

# 细化剂对等轴枝晶生长形态和元素微观偏析的影响

东青<sup>1</sup>, 张佼<sup>1</sup>, 董锦芳<sup>1</sup>, 谢红兰<sup>2</sup>, 孙宝德<sup>1</sup>

(1. 上海市先进高温材料及其精密成形重点实验室, 上海交通大学, 上海 200240)

(2. 上海光源, 上海应用物理研究所, 上海 215600)



孙宝德

**摘要:** 在材料微观组织与性能的研究中, 对等轴晶形核及生长过程的研究具有重要的科研价值和实用意义。除了通过数学模型进行理论研究, 直接的观察极有必要。长期以来, 由于高温熔体对可见光不透明, 金属的凝固过程一直是一个“黑箱”。X射线同步辐射成像技术的发展使金属凝固过程的动态、连续观察成为可能。作为一种高亮度、高能量的X射线源, 同步辐射X光可以穿透数毫米厚的铝熔体并形成清晰影像。近年来, 本课题组针对合金凝固过程中的形态演化问题, 在上海同步辐射光源开展了持续研究, 本文介绍了其中部分研究结果, 内容涉及凝固过程中等轴枝晶的形成和长大的动态观察, 特别关注形核剂的添加对等轴枝晶生长形态和元素微观偏析的影响。

**关键词:** 等轴枝晶; 合金细化剂; 形态; 偏析

**中图分类号:** TG292 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674—3962 (2016)09—0702—05

## Effect of Alloy Refiners on Growth Morphology and Micro-Segregation of Equiaxed Dendrites

DONG Qing<sup>1</sup>, ZHANG Jiao<sup>1</sup>, DONG Jinfang<sup>1</sup>, XIE Honglan<sup>2</sup>, SUN Baode<sup>1</sup>

(1. Shanghai Key Laboratory of Advanced High-Temperature Materials and Precision Forming, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

(2. Shanghai Synchrotron Radiation Facility, Shanghai Institute of Applied Physics, Shanghai 215600, China)

**Abstract:** It has important scientific value and practical significance to investigate nucleation and growth process of equiaxed dendrites. In addition to theoretical study by mathematical model, direct observations are very necessary. For a long time, the solidification process of metals has been a "black box" due to the high temperature melt that is opaque to visible light. The development of X-ray synchrotron radiation imaging technology has made it possible to carry out dynamic and continuous observations of metal solidification. As a high brightness, high energy X-ray source, synchrotron radiation X-ray can penetrate aluminum melt with a thickness of several millimeters and obtain clear images. In recent years, our research group carried out continuous research in the field of alloy solidification morphology evolution in Shanghai synchrotron radiation facility (SSRF). Some research results were reported in this paper, involving dynamic observations of the formation and growth of the equiaxed dendrites. A special attention was paid to the effect of alloy refiners on growth morphology and micro-segregation of equiaxed dendrites.

**Keywords:** equiaxed dendrites; alloy refiners; morphology; segregation

## 1 前言

金属材料的微观组织对其力学性能具有重要影响。

收稿日期: 2015-09-15

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51374143); 上海市自然科学基金资助项目(12ZR1414500)

第一作者: 东青, 男, 1982年生, 博士后

通讯作者: 孙宝德, 男, 1963年生, 教授, 博士生导师, Email: bdsun@sjtu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2016.09.08

在液态金属成型阶段, 材料力学性能尤其是强度的提升一般通过两个基本途径实现。其一, 获得较为完整的单晶组织, 避免各类组织缺陷。该方法应用于高端精密铸造过程, 如高温合金单晶叶片的制造<sup>[1,2]</sup>, 为了得到整齐排列的柱状晶组织, 需要进行选晶以及在凝固过程中严格控制温度梯度、冷却速度等参数<sup>[3]</sup>; 其二, 获得均匀细小的等轴晶组织, 通过增加晶粒数量提高材料的强度及塑性。此外, 对于大型铸锭而言, 得到均匀细小的晶粒组织有利于减轻铸造过程中的开裂和元素偏析, 提高成材率。这对于大规模的工业生产具有重要意义。

