

定向凝固 Cu-10.25%Mg 过共晶合金中初生 Laves 相 Cu₂Mg 枝晶三维形貌 *

潘智平¹⁾ 李双明¹⁾ 徐磊²⁾ 傅恒志¹⁾

1) 西北工业大学凝固技术国家重点实验室, 西安 710072

2) 青岛科技大学材料科学与工程学院, 青岛 266042

摘要 采用连续切片技术重构了定向凝固 Cu-10.25%Mg 过共晶合金中初生 Laves 相 Cu₂Mg 的三维枝晶形貌. 结果表明, Cu₂Mg 二次枝晶的三维生长形态在不同凝固环境中呈现“八面体”、“棱面”或“板条”状, 侧枝生长形态不对称, 二维截面组织中沿生长方向不连续的枝晶实质上是枝晶二次侧枝的横断面组织, 部分沿生长方向分叉的枝晶仅是某个初生枝晶一次轴的局部, 而非二维截面组织推断出的初生枝晶分叉现象. 20 μm/s 抽拉速率下合金的一次和二次枝晶间距分别为 112.53 和 40.78 μm, 该值与凝固分数 $f_s=0.6$ 时侧枝呈现“板条”枝晶的一次和二次枝晶间距测量值 123.30 和 44.82 μm 相近, 比 $f_s=0.8$ 时侧枝呈现“八面体”枝晶的值 198.00 和 47.66 μm 要小. 三维初生 Cu₂Mg 枝晶“八面体”、“棱面”和“板条”侧枝的生长速率数值分别为 1.40, 1.94 和 2.66 μm/s, 比一次枝晶主干生长速率要小近一个数量级.

关键词 连续切片三维重构, Laves 相 Cu₂Mg, 小平面和非小平面枝晶, 定向凝固

中图分类号 TG111.4

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2013)01-0092-09

THREE-DIMENSIONAL DENDRITIC PATTERN OF PRIMARY LAVES PHASE Cu₂Mg IN DIRECTIONAL SOLIDIFICATION OF Cu-10.25%Mg HYPEREUTECTIC ALLOY

PAN Zhiping¹⁾, LI Shuangming¹⁾, XU Lei²⁾, FU Hengzhi¹⁾

1) State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072

2) School of Materials Science and Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042

Correspondent: LI Shuangming, professor, Tel: (029)88493264, E-mail: lsm@nwpu.edu.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (Nos.50971101 and 51074127) and Fund of the State Key Laboratory of Solidification Processing in Northwestern Polytechnical University (No.SKLS201010)

Manuscript received 2012-08-13, in revised form 2012-10-08

ABSTRACT Dendrite, which plays a key role in determining the mechanical properties of the casting parts, is the most important growth form in cast ingot and its pattern has received a wide range of investigations. In this work, the three-dimensional (3D) dendritic morphology of primary phase Cu₂Mg in Cu-10.25%Mg hypereutectic alloy has been studied using the serial sectioning technique during directional solidification, due to the fact that the Cu₂Mg phase is a typical Laves phase existing in most intermetallic compounds. The experimental results showed that the secondary dendrite profile of primary phase Cu₂Mg had different morphologies at the pulling rate of 20 μm/s, which included plate-like, octahedral and faceted patterns. The occurrence of these patterns was related to alloy macro-segregation and the thermo-solutal convection during directional solidification.

* 国家自然科学基金项目 50971101 和 51074127 及凝固技术国家重点实验室开放课题 SKLS201010 资助

收到初稿日期: 2012-08-13, 收到修改稿日期: 2012-10-08

作者简介: 李双明, 男, 1971 年生, 教授

DOI: 10.3724/SP.J.1037.2012.00483

The growth dendrites and their side-branching morphologies in the three-dimensional section were clearly interpreted differently from those in the two-dimensional section. The two-dimensionally discontinuous dendrites in growth direction were the secondary dendrites of primary phase Cu₂Mg and the branching dendrites in two-dimensional section were part of the primary dendrites. Furthermore, the primary and secondary dendrite arm spacing were calculated as 112.53 and 40.78 μm, close to those of the plate-like dendrites measured at the solidified fraction of 0.6 with the values of 123.30 and 44.82 μm, less than those of the octahedral dendrites measured at the solidified fraction of 0.8, which were 198.00 and 47.66 μm. In addition, the growth rates of secondary dendrites with octahedral, faceted and plate-like patterns were calculated as 1.40, 1.94 and 2.66 μm/s, respectively, an order of magnitude less than the pulling rate of 20 μm/s.

KEY WORDS three-dimensional serial sectioning, Laves phase Cu₂Mg, faceted and non-faceted dendrite, directional solidification

枝晶是合金凝固组织中最常见的形态, 以往枝晶生长形态研究涉及较多的是面心立方 (fcc)、体心立方 (bcc) 以及密排六方 (hcp) 等简单晶体结构的枝晶, 获得了包括合金成分对枝晶生长形态和生长方向 (包括择优取向) 的影响规律^[1-3], 研究成果作为近年凝固科学取得的重要进展而被加以评述^[4]. 事实上, 枝晶生长是一种三维行为, 由于其复杂性、相似性和对称的结构, 研究中往往将枝晶简化为一维或二维的形态, 但随着实验和数值模拟技术的发展, 开展三维枝晶生长形态的研究已成为可能.

