

液态 Ti-Al 合金的深过冷与快速枝晶生长

魏绍楼 黄陆军 常健 杨尚京 耿林

Substantial undercooling and rapid dendrite growth of liquid Ti-Al alloy

Wei Shao-Lou Huang Lu-Jun Chang Jian Yang Shang-Jing Geng Lin

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 65, 096101 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.096101

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.096101>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I9>

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>

拉伸试验测试金属韧性的不确定性: 中温脆性和应变速率脆性

Measurement uncertainty of metallic ductility in tensile tests: intermediate temperature embrittlement and strain rate embrittlement

物理学报.2014, 63(22): 228101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.228101>

Fe-Pb 合金凝固多相体系内偏析形成过程的三维数值模拟

Three-dimensional modelling and numerical simulation on segregation during Fe-Pb alloy solidification in a multiphase system

物理学报.2014, 63(7): 076101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.076101>

快速凝固 Ti-Cu-Fe 合金的相组成与组织演变规律

Phase constitution and microstructure evolution of rapidly solidified Ti-Cu-Fe alloy

物理学报.2012, 61(21): 216102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.216102>

液态结构与性质关系 III-----剩余键理论模型

Relationship between liquid structure and property III-----residual bond theoretical model

物理学报.2012, 61(18): 186106 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.186106>

液态Ti-Al合金的深过冷与快速枝晶生长*

魏绍楼¹⁾ 黄陆军^{1)†} 常健²⁾ 杨尚京²⁾ 耿林¹⁾

1) (哈尔滨工业大学材料科学与工程学院, 哈尔滨 150001)

2) (西北工业大学理学院应用物理系, 西安 710072)

(2015年12月2日收到; 2016年2月1日收到修改稿)

采用电磁悬浮和自由落体两种试验技术研究了液态Ti-25 wt.%Al合金的亚稳过冷能力、晶体形核机制和枝晶生长过程. 试验发现, 即使电磁悬浮无容器状态下仍难以消除润湿角 $\theta \geq 60^\circ$ 的异质晶核, 合金熔体过冷度可达210 K (0.11 T_L). β -Ti相形核的热力学驱动力随过冷度近似以线性方式增大, 其枝晶生长速度高达11.2 m/s, 从而在慢速冷却条件下实现了快速凝固. 理论计算表明, 随着过冷度的逐步增大, β 相枝晶生长从溶质扩散控制转变为热扩散控制. 当过冷度超过100 K时, 非平衡溶质截留效应可使合金熔体发生无偏析凝固. 然而, 单靠深过冷状态不足以抑制 β 相的后续固态相变. 对于落管中快速凝固的直径77—1048 μm 合金液滴, 其冷却速率最高达 1.05×10^5 K/s, 深过冷与快速冷却的耦合作用能更有效地调控凝固组织形成过程.

关键词: 液态合金, 深过冷, 快速凝固, 枝晶生长

PACS: 61.25.Mv, 81.05.Bx, 64.70.D-, 81.10.Aj

DOI: 10.7498/aps.65.096101

1 引言

液体冷却和凝固过程中通常必须克服晶体形核遇到的热力学势垒, 所以在一定程度上将普遍发生过冷现象. 但是, 无论是水溶液还是有机液体乃至高温合金熔体, 其内部总是存在相当数量的异质晶核, 使液体达到的过冷度一般很小. 欲使液体实现“深度过冷”状态, 则需要有效地消除各种潜在的异质晶核^[1-5]. 实际上, 经典形核理论早已预言^[6-8], 如果液体结晶过程中发生均质形核, 那么其过冷度可达平衡凝固温度 T_m 的五分之一, 即 $0.2T_m$. 一种极端情况是, 在无机玻璃和非晶态合金形成过程中, 高温熔体能够连续过冷至室温. 对于大多数液态合金, 当过冷度超过 $0.1T_m$ 时即可以认为其达到了深过冷状态.

液态合金获得深过冷亚稳态的能力首先取决于其内部固有的异质晶核以及熔化和凝固过程中再生的异质晶核. 在传统的冶金铸造条件下, 坩埚

和铸型直接诱发异质形核, 因而合金熔体过冷能力很差. 载人航天和空间技术的迅猛发展启发人们可以采用无容器处理技术消除液态合金的异质晶核. 现已证明, 电磁悬浮^[9,10]、静电悬浮^[1,11]、超声悬浮^[12]和气动悬浮^[13]为大体积合金熔体的无容器凝固提供了有效途径, 而自由落体技术^[14]能够集成急冷、深过冷和微重力三方面超常条件从而完成微小合金液滴的无容器快速凝固. 均质形核主要取决于液态合金的微观原子团簇组态以及固相的晶体结构^[15,16], 可以通过提高合金熔体的过热度与冷却速率加以抑制或调控^[17,18].

枝晶生长既是自然界中普遍发生的物理过程, 也是材料合成制备的重要途径. 对于金属材料, 枝晶组织的晶粒形态与溶质分配决定着其强度、塑性和耐蚀性能. 深过冷是枝晶快速生长的驱动力, 因此半个多世纪以来凝固科学技术界一直致力于揭示“过冷度-枝晶生长-组织形态”之间的相关规律. Lipton, Kurz和Trivedi^[19]求解了旋转抛物型枝晶顶端的温度场和浓度场, 并引入固-液界面

* 国家自然科学基金 (批准号: 51471063, 51271064, 51401167) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: huanglujun@hit.edu.cn

临界稳定性条件, 从而建立了较为实用的LKT枝晶生长理论模型. 考虑到深过冷引起非平衡溶质截留效应^[20], Boettinger, Coriell和Trivedi^[21]将其完善修正为更客观的LKT/BCT快速枝晶生长理论. 随着计算材料科学的兴起, 各种动态模拟方法可以深入揭示快速枝晶生长的动力学特征^[22,23]. 然而, 与定向凝固试验相比较, 在快速凝固过程中直接测定枝晶生长速度十分困难, 致使快速枝晶生长的定量试验研究仍然相对滞后.

Ti-Al合金具有高比强、耐腐蚀和抗氧化等优异性能, 因此在航空航天和化工机械等领域得以广泛应用^[24–28]. 但是, 由于Ti和Al在高温液态下化学活性极强, 非常易于形成异质晶核, 液态Ti-Al合金一般很难实现深过冷. 虽然已有少数成功的试验研究^[3,5,9,10,29], 至今仍缺乏系统的枝晶生长动力学试验测定结果, 特别是尚不清楚深过冷与快速冷却的耦合作用机制. 本文选取具有较窄结晶温度范围的Ti-25 wt.%Al合金作为研究对象, 采用超高真空电磁悬浮试验技术实现大体积合金熔体的深过冷, 系统地测定 β -Ti相枝晶生长速度随过冷度变化的规律. 同时, 利用超高真空落管试验技术研究微小合金液滴在自由落体条件下的快速凝固机制. 基于对枝晶组织的分析和相应理论计算, 较为深入地探索 β 相的形核机制与快速枝晶生长过程.

2 实验方法

采用电磁悬浮和自由落体两种试验技术实现液态Ti-25 wt.%Al合金的深过冷与无容器快速凝固. 为尽量减少固有的异质晶核, 母合金用高纯度99.99%Ti和99.999%Al在超高真空电弧炉中熔配. 电磁悬浮试验过程中试样质量为0.5 g, 先抽真空至 10^{-5} Pa, 之后反充高纯Ar气至1 atm. 使用30 kW, 200 kHz的高频感应加热装置将试样熔化并过热至合金液相线温度以上300–500 K. 在悬浮无容器状态下, 用经液氮制冷的He气冷却合金熔体试样. 加热及冷却曲线由Raytek Marathon MR1S型红外温度仪测定. 结晶潜热快速释放引起的再辉现象用光电二极管记录, 其时间分辨率小于1 μ s. 每个试样循环熔化-凝固3–5次以获得尽可能大的过冷度.