细化晶粒的方法一般包括凝固工艺调整、形核剂添加以及在凝固过程中施加电磁和超声等外场<sup>[4-6]</sup>。合金细化剂是当前应用最广泛、效果最好的方法。对于铝及铝合金而言, Al-Ti-B 中间合金具有较好的异质形核作用。研究表明, Al-Ti-B 中间合金加入熔体后会释放出 TiB<sub>2</sub> 等在高温下较为稳定的化合物粒子。 $\alpha$ -Al 晶粒可以依附 TiB<sub>2</sub> 等粒子异质形核。目前, Al-Ti-B 中间合金对铝合金的细化机制尚不完全明确。各国学者提出多种理论解释形核过程, 包括硼化物理理论、相图-包晶理论、包晶壳理论、超形核理论、二重粒子形核理论、溶质理论和自由生长理论等<sup>[7]</sup>。

对等轴晶形核及生长过程的研究具有重要的科研价值和实用意义。除了通过数学模型进行理论研究, 直接的观察同样极有必要。长期以来, 由于高温熔体对可见光不透明, 金属的凝固过程一直是一个“黑箱”。X 射线同步辐射成像技术的发展使金属凝固过程的动态、连续观察成为可能。作为一种高亮度、高能量的 X 射线源, 同步辐射 X 光可以穿透数毫米厚的铝熔体并形成清晰影像。近年来, 本课题组针对合金凝固过程中的形态演化问题在上海同步辐射光源开展了持续研究, 本文介绍其中部分研究结果, 内容涉及凝固过程中等轴枝晶的形成和长大的动态观察, 特别关注形核剂的添加对等轴枝晶生长形态和元素微观偏析的影响。

## 2 实验过程

### 2.1 实验材料和样品制备

实验采用两种合金材料, 分别为高纯度 Al-15.0 wt. % Cu 合金以及含有 TiB<sub>2</sub> 粒子的 Al-15.0 wt. % Cu 合金(均采用 5N 高纯 Al 和高纯 Cu 配制)。TiB<sub>2</sub> 粒子以中间合金的方式添加到合金材料中。所用的中间合金为自制, 成分为 Al-5Ti-1B<sup>[7]</sup>。由文献[8]可知, 当中间合金添加量超过 0.2% 时, 平均晶粒尺寸将降至 100  $\mu$ m 以下, 不利于实验观察。为确保在当前成像分辨率下较好的观察等轴晶的生长过程, 最终确定该合金添加量为 0.05 wt. %。将熔炼好的合金用线切割方法切割成 60 mm  $\times$  15 mm  $\times$  0.5 mm 的矩形薄片。金属片表面用砂纸打磨平整。然后将矩形薄片夹在两片 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷片之间, 单片 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷片的尺寸为 80 mm  $\times$  25 mm  $\times$  0.1 mm。样品边缘用 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和硅溶胶的混合物粘合, 每个样品边缘沿长度方向等距离(每隔 8 mm)嵌入 4 个热电偶, 用以测量样品不同位置的温度数据。

### 2.2 实验装置和方法

实验在上海光源的成像线站 BL13W1 进行, 线站设

备布局如图 1 所示。为与该平台实现对接, 自制了微型定向凝固装置, 如图 2。该装置主要包括炉体、加热系统、冷却系统、测温系统和微动系统。炉体前后壁分别开有透光孔以使 X 光通过。实验过程中, 样品被固定在样品台上竖直放置, 将样品上的热电偶通过陶瓷管与电阻炉外的测温装置连接, 进而连接至控制电脑。开启温度测量软件实时监测及记录样品温度。加热前向炉内充入少量氩气以减少样品氧化。准备工作完成后, 开启加热系统对样品进行均匀加热至 955 K(高于该合金熔点), 保温时间为 60 min 以确保样品完全熔化且熔体的温度和成分趋于一致。样品完全熔化后, 开启位于样品台下方的气冷系统, 自样品底端吹送氩气, 使样品自下而上开始定向凝固。通过控制氩气流量和电阻炉功率控制温度梯度和凝固速度。对于 Al-15.0 wt. % Cu 合金, 冷却速度为 0.44 K/s, 温度梯度为 1.6 ~ 2.5 K/mm。对于添加 TiB<sub>2</sub> 粒子的 Al-15.0 wt. % Cu 合金, 冷却速度为 0.073 K/s, 温度梯度为 3.8 ~ 4.0 K/mm, X 射线的能量为 20 keV, 波长为 1.24  $\text{\AA}$ , 每张照片的曝光时间为 3.5 ~ 5.0 s。

