文章编号: 1004-0609(2007)03-0349-11

包晶合金定向凝固中的共生生长

傳恒志^{1,2},骆良顺¹,苏彦庆¹,郭景杰¹,李双明²,刘林²

(1. 哈尔滨工业大学 材料科学与工程学院,哈尔滨 150001;

2. 西北工业大学 凝固技术国家重点实验室, 西安 710072)

摘 要:对包晶合金定向生长特性进行分析,并与共晶系经典共生生长模型(Jackson-Hunt 模型)所描述的共生生长特性进行对比,提出包晶稳态过热共生生长模型,同时以 Fe-Ni 合金系为对象,对其亚包晶和过包晶成分在不同温度梯度 G 和生长速度 v 下进行定向凝固实验及组织分析。研究结果表明:在定向凝固条件下,包晶系两相严格的共生生长只有在进入稳态且温度高于包晶相变温度时才可能进行;包晶合金两相的共生生长尤其在 G/v 值高的平/胞界面形态,确实发生在 T_p温度以上,与提出的模型所预测的一致。
 关键词:包晶合金;共生生长;Fe-Ni 合金;定向凝固
 中图分类号:TG 111.4;TG 113.12

Coupled growth in directional solidification of peritectic alloys

FU Heng-zhi^{1, 2}, LUO Liang-shun¹, SU Yan-qing¹, GUO Jing-jie¹, LI Shuang-ming², LIU Lin²

(1. School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China;

2. State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: The growth characteristic of peritectic alloy during directional solidification was analyzed theoretically and compared with the growth characteristic described in the classical eutectic coupled growth model (Jackson-Hunt model), and a superheating steady state coupled growth model for peritectic alloy was presented. The microstructures of Fe-Ni peritectic system with hypo- and hyper-composition directionally solidified were investigated at different temperature gradients and growth velocities. The results show that the strict coupled growth between primary and peritectic phases only takes place at the temperature higher than peritectic phase transformation temperature in steady state. The temperature of coupled growth of the two solid phases is really above the peritectic reaction temperature. The theoretical and experimental results are confirmed each other.

Key words: peritectic alloys; coupled growth; Fe-Ni alloy; directional solidification

共生生长(Coupled growth)的概念源自共晶合金, 在单向热流下,两相以平面生长时,互相给对方提供 所需的组分,在液相中形成一个溶质和溶剂的扩散偶 场,保证两相稳定生长^[1-2]。人们对这种合作的生长机 制在包晶系统中存在的可能性进行了讨论,Chalmers^[3] 认为等温的包晶共生共长是可能的;Uhlmann 等^[4]则 指出包晶不能通过"共晶片层机制特性"凝固; Livingston 等^[5-6]认为在高温度梯度抑制初生相枝晶情况下,允许共生共长;Kurz 等^[7]通过实验证实在Sn-Sb合金定向凝固中存在共生生长现象;Boettinger^[8]系统研究了Sn-Cd包晶合金,未发现任何等温共生生长现象,并从理论上说明,包晶合金不可能发生类似于共晶合金的共生生长,而近年人们又先后报道在定向凝固的Ni-Al^[9]及Fe-Ni^[2,10]等合金中观察到初生相和包

基金项目: 国家自然科学基金重大资助项目(50395102, 50271020); 新世纪优秀人才支持计划资助项目(05-0350)

收稿日期: 2006-09-07; 修订日期: 2006-12-15

通讯作者: 苏彦庆, 教授; 电话: 0451-86417395; E-mail: suyq@hit.edu.cn

晶相的共生生长。由此可见,关于包晶合金是否存在 稳定共生生长的问题有待进一步研究和证实^[11]。

 1 共生生长的基本特征及包晶与共 晶的比较

两相共生生长源自共晶系统的定向凝固,共晶定 向凝固时固-液界面的过冷度为^[1]:

$$\Delta T = \Delta T_D + \Delta T_r \tag{1}$$

 ΔT 由两部分组成:一是由生长过程中界面前沿液 相中溶质的富集及侧向扩散综合形成的成分过冷度 ΔT_D ,二是相生长时界面形状偏离平面呈现曲面所产 生的曲率过冷度 ΔT_r (一般认为动力学过冷度 ΔT_K 与 ΔT_D 和 ΔT_r 相比甚小,可忽略不计)。其中:

$$\Delta T_D = \frac{\lambda v (1 - k_\alpha) C_E}{4D \left(\frac{1}{m_\beta} - \frac{1}{m_\alpha}\right)}$$
(2)

