中达到 100%.

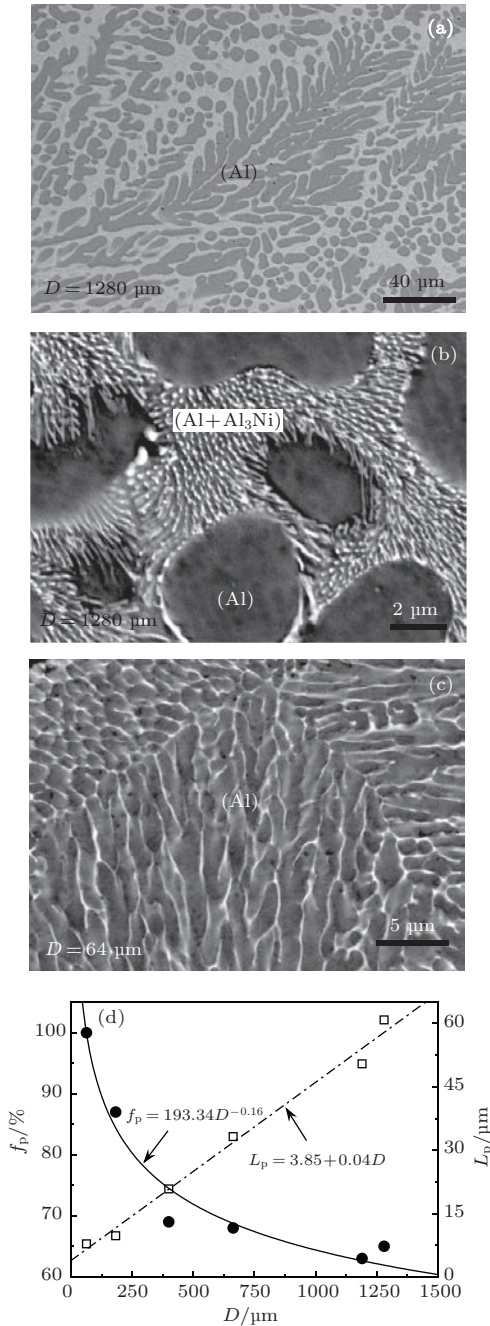


图2 不同液滴直径 Al-4 wt.%Ni 亚共晶合金的凝固组织形态及初生 (Al) 相的晶粒尺寸和所占体积分数 (a) $D = 1280 \mu\text{m}$ 的亚共晶组织; (b) 图 (a) 中的枝晶间共晶; (c) $D = 64 \mu\text{m}$ 亚稳单相固溶体; (d) 初生 (Al) 相晶粒尺寸和所占体积分数

3.2.2 Al-5.69 wt.%Ni 共晶合金的快速凝固

图 3 所示是 Al-5.69 wt.% Ni 共晶合金在不同液滴直径下的微观组织. 直径 $D = 1100 \mu\text{m}$ 液滴的微观结构为规则共晶组织, 如图 3(a) 所示, 暗色为 Al 固溶体相, 亮色为金属间化合物 Al_3Ni 相, 分析可知该组织为纤维状结构. 随着液滴直径的减小, 初生 (Al) 相枝晶在组织中出现. 在直径 $D = 395 \mu\text{m}$ 的液滴中, 初生 (Al) 相以等轴晶方式分布于共晶基底上, 如图 3(b) 所示. 当液滴直径减小到 $D = 80 \mu\text{m}$ 时, 初生 (Al) 相枝晶所占体积分数达到 80% 以上, 成为微观结构中的主要组织形态, 如图 3(c) 所示. 因此, 随着液滴直径的减小, Al-5.69 wt.%Ni 共晶合金的微观组织由规则纤维状共晶转变为以初生 (Al) 相枝晶为主的亚共晶组织.

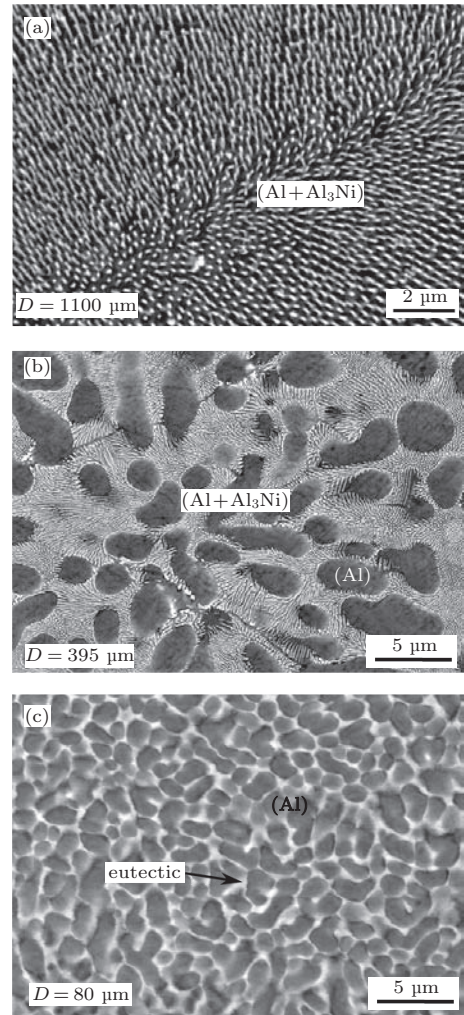


图3 不同液滴直径 Al-5.69wt.%Ni 共晶合金的凝固组织形态 (a) $D = 1100 \mu\text{m}$ 的共晶组织; (b) $D = 395 \mu\text{m}$ 的初生 (Al) 相枝晶和共晶混合组织; (c) $D = 80 \mu\text{m}$ 的初生 (Al) 枝晶为主的亚共晶组织

