

# 深过冷三元 Ni-Cu-Co 合金的快速枝晶生长\*

臧渡洋 王海鹏 魏炳波

(西北工业大学应用物理系,西安 710072)

(2006 年 9 月 29 日收到 2007 年 3 月 7 日收到修改稿)

研究了深过冷条件下三元 Ni<sub>80</sub>Cu<sub>10</sub>Co<sub>10</sub> 合金的快速枝晶生长,采用电磁悬浮无容器处理方法获得了 335 K (0.2T<sub>L</sub>) 的最大过冷度. X 射线衍射分析与差示扫描量热分析均表明,凝固组织为  $\alpha$ -Ni 单相固溶体. 随过冷度增大,凝固组织显著细化,并且当过冷度达 110 K 时,凝固组织的形态由粗大形枝晶转变为等轴晶. 深过冷条件下溶质截留效应增强,使得微观偏析程度减小. 对不同过冷度下合金枝晶的生长速度进行了实验测定,当过冷度超过 284 K 后,生长速度呈现下降趋势. 在大过冷度时,Cu 和 Co 溶质元素的引入,显著降低了 Ni<sub>80</sub>Cu<sub>10</sub>Co<sub>10</sub> 合金的枝晶生长速度.

关键词:深过冷,枝晶生长,快速凝固,溶质截留

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

## 1. 引言

枝晶生长是凝固过程中最常见的晶体生长方式,其动力学过程影响着材料的微观组织以及应用性能. 枝晶生长速度与熔体过冷度的关系是揭示枝晶生长机制的基础,也是改进材料制备工艺的重要依据. 凝固过程中的溶质再分配、固液界面稳定性等都受生长速度的影响. 因此定量测定枝晶生长速度,研究枝晶生长的动力学具有重要的科学意义与应用价值<sup>[1-9]</sup>. 对于纯组元和二元稀溶液合金,人们已经做了较多研究,建立了 Lipton-Kurz-Trivedi/Boettinger-Coriell-Trivedi (LKT/BCT) 模型<sup>[10,11]</sup>. 该模型耦合了 Ivantsov 扩散场和临界稳定性理论,可以揭示纯组元和二元合金中的枝晶生长机制. 对具有更广泛应用的多元合金,研究者对其凝固过程中的凝固组织演变以及溶质分布已做过较多研究<sup>[12,13]</sup>. 对多元合金的枝晶生长动力学研究尚不充分,由于其枝晶生长过程涉及到不同溶质间的相互作用,到目前还未能建立有效的理论模型. 而且多元合金的枝晶生长速度实验测定数据也十分缺乏,因此从实验角度研究枝晶生长动力学,为建立新的理论模型积累原始数据很有必要.

深过冷方法可以使合金熔体在慢速冷却条件下快速凝固,从而为实现快速晶体生长及速度测定提供了有效途径. 电磁悬浮无容器处理方法避免了容器壁与合金熔体的接触,能够显著减少或消除异质形核,因而可实现合金熔体的深过冷. 本文选取三元 Ni<sub>80</sub>Cu<sub>10</sub>Co<sub>10</sub> 合金作为研究对象,采用电磁悬浮无容器处理方法实现合金的深过冷与快速凝固,实验测定不同过冷度条件下合金的枝晶生长速度,探索枝晶生长动力学规律. 探讨溶质元素的引入对枝晶生长速度的影响,并对枝晶生长过程中的溶质再分配和组织形貌演化进行分析.

## 2. 实验方法

Ni<sub>80</sub>Cu<sub>10</sub>Co<sub>10</sub> 合金由纯度为 99.99% Ni,99.999% Cu 和 99.99% Co 在超高真空电弧炉内熔炼而成,试样重 0.8 g. 实验在电磁悬浮无容器处理实验装置中进行. 实验过程中,将试样放入悬浮线圈的中上部,抽真空至 10<sup>-5</sup> Pa,按 6:3:1 的比例反充高纯 Ar,He 和 H<sub>2</sub> 至 10<sup>5</sup> Pa. 试样悬浮和加热同时进行,温度由 Yunnan-Land NQ08/15C 型红外测温仪测定,再辉现象由光电二极管检测,从而测定枝晶生长速度. 枝晶生长速度测定方法的可靠性和有效性利用

\* 国家自然科学基金(批准号:50121101,50395105),西北工业大学青年科技创新基金和西北工业大学博士论文创新基金(批准号: CX200420)资助的课题.