上式表明, ΔT_D 除受合金本身物性影响外, 它还 是生长速度和相间距的函数。而界面曲率过冷度ΔT_r 取决于合金熔点、两相间界面能及其相间距:

$$\Delta T_{\rm r} = \frac{2\sigma_{\alpha\beta}T_E}{\lambda\Delta H_s} \tag{3}$$

将式(2)和式(3)两者相加,即可得到两相共生生长时的过冷度Δ*T*、相间距λ与生长速度v之间的关系:

$$\frac{\Delta T}{m} = Q^L \lambda v + \frac{a^L}{\lambda} \tag{4}$$

$$\vec{x} \stackrel{\text{th}}{=} \frac{1}{m} = \frac{1}{m_{\alpha}} + \frac{1}{m_{\beta}}; \quad Q^{L} = \frac{D(1+\xi)^{2}}{\xi D_{L}} (C_{\beta} - C_{\alpha});$$
$$a^{L} = 2(1+\xi) \left[\frac{\alpha_{\alpha}^{L}}{m_{\alpha}} + \frac{\alpha_{\beta}^{L}}{\xi m_{\beta}} \right]; \quad \alpha_{\alpha}^{L} = (T_{E} / L_{\alpha}) \sigma_{\alpha L} \sin \theta_{\alpha L};$$

式(4)所揭示的过冷度与相间距在不同生长速度 下的关系如图 1 所示。可以看出,两项各自包含的过 冷度与片层间距的关系综合构成共晶合金总过冷度 Δ*T*。此外,在任一生长速度下的曲线有一最小值。这 意味着在曲线最小值左边,dΔ*T*/dλ<0,即随着λ的增 大,过冷度减小;在曲线最小极值右侧,dΔT/dλ>0, 表示随着λ的增大,过冷度增大。



图1 Δ*T*与λ和生长速度之间的关系

Fig.1 Relationships among ΔT , λ and growth velocity v

对于包晶合金,因两相液相线斜率具有相同的符号,故 m 变为 $1/m_{a}$ ^[8]。由于 $m_{a} > m_{\beta}$,所以式(4) 中的 m 恒为负值,这与共晶合金中的 m 始终是正值有 根本区别。分析式(4)可以看到,该式右侧诸参数 Q^{L} 、 λ 和 v 均恒为正值。对给定的 v, ΔT 依赖于 λ 的大小 且取决于 a^{L} 的符号。若 a^{L} 为正,则 ΔT 在任何情况下 均为负值,这表明根据式(4),包晶合金稳定的共生生 长是在负的过冷度下进行;若 a^{L} 为负, ΔT 的符号则 取决于式(4)右侧两项的大小,若后者(曲率项)大于前 者(成分过冷项),则 ΔT 为正,反之, ΔT 为负。图 2 所示为给定生长速度 v 时,包晶及共晶合金片层间距 λ 对过冷度的影响。由图可见,对共晶合金,由于 m_{β} 与 m_{a} 符号相反, a^{L} 恒为正值,故在任何情况下,片层 的共生生长都是在正过冷度下进行。只是在小的间距



图 2 凝固速度一定时片层间距对共生过冷度的影响 Fig.2 Influence of lamellar spacing λ on interface undercooling for given growth velocity ν

范围内随着 λ 的增大,过冷度减小;在大间距范围内, 随着 λ 的增大,过冷度增大。而对于包晶合金 $\Delta T 与 \lambda$ 的关系,在 a^{L} 为负时,只是当片层间距很小时,其共 生生长位于正过冷度区域,在片层间距较大及 $a^{L}>0$ 时,共生生长都只能在负的过冷度即过热下进行。

图 3 所示为共晶与包晶两相定向生长中 S/L 界面前沿溶质场的示意图。由于包晶两相前沿均富集溶质, 在包晶温度 T_p下与之平衡的液相成分都是 C_p,因此, 定向生长中在两相前沿的液相中不能形成类似共晶共 生生长的扩散偶。



图 3 共晶和包晶共生生长前沿熔体中的溶质分布 Fig.3 Solute distribution ahead of solid/liquid interface: (a) Eutectic coupled growth; (b) Peritectic coupled growth

