金属熔体微滴凝固过冷度的 DSC 研究

官万兵 高玉来 翟启杰* 徐匡迪

(上海大学材料科学与工程学院, 上海 200072. * 联系人, Email: qjzhai@staff.shu.edu.cn)

摘要 采用 DSC 实验方法研究了冷却速率对金属熔体微滴凝固过冷度的影响, 并从理论上进行了分析, 得到了冷却速率对过冷度的影响及其变化趋势的具体规律. 结果表明, 过冷度随着冷却速率增大而提高, 且过冷度随冷却速率增大而变化的趋势逐渐减小. 当冷却速率无限增大时, 过冷度随冷却速率增大而提高的趋势趋近于零, 由此可知过冷度随着冷却速率的增大而提高存在上限极值.

关键词 DSC 冷却速率 过冷度 微滴凝固

过冷度是金属熔体凝固过程的一个重要参数, 也是金属凝固特性的一个重要表征, 微小液滴因其尺寸的减小, 过冷度对凝固过程的影响尤为显著^[1-3]. 通常, 可以利用 DTA 或 DSC 对金属熔体凝固过冷度进行研究^[4-8]. Mueller^[9]采用 DTA 研究了冷却速率对金属熔体微滴凝固过冷度的影响, 结果表明冷却速率越大, 过冷度越大. 因此, 通过减小熔体微滴尺寸, 增大冷却速率, 是促使过冷度提高的一个有效途径. 然而, 过冷度的变化趋势尚未有过报道, 使得对过冷度随冷却速率增大而提高的具体规律缺乏科学的认识, 有待进一步研究.

本文通过 DSC 实验方法, 以金属纯铝熔体微滴为对象, 研究了冷却速率对金属熔体微滴凝固过冷度及其变化趋势的影响规律, 并从理论上对此进行了深入的分析.

1 实验方法

选用纯度(质量分数)为 99.6% 的纯 Al 粉末作为研究对象, 通过 TC10 分级设备将粉末分成若干等级, 选取某一等级样品进行实验, 该粉末平均粒径为 20 μm . 取一定量粉末与有机分散剂(曲拉通)混合均匀, 用吸管把混合液滴入 DSC 的 Al_2O_3 坩锅中, 进行加热和冷却过程的差热分析, 升温速率为 30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 冷却速率分别为 5, 10, 15, 20, 25 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$. 实验在美国 TA 公司生产的 TAS-DFQ600 型差扫描量热计中进行.

2 实验结果与分析讨论

图 1 为纯铝微粉加热和冷却过程的 DSC 曲线. DSC 实验的过冷度 T 采用 Mueller 的定义进行计算, 如下式^[9]:

$$\Delta T = T_M - T_N, \quad (1)$$

式中 T_M 为熔化温度, 通过切线外推法获得, T_N 为凝

固形核温度, 以凝固 DSC 曲线的峰值温度表征, DSC 曲线获得的特征温度值以及过冷度计算值列入表 1 中.

由表 1 可以得到过冷度与冷却速率的关系, 结果如图 2 所示. 从图中可以看出, 冷却速率越大, 过冷度越大, 但过冷度随冷却速率增大而提高的变化趋势($d\Delta T/dR$)减小.

李强等人^[10]通过 DSC 和助溶剂相结合的方法实现了金属 Ge 熔体的深过冷, 同时得到了过冷度随冷却速率变化的具体规律. 其结果表明, 随着冷却速率的增大, 微滴凝固的过冷度增大, 且随冷却速率增大, 过冷度曲线的斜率逐渐增加, 即过冷度随着冷却速率增大而变化的趋势随之增大. 这一研究结果与本研究得到的结果不尽相同.

通常, 冷却速率对金属熔体凝固过冷度影响可用下式表示^[9]:

$$\ln(\Delta T/R) = -\ln(a\Omega_a) + \frac{Af(\theta)\sigma^3 T_M^2}{\Delta H_V \Delta T^2 kT}, \quad (2)$$

式中, ΔT 为过冷度, R 为冷却速率, a 为接触表面积, A 为微滴形状因子 (球形微滴为 $3/16\pi$), Ω_a 为前置因子, σ 为固液界面能, T 为凝固温度, ΔH_V 为熔化焓, k 为 Boltzmann 常数, $f(\theta)$ 为接触角因子.