微小合金液滴的快速凝固试验在 $\Phi 0.15$ m \times 3 m落管中进行, 其真空度为 10^{-5} Pa, 自

由落体时间为0.78 s, 反充氩气后重力水平 10^{-2} – 10^{-3} g. 试验过程中, 将质量为1–2 g的母合金装入底部开有 $\Phi 0.3$ mm的孔形喷嘴, 尺寸 $\Phi 13$ mm \times 15 mm \times 160 mm的石英试管. 试管安装于落管顶部的真空室中, 并置于感应熔炼线圈内部. 落管先抽超高真空后反充高纯Ar气至1 atm, 再利用10 kW, 200 kHz高频感应加热电源熔化母合金试样并过热100–200 K. 待合金熔体充分均匀化后, 向石英试管内通入高压Ar气, 使大体积合金熔体经试管底部喷嘴雾化成大量自由下落的微小合金液滴. 这些尺寸为微米量级的合金液滴在动态无容器情况下实现快速凝固.

试验结束后, 沿对称轴将电磁悬浮试样切开, 用标准筛对自由落体试样分组, 分别镶嵌、磨抛后用50% HF+50% HNO₃溶液腐蚀制成金相试样. 采用Rigaku D/max 2500型X射线衍射仪(XRD)确定相组成, 并用FEI Sirion 200型扫描电子显微镜(SEM)及INCA Energy 300型电子能谱衍射仪分析凝固组织.

3 实验结果与分析讨论

3.1 液相过冷与 β 相形核

二元Ti-25 wt.%Al合金在相图^[30]中的位置如图1(a)所示, 其凝固温度范围仅为32 K. 在平衡凝固的条件下, 当合金熔体冷却到其液相线温度1903 K时将发生 β 相的形核与长大, 随着温度的降低, 固态合金相继发生两次多型性转变: 1523 K时 β -Ti \rightarrow α -Ti, 1443 K时 α -Ti \rightarrow α_2 -Ti₃Al. 当温度降低至1193 K时, α_2 -Ti₃Al因过饱和将以脱溶方式析出少量 γ -TiAl化合物相. 因此其室温平衡组织由 α_2 -Ti₃Al和少量 γ -TiAl化合物组成.

试验发现, 电磁悬浮条件下液态Ti-25 wt.%Al合金最大过冷度可以达到210 K ($0.11T_L$). 过冷液相与固相的Gibbs自由能之差 ΔG_{LS} 是 β 相形核的热力学驱动力. 由于Turnbull线性模型^[31]在深过冷情况下产生较大偏差, 在此采用基于液体空穴理论的Dubey-Ramachandrarao模型^[32]进行计算:

$$\Delta G_{LS} = \frac{\Delta H_m \Delta T}{T_L} - \frac{\Delta C_P \Delta T^2}{2T} \left(1 - \frac{\Delta T}{T} \right), \quad (1)$$

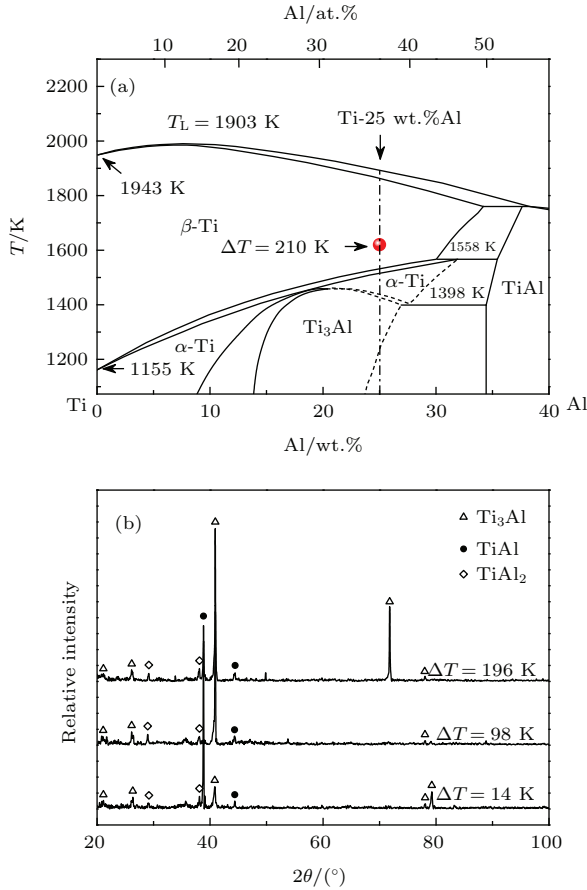


图1 Ti-25 wt.%Al合金电磁悬浮试验结果 (a) 最大过冷度在相图中的位置; (b) 不同过冷度试样室温下的XRD衍射谱

Fig. 1. Electromagnetic levitation experiments for Ti-25 wt.%Al alloy: (a) Maximum undercooling designated in Ti-Al alloy phase diagram; (b) XRD patterns versus undercooling at room temperature.

式中, ΔH_m 为合金结晶潜热, T_L 是液相线温度, ΔC_p 是液相线温度下液固两相比热之差, T 是形核温度, ΔT 是过冷度即液相线温度与形核温度之差 ($T_L - T$). 表1列出了根据文献[33]导出的计算过程中用到的物性参数. 由图2(a)的计算结果可见, β 相形核的热力学驱动力 ΔG_{LS} 在 $\Delta T = 0-400$ K过冷度范围内几乎呈现线性增加趋势, 此后增大趋势减缓并在 $\Delta T = 910$ K时达到其极大值 4000 J/mol. 与试验达到的最大过冷度 $\Delta T = 210$ K相应的 ΔG_{LS} 值为 1400 J/mol.

深过冷液态 Ti-25 wt.%Al合金中 β 相形核率 I 由经典形核理论确定[6,31]:

$$I = I_0 \exp\left(-\frac{16\pi\sigma^3 f(\theta)}{3k_B \Delta G_V^2 T}\right) \exp\left(-\frac{Q}{k_B T}\right), \quad (2)$$

在此, I_0 是形核率系数, 约为 $10^{41} \text{ m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$; σ 是

表1 理论计算所用合金和介质物性参数

Table 1. Physical parameters of alloy and medium used for theoretical calculations.

物理量	符号 (单位)	数值	文献
Ti-Al合金初始成分	C_0 (wt.%Al)	25	[30]
平衡液相线温度	T_L (K)	1903	[30]
平衡液相线斜率	m_L (K/wt.%)	-7.027	[30]
平衡溶质分配系数	k_e	0.8052	[30]
液态合金密度	ρ_L (kg/m ³)	3.481×10^3	[33]
液态合金比热	C_{PL} (J/mol·K)	33.74	[33]
固态合金比热	C_{PS} (J/mol·K)	26.55	[33]
合金结晶潜热	ΔH_m (J/mol)	1.372×10^4	[33]
合金固液界面能	σ (J/m ²)	0.2413	[33]
液相溶质扩散因子	D_0 (m ² /s)	1.392×10^{-7}	[33]
液相扩散激活能	Q (J/mol)	4.064×10^4	[33]
溶质扩散特征长度	a_0 (m)	3×10^{-10}	[33]
液态合金辐射率	ϵ_L	0.4075	[33]
液相热扩散系数	α_L (m ² /s)	1.936×10^{-5}	[33]
Gibbs-Thomson系数	Γ (K·m)	3.499×10^{-7}	[33]
界面动力学系数	μ (m/s·K)	0.9111	[33]
Ar气密度	ρ_0 (kg/m ³)	0.266	[33]
Ar气黏度	η_0 (Pa·s)	7.6×10^{-3}	[33]
Ar气比热	C_{P0} (J/kg·K)	520	[33]
Ar气导热系数	λ_0 (W/m·K)	6.26×10^{-2}	[33]

