

快凝 Al-Cr 合金的显微结构与形核动力学

任晨星<sup>1</sup>, 孙玉峰<sup>2</sup>, 汤亚力<sup>1</sup>, 沈宁福<sup>1</sup>

( 1. 郑州大学材料工程学院 河南 郑州 450002 ; 2. 北京科技大学材料学院 北京 100083 )

摘 要 : 用连续冷却的方法对 Al( 1 ~ 5 )%( 质量分数 ) 快凝合金的形核动力学及显微结构进行了计算与研究 , 得出了在不同成分、不同冷却速度下的形核孕育期与冷却速度之间的关系 , 从而得出了凝固过程中的相选择规律 , 即某相的优先析出是由于其形核动力学条件较其他相更具优势所致 . 具体到 Al-Cr 合金 , 则随着溶质含量的提高 , 抑制金属间化合物相首先形核所需的临界冷速增大 , 也即完全过饱和单相  $\alpha$ -Al 的组织只能在很大的冷速或极薄的条带中形成 , 且计算结果与实验检测吻合较好 .

关键词 : 快速凝固 ; Al-Cr 合金 ; 竞相形核 ; 相选择 ; 连续过冷

中图分类号 : TG 146.21 文献标识码 : A

合金的使用性能与其显微结构有着密切的关系<sup>[1]</sup>, 合金的常规凝固过程中通常过冷度很小 , 往往只有稳定相满足形核的热力学和动力学条件 , 因而相选择不是关键问题<sup>[2]</sup>. 然而 , 在快速冷却 (  $> 10^4$  K/s ) 合金熔体或抑制非均质形核 , 使合金在极大的过冷度下凝固 , 在这种情况下 , 多个稳定相和亚稳相同时具有形核的可能 , 这时 , 首先形核的初生相由形核动力学过程的竞争来决定 , 并对整个显微结构的形成产生重要的影响<sup>[3]</sup>.

快凝 Al-Cr 基合金是目前具有应用前景的高温热强铝合金之一 . 本文通过对不同成分 Al-Cr 合金在不同凝固条件下的初生相选择的规律进行了分析与计算 , 为新型的 Al-Cr 基合金的设计提供了一定依据 .

1 实验方法

实验用母合金由 99.9% 纯 Al 及 99.9% 纯 Cr 经真空感应熔炼制得 , 3 种合金的化学成分 ( 重量百分数 ) 分别为 Al-1Cr , Al-2Cr , Al-5Cr . 熔化的合金分别浇铸于预热的金属型中得到铸棒和楔形片 . 快速凝固条带由单辊旋铸法获得 , 衬底为铜轮 , 所

得条带厚度见表 1 .

分析设备为 Philips PW1710 型 X 射线衍射仪 ( XRD ) 和 JEM-2000FX 型透射电镜 ( TEM ). XRD 使用 CuK $\alpha$  线 (  $\lambda = 1.54056\text{\AA}$  ), 电压 40 kV , 衍射仪角速度 :  $2 \sim 4^\circ/\text{min}$  , 衍射角度  $2\theta$  :  $10^\circ \sim 100^\circ$  , 角分辨率  $0.005^\circ$  , 测量步长  $0.01^\circ$  . 快凝条带在离子减薄仪上直接减薄 , 制成  $\Phi 3$  mm 的电镜试样 .

2 实验结果

本实验中铸棒和楔形片冷却速度较低 , 采用没有初始过冷的凝固来进行计算 . 冷却速度可表示为  $(dT/dt)_{t=0} = 6h_i(T_a - T_b)/C_s d$  . 式中 :  $h_i = 3 \times 10^2 \text{ J} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot ^\circ\text{C})^{-1}$  , 为界面热传递系数 . 而不同厚度的传热属于接近牛顿冷却方式的中间冷却方式<sup>[4]</sup> , 冷却速度可近似按照关系式  $(dT/dt)_{t=0} = -h_i(T_a - T_b)(\rho C_s d)$  进行计算 . 式中 :  $h_i = 1 \times 10^6 \text{ J} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot ^\circ\text{C})^{-1}$  ;  $T_a$  为熔体的起始温度 ;  $T_b$  为衬底温度 ;  $\rho$  为合金密度 ;  $C_s$  为单位质量合金的比热 ;  $d$  为试样厚度 ( 或直径的四分之一 ) . 计算结果如表 2 所示 .