3.2.3 Al-8 wt.%Ni 过共晶合金的微观组织演化

图4为Al-8 wt.%Ni过共晶合金在快速凝固条件下形成的典型的微观组织形态. 图4(a)是直径 $D = 1350 \mu\text{m}$ 液滴的微观组织, 其由少量块状初生 Al_3Ni 相枝晶和 $(\text{Al} + \text{Al}_3\text{Ni})$ 纤维状共晶组织构成. 当液滴直径减小到 $D = 1200 \mu\text{m}$ 时, 其组织为规

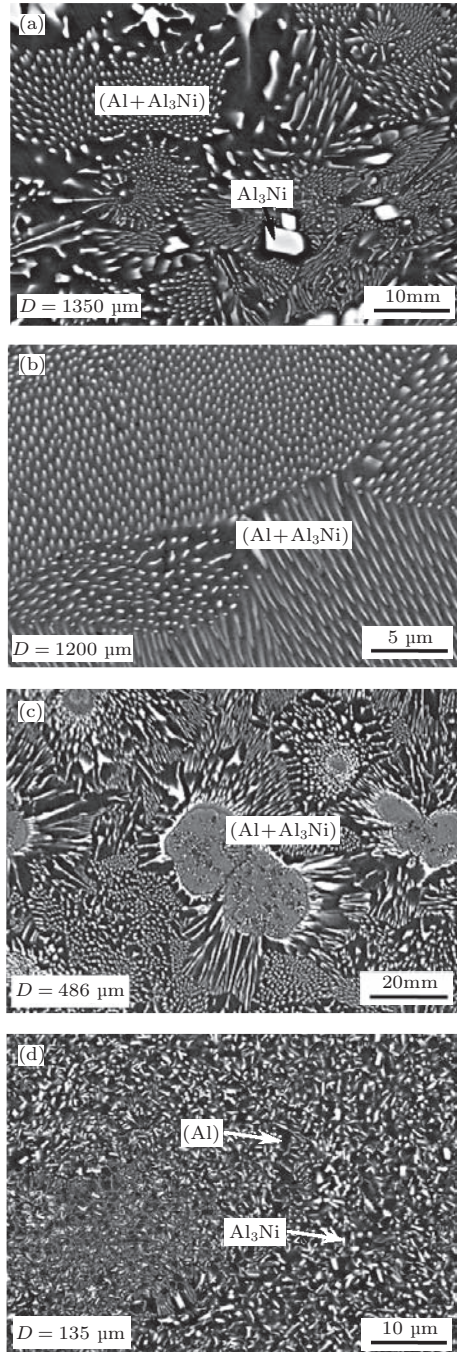


图4 不同液滴直径的Al-8 wt.%Ni过共晶合金的凝固组织形态 (a) $D = 1350 \mu\text{m}$ 的过共晶组织; (b) $D = 1200 \mu\text{m}$ 的纤维状共晶组织; (c) $D = 486 \mu\text{m}$ 的纤维状共晶与粒状共晶混合组织; (d) $D = 135 \mu\text{m}$ 的粒状共晶组织

则的纤维状共晶, 初生 Al_3Ni 相枝晶消失, 如图4(b)所示. 而在 $D = 486 \mu\text{m}$ 的液滴中则出现了不规则环状组织, 如图4(c)所示. 在环内 (Al) 相与 Al_3Ni 相协同生长, 为粒状共晶组织, 在环外两相辐射外延生长成规则共晶组织. 图4(d)给出了直径 $D = 135 \mu\text{m}$ 液滴的凝固组织, 粒状共晶扩展至整个剖面, (Al) 相和 Al_3Ni 相完全碎断, 杂乱相错生长.

3.2.4 深过冷条件下共晶凝固组织形态的多样性

液滴在自由落体凝固过程中, 受到环境气氛、自身尺寸及异质晶核等诸多因素的影响, 因此凝固过程比平衡凝固更为复杂, 微观组织的结构形态更多样化. 图5展示了实验获得的Al-Ni合金具有特色的共晶凝固组织.