固液界面能; k_B 为 Boltzmann 常数; Q 为扩散激活能; θ 为固相对于异质晶核的润湿角; $f(\theta) = (2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2/4$ 为润湿角因子; ΔG_V 为单位体积的结晶热力学驱动力 ΔG_{LS} . 固态 β 相与液相的界面能对于形核率计算至关重要, 可由 Thompson-Spaepen 模型确定[7,15]:

$$\sigma = \frac{\alpha_m \Delta S_m T_i}{(N_0 V_m^2)^{1/3}}, \quad (3)$$

其中, α_m 是晶体结构因子, bcc相为0.71, fcc相为0.86; ΔS_m 为固相熔化熵; N_0 为阿伏伽德罗常数; V_m 为固相摩尔体积; T_i 为界面温度. 在电磁悬浮熔化凝固过程中, 合金熔体中的异质晶核主要有两个来源: 其一是熔炼母合金时生成的固有异质晶核; 其二是悬浮状态下真空室中残存的 O_2 或 H_2O 与合金熔体反应生成的表面异质晶核. 但是, 试验

测定 β 相对各种异质晶核的润湿角极为困难. 这可以根据深过冷试验数据由方程 (2) 进行预测. 对于体积为 V 的合金熔体, 在时间 t 内发生结晶的临界条件是必须形成至少一个 β 相晶核:

$$IVt = 1. \quad (4)$$

在试验测定的冷却曲线上, 形核时间 t 是合金熔体从液相线温度冷却至发生再辉的时间, 通常为 1—5 s. 将试验获得的最大过冷度 $\Delta T = 210$ K 与相应的合金体积及形核时间代入方程 (2) 与 (4), 计算得出 β 相的异质晶核润湿角 $\theta = 60^\circ$. 因此, 在本文试验条件下 Ti-25 wt.%Al 合金中异质晶核的润湿角范围为 $60^\circ \leq \theta \leq 180^\circ$.

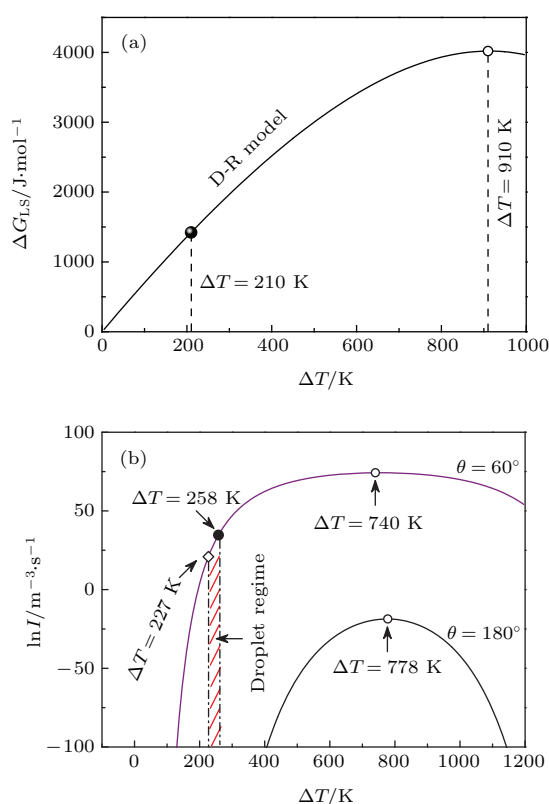


图2 β 相形核过程与合金熔体过冷度相关规律 (a) 合金凝固的热力学驱动力; (b) 形核率随过冷度变化
Fig. 2. Nucleation of primary β phase versus undercooling: (a) Thermodynamic driving force for solidification; (b) nucleation rate in undercooled liquid alloy.

图2(b) 给出了 β 相形核率随液态 Ti-25 wt.%Al 合金过冷度的变化曲线. 显然, 即使在悬浮无容器状态下, β 相实现均质形核的可能性依然很小. 这是因为当润湿角 $\theta = 180^\circ$ 时, 均质形核率的极大值远小于 $1 \text{ m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$, 难以在 1—5 s 时间内形成至少一个晶核. 同时可以发现, 对于润湿角 $\theta = 60^\circ$ 的异质形核过程, β 相的形核率在过冷

度 $\Delta T = 100\text{—}300$ K 范围内急剧增大. 所以, 合金熔体的过冷度将很难超越 300 K. 这与数十次电磁悬浮熔凝过程仅获得 210 K 最大过冷度的试验事实相符合. 若过冷度 $\Delta T > 300$ K, 异质形核率的增大趋势将减缓, 并且在 $\Delta T = 740$ K 时达到极大值.

电磁悬浮试验过程中, 由经液氮制冷的 He 气冷却 Ti-25 wt.%Al 合金熔体, 冷却速率范围为 10—100 K/s. 由于冷速较慢, 合金在无容器状态凝固后还会发生后续固态相变. 图3 是不同过冷度下的室温组织形态.

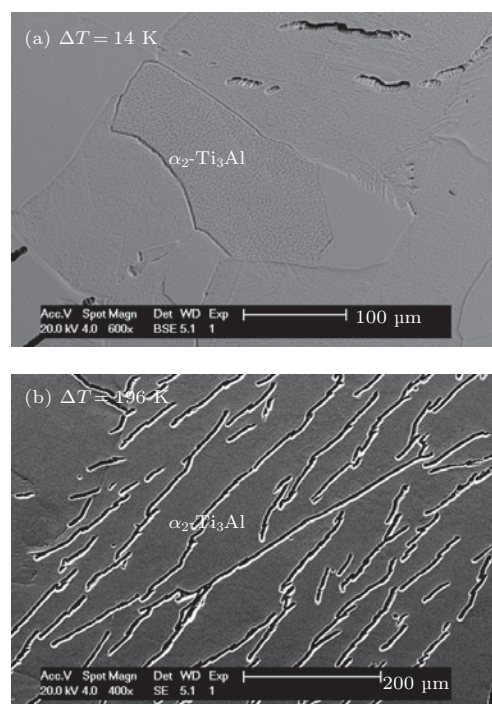


图3 电磁悬浮条件下 Ti-25 wt.% Al 合金凝固组织 (a) $\Delta T = 14$ K; (b) $\Delta T = 196$ K
Fig. 3. Microstructures of electromagnetically levitated Ti-25 wt.% Al alloy versus undercooling: (a) $\Delta T = 14$ K; (b) $\Delta T = 196$ K.

由图1(b) 的 XRD 谱可知, β 相已经转变为 α_2 -Ti₃Al 相. 在高倍 SEM 分析时可以观察到脱溶过程形成的少量 γ -TiAl 化合物. 对应于 $\Delta T = 14$ K 的小过冷条件, α_2 相组织粗大, 晶粒尺寸范围 500—950 μm , 而且初生 β 相的枝晶形貌因为晶界迁移而不复存在. 若过冷度增加至 $\Delta T = 196$ K, α_2 相的晶粒尺寸没有明显减小, 但是晶粒内部保留了初生 β 相的二次分枝组织特征. 这表明初生 β 相的枝晶组织随合金熔体过冷度的增大而细化. 另外, 从图1(b) 还可知, 深过冷条件下 Ti-25 wt.%Al

合金的室温组织中存在极少量的TiAl₂相. 这是非平衡状态下从TiAl化合物中脱溶形成的. 因为其含量很少, 在图3的SEM组织形貌中无法辨识.

3.2 β相枝晶生长过程

β相在深过冷液态Ti-25 wt.%Al合金中形核之后, 将以枝晶方式快速长大, 直到蔓延贯穿整个试样. 试验测定出不同过冷度下枝晶的生长速度, 见图4(a). 回归分析表明, β相的枝晶生长速度与合金熔体过冷度之间呈现幂函数关系 $v = 1.99 \times 10^{-2} \Delta T^{1.19}$. 相应于试验获得的最大过冷度 $\Delta T = 210$ K, β相枝晶生长速度达到11.2 m/s. 显然, 深过冷状态使得电磁悬浮合金熔体在慢速冷却条件下实现了快速凝固.