目前, 研究合金微观组织三维形态的方法有: 基于连续切片技术的三维重构法、计算机断层扫描 (CT) 测量法、磁共振成像 (MRI) 法和激光共聚焦扫描法等^[5]. 其中, 连续切片三维重构技术由于重构尺度大 (尺寸可达毫米量级)、费用低、操作简单而被广泛使用, 同时也是金属材料研究领域使用最多的三维重构手段. Mangan 等^[6] 采用连续切片技术研究了奥氏体基体中魏氏体层片的空间位向关系; Kral 和 Spanos^[7,8] 研究了先共析渗碳体沉淀的尺寸、形貌和空间分布, 并直接测量了沉淀颗粒的体积分数; Mendoza 等^[9] 和 Kammer 等^[10] 基于连续切片技术开发出一套全自动三维重构设备, 研究了 Al-Cu 合金和 Pb-Sn 合金组织粗化的动力学行为, 取得了较好的研究成果. 国内也有采用连续切片三维重构技术对包晶合金^[11]、共晶合金^[12] 凝固组织 (包括初生枝晶和共晶组织) 进行研究报道, 获得了三维组织各相的体积分数、生长方向以及共晶层片调整的机制等.

本工作以 C15 结构的 Laves 相 Cu₂Mg 为研究对象, 采用连续切片三维重构技术研究了定向凝固下 Cu-10.25%Mg (质量分数, 下同) 过共晶合金初生相 Cu₂Mg 枝晶三维形貌. 一方面, Laves 相是金属间化合物中最常见的相, 数量最多, 有一定的代表性^[13]; 其次, Cu₂Mg 本身是一种很好的储氢材料^[14], 有较好的应用价值. 除此之外, 在凝固研究中, 由于 Cu₂Mg 属于拓扑密排相 (TCP), 它是一种配位数高于 12 的密排结构, 只有四面体间隙, 而无八面体间隙, 这种复杂紧密排列的 fcc 结构形成的枝晶形态与简单 fcc 结构有何不同, 目前尚未见报道.

1 实验方法

采用纯度为 99.99% 的电解 Cu 和 99.5% 的 Mg

熔配成 Cu-10.25%Mg 过共晶合金铸锭, 切割成直径 4 mm×120 mm 的试样, 然后对铸锭进行化学成分测试, 测得 Mg 含量为 10.25% (共晶点合金成分为 9.3%Mg). 用 MDS-1 亚快速定向凝固装置进行定向凝固实验, 实验中先将试样加热到 900 °C, 保温 30 min, 然后按预定速率 20 μm/s 进行抽拉, 抽拉长度为 50 mm, 整个实验过程在 Ar 气保护下进行, 温度梯度为 220 K/cm.

连续切片三维重构实验样品分别在定向凝固距离为 30 mm (凝固分数 $f_s=0.6$) 和 40 mm ($f_s=0.8$) 处开始截取, 然后用金相砂纸逐级研磨至 2000 号, 抛光后用 1 mL HNO₃+20 mL C₂H₅OH 溶液腐蚀, 在光学显微镜下选定待重构组织, 并在选定的组织附近利用 Vickers 显微硬度压痕定位, 以便重构的三维微观组织边缘对齐.

三维组织重构中相邻两层金相照片之间的厚度通过计算 Vickers 硬度计压痕深度的变化来获得. 如图 1 所示, 压痕深度 h 可用下式求得^[15]

$$h = \frac{d}{2 \tan(\theta/2)} = 0.202d \quad (1)$$

式中, θ 为硬度计金刚石四棱锥压头对角线的角度 (136°), d 为图 1 中 2 条对角线长度 (d_1 和 d_2) 的平均值.

在三维重构过程中, 为获得高质量的三维形貌图像, 必须保证相邻层的金相照片之间精确对齐, 不同金相照片之间相对平移或角度的旋转都会影响重构结果的准确性. 为解决金相照片对齐的问题, 本实验参考 Singh 等^[16] 的做法, 先将 2 张金相照片中同 1 个压痕的中心点上对

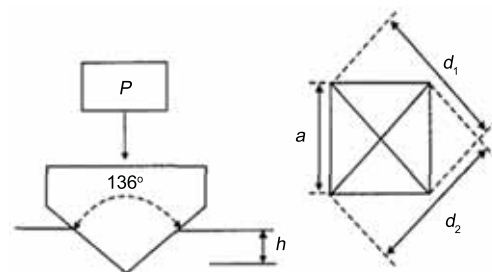


图 1 Vickers 硬度计压痕结构示意图^[15]

Fig.1 Geometric diagram of Vickers indentation^[15] (P —loading; h —depth; a —width; d_1 , d_2 —diagonal lengths of the indentation)

齐, 然后以此点为轴心旋转其中 1 张金相照片, 直到 2 张金相照片中另 2 个硬度压痕完全重合, 具体操作详见参考文献 [12].

2 实验结果

2.1 过共晶合金的微观组织

图 2 是凝固分数 $f_s=0.6$ 和 $f_s=0.8$ 时定向凝固 Cu-10.25%Mg 的横截面和纵截面组织. 可以看出, 合金凝固

组织由初生的 Cu_2Mg 枝晶和枝晶间共晶组成.