对不同成分的铸棒、楔形片及两种厚度的条

表 1 不同成分 Al-Cr 合金在不同工艺条件下的厚度

Tab.1 Sample sizes of Al-Cr alloy with different Cr content prepared by different methods

合金	铸棒直径/mm	楔形片厚度/mm	900 r/min 条带厚度/ $\mu\text{m}$	1700 r/min 条带厚度/ $\mu\text{m}$
Al-1Cr	12.5	1.27	115	70
Al-2Cr	12.5	1.01	135	70
Al-5Cr	12.5	0.75	145	80

带进行了 XRD 分析,如果如图 1 所示,可见,对同一种成分的合金,金属间化合物的含量呈现铸棒→楔形片→厚条带→薄条带递减的趋势. Al-2Cr 两种条带和 Al-5Cr 薄条带中未发现  $Al_{13}Cr_2$ .

图 2 为不同厚度 Al-5Cr 合金条带的 TEM 形貌及衍射照片.

3 形核动力学分析

表 2 不同成分 Al-Cr 合金在不同工艺条件下的冷却速度

Tab.2 Cooling rate of Al-Cr alloy with different Cr content prepared by different methods				K/s
合金	铸棒	楔形片	900 r/min 条带	1700 r/min 条带
Al-1Cr	47.89	471.4	$3.3 \times 10^6$	$5.41 \times 10^6$
Al-2Cr	48.54	600.73	$2.74 \times 10^6$	$5.28 \times 10^6$
Al-5Cr	49.09	818.8	$2.5 \times 10^6$	$4.54 \times 10^6$

常规凝固常在很小过冷下开始形核,满足形核热力学条件的往往只有单个稳定相.在快速凝固过程中,合金熔体达到极大的起始形核过冷,稳定相和亚稳相可同时满足热力学条件.这时某一相的优先形核,则是由于其形核动力学条件比其它更具优势所致.因此,为判定初生相选择的顺序,必须从不同相形核动力学竞争的角度来考虑.