理论表征枝晶生长过程的物理量主要有三个: 一是描述动力学特性的枝晶生长速度 v ; 二是反映热力学驱动力条件的液相过冷度 ΔT ; 三是代表组织形态尺度的枝晶顶端曲率半径 R . 基于对枝晶生长前沿温度场与浓度场的解析, LKT/BCT快速枝晶生长模型^[19-21]通过两个联立的主方程, 建立了 v - ΔT - R 三者之间的函数关系:

$$\Delta T = \Delta T_t + \Delta T_c + \Delta T_r + \Delta T_k, \quad (5)$$

$$R = \frac{4\pi^2 \Gamma}{\frac{\Delta H_m P_t}{C_{PL}} \xi_t - \frac{2m_v C_0 (1 - k_v) P_c}{1 - (1 - k_v) I_{vc}} \xi_c}. \quad (6)$$

其中, 描述传热传质过程的Ivantsov函数和稳定性函数 ξ 由Peclet数决定:

$$I_{vt} = P_t \exp(P_t) E_1(P_t), \quad (7)$$

$$I_{vc} = P_c \exp(P_c) E_1(P_c), \quad (8)$$

$$\xi_t = 1 - \frac{1}{\sqrt{1 + 4\pi^2/P_t^2}}, \quad (9)$$

$$\xi_c = 1 + \frac{2k_v}{1 - 2k_v - \sqrt{1 + 4\pi^2/P_c^2}}. \quad (10)$$

深过冷引起的非平衡效应由实际溶质分配系数 k_v 和实际液相线斜率 m_v 表征^[20,21]:

$$k_v = \frac{k_e + a_0 v / D_L}{1 + a_0 v / D_L}, \quad (11)$$

$$m_v = m_L \left(1 + \frac{k_e - k_v (1 - \ln(k_v/k_e))}{1 - k_e} \right). \quad (12)$$

在方程(5)–(12)中, ΔT_t 是热过冷度, ΔT_c 是溶质过冷度, ΔT_r 是曲率过冷度, ΔT_k 是界面动力学过冷度, C_0 是合金成分, C_{PL} 是液相比热,

$P_t = vR/2\alpha_L$ 是传热Peclet数, α_L 是液相热扩散系数, $P_c = vR/2D_L$ 是溶质Peclet数, D_L 是溶质扩散系数, Γ 是Gibbs-Thomson系数, k_e 是平衡溶质分配系数, m_L 是平衡液相线斜率, a_0 是溶质扩散特征长度. 计算所用相关物性参数列于表1.

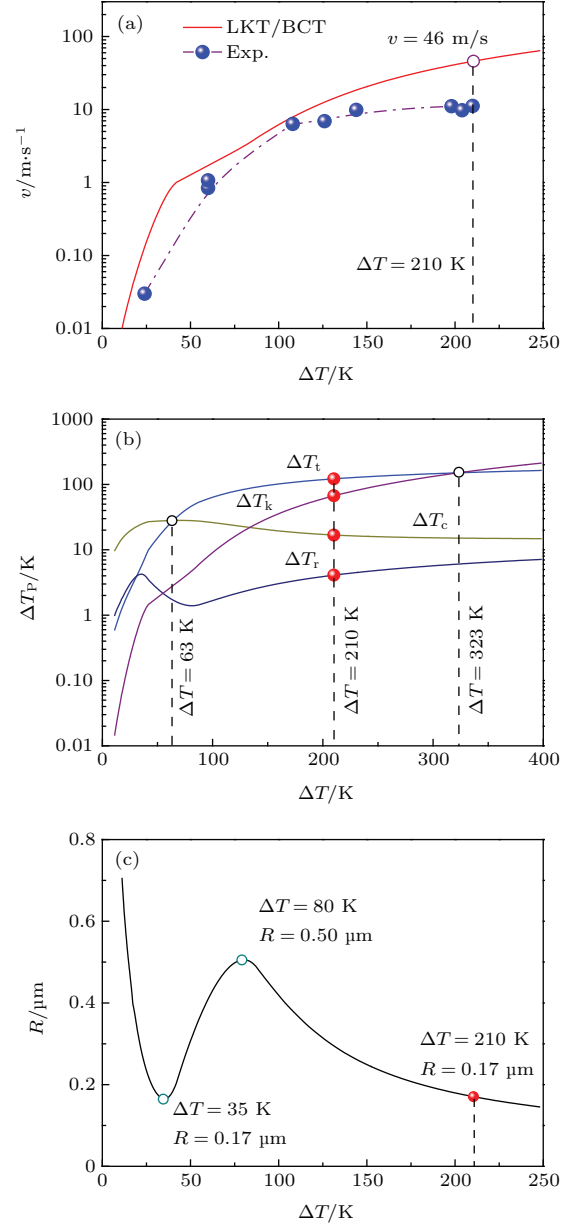


图4 (网刊彩色) 试验测定和理论计算的β相枝晶生长动力学参量 (a) 枝晶生长速度; (b) 部分过冷度与总体过冷度; (c) 枝晶顶端曲率半径

Fig. 4. (color online) Measured and calculated kinetics parameters for dendritic growth of primary β phase: (a) Dendritic growth velocity; (b) partial undercoolings versus total undercooling; (c) curvature radius of dendrite tip.

图4是理论计算出的β相枝晶生长过程中动力学特征参量随合金熔体过冷度的变化规律. 可以

看出, 理论计算枝晶生长速度的增大趋势与试验结果基本一致. 但两者存在较大的数值差异. 图 4(b) 表明, 在 $\Delta T < 63$ K 的小过冷条件下, 溶质过冷度 ΔT_c 远大于热过冷度 ΔT_t 、界面动力学过冷度 ΔT_k 以及曲率过冷度 ΔT_r . 这说明, 小过冷情况下 β 相枝晶生长主要由溶质扩散控制. 在 $\Delta T = 63$ — 323 K 深过冷范围内, 热过冷度 ΔT_t 超越溶质过冷度 ΔT_c 成为控制因素, 同时界面动力学过冷度 ΔT_k 的作用显著增大. 在此状态下, β 相枝晶生长主要受热扩散控制. 若合金熔体的过冷度继续增大至 $\Delta T > 323$ K, 界面动力学过冷度 ΔT_k 将超过热过冷度 ΔT_t , β 相枝晶生长也将转变为界面动力学效应控制. 曲率过冷度 ΔT_r 的作用始终较小, 只是在小过冷度条件下产生显著影响. 由此可知, 在电磁悬浮试验获得的 $\Delta T = 14$ — 210 K 过冷度范围内, 随着合金熔体过冷度增大, β 相枝晶生长从溶质扩散控制逐步转变为热扩散控制.

β 相枝晶的顶端曲率半径 R 随合金熔体过冷度的变化如图 4(c) 所示. 显然, R 随着溶质过冷度 ΔT_c 增大而迅速减小并在 $\Delta T = 35$ K 时出现极小值 $0.17 \mu\text{m}$. 此后, 因为热过冷度 ΔT_t 显著增大而溶质过冷度 ΔT_c 趋于减小, R 将随总体过冷度升高而增大并在 $\Delta T = 80$ K 时达到极大值 $0.5 \mu\text{m}$. 当过冷度 $\Delta T > 80$ K 时, β 相枝晶生长主要由热扩散支配, 其顶端曲率半径 R 又随过冷度增大而连续减小. 实际上, R 随 ΔT 发生如此变化的原因是由方程 (6) 引入的固-液界面临界稳定性条件决定的 [19]. (6) 式的分子是物性常数, 分母中第一项是温度场特征, 第二项是浓度场特征. 当 $\Delta T < 35$ K 时, 浓度场项起主导作用, 而 $\Delta T > 80$ K 时, 温度场项变为主要因素. 这两种情况下 R 均随 ΔT 增大而减小. 在 $\Delta T = 35$ — 80 K 的过渡区域, 由于浓度场和温度场的交互作用, 使得 R 值呈现增大趋势. 枝晶顶端曲率半径 R 的物理意义在于其支配着深过冷条件下凝固组织细化的程度.