纯金属 Ni 进行了验证, 详见文献 [14].

样品制备完成后, 对试样纵剖面进行抛光腐蚀, 试样腐蚀剂为 50% HNO<sub>3</sub> 溶液或 5 g FeCl<sub>3</sub> + 25 ml HCl + 50 ml H<sub>2</sub>O. 合金的凝固组织形貌由 Zeiss Axiovert 200 MAT 型光学显微镜和 FEI Sirion 200 型扫描电子显微镜进行观测. 溶质分布利用 Oxford INCA energy 3000 型能量色散光谱(EDS)分析仪测定. 合金相组成及热力学性质采用 Rigaku D/max2500 型 X 射线衍射(XRD)仪和 Netzsch DSC 404C 型差示扫描量热(DSC)仪进行分析.

### 3. 实验结果及讨论

#### 3.1. 合金相组成与组织形貌分析

为了确定 Ni<sub>80</sub>Cu<sub>10</sub>Co<sub>10</sub> 合金的相组成, 对其进行了 XRD 分析. 图 1 给出过冷度  $\Delta T$  分别为 40, 110 和 255 K 合金试样的 XRD 结果. 不同过冷度试样的衍射图谱均与纯 Ni 的衍射谱接近, 表明试样均为  $\alpha$ -Ni 固溶体形成的单相组织. 不同的是, 与纯 Ni 理想晶体的衍射谱相比, 合金的衍射峰变宽. 这是由于仪器和实验条件以及合金中存在缺陷造成的. 不同晶面衍射峰的位置均向小角度方向发生了不同程度的偏移. 这是因为在深过冷条件下, 纯 Ni 晶体中固溶了原子半径比 Ni 大的 Cu 和 Co 原子, 引起晶格常数增大, 衍射峰左移.

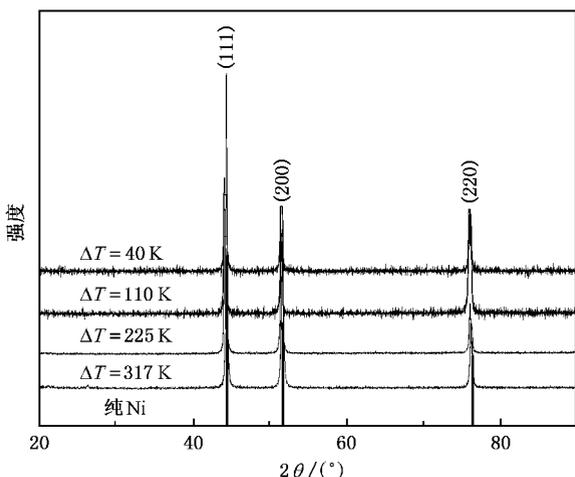


图 1 Ni<sub>80</sub>Cu<sub>10</sub>Co<sub>10</sub> 合金的 XRD 谱

为了进一步研究合金的相组成和凝固热力学, 从大体积凝固试样中取出质量  $m = 0.097$  g 的小样品进行 DSC 分析, 结果如图 2 所示. 从图 2 可以看

出, 该合金液相线温度  $T_L$  和固相线温度  $T_S$  分别为 1710 和 1684 K, 熔化潜热  $\Delta H_m = 227.4$  J/g. 在升温 and 降温过程中均出现一个焓变峰, 说明合金在熔化和凝固时只发生一次相变, 这与 XRD 结果一致. 在合金中 Ni 是溶剂, Ni, Cu, Co 三单质的晶体结构在高温下均为面心立方(fcc)结构, 它们的原子半径也很接近, 凝固过程中其他溶质元素的原子很容易以置换方式进入 Ni 的晶格中, 形成  $\alpha$ -Ni 固溶体.

图 3 给出过冷度  $\Delta T$  分别为 40 和 255 K 合金的凝固组织形貌. 在小过冷度条件下, 凝固组织为粗大  $\alpha$ -Ni 枝晶, 如图 3(a) 所示. 在大过冷度条件下凝固组织为等轴晶, 如图 3(b) 所示.