图 2a 和 b 中, 2 个凝固分数下的微观组织中都出现了 2 种形态差异较大的初生 Cu_2Mg 枝晶, 如 P 和 Q 所示. 图 2c 和 d 分别是图 2a 中 P 处和图 2b 中 Q 处组织的局部放大. 从图 2c 中可以看出, P 处初生 Cu_2Mg 枝晶的二次侧枝发达, 不对称, 局部位置还出现三次枝晶臂, 与常规 fcc 晶体枝晶形态相比有如下差别: (1) 4 个二次



图 2 定向凝固 Cu-10.25%Mg 过共晶合金在不同凝固分数 (f_s) 下的组织

Fig. 2 Microstructures of directionally solidified Cu-10.25%Mg hypereutectic alloy at different solidified fractions

- (a) transverse microstructures at solidified fraction $f_s=0.6$
- (b) transverse microstructures at $f_s=0.8$
- (c) local magnification microstructures at position P in Fig.2a
- (d) local magnification microstructures at position Q in Fig.2b
- (e) longitudinal microstructure at $f_s=0.6$
- (f) longitudinal microstructure at $f_s=0.8$

侧枝中, 仅 1 个或 2 个得到充分的发展, 其它侧枝生长受到抑制; (2) 侧枝棱面特征明显, 出现棱边和尖角, 而非棱面相 fcc 晶体侧枝表面是光滑过渡的抛物面. Q 位置初生 Cu_2Mg 枝晶二次侧枝的对称性好于 P 位置枝晶, 但也表现出棱面的生长特征, 侧枝轮廓略呈四边形.

从纵截面形貌 (图 2e 和 f) 可以看出, Cu_2Mg 枝晶的棱面生长特征并不明显, 只有部分 Cu_2Mg 枝晶尖端有棱角, 枝晶断续排列, 二维截面中很难判断这些枝晶是连接在一起还是独立存在. 此外, 图 2f 所示的纵截面枝晶与图 2d 所示的横截面枝晶是如何联系起来以及 Cu_2Mg 枝晶在三维空间如何分布仍不清楚, 因此, 仅依据二维截面组织形貌分析 Cu_2Mg 枝晶的形态特征存在一定的困难, 往往会造成较大偏差, 只有在三维空间中才有可能对 Cu_2Mg 枝晶生长形态有较好的认识.

为了对图 2a 和 b 中出现的 2 种不同初生枝晶形态进行三维分析, 且考虑到 2 个凝固分数下 P 或 Q 处初生相形态相似, 因此, 在实验中集中研究 $f_s=0.6$ 试样位置 P 处的初生枝晶三维形貌, 而在 $f_s=0.8$ 试样中主要研究位置 Q 处的初生枝晶三维形貌.

2.2 $f_s=0.6$ 时初生相 Cu_2Mg 三维枝晶生长形貌

如前文所述, 断续排列的初生相 Cu_2Mg 枝晶 (图 2e) 可能是某个枝晶的部分, 也可能是独立的, 依据二维纵截面推断 Cu_2Mg 枝晶的生长机制有多种可能性. 如果上述枝晶在三维空间上连接在一起, 就能确认枝晶连续生长的

机制, 为此, 必须在纵截面上对枝晶组织进行连续切片三维重构, 找出共同的主干, 探讨它们与一次枝晶主干的连接方式.

图 3 是定向凝固 Cu-10.25%Mg 过共晶合金在 $f_s=0.6$ 时 P 位置的具有代表性的不同层纵截面微观组织. 在图 3a—c 中未观察到枝晶的一次轴, 它可能位于与实验切片方向相反的另一侧上 (切片方向为垂直纸面向里). 随着切片的进行, 能逐渐观察到连接在一起的初生 Cu_2Mg 枝晶, 如图 3d 中的 A 和 B 枝晶所示. 然而它们仅是一次枝晶的部分, 说明枝晶生长方向与试样轴向并不平行, 另外从 A 和 B 枝晶还可看出, 枝晶发生了疑似“分叉”的现象. 枝晶的生长方向、分枝过程以及枝晶侧枝的连通性在二维截面上却难以确定.

图 4 是利用连续切片技术重构获得的 $f_s=0.6$ 时 P 位置初生相 Cu_2Mg 枝晶的三维形貌. 对比图 3 和 4 发现, 枝晶的二维和三维形貌有明显差别: (1) 图 4a 中三维初生相 Cu_2Mg 枝晶的一次轴并没有交叉, 而是平行排列; (2) 图 4b 中三维初生相主干生长方向与热流方向存在一定夹角, 当沿热流方向纵剖时, 如果没有切到一次主干, 就只能切到二次分枝, 而这些二次分枝相互独立, 导致它们在二维截面上表现出整齐排列却彼此并不相连的特征 (见图 3).

对于图 3d 中 A 和 B 枝晶的二维分叉现象, 在三维组织中可以得到直观的解释. 图 5 是单个枝晶的三维形貌,



图 3 Cu-10.25%Mg 过共晶合金在 $f_s=0.6$ 时不同层纵截面微观组织

Fig.3 Longitudinal microstructures of various layers in directionally solidified Cu-10.25%Mg hypereutectic alloy at $f_s=0.6$ (A and B in Fig.3d correspond to two independent intersecting dendrites)