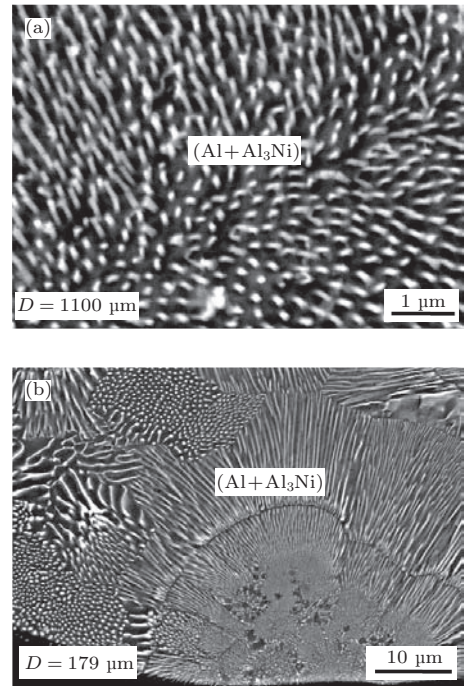


图5 Al-Ni合金二元共晶组织形态 (a) Al-5.69 wt.%Ni共晶合金中纳米尺寸共晶; (b) Al-8 wt.%Ni过共晶合金中奇特的共晶团组织

Al-5.69 wt.%Ni共晶合金形成的共晶组织的尺寸达到纳米量级. 图5(a)为直径 $D = 1100 \mu\text{m}$ 液滴的微观组织, 亮色的 Al_3Ni 相呈细密的纤维束状排布在 (Al) 相之间. 测量得 Al_3Ni 纤维束的直径约为 130 nm , 纤维束之间的间距平均为 330 nm , 所占体积分数约为 18% .

图5(b)为Al-8 wt.%Ni过共晶合金 $D = 179 \mu\text{m}$ 液滴的微观组织, 呈现出由中心到四周

多层外延生长的共晶团组织特征. 这种结构的形成机理尚不明确, 结合共晶共生区推测它的生长机理为: 液滴刚开始凝固时, 过冷度在共晶共生区下边界点 174 K 之下, 生长速度很快, 因此形成中心粒状共晶的区域. 随着结晶潜热的释放, 周围熔体的过冷度降低进入共晶共生区内, 生长速率变缓, 辐射向外生长成一圈规则共晶组织. 当残余熔体过冷度进一步降低, 小于共晶共生区上边界点 45 K 时, 由于过冷度的变化, 导致生长条件进一步改变, 在生长方向上形成一条隔断带, 然后继续辐射向外生长, 直至碰到其他共晶团为止.

3.3 快速凝固条件下枝晶与共晶的竞争生长

在快速凝固条件下, 同一合金成分, 不同直径液滴的微观组织不同的原因是随着液滴直径的减小, 合金凝固时的过冷度会增加. 在不同过冷度条件下, (Al) 枝晶、Al₃Ni 枝晶及共晶的生长速度不同, 凝固时存在三种组织之间的竞争生长. 不同过冷度下生长速度占主导地位的组织不同, 导致形成的微观组织不同. 由于利用实验手段测量自由落体过程中液滴温度和不同组织的生长速度的难度很大, 因此本文采用 TMK 快速共晶生长模型^[17]和 LKT/BCT 快速枝晶生长模型^[18,19]探讨合金中 (Al) 枝晶、Al₃Ni 枝晶和共晶各自的生长速度随过冷度的变化以及它们之间的竞争生长关系.

TMK 模型认为规则共晶生长过程中共晶生长速度 V 、层片间距 λ 和过冷度 ΔT 之间存在如下关系:

$$\lambda^2 V = a^L Q^L, \quad (2)$$

$$\lambda \Delta T = ma^L \left[1 + \frac{P}{P + \lambda(\partial P/\partial \lambda)} \right], \quad (3)$$

其中, a^L , Q^L , m 是与平衡分配系数、摩尔体积分数和液相线斜率等有关的函数, P 是与溶质和传热 Peclet 数相关的函数.

LKT 快速枝晶生长模型建立了枝晶生长速度 V 、顶端半径 R 和过冷度 ΔT 之间的关系. 过冷熔体的总过冷度 ΔT 由溶质过冷度 ΔT_c , 热过冷度 ΔT_t 、曲率过冷度 ΔT_r 和动力学过冷度 ΔT_k 四部分构成, 即

$$\Delta T = \Delta T_t + \Delta T_c + \Delta T_r + \Delta T_k, \quad (4)$$

为得到 (4) 式的惟一解, 需引入枝晶生长的临界稳定性准则加以限定:

$$R = \frac{\Gamma/\sigma^*}{P_t \xi_t \frac{\Delta H}{C_{PL}} - \frac{2m'_L C_0(1-k_v)P_c}{1-(1-k_v)I_v(P_c)} \xi_c}, \quad (5)$$

式中, Γ 是 Gibbs-Thomson 系数, P_t 是传热 Peclet 数, P_c 是溶质 Peclet 数, σ^* 是稳定性常数, ΔH 是结晶潜热, C_{PL} 是液相比热, ξ_t 和 ξ_c 分别是传热和溶质稳定性函数, $I_v(P_c)$ 是溶质 Ivantsov 函数, m'_L 是非平衡凝固条件下实际的液相线温度, C_0 是合金原始成分, k_v 是实际溶质分配系数, 可由 Aziz 模型^[24]来描述, 其表达式为

$$k_v = \frac{k_e + a_0 V/D_L}{1 + a_0 V/D_L}, \quad (6)$$

式中 k_e 为平衡分配系数, a_0 为特征扩散长度, V 为生长速度, D_L 为固/液界面处扩散系数. 计算所用的 Al-Ni 合金物性参数在表 1 中给出.