图 4 所示为 2 个比较典型的共晶与包晶相图。分 析共晶两相在过冷条件下的溶质扩散可发现,当其界 面过冷度为 ΔT_i 时,在两相稳态生长下界面前沿液体的 平均成分分别为 $C_L^{\alpha} \gtrsim C_L^{\beta}$, α 相前沿富集的 B 原子向 β 相前沿扩散以满足 β 相的生长所需, β 前沿富集的 A 原子则向 α 前沿扩散以满足 α 相的生长所需,从而形 成完整的扩散偶。而对于成分为 C_0 的包晶,在过冷下 β 相界面前沿,液相成分 C_L^{β} 大于 C_L^{α} ,而且 β 相析出 时成分 C_S^{β} 也高于合金初始成分 C_0 。在这种情况下, 包晶 β 生长时不可能得到溶质的充分供应。同时,从 图 4(c)可以看出,在 ΔT 为正时,由于 $C_L^{\beta} > C_L^{\alpha}$,溶 质原子只能由 β 相向 α 相扩散,这与两相共生生长要 求的溶质扩散方向相反。因此,从溶质场的要求来看, 在正过冷度下包晶共生生长是不可能的。

综上所述,包晶合金共生生长不能在过冷而只能 在过热下进行。近年 Lee^[9] 和 Vandyoussefi 等^[2]分别在 Ni-Al 及 Fe-Ni 合金中观察到两相的并列共生生长,前 者还描述了 γ+γ′ 共生组织形成的发展过程。



图4 共晶和包晶共生界面前沿的溶质扩散

Fig.4 Schematic of eutectic (a) and peritectic (b) phase diagram with extended metastable liquidus and solidus lines, and hypothetical diffusion field at peritectic coupled growth interface (c)

2 实验方法与结果

定向凝固实验分别在哈尔滨工业大学金属精密热 加工国防科技重点实验室及西北工业大学凝固技术国 家重点实验室进行,所用装置为电阻式及感应式加热 的 Bridgman 定向凝固炉并均附有激冷装置。在实验前 利用 Fe-4.0Ni 合金对设备的温度进行校准,核定 G 的 变化在生长速度处于1~100 μm/s范围内时仅为校准后 设定值的 5%。在感应加热定向凝固系统中进行部分 实验,其实验方法见文献[12]。

实验中所用 Fe-Ni 二元合金的成分、凝固参数见 表 1。

图 5 所示为 4.0-12-15 及 4.3-12-15 合金定向凝固 试样的组织全貌。由图可见,从定向凝固起始的初始

表1 实验用合金成分及相应凝固参数和组织特征

	Table 1	Parameters a	and structures	of quenched	solid/liquid	interfaces
--	---------	--------------	----------------	-------------	--------------	------------

过渡区直到稳态生长并经过激冷获得的液/固界面呈 现出取向良好的两相定向生长的组织及宏观的大致等 温的形貌特征,表明在初始阶段先析出初生相 δ ,然 后形成 δ +y两相。图 6 所示为 4.0Ni、4.3Ni 及 4.5Ni 合金两相生长的显微组织。可以看出,这些合金在G/v为 0.5×10⁹ K·s/m² 附近的凝固条件下均表现为枝/胞 的界面形态,这种形态意味着凝固过程中有较宽的糊 状区。因此,在界面附近,不仅可以看到 δ 与 γ 两相 的生长,并且还可看到明显的由液相直接转变为 γ 相 的组织特征。这种由液相直接形成的 γ 相与通过包晶 反应和包晶转变形成的 γ 相在金相图上有区别,前者 呈现更浅的白灰色,在溶质扩散作用下,随着离界面 的距间增加,它便逐渐与暗灰色的 γ 相融合为一体。

观察 4.3-6-15 试样的 *S/L* 界面,可以大致判断出 包晶反应温度 *T*_p的位置,如图 6 所示。同时可以看出, 有一定的初生相和由液体直接形成的 y 相突出于 *T*_p前