(a) layer 18 (b) layer 19 (c) layer 20 (d) layer 58 (e) layer 59 (f) layer 60

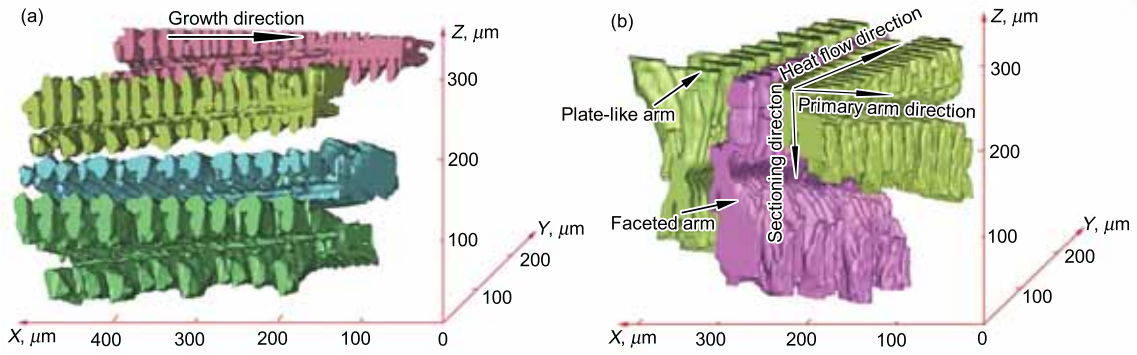


图 4 Cu-10.25%Mg 过共晶合金在 $f_s=0.6$ 时初生相 Cu_2Mg 枝晶的三维形貌
Fig.4 Three-dimensional dendritic morphologies of primary Cu_2Mg in directionally solidified Cu-10.25%Mg hypereutectic alloy at $f_s=0.6$ in longitudinal direction (a) and transverse direction (b)

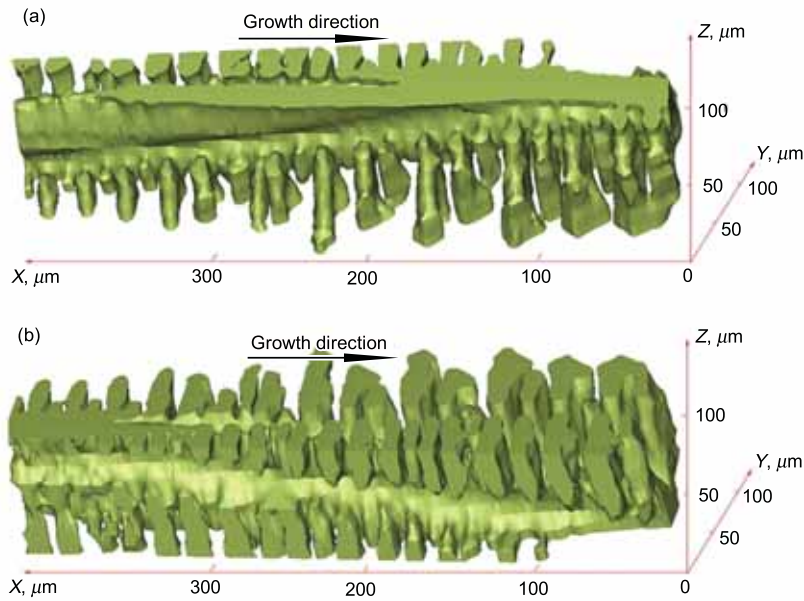


图 5 $f_s=0.6$ 时单个 Cu_2Mg 枝晶组织的三维形貌
Fig.5 Three-dimensional dendritic morphologies of primary Cu_2Mg at $f_s=0.6$
 (a) dendrite A in Fig.3d (b) dendrite B in Fig.3d

其中图 5a 对应图 3d 中 A 枝晶, 图 5b 对应图 3d 中 B 枝晶. 可以看出, 图 3d 二维组织中 A 和 B 枝晶分叉现象仅是由于切割方向而造成的, 二维分叉的不连续枝晶事实上也是枝晶二次分枝的部分.

图 4 中还发现重构获得的 $f_s=0.6$ 时的初生相 Cu_2Mg 二次枝晶三维生长形态有两类: 一是类似于“板条”的枝晶形态, 表面较为光滑, 有非棱面特征, 简称为“板条”侧枝; 另一类是侧枝棱面特征明显, 存在棱边和棱面, 简称为“棱面”侧枝. 随着凝固的进行, 二次枝晶竞相生长并相互淘汰, 直到它们尖端的扩散场相遇才停止, 进而发生熟化, 最终二次枝晶间距在熟化作用下变大, 这种二次间距调整在三维枝晶中表现非常明显. 为此, 对这两类侧枝的初始间距 (λ_2) 和粗化后的间距 (λ'_2) 进行了测量 (图 6), 结果见表 1. 实验测得的一次枝晶间距 λ_1 为 $123.30 \mu\text{m}$.

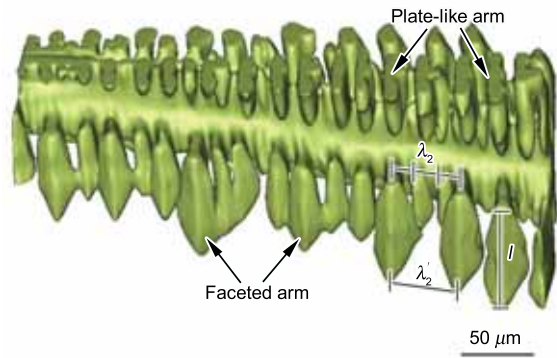


图 6 $f_s=0.6$ 时 Cu_2Mg 枝晶三维侧枝生长形貌
Fig.6 Three-dimensional side dendritic morphology of primary Cu_2Mg at $f_s=0.6$ (λ_2 —initial secondary dendritic arm spacing, λ'_2 —final secondary dendritic arm spacing, l —length of the secondary dendrite)

表 1 $f_s=0.6$ 时初生相 Cu₂Mg 枝晶的初始二次间距 λ_2 和粗化后的二次间距 λ'_2

Table 1 λ_2 and λ'_2 of primary Cu₂Mg at $f_s=0.6$

Dendrite	$\lambda_2, \mu\text{m}$	$\lambda'_2, \mu\text{m}$
Plate-like	24.30	44.82
Faceted	25.26	45.60

从表 1 中可知,无论是板条侧枝还是棱面侧枝,其熟化现象都很明显,熟化后的二次枝晶间距约是初始间距的 2 倍,且 2 种形态的二次枝晶间距值较为接近.