由方程(2)可得^[11]

$$\ln(\Delta T) - B \cdot \frac{1}{\Delta T^2 (T_M - \Delta T)} = \ln R - \ln(a\Omega_a), \quad (3)$$

式中 $\ln(a\Omega_a)$ 可视为常数. 其中

$$B = \frac{Af(\theta)\sigma^3 T_M^2}{\Delta H_V k}, \quad (4)$$

此外, 令

$$F(\Delta T) = \Delta T^2 (T_M - \Delta T), \quad (5)$$

图 1 不同冷却速率 DSC 曲线
(a) 5 °C/min; (b) 10 °C/min; (c) 15 °C/min; (d) 20 °C/min; (e) 25 °C/min

表 1 冷却速率与对应特征温度及过冷度值

冷却速率 $R/^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	5	10	15	20	25
熔化温度 $T_M/^\circ\text{C}$	653.14	653.07	653.22	652.94	653.48
形核温度 $T_N/^\circ\text{C}$	648.42	646.72	644.76	644.06	643.97
过冷度 $\Delta T/^\circ\text{C}$	4.72	6.35	8.46	8.88	9.51
$\Delta T/R$	0.944	0.635	0.564	0.444	0.38

图 2 过冷度与冷却速率的关系

因此

$$\frac{dF(\Delta T)}{d\Delta T} = \Delta T(2T_M - 3\Delta T) \quad (6)$$

根据坚增运等人^[12]的研究可知, 过冷度的最大值 ΔT 不超过金属熔化温度 T_M 的 $2/3$, 即 $\Delta T < 2/3 T_M$. 因此, 从式(6)可以推知, $F(\Delta T)$ 是单调递增函数, 即随着冷却速率的增大而单调递增. 由此, 根据方程(3)可以看出, 当凝固冷却速率增大时, (3)式右边增大, 那么如果过冷度减小, 则(3)式左边 $\ln(\Delta T)$ 减小, $B/\Delta T^2(T_M - \Delta T)$ 增大, 可得(3)式整个左边所有项之和随着冷却速率的增大而减小, 方程(3)两边不等. 因此, 过冷度随着冷却速率的增大而增大.

同时经过转化, 方程(2)可表示为如下:

$$\ln(\Delta T/R) = \frac{B}{\Delta T^2(T_M - \Delta T)} - \ln(a\Omega_a), \quad (7)$$

对(7)式进行分析表明, 随着冷却速率的增大, 过冷度与冷却速率的比值 $\Delta T/R$ 减小, 这一理论推导结果与本文实验吻合, 结果如图 3 所示.

将方程(7)进行 $d\Delta T/dR$ 的一次微分, 结果如下式:

图3 $\Delta T/R$ 与冷却速率的关系

$$\frac{d\Delta T}{dR} = \frac{1}{1 + B \frac{2T_M - 3\Delta T}{\Delta T^2 (T_M - \Delta T)^2}} \cdot \frac{\Delta T}{R}, \quad (8)$$

从上式可以看出, 因为 $\Delta T < 2/3 T_M$ 恒成立^[12], 因此 $d\Delta T/dR > 0$ 恒成立, 表明过冷度随着冷却速率的提高单调递增。

且由坚增运等人^[12]的研究结果, 可知

$$2 - 3 \frac{\Delta T}{T_M} - \frac{2 \frac{\Delta G_A T_M^2}{k}}{B} \left(\frac{\Delta T}{T_M} \right)^3 = 0, \quad (9)$$

式中 ΔG_A 为扩散活化能。

通过上式可计算得到

$$B = \frac{\Delta G_A}{k} \cdot \frac{\Delta T^3}{2T_M - 3\Delta T}, \quad (10)$$