			*		
Sample No.	G/ (K·mm ⁻¹)	$\nu/$ (μ m·s ⁻¹)	State	Interface structure	Heating method
4.0-8-0.33	8	0.33	Transition state	$\delta/(\delta+\gamma)$	Induction
4.0-8-1.5	8	1.5	Transition state	δ	Induction
4.0-8-5	8	5	Transition state	$\delta/(\delta+\gamma)$	Induction
4.0-8-5	8	5	30 min thermal stabilization	δ	Induction
4.0-8-5	8	5	60 min thermal stabilization	δ	Induction
4.0-8-10	8	10	Steady state	Cellular/dendritic $\delta + \gamma$	Induction
4.0-8-15	8	15	Steady state	Dendritic/cellular δ + γ	Induction
4.0-12-10	12	10	Steady state	Planar/cellular $\delta + \gamma$	Resistance
4.0-12-15	12	15	Steady state	Planar/cellular $\delta + \gamma$	Resistance
4.3-8-1.5	8	1.5	Transition state	δ	Induction
4.3-8-5	8	5	Transition state	Planar/cellular $\delta + \gamma$	Induction
4.3-8-10	8	10	Steady state	Dendritic/cellular δ + γ	Induction
4.3-6-10	6	10	Steady state	Dendritic/cellular δ + γ	Resistance
4.3-6-15	6	15	Steady state	Dendritic/cellular δ + γ	Resistance
4.3-8-10	8	10	Steady state	Dendritic/cellular δ + γ	Resistance
4.3-12-5	12	5	Steady state	Planar/cellular $\delta + \gamma$	Resistance
4.3-12-10	12	10	Steady state	Cellular $\delta + \gamma$	Resistance
4.3-12-15	12	15	Steady state	Cellular $\delta + \gamma$	Resistance
4.5-6-15	6	15	Steady state	Dendritic/cellular $\delta + \gamma$	Resistance
4.5-12-5	12	5	Steady state	Planar/cellular $\delta + \gamma$	Resistance
4.5-12-10	12	10	Steady state	Cellular $\delta + \gamma$	Resistance
4.5-12-15	12	15	Steady state	Cellular $\delta + \gamma$	Resistance



图 5 4.0-12-15 和 4.3-12-15 合金的定向凝固宏观组织(试样直径为 5 mm)

Fig.5 Macrostructure evolution along whole solidified length: (a) Specimen 4.0-12-15; (b) Specimen 4.3-12-15 (Light phase is δ , dark one is γ when the sample's diameter is 5 mm)



图 6 4.0-8-15, 4.3-6-15 和 4.5-6-15 合金的定向凝固组织 Fig.6 Microstructures of cellular/dendritic solid/liquid interface: (a) Specimen 4.0-8-15; (b) Specimen 4.3-6-15; (c) Specimen 4.5-6-15

方。这种特点在所观测的合金试样中几乎都存在。不 过有些试样由于激冷时突然冷却加速作用产生的扰动 使其界面处的凝固组织受到影响,不易于分辨。

图 7 和 8 所示是 3 种合金在 G/v 较高时稳态生长 (抽拉 40 mm 之后)中的激冷组织。由图可见,除两相 定向生长的组织外,稳态生长的液/固界面也很清晰。 该界面对应于温度 T_p ,并且基本上具有等温及平面特 征。此外,对于这 3 种成分的合金, δ 及 y 两相的生 长都超越稳态的具有 T_p 温度的 S/L 界面,不同程度地 深入前沿液体中。由图 7(b)和图 8(a)可知,初生 δ 相 突出于界面前沿比较明显,而图 7(a)更清楚地显示初 生 δ 相与包晶 y 两相十分规则并在 T_p 温度以上阵列式 生长的定向组织。

对多相合金(共晶、包晶),定向凝固稳态(steady state)生长的特征之一是其界面前沿不再有初始过渡 区。界面温度接近共晶或包晶反应温度,界面形态则 取决于生长速率。在低速或 *G*/*v* 高时,界面应为等温 或准等温的平/准平面的界面。据此,与实验结果对照 发现,这3种合金在进行 G/v高的定向凝固时,不仅 S/L 界面近似于等温界面,两相生长前沿也基本上保持等温生长。为了确认这种共生生长组织,还对其进行了成分分析,结果如图9所示。由图9可以看到, δ 相中 Ni 的平均含量为 3.6%,而 γ 相为 4.3%,与平衡 相图的含量比较吻合,但都比在 T_p 温度时的平衡含量 3.83%和 4.33%稍低,这也说明两相的共生生长应该在 温度稍高于 T_p 时进行。

值得注意的是,在设定的实验条件下,定向凝固 的试样中,沿横截面存在明显的组织差异。特别是 4.5-12-10 合金的横截面组织,沿试样四周为单相 γ, 中心部分则两相并列生长。经探针测定与能谱扫描确 定,试样四周平均 Ni 摩尔分数为 4.74%,而中心部位 仅为 4.31%,这种现象是定向凝固过程中宏观偏析造 成的^[2,10]。

由图 7 和 8 还发现,在阵列生长的棒状初生 δ 相 中存在包晶 γ 相,其数量随距 S/L 界面向下及距试样 中心向周界距离的增加而增加。出现这种现象的原因



图 7 4.0-12-15 和 4.3-12-15 合金定向凝固得到的共生生长组织

Fig.7 Coupled growth microstructures in directionally solidified specimens: (a) Specimen 4.0-12-15; (b) Specimen 4.3-12-15