2.3 $f_s=0.8$ 时初生相 Cu₂Mg 三维枝晶生长形貌

图 7 是连续 6 层 Cu-10.25%Mg 过共晶合金在 $f_s=0.8$ 时 Q 位置处初生相横截面组织.可以看出,初生相 Cu₂Mg 枝晶二次侧枝形态主要有边缘平直的四边形棱面形态(图 7 中 A, B 处)和轮廓光滑的非棱面形态(图 7 中 C 处).

图 7 中 A 和 B 处的棱面形态侧枝尺寸较大,棱角分明且尖锐,轮廓为不规则四边形,随着凝固的进行(连续切片层数的增加),A 枝晶和 B 枝晶轮廓面积都发生了增大-减小-增大的演变,且面积的减小是从四边形某一边开始逐渐发展到四边形内部,以非线性的方式进行.另外,侧枝与主干相连的部分较细,表现出明显的颈缩,这是溶质偏析造成的结果^[17].这种轮廓变化表明 Cu₂Mg 侧枝生长形态会受到枝晶之间局部溶质分布条件的影响.图 7 中 C 位置的非棱面二次枝晶尺寸较小,轮廓形状变化不大.

图 8 是连续切片技术三维重构获得的图 7 中初生相

Cu₂Mg 的三维枝晶形貌.可以看出,此类 Cu₂Mg 枝晶的三维生长形态有以下特点:(1)一次枝晶轴较细,平行排列(图 8a),二次侧枝粗大,棱角分明,棱面生长特征非常明显;(2)一次枝晶轴上的 4 个二次侧枝发展不对称,一般有 3 个发展较好,另外一个会受到相邻枝晶的影响而使生长受到限制(图 8a);(3)粗大的二次侧枝呈“八面体”形态(简称“八面体”侧枝),轴向上相邻八面体相互联接(图 8b);(4)一次枝晶干与侧枝之间存在较大空隙,由共晶组织填充.

这种“八面体”三维形貌,很好地解释了图 7a-f 中位置 A 和 B 处枝晶轮廓随切片的进行,面积发生增大-减小-增大的现象.图 7a-f 中位置 C 处轮廓为非棱面的枝晶,实质上是发展起来的另外一个侧枝(4 个侧枝之一),如图 8 所示.

比较图 8 和 4 所示的 2 种初生 Cu₂Mg 枝晶形态可发现,它们的一次轴都很细小,相互平行排列,但二次侧枝形态差别较大.图 8 中的 Cu₂Mg 枝晶二次侧枝为粗大“八面体”状;而图 4 中的初生枝晶侧枝呈“棱面”状和“板条”状,其中生长较慢的“棱面”侧枝部分体现“八面体”形态,因此这 2 种侧枝生长形态存在一定的联系.

此外, Cu₂Mg 枝晶三维生长形貌与简单 fcc 晶体的旋转抛物面生长形态有明显差别,而且与同样是棱面状生长的三维 Al₂Cu 枝晶生长形貌相比^[12],也有较大的不同.在生长方向上,三维 Al₂Cu 枝晶生长形貌外轮廓变化很小,为直的棱面,而图 8 中 Cu₂Mg 枝晶外轮廓呈现周

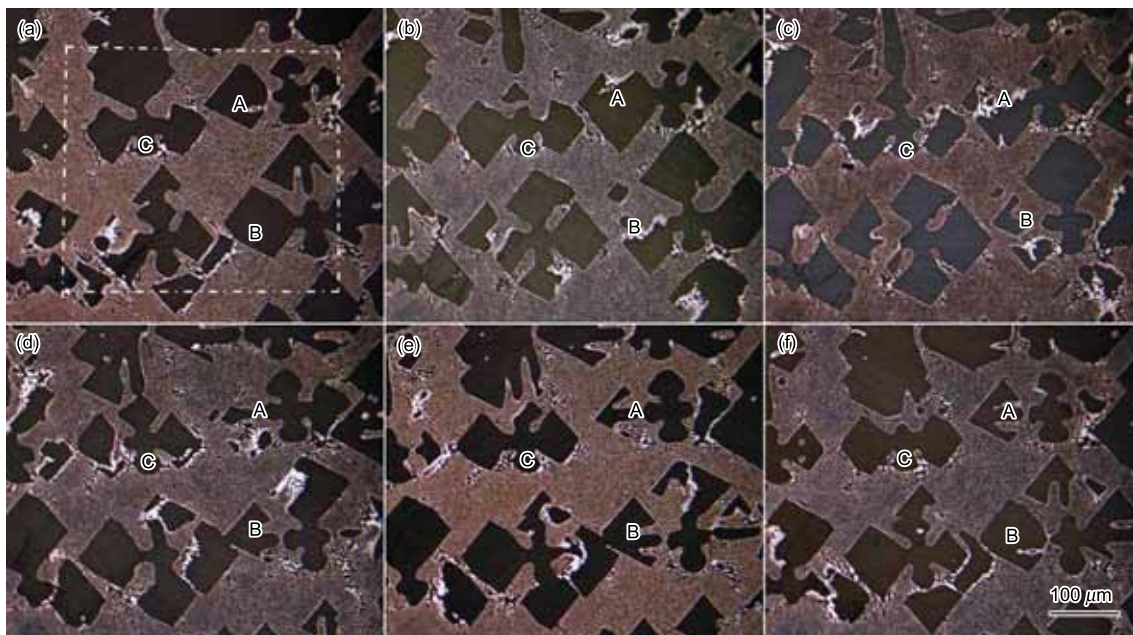


图 7 Cu-10.25%Mg 过共晶合金在 $f_s=0.8$ 时连续 6 层的横截面组织

Fig.7 Cross-sectional microstructures of directionally solidified Cu-10.25%Mg hypereutectic alloy at $f_s=0.8$ (Areas A and B in Figs.7a-f correspond to the faceted dendrites which changed continuously during the serial sectioning and areas C in Figs.7a-f correspond to the ones which remain constant)