β 相枝晶生长过程主要决定于其顶端液固界面前沿的温度场和浓度场. 由图 5(a) 可知, 传热和传质 Peclet 数均随 Ti-25 wt.%Al 合金熔体过冷度提高而增大, 而且溶质 Peclet 数 P_c 远大于传热 Peclet 数 P_t . 图 5(b) 说明, 传热 Ivantsov 函数 I_{vt} 随合金熔体过冷度单调增大; 传质 Ivantsov 函数在 $\Delta T < 100$ K 小过冷范围内迅速增大, 此后在深过冷情况下几乎保持为恒定值 1. 这正是图 4(b) 中热

过冷度 ΔT_t 单调增大, 溶质过冷度 ΔT_c 先快增后缓减的直接原因. 由图 5(c) 可见, 由于传热 Peclet 数 P_t 显著小于 1, 相应的传热稳定性函数 ξ_t 几乎不随过冷度变化, 近似保持为 1. 相比之下, 传质稳定性函数 ξ_c 随过冷度增大从 1 单调减少至 10^{-5} . 这两个稳定性函数以及 Peclet 数、Ivantsov 函数的耦合作用决定了图 4(c) 中枝晶顶端曲率半径的演变特征.

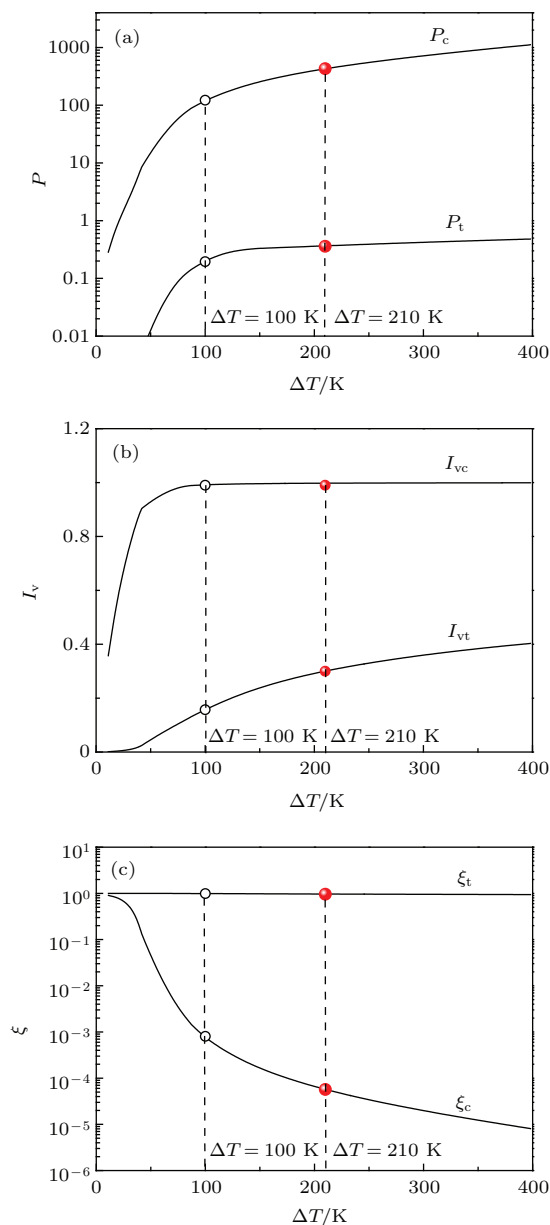


图 5 β 相枝晶枝晶生长过程中传热传质函数随过冷度变化规律 (a) Peclet 数; (b) Ivantsov 函数; (c) 稳定性函数

Fig. 5. Characteristic functions of heat transfer and mass transfer during dendritic growth of primary β phase: (a) Peclet number; (b) Ivantsov function; (c) stability function.

深过冷条件使得 Ti-25 wt.%Al 合金熔体远离热力学平衡状态, 因此 β 相以非平衡凝固方式快速长大. 如图 6 所示, 固-液界面的非平衡效应使得溶质分配系数与液相线斜率随过冷度单调增大. 当合金熔体过冷度 $\Delta T > 35$ K 时, 实际溶质分配系数 k_v 将显著大于其平衡值 k_e . 与此类似, 一旦过冷度 $\Delta T > 77$ K, 实际液相线斜率 m_v 的绝对值也将超过其平衡值 m_L .

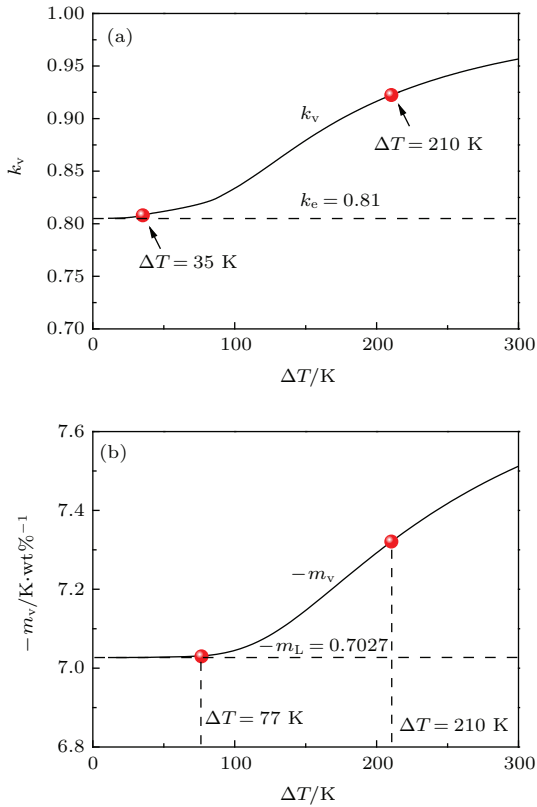


图 6 合金熔体深过冷引起的非平衡效应 (a) 溶质分配系数; (b) 液相线斜率
 Fig. 6. Nonequilibrium effects caused by substantial undercooling of alloy melt: (a) Solute redistribution coefficient; (b) slope of liquidus line.

图 7 是理论计算出的固-液界面温度和成分随合金熔体过冷度的变化规律. 虽然结晶潜热使固相温度迅速升高并发生再辉现象, 但固液界面温度 T_i 始终低于合金液相线温度 T_L , 并且界面动力学过冷度 ΔT_k 连续增大. 固-液界面处液相成分 C_L^* 随着过冷度升高先增大后减小, 在过冷度 $\Delta T = 54$ K 时达到其极大值. 相应地, 固液界面处固相成分 C_S^* 当 $\Delta T > 54$ K 时将十分接近合金原始成分 C_0 . 图 7(b) 表明, 由于非平衡凝固过程的溶质截留效应, 一旦过冷度 $\Delta T > 100$ K 则 β 相成分 $C_S^* = C_0$, 即 Ti-25 wt.%Al 合金在深过冷条件下实现了无偏

析凝固.

