

文章编号: 1004-0609(2003)05-1092-06

Zr-2%Cu 包晶合金快速定向凝固层片状组织^①

苏云鹏, 王 猛, 林 鑫, 沈淑娟, 黄卫东

(西北工业大学 凝固技术国家重点实验室, 西安 710072)

摘 要: 利用 Bridgman 法对 Zr-2%Cu(质量分数)包晶合金进行了快速定向凝固实验研究, 当生长速度在 1 600 ~ 6 400 $\mu\text{m/s}$ 时, 得到了类似于共晶的层片状组织。利用 X 射线衍射仪及透射电镜对层片状组织进行了相组成的分析, 并结合计算亚稳相图对该组织的相及组织形成规律进行了分析, 结果表明在快速凝固条件下 Zr-2%Cu 包晶合金中实现共生生长是可能的。

关键词: Zr-2%Cu; 包晶合金; 快速定向凝固; 层片状组织; 亚稳相图

中图分类号: TG 111.4

文献标识码: A

许多具有重大实用意义的材料的制备都涉及到包晶凝固, 如 Fe-Cr-Ni 高温合金, Ti-Al 轻质合金, Co-Sm-Cu、Nd-Fe-B 稀土永磁材料, Y-Ba-Cu-O 高温超导材料等等。直到目前为止, 由于包晶合金的凝固自身所具备的特殊性和复杂性, 对其凝固过程和机理的研究远不如单相合金完备^[1, 2], 这就使其成为当前凝固理论和实验研究的热点。

层片组织的产生是包晶凝固中一个十分重要的现象。小温度梯度下的包晶合金定向凝固组织中, 初生相往往以枝晶或层片形态出现, 而次生相依附于初生相表面生长。随着生长速度的提高, 包晶凝固组织中出现了一种类似于共晶层片的组织。Chalmers^[3]最早提出: 除包晶成分点以外所有的亚、过包晶成分合金均可能存在两相的同时凝固, 如果两相均能够维持平界面生长, 就可以形成类似于共晶凝固的共生生长组织。Flemings^[4]认为: 包晶合金共生生长的成分范围应该在亚包晶区域, 而过包晶成分的合金不会发生共生生长。此后 Boettinger^[5]结合共晶生长理论对包晶凝固中的共生生长进行了分析, 得出的结论是: 包晶合金中的共生生长需要在负的过冷度下才可能进行, 因此认为包晶生长中的共生生长实际上并不可能。Brody 等^[6]在 Sn-Cd 亚包晶合金中发现: 随着 G/V 值的增大, 依次出现了单相 β 平界面、单相 β 胞枝晶结构、两相共生生长以及低速带状结构。1994 年 Lee 等^[7]在 Ni-Al 合金定向凝固实验中获得了共生生长结构; 随后 Busse 等^[8]在 Ti-Al 合金中观察到了平行于生

长方向的层片状组织; Vandyoussefi 等^[9]对 Fe-Ni 合金系中所获得的同时生长的两相结构进行了分析。2000 年, Xu 等^[10]在 Zr-6.3%Ag(摩尔分数)合金快速凝固实验中获得了类共晶的层片状组织, 并认为该组织的出现是在远离平衡条件下包晶相图向亚稳共晶相图转变所导致的结果。Nagashio 等^[11]也首次发现 Nb-Ba-Cu-O 氧化物在其过冷度超过一定限度时, 将出现类似于规则棒状共晶的凝固微观组织。综上所述, 虽然已有一些关于类共晶层片组织的理论和实验研究的报道, 但是对于包晶合金的层片组织的成因和机理还没有建立统一的认识。

鉴于小平面生长自身所具有花样的复杂性, 本文中作者采用两相均为非小平面生长的 Zr-2%Cu(质量分数)包晶合金, 对其在快速定向凝固条件下的凝固行为进行了较为系统的研究, 并对所获得的层片状组织的形成机理进行了分析。

1 实验

实验采用 Zr-Cu 二元合金, 利用纯度为 99.999% 的高纯 Zn 和 99.99% 的电解纯 Cu 在氮气保护下, 在刚玉坩埚中熔配成 Zr-2%Cu 合金, 待其充分均匀化后, 抽吸入内径为 1.8 mm 的石英玻璃管内, 制成长 150 mm 的原始试样。