(a) layer 55 (b) layer 56 (c) layer 57 (d) layer 58 (e) layer 59 (f) layer 60

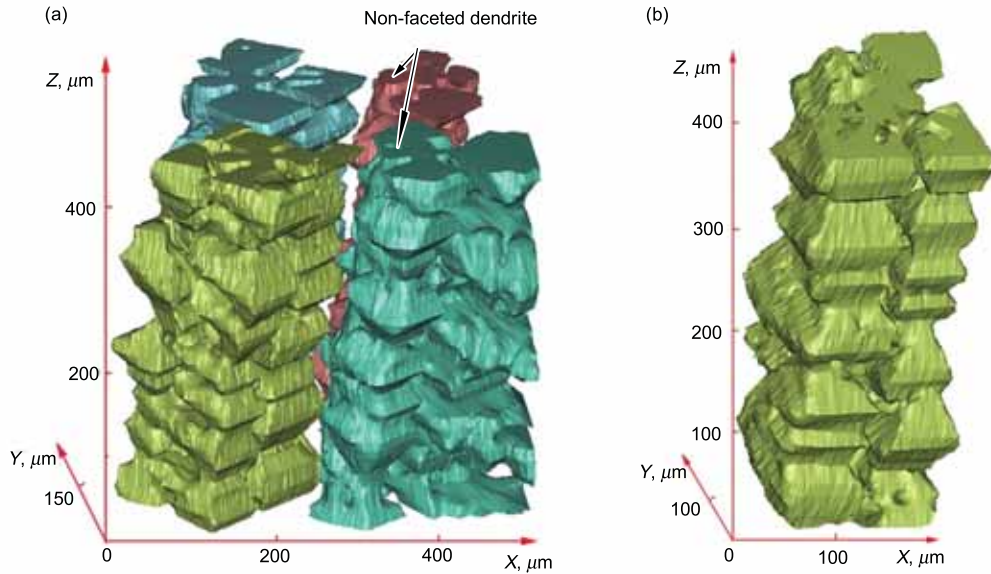


图 8 $f_s=0.8$ 时初生相 Cu_2Mg 枝晶的三维生长形貌

Fig.8 Three-dimensional dendritic morphologies of primary Cu_2Mg at $f_s=0.8$ (a) and one of the dendrites in Fig.8a (b)

期性连通的“八面体”形貌。

为了便于对比图 8 和 4 中的 2 种初生枝晶, 实验测量了侧枝呈现“八面体”形态的枝晶一次和二次间距, 分别为 198.00 和 47.66 μm 。

3 讨论

3.1 定向凝固微观组织分析

合金在抽拉速率为 20 $\mu\text{m}/\text{s}$ 的定向凝固下其组织都是由初生相 Cu_2Mg 枝晶和枝晶间的共晶组织组成, 这是由于合金凝固速率超过了耦合共晶组织生长的速率区间。根据凝固理论^[18,19], 非共晶点合金平界面失稳的临界速率 V_c 为

$$V_c = GD_L/\Delta T = GD_L/(T_L - T_E) \quad (2)$$

式中, G 为固/液界面处液相的温度梯度, D_L 为液相溶质的扩散系数, ΔT 为合金结晶温度间隔, T_L 为合金的液相线温度, T_E 为共晶反应温度。根据 Cu- Cu_2Mg 合金相图和物性参数^[20], 可计算出 Cu-10.25%Mg 过共晶合金平界面失稳的临界速率为 3.72 $\mu\text{m}/\text{s}$ 。因此, 当凝固速率小于 3.72 $\mu\text{m}/\text{s}$ 时, 合金凝固组织为耦合生长的共晶组织, 而实验中抽拉速率 20 $\mu\text{m}/\text{s}$ 大于临界速率 (定向凝固达到稳态时, 合金的抽拉速率与凝固速率相等), 为此发生平界面失稳, 导致 Cu-10.25%Mg 过共晶合金定向凝固时首先析出初生相 Cu_2Mg 枝晶, 后续液相凝固成共晶组织, 形成图 2 所示的凝固组织。

图 2a 和 b 中, 不同凝固分数下的初生相 Cu_2Mg 枝晶形态变化不大, 而同一横截面上的初生枝晶形貌却有较大的差异, 出现不对称生长的“板条”枝晶和粗大的“八

面体”枝晶, 主要是合金在定向凝固过程中发生成分偏析的缘故, 而这种成分偏析与合金中存在的对流有关。Cu-10.25%Mg 过共晶合金定向凝固中, 先析出 Cu_2Mg 相, 固/液界面不断排出溶质 Cu, 富集在凝固界面前沿, 造成溶质浓度梯度方向与试样抽拉方向和重力方向一致, 因此相应地减轻了合金熔体轴向上的溶质对流, 导致合金在不同的凝固分数下的组织变化不大。然而, 由于定向凝固实验采用侧向辐射加热, 试样中不可避免地存在径向温度梯度, 使界面前沿液相中形成了热对流及溶质对流^[21], 同时试样凝固时, 外侧加热温度较高, 熔体自中心向外侧流动^[22], 导致试样中心部位熔体成分偏离过共晶成分, 向共晶成分点靠近, 形成了图 2a 和 b 所示的试样边缘为初生枝晶和共晶、而中心部位全是耦合生长的共晶组织。除此之外, 热对流及溶质对流的另一个重要影响是导致了枝晶周围凝固环境的差异^[23], 造成二次枝晶生长形态不对称 (图 2c 和 d), 而这种不对称生长形态与其生长速率密切相关。