图 4 给出合金平均晶粒尺寸  $d$  与过冷度  $\Delta T$  的变化关系. 从图 4 可以看出, 随过冷度的增大, 晶粒尺寸呈减小的趋势. 从图 4 还可以看出, 存在一临界过冷度  $\Delta T_1^* \approx 110$  K, 当过冷度接近  $\Delta T_1^*$  时, 晶粒尺寸骤然减小, 发生粗大形枝晶向等轴晶的转变. 这一规律与二元单相合金类似. 这说明深过冷条件对三元 Ni<sub>80</sub>Cu<sub>10</sub>Co<sub>10</sub> 合金的凝固组织具有细化作用.

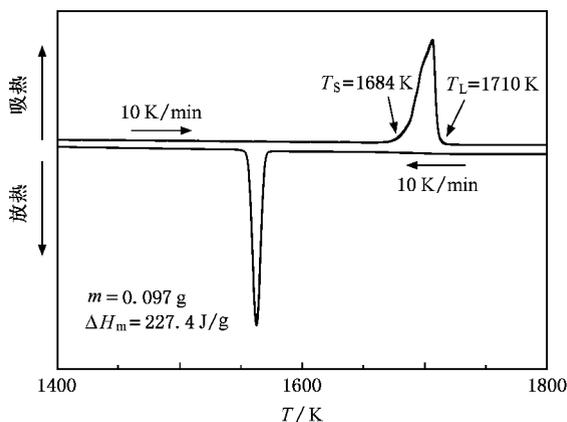


图 2 Ni<sub>80</sub>Cu<sub>10</sub>Co<sub>10</sub> 合金的 DSC 曲线

#### 3.2. 枝晶生长动力学

枝晶生长速度  $V$  随过冷度的变化规律是枝晶生长动力学机制的基础. 在 0—335 K 的过冷度范围内, 实验测定了 Ni<sub>80</sub>Cu<sub>10</sub>Co<sub>10</sub> 合金的枝晶生长速度, 最大值为 31.9 m/s. 测量结果如图 5 所示. 同时, 将纯 Ni<sup>[15]</sup> 的枝晶生长速度实验测定结果和 Ni<sub>90</sub>Cu<sub>10</sub> 合金的计算结果也示于图 5 中.

由图 5 可以看出, 在小过冷度时, 三元 Ni-Cu-Co 合金的枝晶生长速度比纯 Ni 稍大, 而与 Ni<sub>90</sub>Cu<sub>10</sub> 非常接近. 这说明在小过冷度时, Cu 和 Co 溶质原

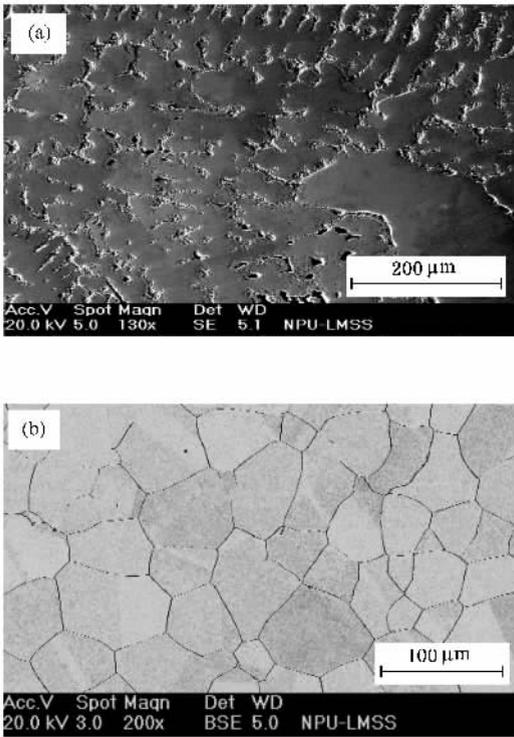


图3 Ni<sub>80</sub>Cu<sub>10</sub>Co<sub>10</sub>合金的凝固组织形貌 (a)  $\Delta T = 40$  K, (b)  $\Delta T = 225$  K