在自制的高梯度定向凝固 Bridgman 装置上进行定向凝固实验。定向凝固实验均在氮气保护下进行, 以避免试样中的组元烧损或挥发影响实际的试

① 基金项目: 国家杰出青年基金资助项目(59825108)

收稿日期: 2002-10-15; 修订日期: 2002-12-16

作者简介: 苏云鹏(1977-), 男, 博士研究生。

通讯联系人: 苏云鹏, 电话: 029-8494001; E-mail: cgs@nwpu.edu.cn

样成分。实验的凝固速度范围为 1 600~ 6 400 $\mu\text{m/s}$, 温度梯度为 45 K/mm。

定向凝固后的试样沿纵向和横向剖开后进行研磨、抛光及腐蚀处理, 在光学显微镜及扫描电镜下观察其组织形态。腐蚀液配制方法是 10 g CrO_3 溶于 100 mL H_2O , 在使用前加 2~ 3 滴 HCl 充分混合。为确定凝固组织的相组成, 采用 X 射线衍射仪以及透射电镜对试样进行了分析, 观察截面选取在离试样末端 50 mm 的区域内, 以保证观察到的组织是在稳态生长条件下获得的。

2 实验结果

2.1 层片组织微观形貌

在光学显微镜下观察到 Zr-2% Cu 的凝固组织如图 1 所示, 可以发现: 当凝固速度达到 3 200 $\mu\text{m/s}$ 时, 组织呈现波纹状结构, 但在更大的放大倍数下可以观察到这些波纹状结构由列状生长的 η 胞排列而成; 当凝固速度进一步提高到 6 400 $\mu\text{m/s}$ 时, 低速条件下的定向 η 相胞晶组织转变为较为杂乱的类似等轴晶粒的组织, 组织发生由定向到不定向的转变, 但晶粒内部存在相当规则的层片状结构。

图 2 给出了 3 200 $\mu\text{m/s}$ 以及 6 400 $\mu\text{m/s}$ 两个凝固速度下试样的纵截面以及横截面的扫描电镜组织形貌, 可以看出光学显微镜下观察到的波纹状组织以及层片状组织的细微结构。在凝固速度为 3 200 $\mu\text{m/s}$ 的组织中, 可以观察到 η 胞呈现高度有序列状生长状态, 它们之间相互搭接构成层片状结构, 但 η 胞连接处尚可以看到锯齿状形态; 在凝

固速度为 6 400 $\mu\text{m/s}$ 的组织中, 可以观察到由于凝固速度的提高, η 相的排列方式显得更为紧密, 呈现板状 η 胞的生长形态。

高速凝固条件下层片结构最为明显的特征就在于其高度的有序性和规则性, 这种有序性是低速凝固条件下的 η 胞无法达到的, 而这种结构上的规则性与共晶层片结构相当接近。为确定该结构是由两个不同相的片层构成, 以进一步验证该结构与共晶层片结构的相似性, 有必要对其相结构进行分析。

2.2 相组成

从组织中可以粗略估算出两相的体积分数, 其中 η 相约占 80% 以上, 晶间的 ϵ 相则在 20% 以下。采用 X 射线衍射方法对合金凝固组织的相比例进行了分析, 图 3 给出了该合金凝固组织的 X 射线衍射谱, 较强的衍射峰对应于固溶了少量 Cu 的 Zn 晶格, 即 η 相, 一些较弱的峰则对应于固溶有较多 Cu 的 Zn 晶格, 即 ϵ 相。由于 ϵ 相的体积分数较低, 并且在较强的衍射峰上与 η 相有重合现象, 导致观察到的 ϵ 相的峰值不是特别明显, 这与显微组织观察中获得的相比例有较大悬殊这一现象是一致的。

X 射线衍射方法仅能够给出相体积分数的粗略信息, 无法对微区相结构给出明确说明, 因此采用透射电镜对细微组织中的相结构进行了分析。图 4 给出了透射电镜下层片状组织不同部位的衍射花样, 从图中可以看出, 体积分数较大的相为 η 相, 而体积分数相对较小的相为 ϵ 相。

结合组织形貌、相结构两个方面的分析可以断定, 从低速到高速的凝固过程中, 包晶生长方式已经发生一定的转变, 其机理应该与低速条件下的包晶生长存在区别, 已经不是一种普通意义上的包晶生长行为。

