

定向凝固生长速率对 Al-15Cu 合金组织演化的影响

刘德志 黄 蕾 赵性川 马 杰 王长征 尹贻彬 黄宝旭
(聊城大学材料科学与工程学院)

摘 要 通过定向凝固装置在 10、20、50 $\mu\text{m/s}$ 凝固速率下制备了 Al-15Cu 合金试样。在不同凝固速率下,溶质元素 Cu 在试样中的分布均符合 Scheil 方程。由于 Cu 密度较大,产生密度偏析,使得有效分配系数 k_E 增大,且凝固速率越小,密度偏析越严重。凝固速率的增加或液相中溶质浓度的升高,一方面使得溶质元素 Cu 在固液界面处的富集程度升高,抑制了枝晶宽度的增加,细化了组织;另一方面促进了成分过冷,树枝晶特征更加显著。

关键词 定向凝固;Al-Cu 合金;Scheil 方程;凝固速率;密度偏析

中图分类号 TG146.21 **文献标志码** A

DOI:10.15980/j.tzzz.2021.04.023

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Effects of Directional Solidification Growth Rate on Microstructure
Evolution of Al-15Cu Alloy

Liu Dezhi, Huang Lei, Zhao Xingchuan, Ma Jie, Wang Changzheng, Yin Yibin, Huang Baoxu
(School of Materials Science and Engineering, Liaocheng University)

Abstract: Al-15Cu alloy samples were prepared by directional solidification device with solidification rates of 10, 20 and 50 $\mu\text{m/s}$. The distribution of solute element Cu conforms to Scheil equation under different solidification rates. Due to the high density of Cu, gravity segregation occurs, which makes the effective distribution coefficient k_E increase. With decreasing in the solidification rate, the gravity segregation becomes more serious. With the increase of the solidification rate or solute concentration in the liquid phase, the concentration of solute element Cu at the solid-liquid interface is increased, inhibiting the broadening of dendrite and refining the structure. Meanwhile, the component supercooling is promoted with the dendrite characteristics more obvious.

Key Words: Directional Solidification, Al-Cu Alloy, Scheil Equation, Solidification Rate, Gravity Segregation

Al-Cu 合金具有良好的力学性能,在各个领域应用十分广泛^[1]。该合金的共晶组织热力学稳定性高而且相界面的结合力强^[2],但理论上获得完全的共晶组织的合金成分必需为共晶点成分。工业上使用的合金大多为过共晶或亚共晶成分,室温组织中总是含有初生相,因此,初生相的含量和形貌决定了材料的最终性能。目前,对 Al-Cu 合金体系的研究集中在初生 Al_2Cu 相的演变规律上^[3~12]。高卡等^[6~8]研究了凝固速率对初生 Al_2Cu 相的生长形态和取向的影响,观察到该合金在定向凝固过程中存在密度偏析的现象;唐玲等^[9]研究了在定向凝固条件下,凝固速率和热溶质对流对过共晶 Al-Cu 合金组织的影响,发现当 Cu 含量低于 37% 时,组织演变为全耦合生长的共晶组织。由此可见,初生相的含量受凝固条件和化学成分的影响。而合金在凝固过程

中,由于溶质分配系数不为 1,很容易出现成分偏析^[13],从而影响初生相的分布。因此,研究非共晶成分合金的成分偏析机理及其影响因素对工业生产具有十分积极的意义。本课题以 Al-15Cu 亚共晶合金中的初生 α 相为研究目标,探讨在定向凝固条件下,凝固速率对成分偏析的影响。

1 试验方法

采用 99.9% (质量分数,下同)的高纯铝粉和 99.9% 的高纯铜粉按照 Al-15Cu 的比例在真空电弧熔炼炉中进行熔炼。将熔炼得到的铸锭通过线切割制成 $\phi 9\text{ mm}$ 的圆柱体。经过打磨和丙酮清洗后再将其放入内径为 8.5 mm 的高纯度刚玉管坩埚中进行定向凝固。定向凝固装置采用电阻加热和镓铟液态金属冷却。抽真空至