图 8 4.5-12-10 合金定向凝固中的共生生长组织





图 9 4.0-12-15 试样中两相生长的成分

Fig.9 Contents of quenched solid/liquid interface in specimen 4.0-12-15 (C_0 is measured local average composition, *x* is mole fraction)

应归于:对于前者,定向凝固过程中最终形成的初生 δ 相的整体成分在 T_p 温度具有最大的浓度;而随着温

度的降低, 按照相图, δ 相的 Ni 元素最大固溶度减小, δ 相处于过饱和状态,于是其内部析出 y 相,并随温 度降低,析出量增加。显然,这是由于 δ 相与其平衡 成分存在浓度差,并且 y 相的析出通过固相扩散进行。 此外,越靠近试样底部,发生包晶转变的时间越长, δ 相通过包晶转变形成 y 相的数量越多,也会造成 δ 相 中 y 相数量距 *S/L* 界面向下逐渐增加。而靠近试样周 界在 δ 相中形成 y 相数量的增多则是由于定向凝固过 程中沿试样横向的局域熔体的成分有差异,靠近试样 周界处 Ni 含量较高,定向凝固形成的 δ 相有相对较大 的过饱和度,在随后的冷却过程中必将析出较多数量 包晶 y 相。

3 讨论

3.1 初始过渡与稳态生长

Fe-Ni 合金在达到初生相液相线的温度时(暂不计

形核过冷度)先析出 δ 相。在单向热流的定向凝固中, δ 相以棒状生长。若G/v足够大,则宏观S/L界面或局 域S/L界面均呈平面, δ 相以平面生长,其周围应为 液相。随着温度降低, δ 初生相定向生长横向加宽, 新的 δ 相形成并生长,其体积分数不断加大,直到达 到 T_P 温度时 δ 相体积分数不再增大。此时, δ 相的数 量大体上可按杠杆定律计算。如此时激冷试样,其组 织即为 δ 片层及周围的液相激冷产物,据相图,此相 应为包晶 y 相。不过,此包晶相并非定向凝固过程中 定向生长而形成。这样的凝固过程显然与两相共生生 长的概念是完全不同的。前者的凝固组织(指亚包晶的 Fe-Ni 合金)是定向生长的平界面的初生 δ 相与液相激 冷产物即不定向的包晶 y 相,而共生生长的组织应由 定向生长的 δ 相与定向生长的 y 相组成。

当温度达到 $T_{\rm p}$ 时,初生相 δ 成分应为 C_{δ} ,液相成分接近于 $C_{\rm p}$ 。在发生包晶反应前,如果包晶反应没有

显著热效应 $Q(L+\delta \rightarrow \gamma \pm Q)$,试样上某设定位置的凝固 界面将简单地越过 T_p,包晶反应只能进行得很少。若 温度低于 Tp, L 相将直接转变为 y 相,这样,在试样 中就不会存在明显的由包晶反应形成的 y 相。若包晶 反应有显著的、不可忽略的热效应,就可能造成试样 中界面温度上升或在 T_p温度停滞,产生局部的包晶反 应,形成一定数量的由包晶反应生成的 y 相。在此情 况下,在 Tp 或稍低于 Tp 的温度和低速生长时,界面 处的析出组织由L相转变和包晶反应以及局部固态相 变(peritectic transformation)形成的 y 相和 δ 相组成, 如 图 10(b)和(c)所示。观察图 7 所示在 T_p 界面处 δ 相的 生长可知,在给定的 G/v 条件下,在 T_p界面处出现明 显的 $L+\delta \rightarrow \gamma$ 的包晶反应和伴生的包晶转变,初生 δ 相的截面积明显减少。图 10(c)描述了这种变化的机 制。G/v 值较大、生长速度较慢且以胞/平面状形态生 长的组织都存在这种情况。在 Bridgman 定向凝固条件



图 10 包晶共生生长模型的示意图

Fig.10 Model for peritectic coupled growth (PCG): (a) Fe-Ni peritectic phase diagram; (b) Evolution of PCG from initial transient to steady state; (c) Lager magnification of zone A in Fig.10(b); (d) Solute profiles of PCG interface from initial transient to steady state

下,经过包晶温度形成的 $\delta = \gamma$ 两相不断生长,形成 连续的类似于共晶生长的 $\delta + \gamma$ 相的包晶组织。本文作 者认为,这种包晶定向生长的组织标志着定向凝固进 入稳态,具有溶质与温度场相对稳定、两相体积分数 保持恒定以及在低速下界面大体保持等温的特征。