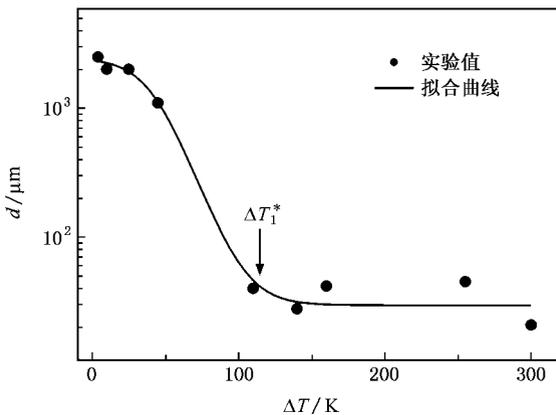


图4 Ni<sub>80</sub>Cu<sub>10</sub>Co<sub>10</sub>合金晶粒尺寸  $d$  与过冷度  $\Delta T$  的关系

子的引入,有助于提高其枝晶生长速度.在大过冷度时,三元合金的生长速度明显比纯 Ni 小.这可能是由于 Cu 与 Co 原子间的相互作用在大过冷度时更强烈,而溶质间的相互作用不利于固液界面的迁移.

对于三元合金, LKT/BCT 模型不能很好揭示其枝晶生长机制.指数函数<sup>[16]</sup>和多对数模型都不能很好拟合实验结果.为进一步研究合金的枝晶生长动

力学,枝晶生长速度  $V$  可用以下函数关系对实验数据进行拟合<sup>[14]</sup>:

$$V = V_0 \exp\left(-\frac{A}{k_B \Delta T}\right) \exp\left(-\frac{Q_a}{k_B T}\right), \quad (1)$$

式中  $V_0$  是指前因子,  $k_B$  是玻尔兹曼常数,  $T$  是温度,  $A$  是与生长驱动力有关的参数,  $Q_a = Q/N_A$  是单个原子的扩散激活能,其中  $N_A$  为阿伏伽得罗常数.对于金属,摩尔扩散激活能  $Q$  可表示如下<sup>[17]</sup>:

$$Q = 10.454 T_m^{1.15}. \quad (2)$$

由(1)式可以看出,枝晶生长同时受相变驱动力与扩散激活能控制.在小过冷度下,相变驱动力处于主导地位,控制枝晶生长.随过冷度的增大,相变驱动力增加,枝晶生长速度增大.扩散系数是温度的函数.随过冷度进一步增大,扩散变得越来越困难,原子扩散逐渐成为枝晶生长的制约因素.这造成枝晶生长速度在大过冷阶段的慢速增长甚至出现下降趋势.

拟合结果如图5实线所示,发现枝晶生长速度与过冷度满足以下关系:

$$V = 7236 \exp\left(-\frac{3.571 \times 10^{-21}}{k_B \Delta T}\right) \times \exp\left(-\frac{9.071 \times 10^{-20}}{k_B T}\right). \quad (3)$$

显然,在实验获得的过冷度范围内拟合结果与实验值符合很好.

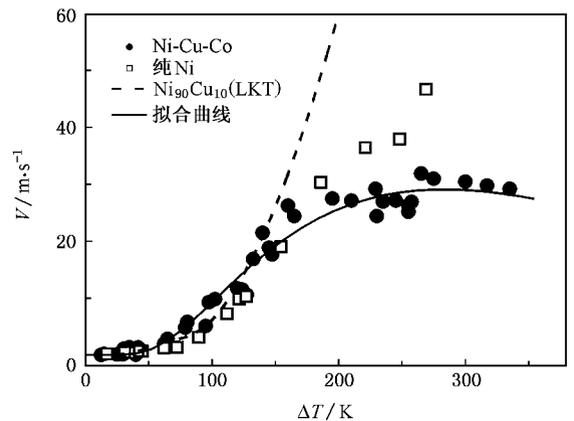


图5 枝晶生长速度与过冷度的关系

将拟合曲线的斜率  $dV/d\Delta T$  定义为枝晶生长速度的增长率.三元合金枝晶生长速度的增长率随过冷度的变化关系如图6所示.当  $\Delta T < 284$  K 时,  $dV/d\Delta T > 0$ ,生长速度随过冷度是增加的.当  $\Delta T >$

284 K 时,  $dV/d\Delta T < 0$ , 生长速度开始减小. 在临界过冷度  $\Delta T_2^*$  处,  $dV/d\Delta T$  达到最大值. 此时, 枝晶生长速度增加最快. 当  $\Delta T > \Delta T_2^*$  时, 生长速度的增加趋势变缓. 比较后发现, 临界过冷度  $\Delta T_2^*$  与  $\Delta T_1^*$  在数值上一致. 在临界过冷度处凝固组织骤然细化, 由枝晶转变为等轴晶. 与之对应的是枝晶生长速度随过冷度增长的趋势开始变缓.