收稿日期:2020-09-29;修改稿收到日期:2020-11-07
基金项目:山东省自然科学基金资助项目(ZR2018MEM005);山东省教育厅高等学校科技计划资助项目(KJ2018BBA043)
第一作者简介:刘德志,男,1997 年出生,硕士研究生,山东聊城(252000),E-mail:1692701390@qq.com
通信作者:黄宝旭,男,1973 年出生,副教授,山东聊城(252000),E-mail:huangbaoxu@lcu.edu.cn
引用格式:刘德志,黄蕾,赵性川,等. 定向凝固生长速率对 Al-15Cu 合金组织演化的影响[J]. 特种铸造及有色合金,2021,41(4):498-501.
LIU D Z, HUANG L, ZHAO X C, et al. Effects of directional solidification growth rate on microstructure evolution of Al-15Cu alloy[J].
Special Casting & Nonferrous Alloys, 2021, 41(4):498-501.

10^{-3} Pa 时充入氩气作为保护气氛。然后逐步升温至 1 500 ℃,进行 30 min 的保温使其成分均匀化后分别按照 10、20、50 $\mu\text{m/s}$ 的速率进行抽拉。将得到的试样沿不同凝固分数处横向切割,对试样进行打磨和抛光处理后使用 47.5 mL 的 $\text{H}_2\text{O}+1.25\text{ mL}$ 的 $\text{HNO}_3+0.75\text{ mL}$ 的 $\text{HCl}+0.5\text{ mL}$ 的 HF 腐蚀液对试样作腐蚀处理。使用光学显微镜对试样微观组织进行观察。利用 Image J 软件分析不同凝固分数下的初生 α 相和共晶组织的体积分数。

2 试验结果与分析

图 1 为 Al-Cu 合金的相图。可以看出,在 Cu 含量为 15% 时,合金中室温平衡组织为初生 α 相和 $\theta\text{-Al}_2\text{Cu}$ 的共晶组织。相关的物性参数见表 1,由表 1 数据及 Al-Cu 相图可计算得到共晶组织的密度为 3.36 g/cm^3 。

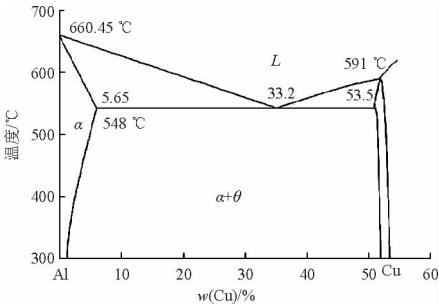


图 1 Al-Cu 合金相图
Fig.1 Phase diagram of Al-Cu alloy

表 1 用于 Al-Cu 合金计算的热物性参数

Tab.1 Thermophysical parameters for calculation of Al-Cu alloy^[14]

相	平衡溶质分配系数	共晶组织中溶质含量/%	共晶温度时溶质固溶度/%	共晶温度时相体积分数/%	共晶温度时相密度/($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)
$\alpha\text{-Al}$	0.18	33.2	5.65	50.6	2.74×10^3
$\theta\text{-Al}_2\text{Cu}$	0.05	33.2	52.5	49.4	4.0×10^3

图 2 和图 3 分别为 Al-15Cu 合金在 10 $\mu\text{m/s}$ 和 20 $\mu\text{m/s}$ 的凝固速率下定向凝固后不同凝固分数处的横截面微观组织。其中白色区域为初生 α 相,分布在 α 相之间的黑色区域为 $\alpha\text{-Al}+\theta\text{-Al}_2\text{Cu}$ 共晶组织。图 2 显示初生 α 相的相界面较为圆滑,具有明显的非小平面相特征。在凝固分数较低时,初生 α 相为均匀分布的等轴树枝晶,共晶组织分数较高。随着凝固分数增加,树枝状初生 α 相的一次枝晶宽度逐渐增大,同时共晶组织含量逐渐降低。

图 4 是凝固速率为 50 $\mu\text{m/s}$ 时不同凝固分数时的横截面微观组织。与 10、20 $\mu\text{m/s}$ 时的微观组织明显不同的是,初生 α 相的树枝晶特征更为明显,非常细密,且一次枝晶的宽度随凝固分数增加而降低。