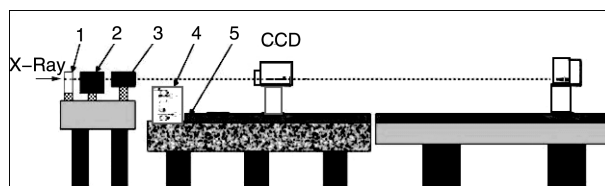


图1 实验室设备布局

(1-电离室, 2-斩波器, 3-快门, 4-样品台, 5-导轨)

Fig. 1 Layout of experimental equipments (1-ionization chamber, 2-chopper, 3-shutter, 4-specimen stage, 5-rail)

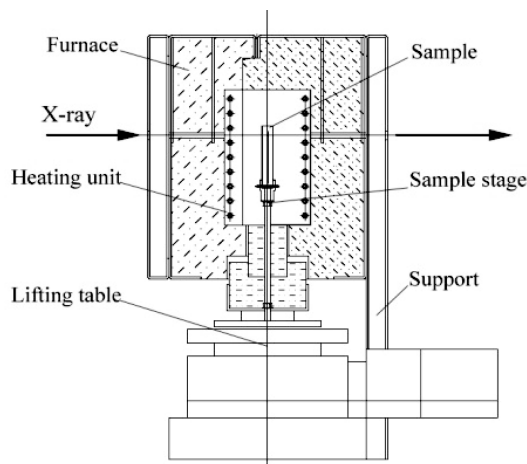


图2 自制用于X射线成像实验的定向凝固装置

Fig. 2 Sketch of self-made directional solidification equipment

### 3 结果和讨论

Al-15 wt. % Cu 合金定向凝固过程中等轴枝晶的动态生长过程如图 3 所示。第一帧图片为等轴枝晶出现之前的最后一张完全熔体照片, 将其拍摄时刻被设定为  $t=0.0$  s, 在图 3b 中, 在靠近图片下边缘中央处观察到一个枝晶的形核。可以较为清楚地看到组成该核心的四条晶臂成十字形, 每条晶臂的长度约为  $200 \sim 300 \mu\text{m}$ 。核心形成后, 在熔体中迅速长大, 原有的四条小晶臂生长最快, 发育为一次晶臂, 并在其上生长出二次晶臂, 如图 3c 所示。此时, 等轴枝晶的特征已经完全具备。在图 3d 中, 位于中央位置的等轴枝晶继续长大。可以注意到除了一次晶臂继续伸长, 二次晶臂的交叉扩展

生长是等轴枝晶生长的重要特征。二次晶臂的生长前沿位于两个一次晶臂尖端的连线上。最终等轴枝晶因为这种生长方式而成长为规则的正方形结构, 一次晶臂位于正方形的对角线, 二次晶臂的生长前沿构成正方形形态的四条边。在图 3d 的左侧, 发现一个新的等轴枝晶。随着生长的进行, 该枝晶与位于图片中央的等轴枝晶逐渐靠近。在图 3e 中, 两者的生长界面发生接触, 形成晶界。同时, 在其他方向和位置也有等轴枝晶的形核和生长, 如图 3f 所示。此时, 观察区内的枝晶已经基本停止生长, 可以大致勾勒出位于图片中央的等轴枝晶的基本形状。大致为正方形形态, 每个一次晶臂的长度约为  $4.2 \text{ mm}$ , 表明该样品结晶后的晶粒较为粗大。