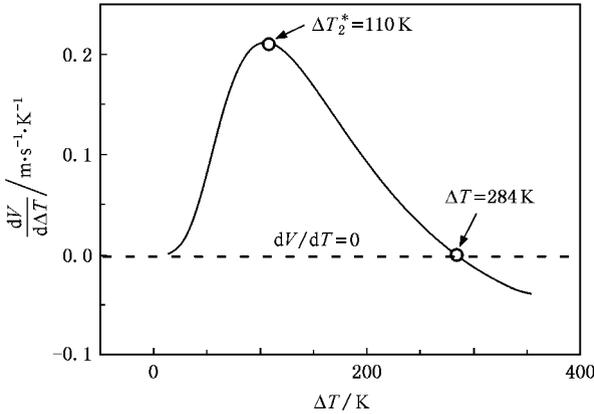


图6 枝晶生长速度增长率与过冷度的关系

### 3.3. 溶质截留效应

为了研究深过冷条件下三元合金的溶质再分配, 对不同过冷度的试样进行了能谱分析, 图7给出过冷度为 110 K 试样 Co 和 Cu 两种溶质的 EDS 线扫描结果, 其中图 7(b) 和 (c) 中虚线为实验测定数据的高斯拟合. 从图7可以看出: 在沿晶粒直径方向上溶质 Co 分布比较均匀, 其浓度梯度很小; 溶质 Cu 则在晶界富集, 在晶粒内部贫乏, 具有明显的浓度梯度. 从晶体结构上看, Ni, Cu, Co 三种单质均为 fcc 结构, 易形成置换固溶体. 与溶质 Cu 原子半径相比, 溶质 Co 原子半径更接近溶剂 Ni 原子半径, 因此 Co 原子更易于置换入  $\alpha$ -Ni 的晶格中, 在凝固时被固液界面俘获, 使得 Co 在晶粒内部较 Cu 分布均匀. 凝固过程中溶质 Cu 被排出, 因此 Cu 在晶界富集.

随过冷度的增大, 两种溶质的线扫描拟合曲线均变得更加平缓. 这反映了凝固组织微观偏析程度减小、溶质截留效应增强. 对线扫描数据进行拟合, 将拟合曲线的波峰值  $C_{\max}$  与波谷值  $C_{\min}$  的比值  $S$  定义为合金的偏析度, 用来表征溶质截留效应的强弱. 完全的溶质截留将实现无偏析凝固, 此时  $S =$