3.2 包晶共生生长的理论模型

根据前面对包晶与共晶凝固特性的比较及对包晶 定向凝固过程的分析可知,包晶合金两相的共生生长 必须符合4个条件:

1) 两相沿着给定的定向凝固方向同时并列生长;

 在生长中两相形成互为补充的溶质扩散偶和 由此决定的连续横向溶质分布及弥散的δ与 γ两相界 面;

 3)两相的生长处于定向凝固的稳态生长阶段,这 意味着在凝固的初始过渡阶段不可能存在共生生长现 象;

4) 两相的定向生长只能在亚包晶中发生。

这是由于过包晶合金经过 $L+\delta \rightarrow \gamma$ 包晶反应之后 形成了包晶相与液相及反应不完全而残余的初生 δ 相。该 δ 相一般数量很少,且是热力学不稳定的,随 着温度的降低将向 γ 相转变。这样,合金的基本组织 由 γ 相及环绕它的液相组成。在定向凝固进入稳态后, 液相随凝固的进行也逐渐变为新的 γ 相,因而不可能 存在 2 个固相稳定地共生生长。

图 10 所示是根据上述条件建立的共生生长理论 模型示意图。在初始过渡阶段, δ 相的成分由 k₀C₀向 C_δ变化,而与之平衡的液相相应地由 C₀向 C_p转变。 若此时不发生包晶 γ 相在温度降低越过其亚稳液相线 后的析出现象,则当界面温度达到 T_p时就会有包晶反 应、包晶转变及包晶相由液体直接析出的过程发生。 图 10(d)用恒温、变温及考虑过冷的包晶反应示意地描 述了整个过程。

应该说,包晶相变完成之后,包晶两相的定向凝 固即进入稳定态(steady state),启动了两相的稳态生 长。但此时界面温度低于 *T*_p一个Δ*T*值。实际上在 *T*_p 以下不存在两相生长的扩散偶场,共生的条件不具备。 因此,两相耦合的共生生长只有在Δ*T*为负值时才有可 能。这种情况在定向凝固条件下是可能存在的,即表 现为固/液界面向高温方向移动。理论模型在这里体现 为包晶相变(包括包晶反应、包晶转变及直接析出)的 完成与两相稳态共生的启动是在过冷度为正时进行。 而保持稳态的共生生长则使固/液界面向过热方向移 动,达到如图 10(b)所示的–Δ*T*,建立界面前沿液相中 溶质原子向包晶相扩散、溶剂原子向初生相扩散的偶 场。在实验中 3 种实际的亚包晶合金都展示了在稳态 定向凝固条件下两相在 T_p 温度以上的生长特性,特别 是 4.0-12-15 亚包晶合金两相在负过冷(过热)下的共同 生长特征十分明显。定向凝固达到稳态时,其 *S/L* 界 面前沿不再存在初始过渡区,在高 G/v 值下平面/准平 面生长时,界面前沿即为过热区。包晶合金稳态过热 共生生长的另外一个条件是保证初生相的定向生长连 续性。在包晶反应温度 T_p , δ 相若与液相接触,则必 有包晶反应产生,会在 δ 相前沿界面生长一层 y 相, 覆盖 δ 相使其无法连续生长。只有在稳态生长时, δ 相深入液相中,使其生长前方虽与液相接触,但因温 度在 T_p 以上,故不发生包晶反应。深入液相中的 δ 相 其侧周则有包晶反应,形成一层包围 δ 相的y相,但 不影响 δ 相前沿的连续生长。

当生长速度加大或 G/v 减小时,凝固组织在界面 处由于出现大的成分过冷而呈现枝状或胞/枝状形态。 这样,即使在稳态生长条件下,液-固共存区也会较大, 难以确定凝固组织中 T_p的确切位置,如图 6 所示。不 过两相的并列生长是始终存在的。