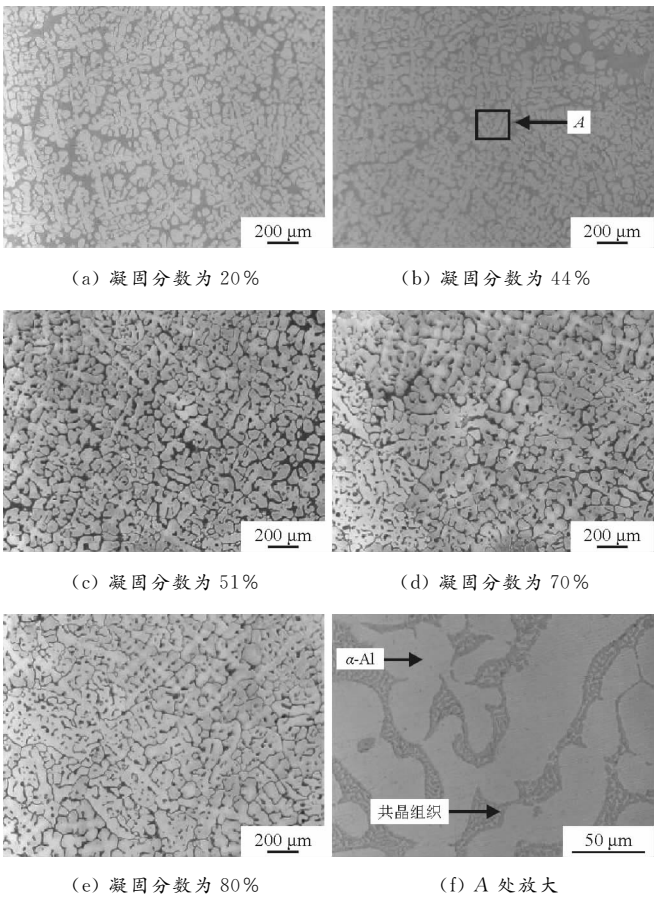


图 2 Al-15Cu 合金在凝固速率为 10 $\mu\text{m/s}$ 时不同凝固分数下的横截面组织

Fig.2 Cross-sectional structure of Al-15Cu alloy with different solidification fraction at 10 $\mu\text{m/s}$

利用 Image J 分析软件可得不同凝固分数下的初生 α 相体积分数,再计算不同凝固分数时的溶质浓度 C_s :

$$C_s = \frac{\rho_{\text{共}} \varphi_{\text{共}} \times 33.2\% + \rho_{\alpha} \varphi_{\alpha} \times 5.65\%}{\rho_{\text{共}} \varphi_{\text{共}} + \rho_{\alpha} \varphi_{\alpha}} \tag{1}$$

式中, $\rho_{\text{共}}$ 为共晶组织密度; $\varphi_{\text{共}}$ 为共晶组织的体积分数; ρ_{α} 为初生 α 相的密度; φ_{α} 为初生 α 相的体积分数。计算所得不同凝固分数下的溶质浓度见图 5。为进一步分析溶质分布情况,采用 Scheil 方程分别对两种凝固速率下溶质浓度随凝固分数的变化进行拟合^[15]:

$$C_s^* = k_E C_0 (1 - f_s)^{(k_E - 1)} \tag{2}$$

式中, C_s^* 为固液界面处固相中的溶质浓度; k_E 为有效溶质分配系数; C_0 为初始成分; f_s 为固相分数。所得拟合曲线见图 5,拟合结果见表 2。图 5 中利用 Scheil 方程拟合的曲线与溶质浓度随凝固分数的变化趋势基本一致,表明试样中溶质的分布规律符合 Scheil 方程。表 2 中的拟合数据表明,试样的 Cu 平均含量均接近 15%,与目标成分有稍许的差异,这种差异可能来自于两个方面:①真空电弧熔炼所得试样的成分不均匀,导致用于定向凝固的试样原材料成分存在偏差;②物相含量占比