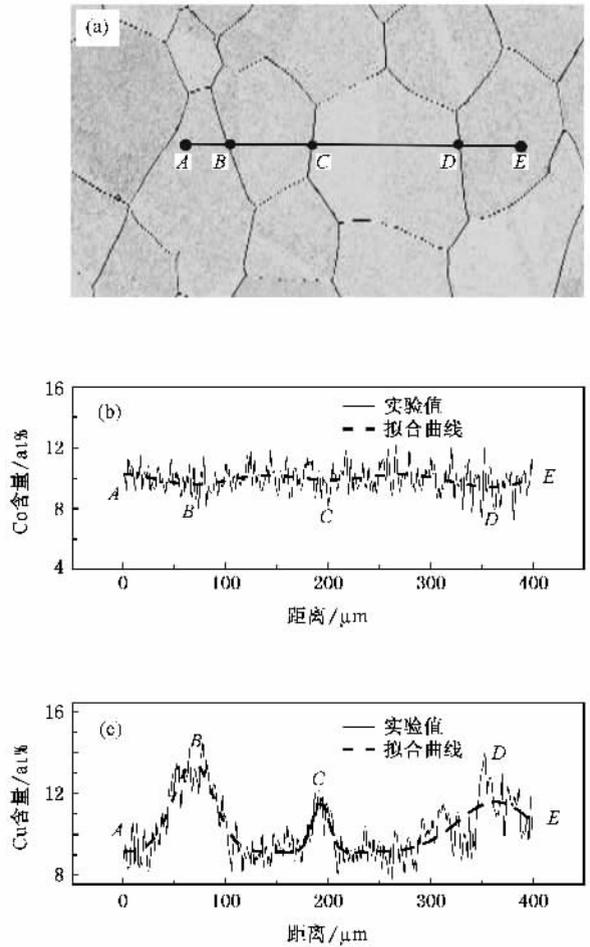


图7 过冷度为 110 K 时 Co 和 Cu 两种溶质分布 (a)EDS 线扫描位置 (b)溶质 Co 的分布 (c)溶质 Cu 的分布

1. 图8给出  $S$  随过冷度的变化关系. 在实验获得过冷度范围内, 溶质 Cu 的偏析度均大于溶质 Co. 随过冷度的增大, 两种溶质的  $S$  值均呈现减小趋势. 过冷度达到 255 K 时, Co 的  $S$  值减小到 1.06, Cu 的  $S$  值减小到 1.20, 微观偏析程度明显降低, 但没有实现完全的溶质截留.

对比图5和图8可以看出, 枝晶生长速度迅速增加时, 偏析度  $S$  迅速减小, 这说明溶质截留效应是枝晶快速生长造成的. 当枝晶生长速度  $V$  大于或等于原子扩散速度  $V_d$  时, 原子没有充分时间扩散, 即发生完全溶质截留. 原子扩散速度  $V_d = D_L/\alpha_0$ , 其中  $D_L$  是液相的原子扩散系数,  $\alpha_0$  是原子相互作用间距, 其值约为  $10^{-10}$  m<sup>[18]</sup>. 由于缺乏 Ni-Cu-Co 合金的互扩散系数, 此时根据溶质的自扩散系数近似估算. 在 1357 K 时 Cu 的自扩散系数为  $3.97 \times 10^{-9}$  m<sup>2</sup>/s<sup>[19]</sup>, 所以 Cu 原子的扩散速度  $V_d$  约为 39.7

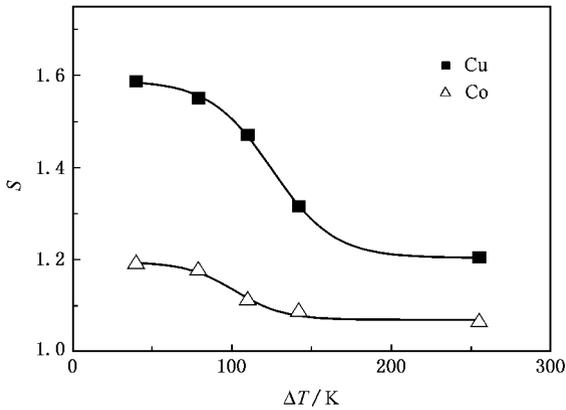


图 8  $\text{Ni}_{80}\text{Cu}_{10}\text{Co}_{10}$  合金偏析度与过冷度的关系

m/s, 实验所测的最大枝晶生长速度接近  $V_d$ , 从而使溶质 Cu 的微观偏析程度明显降低. Co 的自扩散系数在 1400 K 时为  $1.93 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}^{201}$ , 约为 Cu 的自扩散系数的一半, 由此可以推断 Co 原子的扩散速度比 Cu 原子要慢得多. 因此凝固过程中 Co 原子与 Cu 原子相比更易被固液界面俘获而发生溶质截留, 这与图 8 中的实验结果相符合.

## 4. 结 论

采用电磁悬浮方法, 对深过冷三元  $\text{Ni}_{80}\text{Cu}_{10}\text{Co}_{10}$  合金熔体的枝晶生长和溶质再分配进行了研究, 得到如下结论:

(1) 实现了该三元合金的深过冷与快速凝固, 获得最大过冷度 335 K ( $0.2T_L$ ), 凝固组织由单相  $\alpha$ -Ni 固溶体组成.

(2) 随过冷度增大, 晶粒尺寸减小. 深过冷条件对三元合金具有显著细化作用.

(3) 合金中溶质 Co 比 Cu 的分布更均匀. 随过冷度增大, 两种溶质的微观偏析程度均减小, 溶质截留效应增强.

(4) 对  $\text{Ni}_{80}\text{Cu}_{10}\text{Co}_{10}$  合金的枝晶生长速度进行了实验测定, 最大值为 31.9 m/s. 与纯 Ni 相比, Cu 和 Co 溶质原子的引入显著降低了该合金在大过冷度时的生长速度.