表 1 计算所用的合金物性参数

物理量	符号(单位)	Al-4 wt.%Ni	Al-5.69 wt.%Ni	Al-8 wt.%Ni
液相线温度	T_E/K	919	913.9	950.2
熔化焓	$\Delta H/(J/mol)$	10800.2	10855.0	10936.4
熔体比热	$C_p/(J/mol \cdot K)$	29.3	29.3	29.4
α 相液相线斜率	$m_{L\alpha}/(K/\%)$	-3.6	-3.6	-3.6
β 相液相线斜率	$m_{L\beta}/(K/\%)$	18.5	18.5	18.5
扩散系数	$D_L/(m^2/s)$	2.26×10^{-7}	2.25×10^{-7}	2.22×10^{-7}
扩散特征长度	a_0/m	1.18×10^{-9}	1.14×10^{-9}	1.07×10^{-9}
Gibbs-Thomson 系数	$\Gamma/(K \cdot m)$	2.11×10^{-7}	2.10×10^{-7}	2.08×10^{-7}
声速	$V_0/(m/s)$	2000	2000	2000
α 相溶质分配系数	$k_{e\alpha}$	0.0035	0.0035	0.0035
β 相溶质分配系数	$k_{e\beta}$	0	0	0
α 相界面能	$\sigma_{L\alpha}/(J/m^2)$	0.216	0.216	0.216
β 相界面能	$\sigma_{L\beta}/(J/m^2)$	0.265	0.265	0.265

3.3.1 生长速度与过冷度之间的关系

计算所得Al-Ni合金中(Al)枝晶、Al₃Ni枝晶及共晶的生长速度随过冷度变化的关系如图6所示.

由图6(a)可知,对于Al-4 wt.% Ni亚共晶合金,在0—200 K的范围内,(Al)枝晶始终是生长速度最快的组织,而且过冷度越大,(Al)枝晶的生长速度与共晶和Al₃Ni枝晶生长速度之间的差值越大.因此在Al-4 wt.% Ni合金所有直径液滴的微观组织中,初生(Al)相枝晶始终是主要组织,而且液滴直径越小,过冷度越大,其所占体积分数越大.

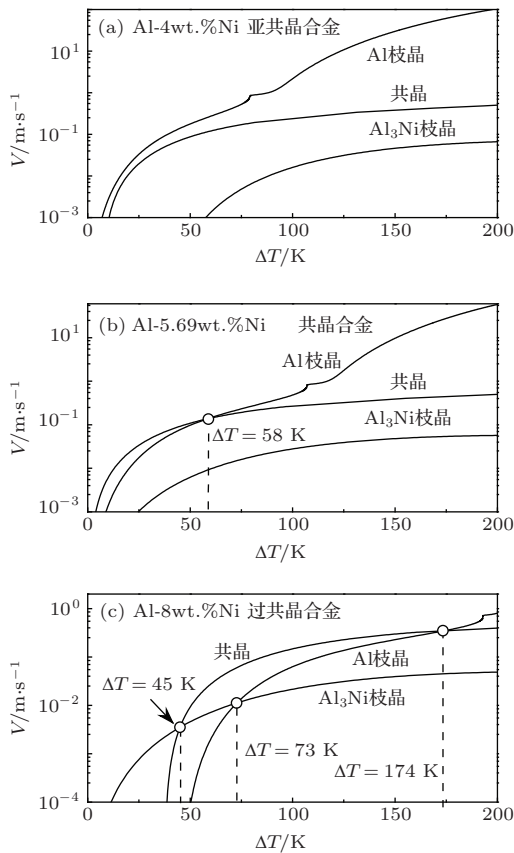


图6 Al-Ni合金中枝晶和共晶的生长速度随过冷度的变化关系 (a) Al-4 wt.%Ni亚共晶; (b) Al-5.69 wt.%Ni共晶; (c) Al-8wt.%Ni过共晶

对于Al-5.69 wt.% Ni共晶合金,当 $\Delta T < 58$ K时,共晶生长速度最快,如图6(b)所示,即在 $\Delta T < 58$ K的范围内,共晶组织是Al-5.69 wt.%Ni合金凝固时的惟一组织.当 $\Delta T > 58$ K时,(Al)枝晶的生长速度超过共晶的生长速度,而且随着过冷度的增大,其生长速度增大的趋势越来越快,远远超过共晶及Al₃Ni枝晶的生长速度.因此,在大过冷度下,(Al)枝晶是合金中的主要组织. Al-

5.69 wt.%Ni共晶合金的凝固规律在图3中得到验证.图3(a)所示直径 $D = 1100 \mu\text{m}$ 液滴的过冷度约为22 K,处于0—58 K的共晶共生区范围内,因此凝固组织为规则纤维状共晶.而图3(b)和(c)中, $D = 395 \mu\text{m}$ 和 $D = 80 \mu\text{m}$ 液滴的过冷度分别为62 K和160 K,大于58 K的临界过冷度,因此它们的微观组织中先生成(Al)枝晶,而且过冷度越大,(Al)枝晶所占体积分数越大.