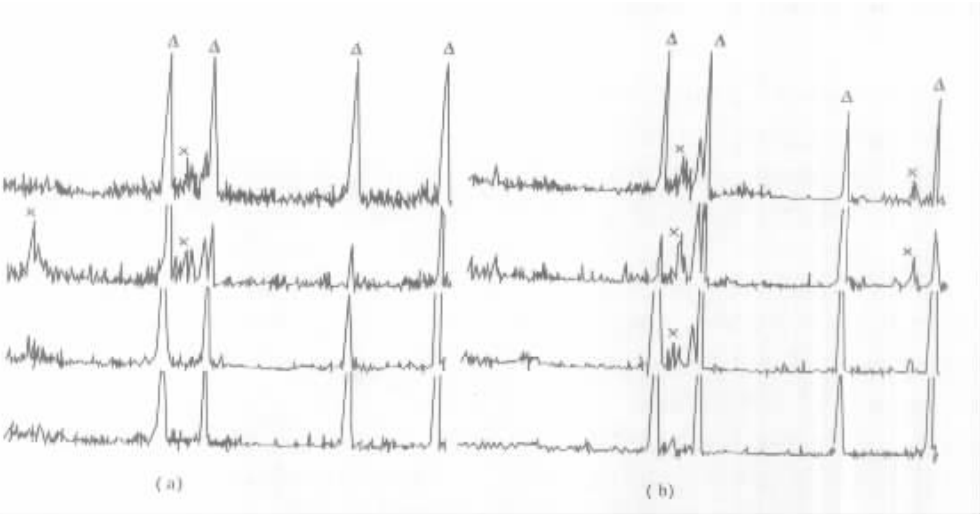
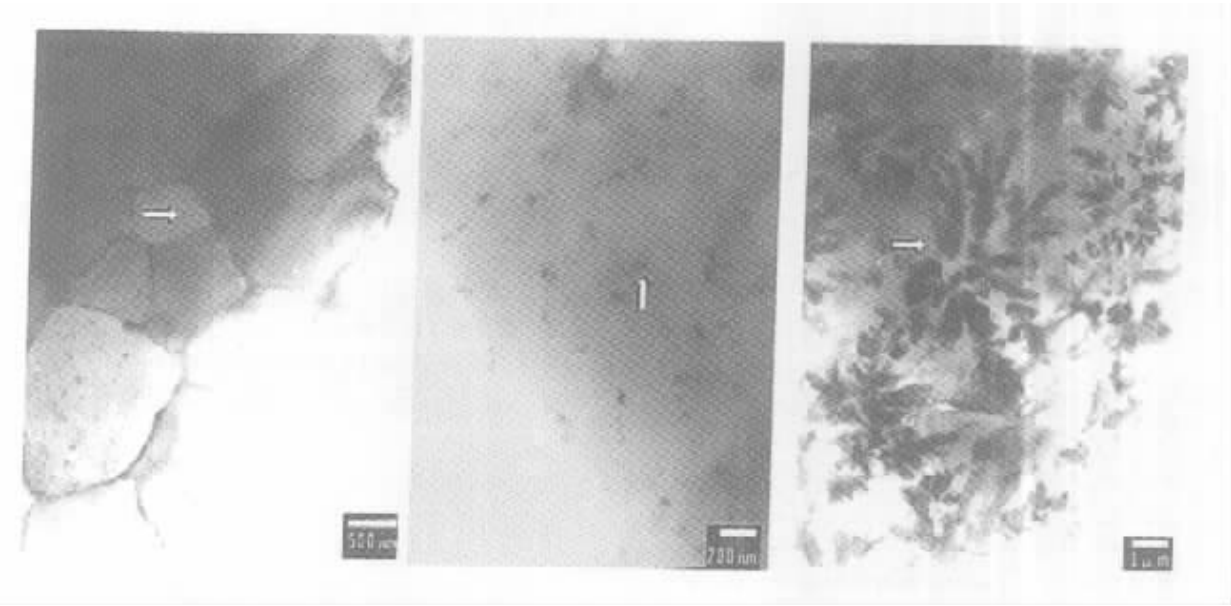
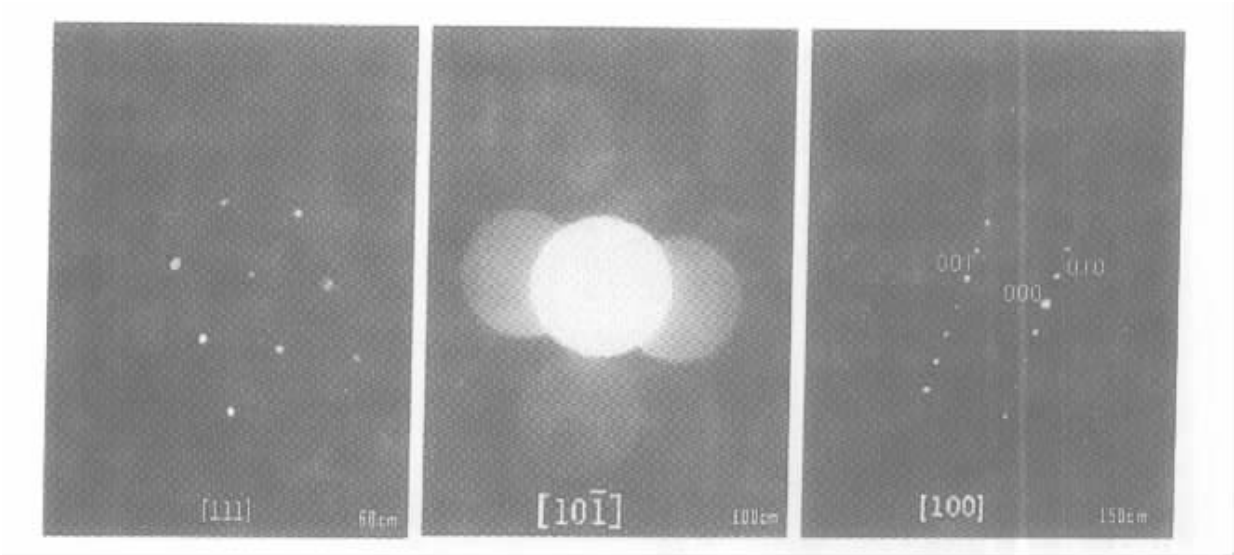


图 1 不同成分 Al-Cr 合金 XRD 谱

Fig.1 XRD spectrum of Al-Cr alloy with different Cr content



(a) Al-2Cr 合金 135  $\mu\text{m}$  条带      (b) Al-5Cr 合金 80  $\mu\text{m}$  条带      (c) Al-5Cr 合金 145  $\mu\text{m}$  条带



(d) (a)图中箭头处 SAED                      (e) (b)图中箭头处 SAED                      (f) (c)图中箭头处 SAED