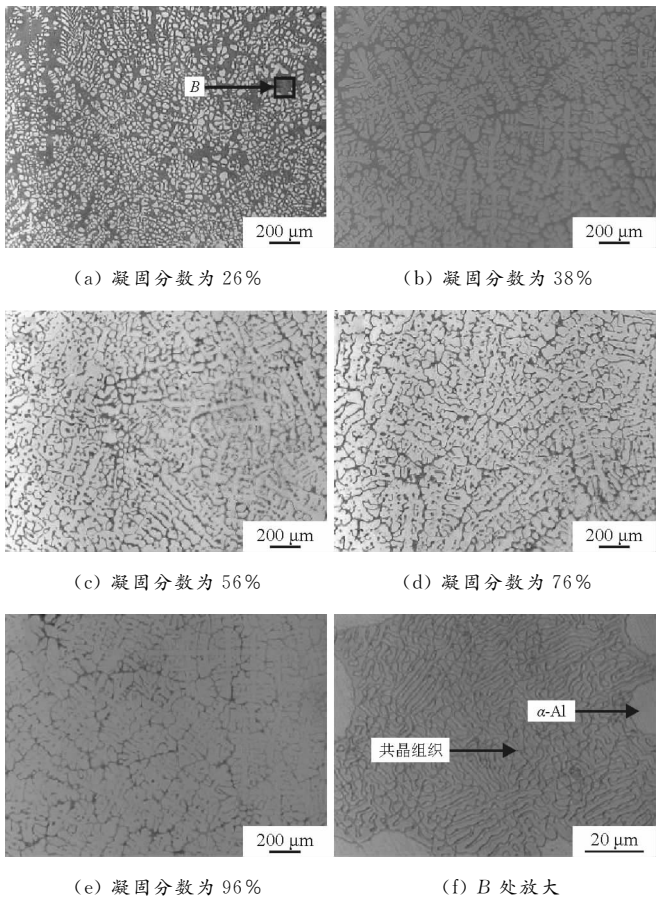


图3 Al-15Cu合金在凝固速率为20 μm/s时不同凝固分数下的横截面组织

Fig.3 Cross-sectional structure of Al-15Cu alloy with different solidification fraction at 20 μm/s

的统计区域没有涵盖所有区域,与真实值存在一定的误差。另外,在凝固速率为10 μm/s和20 μm/s时,拟合得到的 k_E 分别为1.192 3和1.157 6,而凝固速率为50 μm/s时,拟合得到的 k_E 为0.829 3。依据Al-Cu相图,亚共晶合金的平衡溶质分配系数 k_0 为0.18^[15],远小于试验数据拟合得到的有效溶质分配系数^[15]:

$$k_E = \frac{k_0}{k_0 + (1 - k_0)e^{-\frac{v}{D_L}\delta_N}} \quad (3)$$

式中, k_0 为平衡溶质分配系数; D_L 为液相中溶质扩散系数; v 为凝固速率; δ_N 为扩散层厚度。由式(3)可知,当 k_0 小于1时, k_E 的值应处于 $k_0 \sim 1$ 之间。而试验数据拟合结果表明,在凝固速率为10 μm/s和20 μm/s时, k_E 值大于1。这表明除了影响有效溶质分配系数的凝固速率和扩散系数,还有其他因素导致了 k_E 值的增大。鉴于溶质元素Cu与溶剂元素Al之间存在较大密度差,在重力的作用下产生对流,使密度更大的溶质Cu向溶体下方聚集^[16,17],造成在低凝固分数处出现溶质富集, k_E 值增大,即Al-Cu合金的定向凝固过程中存在密度偏析。当 k_E 值大于1时,凝固分数越低,Cu含量