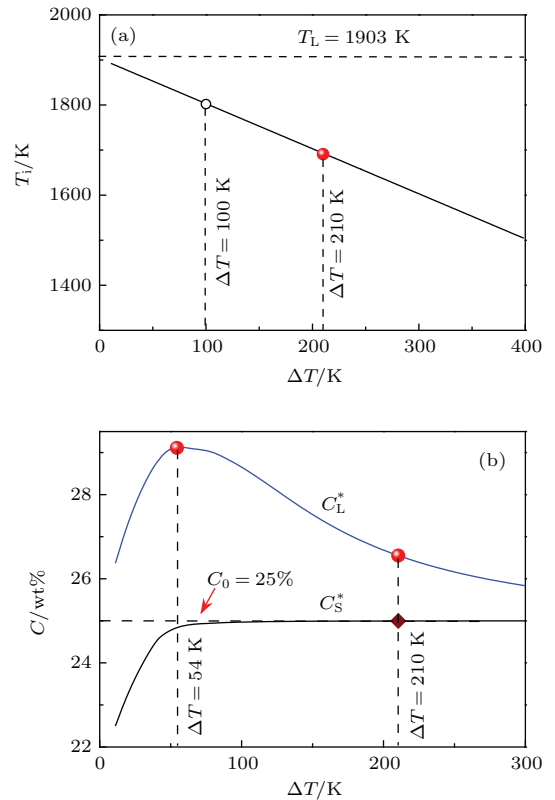


图 7 β 相固液界面温度和成分与合金熔体过冷度关系 (a) 固液界面温度; (b) 界面处固相和液相成分
 Fig. 7. Interface temperature and composition of primary β phase versus alloy melt undercooling: (a) Interface temperature; (b) solid and liquid compositions at solid-liquid interface.

3.3 自由落滴的快速凝固

为了研究快速冷却与深过冷对凝固过程的耦合作用机制, 采用落管试验技术研究了微小合金液滴在自由落体条件下的快速凝固. 试验过程中, 大体积液态 Ti-25 wt.%Al 合金在高压 Ar 气作用下经石英喷嘴雾化成为大量直径 $D = 77-1048 \mu\text{m}$ 的自由下液滴. 此时, 合金液滴集无容器、微重力、深过冷、快速冷却四种超常物理条件于一体. 然而, 因为液滴直径尺寸较小并且以集群式高速下落, 难以直接测定其冷却速率和过冷度, 只能通过理论计算间接获取相关信息.

液态 Ti-25 wt.%Al 合金具有较大表面张力和黏度, 在无容器和微重力条件下将呈现为球形液滴. 由于落管中充入 1 atm Ar 气, 合金液滴在自由下落过程中主要通过热辐射和热对流两种途径散失其热量. 因此直径为 D 的合金液滴的冷却速率

R_c 由下述热平衡方程决定:

$$R_c = \frac{6}{\rho_L C_{PL} D} [\varepsilon_L \sigma_{SB} (T^4 - T_0^4) + h(T - T_0)], \quad (13)$$

其中 ρ_L , C_{PL} 和 ε_L 分别是合金熔体的密度、比热和辐射率, σ_{SB} 是 Stefan-Boltzmann 常数, h 是对流换热系数, T_0 为环境温度. 对于在气相介质中运动的球形液滴, 二者之间的对流换热系数由其传热准则方程确定 [34]:

$$Nu = 2 + 0.6Pr^{\frac{1}{3}}Re^{\frac{1}{2}}, \quad (14)$$

Nu 是 Nusselt 数, 其值为 hD/λ_0 ; Re 是 Reynolds 数, 其值为 $\rho_0 V_r D/\eta_0$; Pr 是 Prandtl 数, 其值为 $\eta_0 C_{P0}/\lambda_0$. ρ_0 , η_0 , C_{P0} 和 λ 分别是气体介质的密度、黏度、比热及导热系数; 而 V_r 是液滴相对于气体介质的运动速度. 联立 (13) 与 (14) 式可知, 当合金成分和气体介质一定时, 合金液滴的冷却速率主要随其直径、温度和速度变化. 计算所用物性参数如表 1 所列.

图 8 是理论计算出 Ti-25 wt.%Al 合金液滴在落管中的冷却速率. 其中, R_{cr} 代表辐射换热冷速, 即方程 (13) 中的第一项; R_{ch} 为对流换热冷速, 是方程 (13) 中的第二项; 总冷速 $R_c = R_{cr} + R_{ch}$. 从图 8(a) 可见, 对于过热度为 100 K 的合金熔体, 当液滴初速度为 1 m/s 时, 试验过程中合金液滴冷却速率变化范围是 $R_c = 7.82 \times 10^2 - 1.05 \times 10^5$ K/s. 对于直径 $D > 690 \mu\text{m}$ 的较大液滴, $R_{cr} > R_{ch}$, 也就是辐射散热起主导作用. 相反, 对于直径 $D < 690 \mu\text{m}$ 的微小液滴, $R_{cr} < R_{ch}$, 此时对流散热成为冷却过程的主要机制. 图 8(b) 给出了直径 $D = 77 \mu\text{m}$ 最小合金液滴的冷却速率随温度变化的规律. 可见, 冷却速率随液滴温度下降而单调减小.

因为电磁悬浮和落管试验采用相同的母合金且无容器状态类似, 可以认为液态 Ti-25 wt.%Al 合金在此两种试验过程中的固有异质晶核基本相同, 亦即润湿角范围为 $60^\circ \leq \theta \leq 180^\circ$. 于是, 依据方程 (4) 可以计算出直径 $D = 1480 \mu\text{m}$ 最大液滴的过冷度 $\Delta T \geq 227$ K, 而直径 $D = 77 \mu\text{m}$ 最小液滴的过冷度 $\Delta T \geq 258$ K, 结果如图 2 所示. 实际上, 落管试验过程中大体积合金熔体的“分割效应”可使许多合金液滴达到极大过冷度: 只要固有异质晶核数量 N_h 是有限的, 当雾化形成的液滴数

$N_D > N_h$ 时, 总存在相当数量不含异质晶核的微小液滴. 图 2 计算结果表明, 均质形核最大过冷度可达 $\Delta T = 778$ K. 所以, 落管试验中合金液滴的最大过冷度范围应为 $\Delta T = 227 - 778$ K. 显然, 合金液滴直径越小, 其达到的过冷度越大.

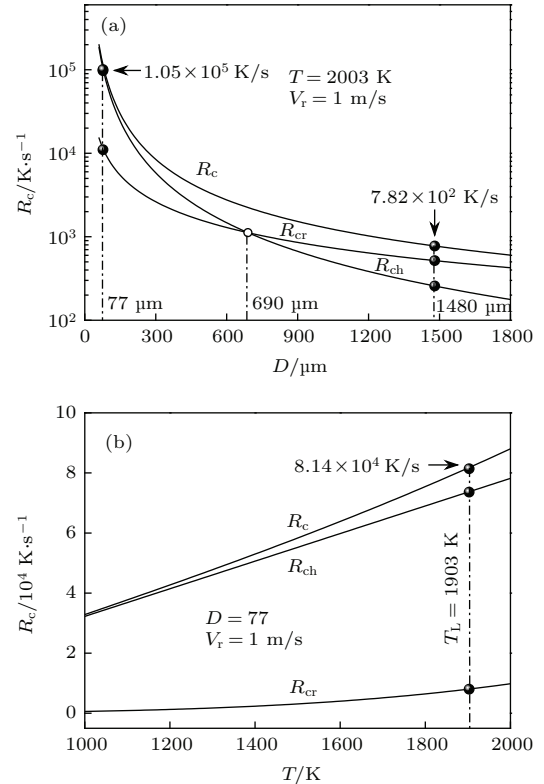


图 8 落管中 Ti-25 wt.%Al 合金冷却速率 (a) 与液滴直径关系; (b) 与液滴温度关系
Fig. 8. Cooling rates of Ti-25 wt.%Al alloy droplets: (a) Versus droplet diameter; (b) versus droplet temperature.