图 2 Al-2Cr 及 Al-5Cr 合金条带的 TEM 形貌及衍射照片

Fig.2 TEM images and SAED pattern of Al-2Cr and Al-5Cr alloy

在合金熔体中总存在一些数量随温度高低而变的原子团簇,对于在大的冷却速度和过冷度下开始的快速凝固过程,原子团簇的存在偏离平衡,原子团簇的分布与稳态值有所区别<sup>[5]</sup>.因此,用稳态形核理论来处理形核问题不一定能符合实际过程.在相对较慢的原子迁移情况下,具有临界尺寸的原子团簇的形成是一个时间依从的瞬态过程,在这之前的这段时间称为孕育期 $t_{tr}$ ,计算公式为<sup>[6]</sup>

$$t_{tr} = \frac{7.2Rf(\theta)}{1 - \cos\theta} \cdot \frac{a^4}{d_a^2 x_{L,eff}} \cdot \frac{T_r}{DS_m \Delta T_r^2} \quad (1)$$

式中: $d_a$ 为固相平均原子直径; $S_m$ 为摩尔熔化熵; $R$ 为气体常数; $D$ 为熔体中的扩散系数; $a$ 为原子跳跃距离; $f(\theta) = 0.25(2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta)$ ; $\theta$ 为接触角; $T_r = T/T_m$ , $T_m$ 为固相熔点; $\Delta T_r = 1 - T_r$ ; $x_{L,eff}$ 为有效合金浓度系数.当晶核中富 $A$ 时, $x_{L,eff} = x_a/x_a^{clu}$ ;富 $B$ 时, $x_{L,eff} = x_b/x_b^{clu}$ . $x_{a(b)}$ 和 $x_{a(b)}^{clu}$ 分别为合金和晶核中 $a(b)$ 的浓度.

对于旋铸法制备的快速凝固合金,凝固是在连续冷却过程中发生和完成的.因此在达到一定过冷下,合金熔体中存在临界尺寸的原子团簇是否到达引发形核时的临界值,需由液相线以下连续冷却过程中单位熔体体积内形成的胚核总数来确定,这个胚核总数 $N_t$ 可以表达为

$$N_t(T_i, t_i) = \sum_i J_i(T_i, t_i) \delta t. \quad (2)$$

式中: $T_i$ 为熔体温度; $t_i$ 从液相线温度开始冷却

的时间; $\delta t$ 用于数学计算的时间增量.假设在连续冷却过程中冷速保持不变,可表示为: $\dot{T} = (T_L - T_i)/t_i$ .这时,时间依从的形核速率 $J_t$ 可以表示为

$$J_t = J_s \left[ 1 + 2B \sum_{m=1}^{\infty} (-1)^m \exp(-m^2 t/\tau) \right]. \quad (3)$$

式中: $J_s$ 为稳态形核速率; $\tau$ 为瞬态形核中的“时间滞后”; $B$ 为与原子团簇有关的系数,对于凝固开始前在液相线以上经过足够过热的熔体, $B$ 可近似为1.由上式,当 $t > 5\tau$ 后, $J_t$ 可达 $0.99J_s$ ,因而可将 $t_{tr} = 5\tau$ 视为瞬态延续时间,即孕育期.当某一相胚核总数达到临界值时,则可作为初生相形核.比较凝固过程中可能作为初生相形核的各相到达临界胚核总数时的时间大小,具有较短形核孕育期的相将优先形核.

根据以上分析,计算得快速凝固 Al-Cr 合金形核相选择图如图 3 所示, $t$ 为凝固开始到初生相开始形核所经历的时间,两条曲线的交点即为临界条件.计算所用数据如表 3 所示.

图 3(a)中,合金成分为 Al-2Cr,对于 70  $\mu\text{m}$  条带和 135  $\mu\text{m}$  条带,由于  $\alpha\text{-Al}$  较先达到临界胚核数,故  $\alpha\text{-Al}$  固溶体首先析出.

图 3(b)中,合金成分为 Al-5Cr,两种厚度条带中  $\text{Al}_{13}\text{Cr}_2$  均作为初生相析出,对于快凝 80  $\mu\text{m}$  条带,接近于临界条件,与实验中观察到的细小析出相对应.