Al-8 wt.%Ni过共晶合金快速凝固过程中(Al)枝晶、Al₃Ni枝晶和共晶的生长速度随过冷度的变化关系如图6(c)所示.当 $\Delta T < 45$ K时,Al₃Ni枝晶的生长速度最大,其次是共晶组织,最后是(Al)枝晶,所以在图4(a)中出现白色的Al₃Ni初生相.当 $45 \text{ K} < \Delta T < 174 \text{ K}$ 时,共晶组织的生长速度最大,因此图4(b)所示合金的微观组织全部为规则纤维状共晶.而 $\Delta T > 174 \text{ K}$ 时,(Al)枝晶的生长速度逐渐追赶上来,成为生长速度最快的组织.(Al)枝晶的领先生长阻碍了原有的共生生长并促进Al₃Ni枝晶的生长,二者协同生长,易形成粒状共晶组织.图4(c)所示的组织由粒状共晶和规则共晶共同构成,是由于液滴凝固时的过冷度在 $\Delta T = 174 \text{ K}$ 的临界点附近.而图4(d)液滴的过冷度 ΔT 已远超过174 K的临界值,因此组织全部由粒状共晶构成.

3.3.2 (Al)相快速枝晶生长的动力学转变

过冷熔体的总过冷 ΔT 由溶质过冷度 ΔT_c ,热过冷度 ΔT_t 、曲率过冷度 ΔT_r 和动力学过冷度 ΔT_k 四部分组成.通过LKT模型,可以得到Al-Ni合金形成(Al)枝晶的熔体部分过冷度对总过冷度的贡献,如图7所示.对于Al-4 wt.%Ni亚共晶合金,当过冷度 $\Delta T < 140 \text{ K}$ 时,溶质过冷度 ΔT_c 最大, ΔT_c 支配(Al)枝晶生长过程.但是,随着过冷度的增加,热过冷度 ΔT_t 迅速增大.当过冷度 $\Delta T > 140 \text{ K}$ 时,热过冷度 ΔT_t 超过溶质过冷度 ΔT_c ,成为控制(Al)枝晶生长的主要因素.动力学过冷 ΔT_k 在400 K的过冷度范围内一直呈上升趋势.曲率过冷度 ΔT_r 首先随着总体过冷度的升高而增大,当过冷度 ΔT 大于79 K时 ΔT_r 迅速下降.从图7(b)和(c)中可见,Al-5.69 wt.%Ni共晶合金和Al-8 wt.%Ni过共晶合金的各部分过冷度对总过冷度的贡献与Al-4 wt.%Ni亚共晶合金有类似的规律.然而随着溶质Ni含量的增加,上述控制(Al)枝晶生长机理

的转变温度增大, 对于 Al-5.69 wt.%Ni 共晶合金为 210 K, Al-8 wt.%Ni 过共晶合金为 330 K.

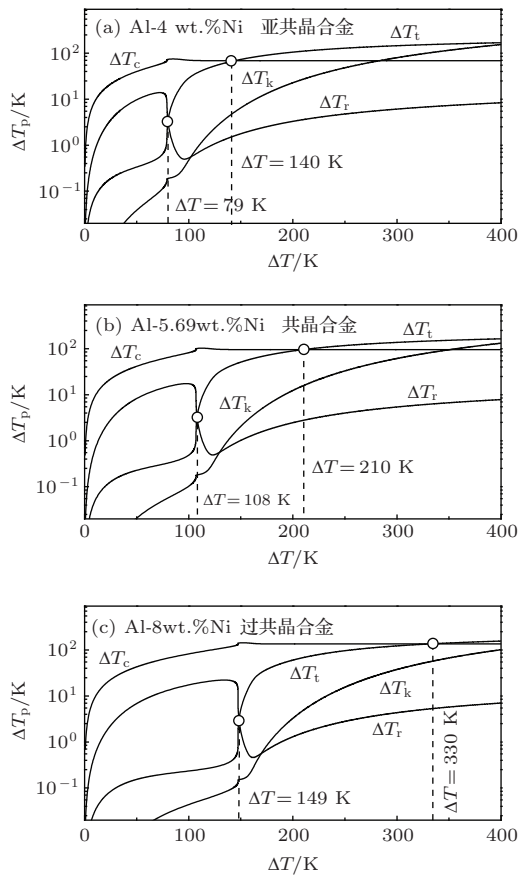


图7 Al-Ni 合金的部分过冷度对总体过冷度的贡献 (a) Al-4wt.%Ni 亚共晶; (b) Al-5.69 wt.%Ni 共晶; (c) Al-8 wt.%Ni 过共晶