液态 Ti-25 wt.%Al 合金在落管中的快速凝固组织如图 9 和 10 所示. 在直径 $D = 360 - 1480 \mu\text{m}$ 范围内, β 相已发生固态相变并且转变为 α_2 -Ti₃Al 相, 但是未见 α_2 相发生脱溶分解. 结合图 8 可知, 6000 K/s 的冷却速率尚不足以抑制 β 相的固态相变, 只能使 α_2 相保持过饱和状态至室温. 对于直径 $D = 1480 \mu\text{m}$ 的最大合金液滴, 其组织形态与图 3 中电磁悬浮凝固组织十分相似, 晶粒尺寸可达 200—300 μm . 当合金液滴直径减小至 $D = 660 \mu\text{m}$ 时, 组织演化成为等轴晶, 晶粒尺寸减小至 20—35 μm . 如果合金液滴直径进一步减小到 $D = 360 \mu\text{m}$, 其组织又变为图 9(c) 中的蠕虫状形态. 这说明快速冷却与深过冷的共同作用使合金组织显著细化. 图 10 更加清楚地表明, 当液滴直径

$D < 300 \mu\text{m}$ 时, 由于冷却速率高达 $R_c = 10^4\text{--}10^5 \text{ K/s}$, β 相不再发生固态相变而以亚稳相形式保留至室温, 其二次分枝间距细化至 $2\text{--}5 \mu\text{m}$. 比较

图 10 与图 3 可知, 深过冷与快速冷却的耦合作用能更有效地调控凝固组织形成过程. 相比之下, 微重力条件对 β 相枝晶生长影响并不明显.

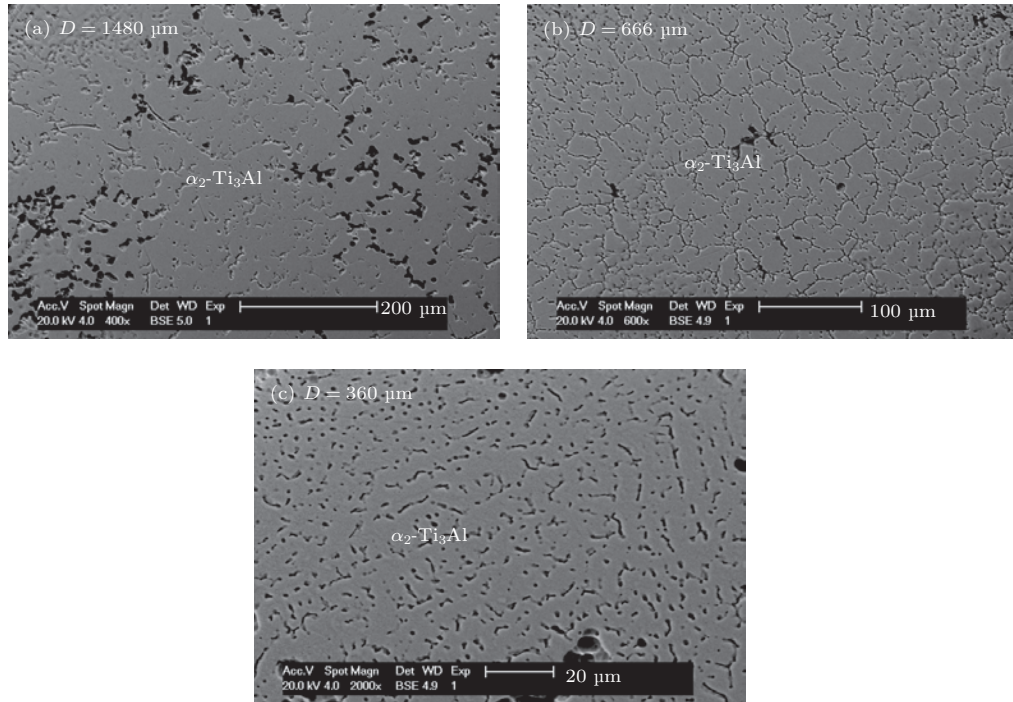


图 9 落管中 Ti-25 wt.%Al 合金凝固组织随液滴直径的变化 (a) $D = 1480 \mu\text{m}$; (b) $D = 666 \mu\text{m}$; (c) $D = 360 \mu\text{m}$
 Fig. 9. Microstructures of Ti-25 wt.%Al alloy droplets solidified inside drop tube versus droplet diameters: (a) $D = 1480 \mu\text{m}$; (b) $D = 666 \mu\text{m}$; (c) $D = 360 \mu\text{m}$.

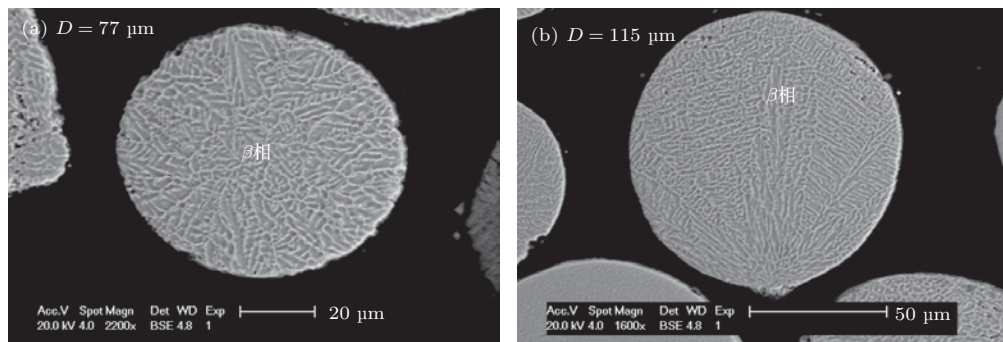


图 10 微小合金液滴的枝晶凝固组织 (a) $D = 77 \mu\text{m}$; (b) $D = 115 \mu\text{m}$

Fig. 10. Dendritic microstructures for very small alloy droplets: (a) $D = 77 \mu\text{m}$; (b) $D = 115 \mu\text{m}$.

4 结 论

本文采用电磁悬浮和自由落体两种试验技术研究了 Ti-25 wt.%Al 合金的深过冷与快速枝晶生长, 同时进行了相应的理论分析与计算, 主要得到以下结论.

- 1) 液态 Ti-25 wt.%Al 合金易于发生异质形核,

因此其过冷能力较差, 即使在电磁悬浮试验条件下也只获得了 $210 \text{ K}(0.11T_L)$ 过冷度. 在此深过冷范围内, 液相与 β 相的 Gibbs 自由能之差 ΔG_{LS} 近似以线性方式随过冷度升高而增大, 异质形核的润湿角范围为 $60^\circ \leq \theta \leq 180^\circ$. 由于电磁悬浮试验过程中冷却速率 $R_c < 100 \text{ K/s}$, β 相在合金熔体凝固之后发生固态相变, 从而形成以 $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$ 为主并含有少量脱落 $\gamma\text{-TiAl}$ 相的室温组织.

2) 电磁悬浮试验发现, 当Ti-25 wt.%Al合金熔体过冷度为210 K时, β 相的枝晶生长速度达到11.2 m/s, 即在慢速冷却条件下实现了快速凝固. LKT/BCT枝晶生长理论的计算结果与实测枝晶生长速度变化规律基本一致. 随着过冷度增大, β 相枝晶生长从溶质扩散控制转变为热扩散控制. 一旦过冷度超过100 K, 非平衡溶质截留效应可以使合金熔体呈现无偏析凝固.

3) 在落管中快速凝固条件下, Ti-25 wt.%Al合金液滴直径范围 $D = 77\text{--}1048\ \mu\text{m}$, 其冷却速率 $R_c = 7.82 \times 10^2\text{--}1.05 \times 10^5\ \text{K/s}$, 预期最大过冷度 $\Delta T = 227\text{--}778\ \text{K}$. 对于直径 $D > 690\ \mu\text{m}$ 的较大合金液滴, 热辐射冷却起主导作用; 对于直径 $D < 690\ \mu\text{m}$ 的较小合金液滴, 热对流是主要冷却机制. 深过冷与快速冷却的耦合作用能够有效地调控组织形成过程, 并且可使 β 相枝晶组织不再发生固态相变而保留至室温.