3.2 初生相 Cu_2Mg 枝晶二次侧枝生长速率计算

热对流及溶质对流的存在必然导致熔体中产生局部凝固驱动力的差异, 进而影响枝晶的生长形态, 而局部凝固驱动力可从其生长速率得到反映, 为此, 在三维枝晶形貌中直接测量了各种形态二次枝晶的长度, 并计算了侧枝的生长速率, 以此分析 3 种侧枝形态的形成条件。

二次侧枝生长速率 V_s 可表示为

$$V_s = \frac{L}{t_f} \quad (3)$$

式中, L 为二次侧枝的长度, t_f 为侧枝生长的时间, 即合金

的局部凝固时间, 可表示为

$$t_f = \frac{\Delta T}{GV} \quad (4)$$

式中, V 为合金凝固速率, 在定向凝固达到稳态时, 该值与试样的抽拉速率相等. 将相应的数据代入式 (4), 可得 $t_f=68.18$ s. 由图 6 和 8 测量出“八面体”形态二次侧枝平均长度为 $95.79 \mu\text{m}$, “棱面”侧枝平均长度为 $132.00 \mu\text{m}$, “板条”侧枝平均长度为 $181.50 \mu\text{m}$, 代入式 (3) 可获得“八面体”侧枝平均生长速率为 $1.40 \mu\text{m/s}$, “棱面”侧枝平均生长速率为 $1.94 \mu\text{m/s}$, “板条”侧枝的平均生长速率为 $2.66 \mu\text{m/s}$. 而相应的一次枝晶的凝固速率 V_{pd} 可表示为

$$V_{pd} = V_{pu}/\cos\theta \quad (5)$$

式中, V_{pu} 为抽拉速率, θ 为一次枝晶与热流方向的夹角. 由式 (5) 可知, 一次枝晶生长速率大于或等于抽拉速率 $20 \mu\text{m/s}$. 因此, 二次侧枝生长速率要比一次枝晶的凝固速率小 1 个数量级. 生长速率的计算结果表明, 3 种侧枝所处的凝固环境存在差异. “八面体”侧枝生长速率最小, “板条”侧枝的生长速率最大, 其比值大于 $\sqrt{3}$, 根据立方金属间化合物生长速率与形态演变图 [24], 侧枝的生长形态会由“板条”状变化成“八面体”状, 而生长速率介于这两者之间的侧枝, 则形成较为复杂的形态, 如“棱面”侧枝形态, 如图 9 所示. 其中图 9a 是 $f_s=0.6$ 时 Cu₂Mg 棱面侧枝局部三维形貌, 图 9b 是 $f_s=0.8$ 时 Cu₂Mg “八面体”侧枝局部三维形貌.

3.3 初生相 Cu₂Mg 的一次和二次枝晶间距

根据凝固理论, 合金定向凝固下一次和二次枝晶间距与成分和凝固工艺参数之间的关系可表示为 [18]

$$\lambda_1 = a \cdot (\Delta T)^{1/4} G^{-1/2} V^{-1/4} \quad (6)$$

$$\lambda_2 = b \cdot t_f^{1/3} \quad (7)$$

式中, a, b 为常数.

将 Cu-10.25%Mg 合金的物性参数 [20] 和凝固工艺参数代入式 (6) 和 (7), 可计算出合金定向凝固下枝晶的一次和二次间距分别为 112.53 和 $40.78 \mu\text{m}$, 一次枝晶间距计算值与 $f_s=0.6$ 时初生 Cu₂Mg 枝晶的测量值 $123.30 \mu\text{m}$ 比较接近, 而比 $f_s=0.8$ 时初生 Cu₂Mg 枝晶的测量值 $198.00 \mu\text{m}$ 要小; 2 种形貌的初生相的二次枝晶间距计算值与测量值均比较接近. 一次枝晶间距理论计算结果与实验结果产生的误差, 一方面源于合金物性参数取值存在的误差, 另一方面式 (6) 和 (7) 的计算结果是纯扩散模型获得的结果, 这与合金实际凝固中存在的对流条件有所不同. 尽管理论计算结果与实验结果存在一定的差异, 但纯扩散模型计算的结果仍有较好的参考价值.

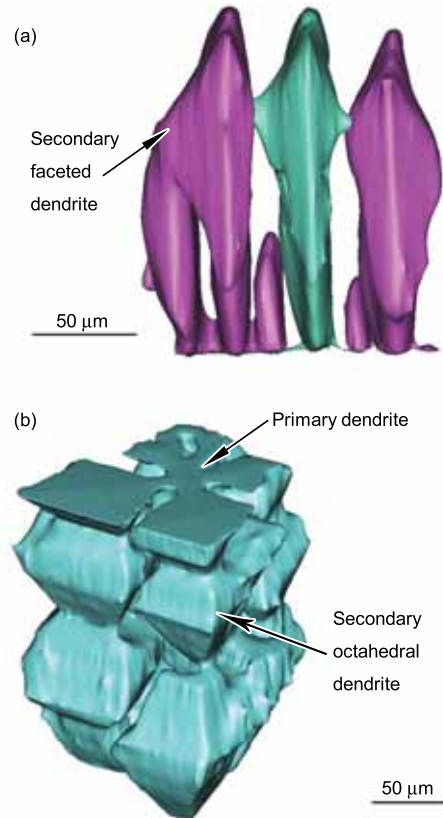


图 9 初生相 Cu₂Mg 枝晶的三维侧枝生长形态

Fig.9 Three-dimensional morphologies of faceted secondary dendrite at $f_s=0.6$ (a) and octahedral secondary dendrite at $f_s=0.8$ (b)

4 结论

(1) 利用连续切片技术获得了定向凝固 Cu-10.25%Mg 过共晶合金中初生相 Cu₂Mg 三维枝晶生长形态, Cu₂Mg 枝晶二次侧枝呈“八面体”、“棱面”和“板条”形态.