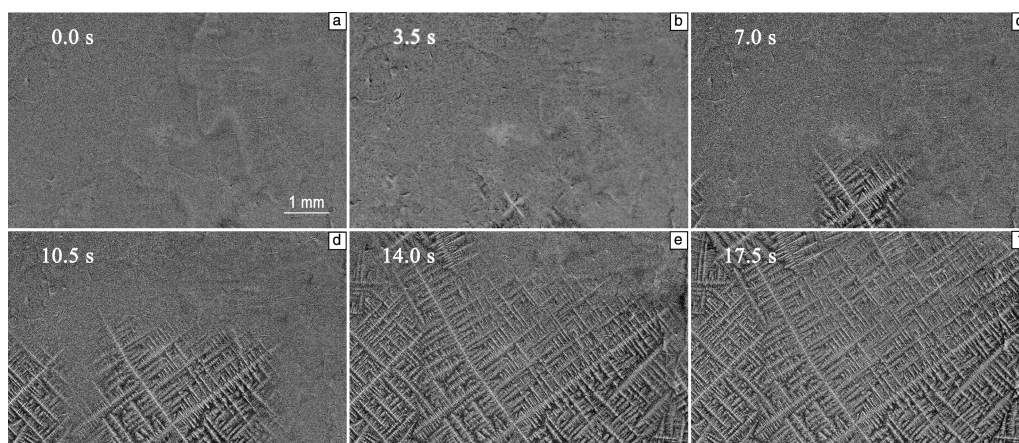


图 3 Al-15 wt. % Cu 合金凝固过程中等轴枝晶的生长

Fig. 3 Growth of equiaxed dendrites in directional solidification of Al-15 wt. % Cu alloy

图 4 显示添加形核剂后 Al-15 wt. % Cu 合金在凝固过程中等轴枝晶的生长。等轴枝晶形核最先被发现的时刻设定为  $t=0.0$  s。添加  $\text{TiB}_2$  粒子后, 等轴枝晶形核点的密度明显增加, 如图 4a。从分布上看, 形核点大都集中在观察区两侧, 中央区域较少。相邻形核点的最近距离仅有约  $270 \mu\text{m}$ , 大部分形核点的间距在  $400 \sim 700 \mu\text{m}$  范围内。随着凝固时间的延长, 晶体核心逐渐长大, 形成明显的枝晶臂, 如图 4b~c 所示。与图 3 中所示的等轴枝晶相比, 这些等轴枝晶除了尺寸较小以外, 在形态上也同前者有较大区别。其形态不是规则的正方形, 而更多是趋于不太规则的菱形形态。造成这种现象的原因是由于晶体数量的增加和不均匀分布, 导致晶体周围的温度及溶质场分布不再容易保持对称, 进而使等轴枝晶在较小的范围内的生长具有一定的方向性, 从而形成菱形形态。在图 4d 中, 可以观察到在等轴枝晶较为密集

的区域, 即观察区两侧, 相邻的晶体已经开始接触并停止生长。而在观察区的中央部分, 由于等轴晶数量较少, 仍然存在较多的熔体。随着凝固的进行, 如图 4e~f, 由于 Cu 原子的累积, 这些熔体的成分会逐渐接近共晶成分, 并最终在相邻的等轴晶之间形成共晶。图 5 是添加形核剂后 Al-15 wt. % Cu 合金完全凝固后的金相照片。由于熟化的原因, 枝晶在生长后期的形貌与前期略有区别, 可以较为明显的观察到等轴晶之间的共晶组织。

由于观察范围很小, 利用同步辐射原位成像技术难以评价合金凝固的宏观偏析, 但可以较清楚地了解合金微观偏析的特点。图 6 反映了 Al-15 wt. % Cu 合金凝固过程的微观偏析情况。如图 6a 所示, 在无细化剂添加情况下, 由于等轴晶的高阶晶臂排列较为稀疏, 枝晶生长过程中排出的溶质 Cu 很大一部分富集在枝晶网络的间隙