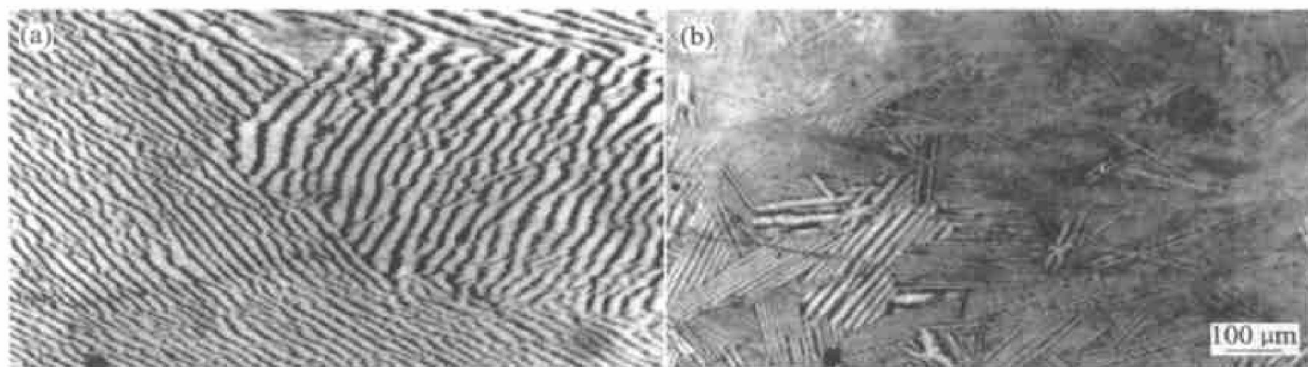


图 1 光学显微镜下的 Zr-2% Cu 纵向凝固组织($G = 45 \text{ K/mm}$)

Fig. 1 Microstructures of longitudinal section for Zr-2% Cu alloy investigated under optical microscope($G = 45 \text{ K/mm}$)