(2) 重构的初生相 Cu₂Mg 三维枝晶形态表明, 二维截面组织中沿生长方向不连续的枝晶实质上是二次侧枝的横断面组织, 而部分沿生长方向分叉的枝晶仅是某个初生枝晶一次枝晶轴的局部, 并非二维截面组织推断出的初生枝晶分叉现象.

(3) 抽拉速率为 $20 \mu\text{m/s}$ 时, Cu-10.25%Mg 过共晶合金的一次和二次枝晶间距分别为 112.53 和 $40.78 \mu\text{m}$, 与侧枝呈现“板条”形态的初生三维枝晶间距测量值比较接近, 而比侧枝呈现“八面体”形态的初生枝晶间距的测量值要小.

(4) 初生相 Cu₂Mg 三维枝晶八面体、棱面和板条侧枝生长速率分别为 1.40 , 1.94 和 $2.66 \mu\text{m/s}$, 比枝晶主干的生长速率要小近一个数量级.

参考文献

- [1] Warren J. *Nat Mater*, 2006; 5: 595
- [2] Haxhimali T, Karma A, Geonales F, Rappaz M. *Nat*

- Mater*, 2006; 5: 660
- [3] Glicksman M E. Principles of Solidification: *An Introduction to Modern Casting and Crystal Growth Concepts*. New York: Springer, 2010: 305
- [4] Asta M, Bechermann C, Karma A, Kurz W, Napolitano R, Plapp M, Purdy G, Rappaz M, Trivedi R. *Acta Mater*, 2009; 59: 941
- [5] Spanos G. *Scr Mater*, 2006; 55: 3
- [6] Mangan M A, Lauren P D, Shiflet G J. *J Microscopy*, 1997; 188: 36
- [7] Kral M V, Spanos G. *Scr Mater*, 1997; 36: 875
- [8] Kral M V, Spanos G. *Acta Mater*, 1999; 47: 711
- [9] Mendoza R, Alkemper J, Voorhees P. *Metall Mater Trans*, 2003; 27A: 481
- [10] Kammer D, Voorhees P W. *Acta Mater*, 2006; 54: 1549
- [11] Luo L S, Wang X, Su Y Q, Li X Z, Guo J J, Fu H Z. *Mater Rev*, 2010; 24: 1
(骆良顺, 王新, 苏彦庆, 李新中, 郭景杰, 傅恒志. 材料导报, 2010; 24: 1)
- [12] Zhao P, Li S M, Fu H Z. *Acta Metall Sin*, 2012; 48: 33
(赵朋, 李双明, 傅恒志. 金属学报, 2012; 48: 33)
- [13] Stein F, Palm M, Sauthoff G. *Intermetallics*, 2004; 12: 713
- [14] Jain I P, Lal C, Jain A. *Int J Hydrogen Energy*, 2010; 35: 5133
- [15] Contieri R J, Rios C T, Zanotello M, Caram R. *Mater Charact*, 2008; 59: 693
- [16] Singh H, Gokhale A M, Tewari A, Zhang S, Mao Y. *Scr Mater*, 2009; 61: 441
- [17] Ohno A. Translated by Xing J D. *Solidification of Materials: Theory, Practice and Application*. Beijing: China Machine Press, 1990: 48
(Ohno A. 邢建东译. 金属的凝固—理论、实践及应用. 北京: 机械工业出版社, 1990: 48)
- [18] Stefanescu D M. *Science and Engineering of Casting Solidification. 2nd Ed.*, Berlin: Springer, 2009: 215
- [19] Kurz W, Fisher D J. *Fundamentals of Solidification. 4th Ed.*, Switzerland: Trans Tech Publications, 2005: 109
- [20] Yu J Q, Yi W Z, Chen B D, Chen H J. *Binary Alloy Phase Diagrams*. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1987: 256
(虞觉奇, 易文质, 陈邦迪, 陈宏鉴. 二元合金状态图集. 上海: 上海科学技术出版社, 1987: 256)
- [21] Quan Q R, Li S M, Fu H Z. *Acta Metall Sin*, 2010; 46: 500
(全琼蕊, 李双明, 傅恒志. 金属学报, 2010; 46: 500)
- [22] Luo L S, Zhang Y M, Su Y Q, Wang X, Guo J J, Fu H Z. *Acta Metall Sin*, 2011; 47: 275
(骆良顺, 张宇民, 苏彦庆, 王新, 郭景杰, 傅恒志. 金属学报, 2011; 47: 275)
- [23] Zhang X F, Zhao J Z. *Acta Metall Sin*, 2012; 48: 615
(张显飞, 赵九洲. 金属学报, 2012; 48: 615)
- [24] Li C, Wu Y Y, Li H. *Acta Mater*, 2011; 59: 1058

(责任编辑: 罗艳芬)