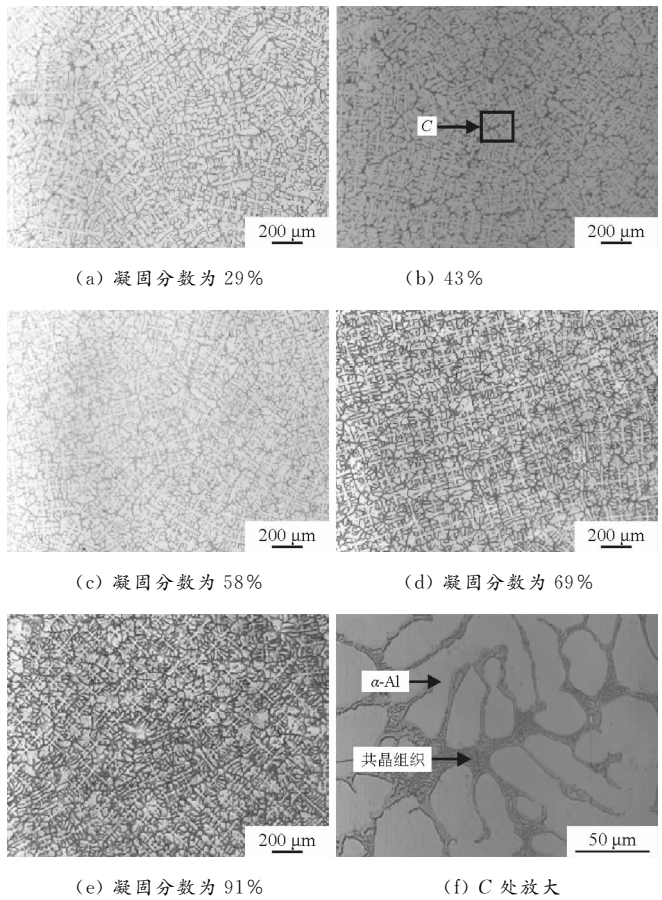


图4 Al-15Cu合金在凝固速率为50 μm/s时不同凝固分数下的横截面组织

Fig.4 Cross-sectional structure of Al-15Cu alloy with different solidification fraction at 50 μm/s

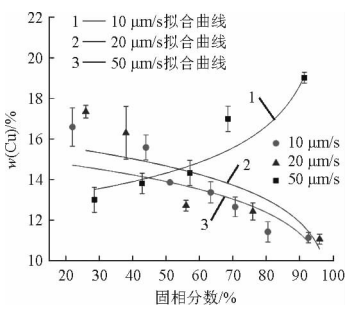


图5 Al-15Cu合金在10、20和50 μm/s的凝固速率下Cu的溶质浓度随固相分数的变化

Fig.5 Variation of solute content in Al-15Cu alloy with solidification fraction at solidification rates of 10, 20 and 50 μm/s

表2 利用Scheil方程拟合所得的有效分配系数(k_E)和试样成分(C_0)

Tab.2 The effective distribution coefficient (k_E) and sample composition (C_0) fitted by Scheil equation		
凝固速率/($\mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)	k_E	$C_0[w(\text{Cu})/\%]$
10	1.192 3±0.036 2	13.992 8±0.329 7
20	1.157 6±0.061 8	14.492 3±0.768 5
50	0.829 3±0.033 2	15.368 6±0.423 6

越高,越接近共晶成分,共晶组织的体积分数越高。当 k_E 值小于 1 时,Cu 元素在试样中的分布规律与 k_E 值大于 1 时相反。

考虑到在凝固速率为 $10\ \mu\text{m/s}$ 和 $20\ \mu\text{m/s}$ 时 k_E 值超过 1,因此不能忽略 k_E 受重力作用引起的对流影响。表征对流强度的瑞利数 R_a 为^[15]:

$$R_a = \frac{g\beta_c L^3 \Delta T}{\nu D_L} \quad (4)$$

式中, g 为重力加速度; β_c 为体积膨胀系数; L 为特征长度; ΔT 为上下表面的温度差。 R_a 随凝固速率增加而减小,导致对流强度减弱,由对流携带的溶质在溶体底部沉积造成的富集也减弱,从而降低了 k_E 。

图 6 为不同凝固速率下,初生 α 相的一次枝晶宽度随溶质浓度的变化曲线。可以看出,在几种凝固速率下,初生 α 相的一次枝晶宽度均随溶质浓度的升高而减小。这是由于随着初生 α 相的生长,固相向液相前沿中不断排出 Cu 溶质而形成溶质富集区^[2]。枝晶附近溶质浓度的升高抑制了枝晶宽度的增大。因此液相中溶质浓度越高,枝晶附近溶质富集程度越高,一次枝晶的宽度越小。另外,图 2~图 4 表明,随凝固速率增加,枝晶宽度变小,这是由于在低凝固速率时,固液界面前沿的溶质有更长的时间向液相中扩散,导致枝晶附近溶质富集程度降低,因而枝晶宽度较大。

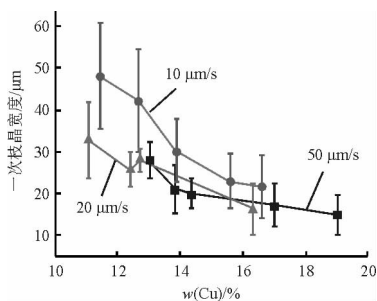


图 6 α 相一次枝晶宽度随溶质含量变化曲线

Fig.6 Variation of primary dendrite width with solute content

另一方面,依据成分过冷判据,随着凝固速率增大或液相中溶质浓度升高,固液界面前沿越容易产生成分过冷。过冷度的增加促进了树枝晶的生长,因而使得树枝晶特征随液相溶质浓度升高而更加显著。