因此, 把(10)式代入(8)式可得

$$\frac{d\Delta T}{dR} = \frac{1}{1 + \frac{\Delta G_A}{k} \cdot \frac{\Delta T}{(T_M - \Delta T)^2}} \cdot \frac{\Delta T}{R}. \quad (11)$$

对(11)式进行分析可得, 随着冷却速率的增大, 过冷度增大, 因此有 $\Delta T / (T_M - \Delta T)^2$ 增大, 同时结合对(7)式的分析结果可知, 过冷度对冷却速率的一次微分 $d\Delta T/dR$ 减小, 本文如图2所示的实验结果与理论分析一致。此外, 当冷却速率无限增大时, 一次微分 $d\Delta T/dR$ 趋近于零, 此即表明过冷度随冷却速率的无限增大而向某一极值靠近, 这与坚增运^[12]等人的研究结果吻合。然而, 李强等人^[10]获得的过冷度较大, 本文得到实验过冷度较小, 这主要是由于较小的冷却速率以及分散剂等因素造成的。

3 结论

冷却速率越大, 过冷度越大, 且过冷度随着冷却速率增大而增大的趋势减小, 过冷度随冷却速率增大呈上凸曲线变化。当冷却速率无限增大时, 过冷度对冷却速率的一次微分趋近于零, 因此, 可以推知即使冷却速率无限大, 过冷度也不可能无限增大, 即金属熔体微滴凝固的过冷度存在上限极值。

致谢 本工作为国家自然科学基金(批准号: 50401023)、上海市科委项目(批准号: 0452NM062)和中国博士后科学基金(批准号: 2004036316)资助项目。

参 考 文 献

- Ojha S N. Metastable phase formation during solidification of undercooled melt. *Materials Science and Engineering A*, 2001, 304-306: 114~118[DOI]
- Liu R P, Volkmann T, Herlach D M. Undercooling and solidification of Si by electromagnetic levitation. *Acta mater*, 2001, 49: 439~444[DOI]
- Liu X R, Cao C D, Wei B. Microstructure evolution and solidification kinetics of undercooling Co-Ge eutectic alloys. *Scripta Materialia*, 2002, 46: 13~18[DOI]
- Kim Y S, Hwang C W. Effect of composition and cooling rate on microstructure and tensile properties of Sn-Zn-Bi alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 2003, 352: 237~245[DOI]
- 王伟民, 边秀房, 秦敬玉. 变质元素 Sb 对 Al-Si 共晶合金熔体结构的影响. *材料研究学报*, 1999, 13(1): 58~62
- Liu Y Z, Chen Z H, Wang J N. Large undercooling rapid solidification and nucleation mechanism in multi-stage atomization. *Science and Technology of Advanced Materials*, 2001, 2: 181~184[DOI]
- Mizoguchi T, Perepezo J H. Nucleation behavior during solidification of casting iron at high undercooling. *Materials Science and Engineering A*, 1997, 226: 813~817[DOI]
- Cao C D, Letzig T, Gorler G P, et al. Liquid phase separation in undercooled Co-Cu alloys processed by electromagnetic levitation and differential thermal analysis. *Journal of Alloys and Compounds*, 2001, 325: 113~117[DOI]
- Mueller B A, Perepezo J H. The undercooling of aluminum. *Metal Trans A*, 1987, 18: 1143~1150
- 李强, 朱玉英, 何云华, 等. DSC法研究Ge熔体的过冷及凝固. *中国科学, G辑*, 2004, 34, (3): 241~246[摘要] [PDF]
- Guan W B, Gao Y L, Zhai Q J, et al. Undercooling of droplet solidification for molten pure aluminum. *Materials Letters*, 2005, 59(13): 1701~1704[DOI]
- 坚增运, 常芳娥, 马卫红, 等. 金属熔体的形核和过冷度. *中国科学, E辑*, 2000, 30 (1): 9~14

<https://engine.scichina.com/doi/10.1360/972005-109> (2005-01-18 收稿, 2005-03-31 收修改稿)