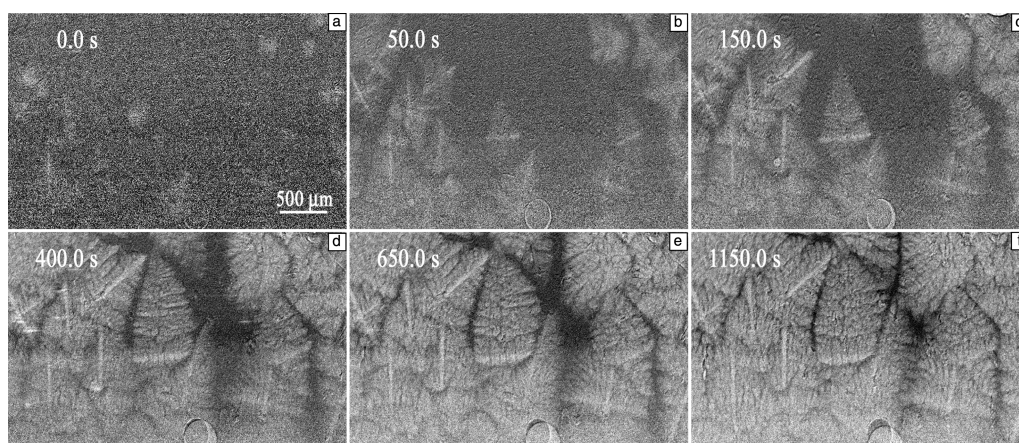


图4 添加形核剂后 Al-15 wt.% Cu 合金凝固过程中等轴枝晶的生长

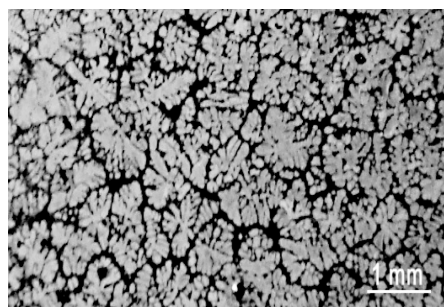
Fig. 4 Growth of equiaxed dendrites in directional solidification of Al-15 wt.% Cu alloy adding TiB<sub>2</sub> particles

图5 添加形核剂后 Al-15 wt.% Cu 合金完全凝固后的等轴枝晶

Fig. 5 Equiaxed dendrites of Al-15 wt.% Cu alloy adding TiB<sub>2</sub> particles after solidification

里,即微观偏析主要出现在高阶晶臂及其附近的范围内。而对于添加细化剂的情况,如图6b所示,由于形核密度大,凝固进程加快,晶核生长过程中排出的溶质得以迅速在独立枝晶间有限的空间内富集,导致这部分区域的熔体浓度迅速升高形成较大的共晶区,因而此时微观偏析主要出现在独立等轴枝晶及其之间的共晶区。

#### 4 结 语

本文通过同步辐射 X 射线原位成像的方法观察了亚共晶 Al-Cu 合金凝固过程中等轴枝晶的形核与生长。比较了形核剂添加前后合金的凝固形态的改变,研究发现:

(1)形核剂改变了等轴枝晶的生长形态。添加 TiB<sub>2</sub> 粒子的 Al-15.0 wt.% Cu 合金,形核点密度增加,等轴枝晶的生长具有一定的方向性,以不规则的菱形形态长大。

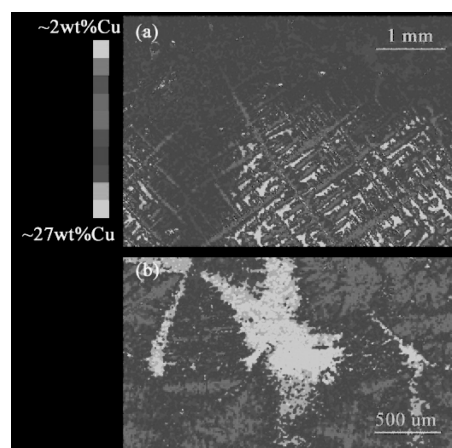


图6 Al-15 wt.% Cu 合金凝固过程的溶质分布: (a)无细化剂, (b)添加细化剂

Fig. 6 Micro-segregation in the solidification process of the Al-15 wt.% Cu alloy without TiB<sub>2</sub> particles adding (a) and with TiB<sub>2</sub> particles adding (b)

(2)形核剂影响合金的微观偏析特点。在无细化剂添加情况下,微观偏析主要出现在高阶晶臂及其附近的范围内。添加细化剂后,微观偏析主要出现在独立等轴枝晶及其之间的共晶区。

#### 参考文献 References

- [1] Siredey N, Boufoussi M, Denis S, et al. *Journal of Crystal Growth* [J], 1993, 130: 132-146.
- [2] Esaka H, Shinozuka K, Tamura M. *Materials Science and Engineering A* [J], 2005, 413-414: 151-155.
- [3] Kim Y M, Wang L, You B S. *Journal of Alloys and Compounds* [J], 2010, 490: 695-699.
- [4] Yan Z., Li X., Cao Z., et al. *Materials Letters* [J], 2008, 62:



4389–4392.

- [5] Zhang J, Kang S B, Yu H, *et al.* *Materials and Design* [J], 2011, 32: 3566–3569.

- [6] Han Yanfeng(韩延峰). *Thesis is for Doctorate* [D]. Shanghai;

Shanghai Jiao Tong University, 2007.

- [7] Han Y, Shu D, Wang J, *et al.* *Materials Science and Engineering A* [J], 2006, 430: 326–331.

(本文为本刊约稿 编辑 盖少飞)