表 3 Al-Cr 合金相选择计算用数据

Tab.3 Data used for calculation of phase selection of Al-Cr alloy

项目	原子量/(g/mol)	$\rho/(g/cm^3)$	$T_m/K$	$\Delta H_m/(kJ/mol)$	$\Delta S_m^0/(kJ/(mol \cdot K))$	$C_l/(J/(mol \cdot K))$
Al	26.98	2.7	933	10.79	11.56	29.31
Cr	51.99	7.19	2148	15.84	7.37	39.35
Al <sub>13</sub> Cr <sub>2</sub>			1063		21.1	

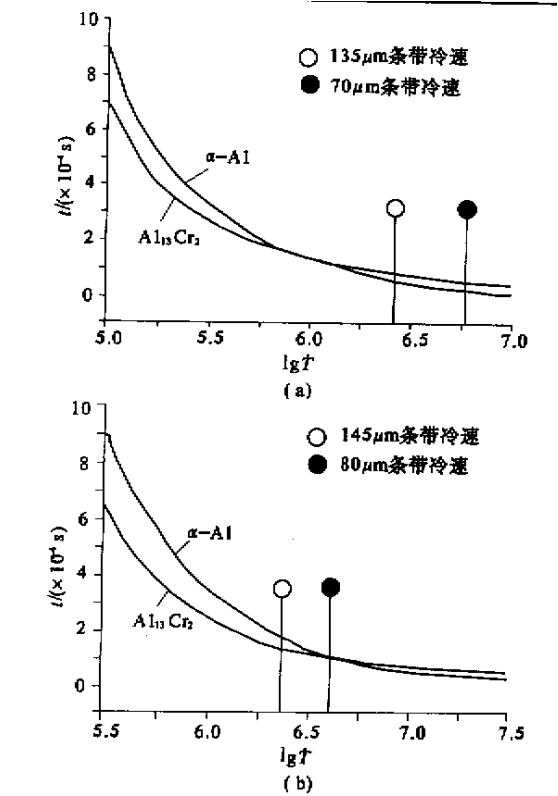


图 3 不同成分 Al-Cr 合金相选择图

Fig.3 Phase selection maps of Al-Cr alloy with different Cr content

4 结论

(1) 用连续冷却下瞬态形核理论对单辊旋铸

技术所制备的快速凝固 Al-Cr 合金的形核规律进行了分析计算,得到了在不同成分、不同冷速下的形核孕育期与冷却速度之间的关系,从而得出二元合金中的初生相选择规律,并同实验结果有较好的符合。

(2) 从计算结果看,对于快凝 Al-Cr 合金而言,随着溶质含量的提高,抑制金属间化合物相首先形核所需的临界冷速增大,即完全过饱和单相  $\alpha-Al$  的组织只能在很大的冷速或极薄的条带中形成。

参考文献:

[1] 沈宁福,汤亚力,关绍康,等.凝固理论进展与快速凝固[J].金属学报,1996,32(7):673.  
[2] ISHIHARA K N, MAEDA M, SHINGU P H. The Nucleation of Metastable Phase From Undercooled Liquids[C]. London: Pergamon Press Ltd, 1985. 2113-2117.  
[3] 章守华,程天一.快速凝固技术与新型合金[M].北京:宇航出版社,1990.  
[4] 胡汉起,沈宁福.金属凝固原理[M].北京:机械工业出版社,1991.  
[5] KELTON K F. Analysis of crystallization kinetics[J]. Mater Sci & Tec, 1997, 13(1):142-150.  
[6] SHAO G, TSAKIROPOULOS P. Calculation of Phase Competition and selection in solidification using a combined nucleation and calphad approach[J]. Mat Res Soc Symp Proc, 1996, 398:45-50.

The Microstructure and Nucleation Kinetics in RS Al-Cr Alloys

REN Chen-xing<sup>1</sup>, SUN Yu-feng<sup>2</sup>, TANG Ya-li<sup>1</sup>, SHEN Ning-fu<sup>1</sup>

(1. College of Material & Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450002, China; 2. College of Materials Science & Engineering, University of Science & Technology Beijing, Beijing 100083, China)

**Abstract:** The nucleation kinetics and microstructure of Al(1~5)Cr(wt%) rapidly solidified alloys are calculated and studied by continuous cooling method. The relationship between nucleation and cooling rate is obtained, thereby the phase selection rule is obtained, which means that a phase preferentially nucleated in a alloy is due to its superior nucleation kinetics conditions. In Al-Cr alloy, the more the Cr content is, the larger critical cooling rate is required to suppress the intermetallica compound. The saturation solid solution can only be formed in very thin ribbons. The calculation results agree well with the experiment results.

**Key words:** rapid solidification; Al-Cr alloy; nucleation competition; phase selection; continuous cooling