实验过程中得到代富平、阮莹、宋贤征和罗炳池等同事的帮助, 在此一并致谢.

- [ 1 ] Brener E A, Temkin D E 2005 *Phys. Rev. Lett.* **94** 184501
- [ 2 ] Xu J F, Wei B B 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 1909 ( in Chinese ) [ 徐锦锋、魏炳波 2004 物理学报 **53** 1909 ]
- [ 3 ] Greenwood M, Haataja M, Provatas N 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 246101
- [ 4 ] Gheorghiu N, Gleeson J T 2002 *Phys. Rev. E* **66** 051710
- [ 5 ] Qian X W, Cummins H Z 1990 *Phys. Rev. Lett.* **64** 3038
- [ 6 ] Bisang U, Bilgram J H 1996 *Phys. Rev. E* **54** 5309
- [ 7 ] Glicksman M E, Lupulescu A O 2004 *J. Cryst. Growth* **264** 541
- [ 8 ] Huntley D A, Davis S H 1993 *J. Cryst. Growth* **132** 141
- [ 9 ] Liu X R, Wang N, Wei B B 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 1671 ( in Chinese ) [ 刘向荣、王楠、魏炳波 2005 物理学报 **54** 1671 ]
- [ 10 ] Lipton J, Kurz W, Trivedi R 1987 *Acta Metall.* **35** 957
- [ 11 ] Boettinger W, Coriell S R, Trivedi R 1987 *Proc. 4th Conf. Rapid Solidification Processing: Principles and Technologies* ( Claitors : Baton Rouge Press ) p13
- [ 12 ] Cantor B, Chang I T H, Knight P, Vincent A J B 1998 *Mater. Sci. Eng. A* **375—377** 213
- [ 13 ] Soto J, Aramburo G, Gonzalez C, Genesca J, Herrera R, Juarez-Islas J A 2005 *Mater. Sci. Eng. A* **408** 303
- [ 14 ] Wang H P, Yao W J, Wei B 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 201905
- [ 15 ] Song X Z, Wang H P, Ruan Y, Wei B B 2006 *Chin. Sci. Bull.* **51** 897
- [ 16 ] Trivedi R, Kurz W 1986 *Acta Metall.* **26** 1663
- [ 17 ] Iida T, Guthrie R I L 1993 *The Physical Properties of Liquid Metals* ( Oxford : Clarendon Press ) p213
- [ 18 ] Aziz M J 1982 *J. Appl. Phys.* **53** 1158
- [ 19 ] Hendsen J, Yang L 1961 *Trans. Met. Soc. AIME* **221** 72
- [ 20 ] Han X J, Wang J Z, Chen M, Guo Z Y 2004 *J. Phys. : Condens. Matter* **16** 2565



# Rapid dendritic growth in highly undercooled ternary Ni-Cu-Co alloy<sup>\*</sup>

Zang Du-Yang Wang Hai-Peng Wei Bing-Bo

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

( Received 29 September 2006 ; received manuscript revised 7 March 2007 )

## Abstract

Rapid dendritic growth in undercooled liquid Ni<sub>80</sub> Cu<sub>10</sub> Co<sub>10</sub> alloy has been investigated. This liquid ternary alloy was undercooled by a large degree up to 335 K (0.2 T<sub>L</sub>) with electromagnetic levitation method. The rapidly solidified microstructure is revealed to be  $\alpha$ -Ni solid solution phase by X-ray diffraction and differential scanning calorimetry. With the increase of undercooling, the microstructure is drastically refined. Its morphology transfers from coarse dendrite into equiaxial grains when undercooling exceeds 110 K. The solute microsegregation is suppressed with the enhancement of solute trapping effect under high undercooling condition. The dendritic growth velocity was measured as a function of undercooling. At extremely large undercoolings, the dendritic growth velocity of  $\alpha$ -Ni phase is restrained by the solute diffusion of Cu and Co, and even decreases once undercooling exceeds 284 K.

**Keywords** : high undercooling , dendritic growth , rapid solidification , solute trapping

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

---

<sup>\*</sup>Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant Nos. 50121101 , 50395105 ), the Young Teachers Scientific and Technological Innovation Foundation of Northwestern Polytechnical University , China and the Doctorate Foundation of Northwestern Polytechnical University , China ( Grant No. CX200420 ).