$$\frac{G}{R} < \frac{m \cdot C_0}{D_L} \cdot \frac{1 - K_0}{K_0} \quad (5)$$

式中, G 为温度梯度; R 为生长速率; m 为液相线斜率。

3 结 论

(1)在不同凝固速率下,Al-15Cu 合金中溶质元素 Cu 在整个试样中的分布符合 Scheil 方程。

(2)在 Al-15Cu 合金中,由于溶质元素 Cu 与溶剂

元素 Al 之间存在较大密度差,在定向凝固过程中出现了密度偏析。在较低的凝固速率时,甚至出现有效分配系数大于 1 的情况。

(3)在 Al-15Cu 合金中,树枝状初生 α -Al 相的形态和一次枝晶宽度受液相溶质浓度和凝固速率的影响。溶质浓度越大,凝固速率越高,树枝晶特征越明显,一次枝晶宽度越细小。

参 考 文 献

- [1] SHANKAR S, RIDDLE Y W, MAKHLOUF M M. Nucleation mechanism of the eutectic phases in aluminum-silicon hypoeutectic alloys[J]. Acta Materialia, 2004, 52(15): 4 447-4 460.
- [2] 彭鹏,李新中,刘冬梅,等. 定向凝固 Al-12Ni 过共晶合金组织演化[J].金属学报,2013,49(3):311-319.
- [3] 唐玲,艾桃桃,冯小明,等. 定向凝固 Al-38.5Cu 合金中 Al_2Cu 相的小平面特性[J].热加工工艺,2009,38(1):25-28.
- [4] 唐玲. Al-38.5Cu 过共晶合金恒速和跃迁变速定向凝固下的组织演化研究[D].西安:西北工业大学,2007.
- [5] 唐玲,徐峰,夏鹏举. 定向凝固 Al-40Cu 共晶合金的组织特性[J].铸造技术,2015,36(9):2 281-2 285.
- [6] 高卡,李双明,傅恒志. 定向凝固过共晶合金 Al- Al_2Cu 的组织演化及取向分析[J].金属学报,2014,50(8): 962-970.
- [7] 高卡,李双明,傅恒志. 定向凝固速率对 Al- Al_2Cu 过共晶合金中组织形态及取向变化的影响[J].稀有金属材料与工程,2015,44(11): 2 762-2 767.
- [8] 高卡. 定向凝固金属间化合物 Al_2Cu 相的生长形态,取向及力学性能研究[D].西安:西北工业大学,2014.
- [9] 唐玲,李双明,傅恒志. 热溶质对流对定向凝固 Al- Al_2Cu 过共晶合金组织的影响[J].稀有金属材料与工程,2007,36(4):617-620.
- [10] GAO K, SONG S J, LI S M, et al. Characterization of microstructures and growth orientation deviating of Al_2Cu phase dendrite at different directional solidification rates[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 660: 73-79.
- [11] 马涛,唐玲. Al-Cu 合金共晶凝固组织形貌及其影响因素[J].铸造技术,2011,32(9):1 283-1 286.
- [12] 康芹,唐玲. 两种典型 Al-Cu 及 Ni-NbC 共晶合金的定向凝固组织演化[J].铸造技术,2016, 37(6):1 170-1 175.
- [13] 胡庚祥,蔡珣,戎咏华. 材料科学基础(第 3 版)[M].上海:上海交通大学出版社,2010.
- [14] LEE J H, LIU S, TRIVEDI R. The effect of fluid flow on eutectic growth[J]. Metall. Mater. Trans., 2005, A36: 3 111-3 125.
- [15] 胡汉起. 金属凝固原理(第 2 版)[M].北京:机械工业出版社,2000.
- [16] TEWARI S N, TIWARI R. A mushy-zone rayleigh number to describe interdendritic convection during directional solidification of hypoeutectic Pb-Sb and Pb-Sn alloys[J]. Metallurgical & Materials Transactions, 2003, A34(10): 2 365-2 376.
- [17] TEWARI S N, TIWARI R, MAGADI G. Mushy-zone rayleigh number to describe macrosegregation and channel segregate formation during directional solidification of metallic alloys[J]. Metallurgical & Materials Transactions, 2004, A35(9): 2 927-2 934.

(编辑:栗万仲)