3.3.3 共晶共生区的计算

根据 TMK 快速共晶生长模型和 LKT 快速枝晶生长模型, 对不同成分的 Al-Ni 合金计算其共晶组织比 (Al) 枝晶和 Al₃Ni 枝晶生长速度快的过冷度范围, 则可确定出 Al-Ni 合金形成规则共晶的共晶共生区. 计算结果如图 1 (a) 所示, 共晶共生区为不闭合区域, 并强烈向 Al₃Ni 相一侧倾斜. 共晶共生区在相图最左侧的成分点为 Al-4.8 wt.%Ni, 因此 Al-4 wt.%Ni 亚共晶合金落在共晶共生区之外, 无论过冷度多大, 其微观组织以 (Al) 相为主. 对于 Al-5.69 wt.%Ni 共晶合金, 其形成规则共晶所需过冷度区间为 0—58 K, 当过冷度大于 58 K 时, 规则共晶不再是领先生长相, 而计算得到 (Al) 枝晶的生长速度在大过冷度下远远超过其他两种组织, 因此实验得到图 4 (c) 的 (Al) 相的等轴晶组织. Ni 溶质含量越高, 共晶共生区的过冷度区间越大, 因此在深过冷快速凝固条件下, Al-Ni 合金过共晶成分更

易形成共晶组织.

3.4 溶质截留效应

在快速凝固条件下, 固/液界面的迁移速度明显提高, 固相和液相内部的溶质来不及充分扩散, 因此凝固界面的溶质迁移偏离平衡状态, 更多溶质溶入固相, 发生溶质截留效应. 溶质截留对过冷熔体生长过程中的生长速度、共晶层片间距及枝晶尖端半径有很大影响.

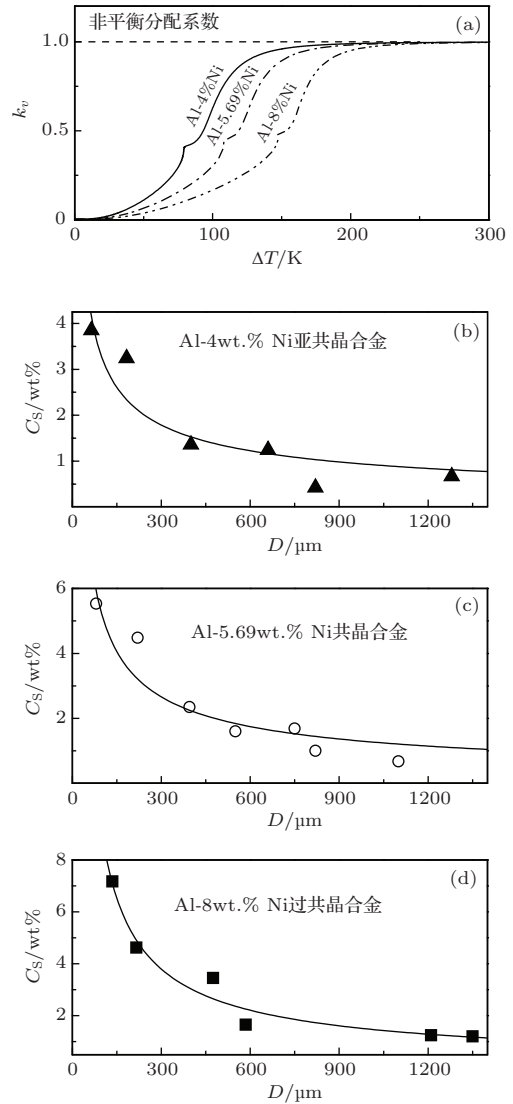


图8 Al-Ni 合金中 Al 固溶体相的非平衡分配系数和溶质 Ni 含量随液滴直径的变化关系 (a) 计算所得的非平衡分配系数; (b) Al-4wt.%Ni 亚共晶合金中初生 (Al) 相; (c) Al-5.69 wt.%Ni 共晶合金中初生 (Al) 相; (d) Al-8 wt.%Ni 过共晶合金中 (Al) 相

通过 (6) 式和 LKT 模型可计算出 Al-Ni 合金非平衡分配系数 k_v 与过冷度 ΔT 的关系, 如图 8 (a) 所示. 在 0—300 K 范围内, k_v 随 ΔT 的增大而增

大. 当 ΔT 很小时, 生长速度非常小, 发生平衡凝固, 即 $k_v \approx k_e$. 随着 ΔT 增大, 生长速度增加, k_v 趋向于1, 直至发生完全的溶质截留. 另一方面, 溶质Ni含量的增加影响 k_v 随 ΔT 的变化趋势, 对于同一 ΔT , 溶质Ni含量越少, 其所对应 k_v 越大, 因此Al-4%Ni亚共晶合金凝固过程中的溶质截留效应最为显著.