应该强调的是,扩散偶场的建立并非保证两相稳 定地共生生长的充分条件。由图2可见,对于包晶, 其曲率效应 a^L 对 ΔT 与 λ 关系的影响比较复杂。当 a^L <0时, ΔT 与 λ 关系具有单调下降特性。通过对两相 共生生长稳定性的分析[1,14]可知,共生生长的稳定性 取决于 ΔT — λ 曲线斜率的符号。若该斜率为负值,则 定向生长中任何偶发的对λ的扰动将不断增长; 若斜 率为正值,则对λ的扰动减小并停滞。当这些扰动增 长时,片层组织的共生生长是不稳定的。因此,对于 共晶, 在ΔT---λ 曲线极值左侧, 其共生生长是"本质" 不稳定的。同样,对于包晶合金系统,当该斜率为负 值时,λ对外界任何变化(扰动)的响应将使其本身的扰 动增大,结果造成片层组织共生生长不稳定,不能保 持稳定共生。而当斜率为正时, λ 的扰动将会停滞, 可得到稳定的片层生长。据此可以看出,对于包晶, 若 $a^{L} < 0$, 虽然 $\Delta T = \lambda$ 曲线有一部分位于正过冷区域, 但由于 ΔT — λ 曲线的斜率为负,仍然不能得到稳定的 共生生长。对于 $a^{L} > 0$ 的情形, 在 λ 较小时可以稳定 地共生生长,但只在过冷度为负的条件下发生。这个 结果与包晶溶质场的分析结果是一致的。

两相生长的另外一个必不可少的因素是生长的 驱动力。若共生生长在 T_p 以上进行,依据相图,稳定 的 y 相起源于包晶温度以下,文献中^[15-16]也多把低于 T_p 时 y 相出现的过冷度 ΔT_N 定义为 y 的形核过冷度。 故高于包晶反应温度时,包晶相的析出与生长似乎很 难出现。近年来,随着对非平衡凝固理论及亚稳组织 的研究^[17-18],发现非平衡凝固在包晶温度以上发生时 会形成亚稳包晶相。对于包晶合金,在(*L*+δ)相区,当 冷却至低于包晶亚稳延伸的液相线时,出现亚稳的 γ 相是热力学允许的。γ 相析出和生长的驱动力由低于 其亚稳液相线的过冷度提供。

本文作者设计一组实验,以验证(*L*+*δ*)相区是否 有包晶 y 相析出。实验结果表明,在定向凝固的初始 过渡区确实存在 y 相。据图 7(a),发现两相前沿的温 度比 *T*_p高 0.1 K。

3.3 类共生的两相生长

实际的定向凝固是一种单向热流的强制性凝固, 取决于设定的温度梯度与生长速度。在给定条件下, 即使成分不准确,扩散不完全,相的析出、形核与生 长不符合要求,凝固总可进行。此外,在实际的定向 凝固中,熔体成分、热流、温度及界面宏观局部的波 动都会造成界面温度场及溶质场的变化,这些都会影 响定向凝固的稳定性与凝固过程的稳态特性。在上述 因素影响下,包晶合金理想的两相共生生长的条件即 使在过冷度为负和生长速度相对很低时,也难以保证, 而凝固却必需按设定条件进行。这样,不管是否能形 成完整的溶质扩散偶和两相的生长是在正过冷或负过 冷下进行,包晶两相的并列生长总能得到。

3.4 包晶合金定向凝固中的区域偏析

对图 8(b)中横截面中心部位和边缘部分的溶质含 量进行测定,结果表明,试样中心部位 Ni 含量(摩尔 分数)平均为 4.31%左右,而在试样边缘部分 Ni 含量 却高达 4.74%。可以看出,沿试样横截面 Ni 含量的差 异可以达到其原始含量的 9%左右,从而导致在试样 的横截面上其两相的生长形态出现很大差别。

图 8(a)所示为 4.5-12-10 合金的定向凝固组织。可 以看到中心部分为 δ +y 两相组织,周边区域则为单 y 相。由于中心处 Fe 含量较高,故初生 δ 相的体积及体 积分数均较大,越靠近试样边界, δ 相数量越少,单 个 δ 相的体积也越小。

在定向凝固实验中,由于加热体不断将热量送入 试样,试样周界温度总是高于中心温度,*S/L* 界面在 定向凝固中呈稍上凸形状,中心部位先越过液相线并 先有初生相析出。溶质富集于凝固前沿液相中并向侧 向扩散,使侧面液体中溶质含量增高。即使凝固达到 稳态,试样中部温度也先达到*T*_p,两相稳态生长首先 在中心部分进行。由于 Fe-Ni 包晶合金的溶质分凝系 数*k*<1,生长中两相均向液体排出溶质,故周围后凝 的液相中溶质含量较高,导致宏观的成分不均匀,在 试样边缘形成包晶相。