实验与计算过程中得到翟薇副教授、胡亮副教授和吴宇昊博士生的帮助和讨论, 在此致谢.

参考文献

- [1] Brillo J, Pommrich A I, Meyer A 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 165902
- [2] Wang N, Wei B 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 3515
- [3] Hartmann H, Galenko P K, Holland-Moritz D, Kolbe M, Herlach D M 2008 *J. Appl. Phys.* **103** 073509
- [4] Huang Q S, Liu L, Wei X X, Li J F 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 166401 (in Chinese) [黄起森, 刘礼, 韦修勋, 李金富 2012 物理学报 **61** 166401]
- [5] Liu Y C, Lin X, Guo X F, Yang G C, Zhou Y H 2000 *J. Cryst. Growth* **217** 211
- [6] Kurz W, Fisher D J 1998 *Fundamentals of Solidification* (Switzerland: Trans. Tech. Publications Ltd) pp22–23
- [7] Spaepen F, Meyer R B 1976 *Scr. Metall.* **10** 257
- [8] Jackson K A 2004 *J. Cryst. Growth* **264** 519
- [9] Anderson C D, Hofmeister W H, Bayuzick R J 1992 *Metall. Trans. A* **23** 2699
- [10] Shuleshova O, Woodcock T G, Lindenkreuz H G, Hermann R, Loeser W, Buechner B 2007 *Acta Mater.* **55** 681
- [11] Hu L, Li L H, Yang S J, Wei B 2015 *Chem. Phys. Lett.* **621** 91
- [12] McDaniel J G, Holt R G 2000 *Phys. Rev. E* **61** R2204
- [13] Kidkhunthod P, Skinner L B, Barnes A C, Klystun W, Fisher H 2014 *Phys. Rev. B* **90** 094206
- [14] 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]
- [15] Mondal K, Kumar A, Gupta G, Murty B S 2009 *Acta Mater.* **57** 3422
- [16] Liu L X, Hou Z Y, Liu R S 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 056101 (in Chinese) [刘丽霞, 侯兆阳, 刘让苏 2012 物理学报 **61** 056101]
- [17] Clopet C R, Cochrame R F, Mullis A M 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 031906
- [18] Chang J, Wang H P, Wei B 2008 *Phil. Mag. Lett.* **88** 821
- [19] Lipton J, Kurz W, Trivedi R 1987 *Acta Metall.* **35** 957
- [20] Aziz M J 1982 *J. Appl. Phys.* **53** 1158
- [21] Boettinger W J, Coriell S R, Trivedi R 1987 in: Mehrabian R (Eds), *Proceedings of the Fourth International Conference on Rapid Solidification Processing, Principles and Technologies* Claitors, Baton Rouge 13–20
- [22] Chen R, Xu Q Y, Liu B C 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 188102 (in Chinese) [陈瑞, 许庆彦, 柳百成 2014 物理学报 **63** 188102]
- [23] Pan S Y, Zhu M F 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** S278 (in Chinese) [潘诗琰, 朱鸣芳 2009 物理学报 **58** S278]
- [24] Zghal S, Thomas M, Naka S, Finel A, Coret A 2005 *Acta Mater.* **53** 2653
- [25] Liu Z G, Chai L H, Chen Y Y, Kong F T 2008 *Acta Metall. Sin.* **44** 569 (in Chinese) [刘志华, 柴丽华, 陈玉勇, 孔凡涛 2008 金属学报 **44** 569]
- [26] Kartavykh A V, Tcherdyntsev V V, Gorshenkov M V, Kaloshkin S D 2014 *J. Alloys Compd.* 586 S180
- [27] Wang H, Wariken N, Reed R C 2010 *Mater. Sci. Eng. A* **528** 622
- [28] Fan J L, Li X Z, Su Y Q, Guo J J, Fu H Z 2010 *J. Alloys Compd.* **504** 60
- [29] Zhou K, Wang H P, Wei B 2012 *Chem. Phys. Lett.* **521** 52
- [30] Masslaski T B 1986 *Binary Alloy Diagrams* ASM, Metals Park, Ohio 175
- [31] Turnbull D 1952 *J. Chem. Phys.* **20** 411
- [32] Dubey K S, Ramachandrarao 1984 *Acta Metall.* **32** 91
- [33] Gale W F, Totemeir T C 2004 *Smithells Metals Reference Book (8th Ed)* (Elsevier Publishers Ltd) p14–1
- [34] Wu K 2011 *Transport Principles of Metallurgical Processes* (Beijing: Metallurgical Industry Press) 169–178 (in Chinese) [吴铿 2011 冶金传输原理 (北京: 冶金工业出版社) 第167—178页]

Substantial undercooling and rapid dendrite growth of liquid Ti-Al alloy*

Wei Shao-Lou¹⁾ Huang Lu-Jun^{1)†} Chang Jian²⁾ Yang Shang-Jing²⁾ Geng Lin¹⁾

1) (School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

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

(Received 2 December 2015; revised manuscript received 1 February 2016)

Abstract

It is highly desirable to undercool titanium based alloy melts and modulate their dendritic solidification process due to the relevant applications in aerospace engineering. But the serious chemical reactivities of this category of alloys result in potent heterogeneous nucleation and suppress remarkable undercoolings in the course of normal material processing. This paper shows that such a challenge can be solved by containerless processing approach. Liquid Ti-25 wt.%Al alloy is highly undercooled and rapidly solidified under containerless state by both electromagnetic levitation and drop tube techniques. Its metastable undecoolability, crystal nucleation mechanism and dendrite growth process are examined experimentally and analyzed theoretically. Those heterogeneous nuclei with wetting angles above 60° are found to be quite difficult to eliminate even during levitation processing, thus reducing the undercoolability of this alloy. The maximum undercooling of bulk alloy melt reaches 210 K ($0.11 T_L$). The thermodynamic driving force to initiate the nucleation of β -Ti phase increases almost linearly with the enhancement of undercooling. The β phase dendrite displays a growth velocity up to 11.2 m/s, indicating that the rapid solidification is realized at the relatively slow cooling rate of levitated alloy melt. With the increase of undercooling, β phase dendrite experiences a kinetic transition from solute diffusion controlled to thermal diffusion controlled growth. Once undercooling exceeds 100 K, the nonequilibrium solute trapping effect brings about the practically desirable segregationless solidification. Nevertheless, the single condition of substantial undercooling is insufficient to suppress the solid state transformation of β phase. It is decomposed into α_2 -Ti₃Al phase plus a small amount of γ -TiAl compound after containerless solidification at levitated state. A more efficient approach to controlling and modulating the solidification microstructures is to utilize the coupled effects of high undercooling and rapid quenching, which proves to be feasible through the rapid solidification of alloy droplets inside drop tube. For those alloy droplets with diameters ranging from 77 to 1048 μm , their cooling rates attain a maximum of 1.05×10^5 K/s, and the predicted maximum undercooling is 227–778 K. In this case, β phase dendrites are well refined and kept in a metastable state until ambient temperature. The heat transfer calculations indicate that the thermal radiation is the dominant cooling mechanism for the large alloy droplets above 690 μm , whereas thermal convection becomes the major cooling mechanism for the small alloy droplets below 690 μm . The microgravity condition during free falling does not show apparent effect on the microstructural formation of these alloy droplets.

Keywords: liquid alloy, substantial undercooling, rapid solidification, dendritic growth

PACS: 61.25.Mv, 81.05.Bx, 64.70.D-, 81.10.Aj

DOI: 10.7498/aps.65.096101

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51471063, 51271064, 51401167).

† Corresponding author. E-mail: huanglujun@hit.edu.cn