由EDS测得的(Al)相中溶质Ni的浓度随液滴直径的变化关系同时在图8给出. 对于Al-4%Ni亚共晶合金, 在直径 $D = 1280 \mu\text{m}$ 的液滴中, (Al)相中溶质Ni的含量是0.67 wt.%. 随着液滴直径的减小, Ni的含量呈现指数型上升趋势, 在 $D = 64 \mu\text{m}$ 的液滴中, (Al)相中Ni的含量达到3.95 wt.%, 与Al-4 wt.%Ni的合金Ni含量已十分接近. 对于Al-5.69 wt.%Ni共晶合金和Al-8 wt.%Ni过共晶合金, (Al)相中溶质Ni的含量随液滴直径的变化也具有相同的规律, 如图8(b)和(c)所示. 因此在深过冷快速凝固条件下, 随着液滴直径的减小, Al-4 wt.%Ni亚共晶合金、Al-5.69 wt.%Ni共晶合金和Al-8 wt.%Ni过共晶合金都发生了显著的溶质截留效应.

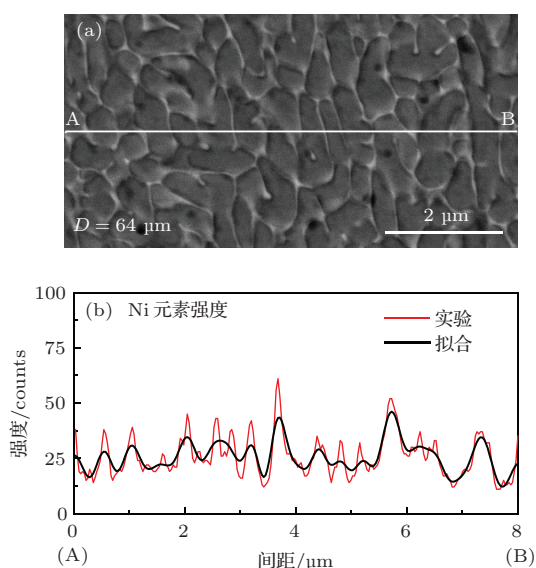


图9 (网刊彩色) Al-4wt.%Ni亚共晶合金的亚稳单相组织中溶质分布 (a) EDS线扫描位置; (b) Ni元素的分布曲线

对于Al-4 wt.%Ni亚共晶合金 $D = 64 \mu\text{m}$ 液滴, 估算其过冷度超过190 K, 所对应 $k_v = 0.99$, 因此理论预测其凝固过程中发生了完全的溶质截留. 利用EDS对实验所得图2(c)所示的微观组织进行线扫描测试, 图9为分析结果. 在 $8 \mu\text{m}$ 长的直线

上, 溶质Ni的含量分布没有大幅度的波动, 因此可认定此组织为单一相, 在凝固过程中发生了完全的溶质截留, 理论与实验相符合.

4 结 论

本文研究了自由落体条件下三种Al-Ni合金的深过冷快速凝固规律, 得到以下结论:

1) 基于TMK和LKT/BCT模型计算表明, 二元Al-Ni合金形成规则纤维状(Al+Al₃Ni)共晶的共生区是4.8—15 wt.%Ni成分范围内不闭合区域, 且强烈向Al₃Ni相一侧倾斜. Al-4 wt.%Ni亚共晶合金处于共晶共生区之外, 无论过冷度多大, 初生(Al)相枝晶生长速度始终最快. 对于Al-5.69 wt.%Ni共晶合金, 当过冷度小于58 K时, 优先生长的是纤维状共晶; 反之, 则是(Al)相枝晶. 随过冷度的增大, Al-8 wt.%Ni过共晶合金中优先生长的组织依次是(Al)相枝晶、纤维状共晶和Al₃Ni相枝晶.

2) 实验发现, 随着液滴直径的减小, 合金熔体冷却速率和过冷度增大, Al-4 wt.%Ni亚共晶合金发生无偏析凝固, 形成亚稳单相固溶体. 当液滴直径大于 $800 \mu\text{m}$ 时, Al-5.69 wt.%Ni共晶合金的组织特征是全部纤维状共晶. 若液滴直径减小, 其组织演变为亚共晶形态. 在小过冷条件下, Al-8 wt.%Ni过共晶合金组织由纤维状共晶和少量Al₃Ni初生相构成. 过冷度的增加将使其组织形态呈现全部纤维状共晶乃至粒状共晶.

3) 由于深过冷使液态Al-Ni合金达到极端非平衡状态, 其快速凝固过程中共晶生长形态呈现出多样性, 同时(Al)固溶体相发生显著的溶质截留效应. Al-5.69 wt.%Ni共晶合金中Al₃Ni相的纤维束尺寸达到纳米量级. 如果液滴直径足够小, Al-8 wt.%Ni过共晶合金形成奇特的多层外延生长的共晶团组织.

实验和分析过程中得到胡亮、耿德路、罗盛宝和李留辉等同事的有益帮助, 在此一并致谢.