包晶合金定向凝固时存在沿横向化学成分规律性 不均的现象^[2,10],这是因为包晶两相的液相线斜率具 有相同符号,使两相生长中均向液相排出溶质或溶剂。 显然,对于共晶系合金,这种横向成分的不均是不会 存在的。这也表明利用定向凝固技术制备自生共晶复 合材料既容易保证两相共生生长的耦合,也容易得到 成分与组织都比较均匀的材料。而对于包晶合金,采 用定向凝固技术制备高质量的自生复合材料要困难得 多。

4 结论

 包晶与共晶合金定向凝固中两相共生生长的 特性存在根本差别。包晶合金完全的连续共生生长在 低于包晶反应温度时不可能进行。

 2)包晶合金只有当定向凝固进入稳态时并在高 于包晶反应温度的过热条件下才能形成共生生长所必 要的溶质扩散偶,实现两相的共生生长。

3) 基于上述观点,提出了包晶合金稳态过热定向 共生生长模型。

4) 实验证明, Fe-Ni 亚包晶合金在 *G*/v 高的平/胞 界面形态两相并生(aligned)的前沿位于包晶反应温度 *T*_p以上,经计算得到过热度为 0.1~0.2 K,验证了所提 出的共生生长模型。

REFERENCES

- Jackson K A, Hunt J D. Lamellar and rod eutectic growth [J]. Trans Met Soc AIME, 1966, 236: 1129–1142.
- [2] Vandyoussefi M, Kerr H W, Kurz W. Two-phase growth in peritectic Fe–Ni alloys [J]. Acta Materialia, 2000, 48(9): 2297–2306.
- [3] Chalmer B. Physical Metallurgy [M]. New York: Wiley, 1959: 129–401.
- [4] Uhlmann D R, Chadwick G A. Undirectional solidification of melts producing the peritectic reaction [J]. Acta Metal, 1961, 9(9): 835–840.
- [5] Livingston J D. Growth of duplex crystals [J]. Mater Sci Eng, 1971, 7(2): 61–70.
- [6] Flemings M C. Solidification processing [M]. New York: McGraw-Hill, 1974: 177–179.
- [7] Kurz W, Sahm P R. Gerichtet erstarrte eutektische Werkstoffe[M]. Berlin: Springer, 1975: 140–141.
- [8] Boettinger W J. The structure of directionally solidified two-phase Sn-Cd peritectic alloys [J]. Metal Trans, 1974, 5(9):

2023-2031.

- [9] Lee J H, Verhoeven J D. Peritectic formation in the Ni-Al system[J]. J Crystal Growth, 1994, 144(3–4): 353–366.
- [10] Dobler S, Lo T S, Plapp M, et al. Peritectic coupled growth [J]. Acta Materialia, 2004, 52(9): 2795–2808.
- [11] Karma A, Plapp M. New insights into the morphological stability of Eutectic and peritectic coupled growth [J]. JOM, 2004, 56(4): 28-32.
- [12] 李双明,马伯乐,吕海燕,等.Cu-70%Sn包晶合金高温度梯
 度定向凝固的组织及其尺度特征[J].金属学报,2005,41(4):
 411-416.

LI Shuang-ming; MA Bai-le, LU Hai-yan, et al . Microstructure and its scales of Cu-70%Sn peritectic alloy under high-temperature gradient directional solidification[J]. Acta Metallrugica Sinica, 2005,41(4): 411–416.

- [13] Kurz W, Fisher D J. Fundamentals of Solidification[M]. Switzerland: Trans Pub Ltd, 1989: 120–123.
- [14] Akamatsu S, Plapp M, Fairvre G, et al. Pattern stability and

tri-junction motion in eutectic solidification [J]. Physical Review E, 2002, 66(31): R030501.

[15] 苏彦庆,骆良顺,毕维升,等. 共晶和包晶合金定向凝固过 程中共生生长的形态稳定性[J]. 中国有色金属学报, 2006, 16(7): 1125-1135.

SU Yan-qing, LUO Liang-shun, BI Wei-sheng, et al. Morphological stability of coupled growth in directional solidification of eutectic and peritectic alloys [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2006, 16(7): 1125–1135.

- [16] Trivedi R, Park J S. Dynamics of microstructure formation in the two phase region of peritectic systems [J]. J Crystal Growth, 2002, 235(1-4): 572–588.
- [17] John D H, Hogan L M. Thermal analysis of peritectic alloys [J]. J Mater Sci, 1982, 17(8): 2413–2418.
- [18] Umeda T, Okane T, Kurz W. Phase selection during solidification of peritectic alloys [J]. Acta Materialia, 1996, 44(10): 4209–4216.

(编辑 陈灿华)