参考文献

- [1] Clopet C R, Cochrane R F, Mullis A M 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 031906

- [2] Matthews T S, Sawyer C, Ogletree D F, Liliental-Weber Z, Chrzan D C, Wu J Q 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 096102
- [3] Wu M W, Xiong S M 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 058103 (in Chinese) [吴孟武, 熊守美 2011 物理学报 **60** 058103]
- [4] Pasturel A, Tasci E S, Sluiter M H F, Jakse N 2010 *Phys. Rev. B* **81**
- [5] Yang Y J, Wang J C, Zhang Y X, Zhu Y C, Yang G C 2009 *Acta Phys. Sin.* 2797 [杨玉娟, 王锦程, 张玉祥, 朱耀产, 杨根仓 2009 物理学报 **58** 2797]
- [6] Park J M, Sohn S W, Kim D H, Kim K B, Kim W T, Eckert J 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 091910
- [7] Lu Y P, Lin X, Yang G C, Li J J, Zhou Y H 2008 *J. Appl. Phys.* **104** 013535
- [8] Zhou S, Li J F, Liu L, Zhou Y H 2009 *Chin. Phys. B* **18** 1674
- [9] Zhu Y C, Wang J C, Yang G C, Zhao D W 2007 *Chin. Phys.* **16** 805
- [10] Lv Y J, Wei B B 2003 *Chin. Phys. Lett.* **20** 1379
- [11] Yang T Y, Wu S K, Shiue R K 2001 *Intermetallics* **9** 341
- [12] Chrifi-Alaoui F Z, Nassik M, Mahdouk K, Gachon J C 2004 *J. Alloy. Compd.* **364** 121
- [13] Silva B L, Araujo J C, Silva W S, Goulart P R, Garcia A, Spinelli J E 2011 *Phil. Mag. Lett.* **91** 337
- [14] Chang J, Wang H P, Wei B 2008 *Phil. Mag. Lett.* **88** 821
- [15] Nishiyama N, Takenaka, Inoue A 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 121908
- [16] Liu J, Zhao J Z, Hu Z Q 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 031903
- [17] Trivedi R, Magnin P, Kurz W 1987 *Acta Metall.* **35** 971
- [18] Lipton J, Kurz W, Trivedi R 1987 *Acta Metall.* **35** 957
- [19] Boettinger W J, Coriell S R, Trivedi R 1987 in: R. Mehrabian (Eds.), *Proceedings of the Fourth Conference on Rapid Solidification Processing, Principles and Technologies*, Claitors, Baton Rouge p13
- [20] Yan N, Wang W L, Dai F P, Wei B 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 034602 (in Chinese) [闫娜, 王伟丽, 代富平, 魏炳波 2011 物理学报 **60** 034602]
- [21] Tournier S, Vinet B, Pasturel A, Ansara I, Desre P J 1998 *Phys. Rev. B* **57** 3340
- [22] Cortella L, Vinet B, Desre P J, Pasturel A, Paxton A T, Vanschilfgaarde M 1993 *Phys. Rev. Lett.* **70** 1469
- [23] Levi C G, Mehrabian R 1990 *Metall. Trans.* **21** 59
- [24] Aziz M J 1982 *J. Appl. Phys.* **53** 1158

Growth mechanisms of dendrites and eutectics within undercooled liquid Al-Ni alloys*

Yang Shang-Jing Wang Wei-Li Wei Bing-Bo[†]

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

(Received 21 July 2014; revised manuscript received 2 October 2014)

Abstract

Al-4 wt.%Ni (hypoeutectic), Al-5.69 wt.%Ni (eutectic) and Al-8 wt.%Ni (hypereutectic) liquid alloys are highly undercooled and rapidly solidified under free fall condition. Theoretical calculations indicate that the coupled zone of (Al+Al₃Ni) fibrous eutectic is an unclosed region in the composition range from 4.8 to 15 wt.% Ni, which is strongly skewed towards the Al₃Ni phase side. It is found that the cooling rate and undercooling of liquid alloys would increase as the droplet size decreases. Then the microstructural evolution of Al-Ni alloys will be induced by the competitive growth of (Al) dendrite, Al₃Ni dendrite, and (Al+Al₃Ni) eutectic. During the rapid solidification of Al-4 wt.%Ni hypoeutectic alloy, complete solute trapping effect occurs and then causes the formation of metastable segregationless (Al) solid solution phase. When the droplet undercooling exceeds 58 K, the structural morphology of Al-5.69 wt.%Ni eutectic alloy shows a transition from (Al+Al₃Ni) fibrous eutectic to primary phase (Al)-dominated hypoeutectic structure. As the undercooling increases further, the fibrous eutectic becomes the unique microstructure of Al-8 wt.%Ni hypereutectic alloy, and finally evolves into a kind of granular eutectic.

Keywords: rapid solidification, high undercooling, eutectic growth, solute trapping

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

DOI: 10.7498/aps.64.056401

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51271150, 51371150, 51101123).

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