(a) $v = 3\,200 \mu\text{m/s}$; (b) $v = 6\,400 \mu\text{m/s}$

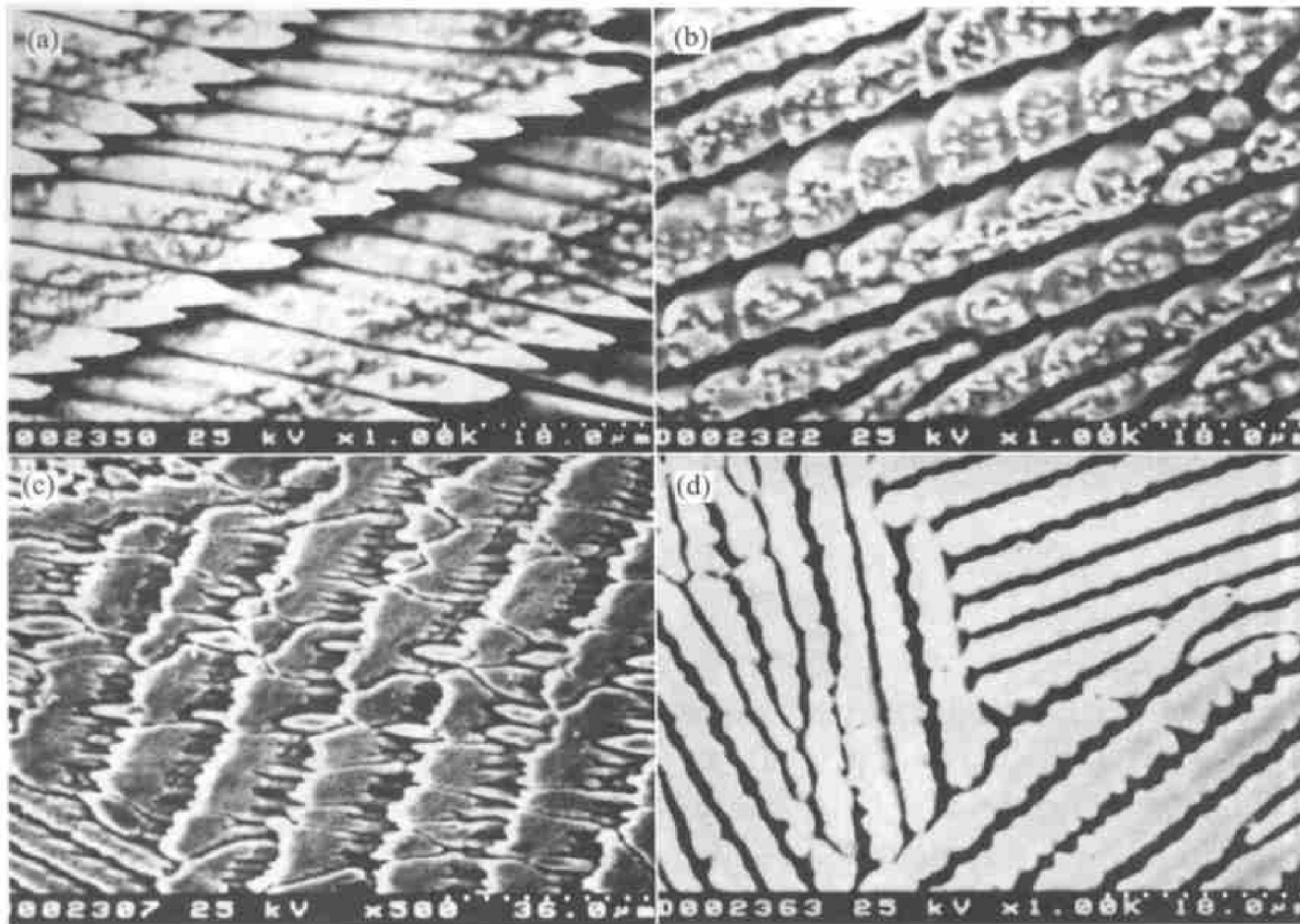


图 2 不同凝固速度时层片状凝固组织 SEM 形貌 ($G = 45 \text{ K/mm}$)

Fig. 2 SEM photographs of lamellar structure in Zr-2% Cu alloy at different solidification rates ($G = 45 \text{ K/mm}$)

(a) $-v = 3\,200 \mu\text{m/s}$, longitudinal section; (b) $-v = 3\,200 \mu\text{m/s}$, transverse section;
(c) $-v = 6\,400 \mu\text{m/s}$, longitudinal section; (d) $-v = 6\,400 \mu\text{m/s}$, transverse section

3 分析与讨论

对共生生长的一种解释是基于远离平衡条件下,包晶相图向亚稳共晶相图的转变而造成的。根据 Perepezko 等^[12]的分析,若次生相液相线亚稳延长线的斜率具有与稳态液相线的斜率相反的符号,则可能导致亚稳包晶相图向共晶相图转变。

在接近平衡凝固的条件下,可以采用平衡态相图对凝固行为以及凝固组织进行预测;而作为一种非平衡相变过程,大多数的凝固过程往往是在远离平衡的条件下发生的,不同的凝固参数可以形成不同的凝固组织。在快速凝固研究中,为了对非平衡条件下的凝固行为,尤其是快速凝固过程中的相选择规律进行分析,一种常用的研究手段是对凝固相图的亚稳分支进行分析。

本文采用计算相图的方法获得 Zr-2% Cu 包晶凝固相图的亚稳分支,在此基础上分析了 Zr-2% Cu 包晶凝固相图在远离平衡条件下向亚稳共晶相

图转变的可能性。

3.1 亚稳相图的计算

无论是采用实验测定方法,还是计算方法构筑相图,其基本任务都在于求出各个温度下体系达到平衡后各相的平衡成分。

根据热力学原理,系统在恒温恒压下达达到平衡的一般条件是体系的总自由能达到最小值 $G_{\min}$:

$$\frac{\partial G}{\partial x_i} = 0 \quad (1)$$

或组元在各相中的化学位相等,即:

$$\mu_i^1 = \mu_i^2 = \dots = \mu_i^y \quad (2)$$

式中 x_i 为组元 i 的摩尔分数,上标 1, 2, ..., y 代表由各种组元所构成不同种类的相。

计算凝固相图时,由于所考虑的相分别为液相和固相,体系自由能基本不受压强变化的影响,通常情况下可以忽略压强对体系的影响,并将特定相的 Gibbs 自由能描述为温度和组成成分的函数:

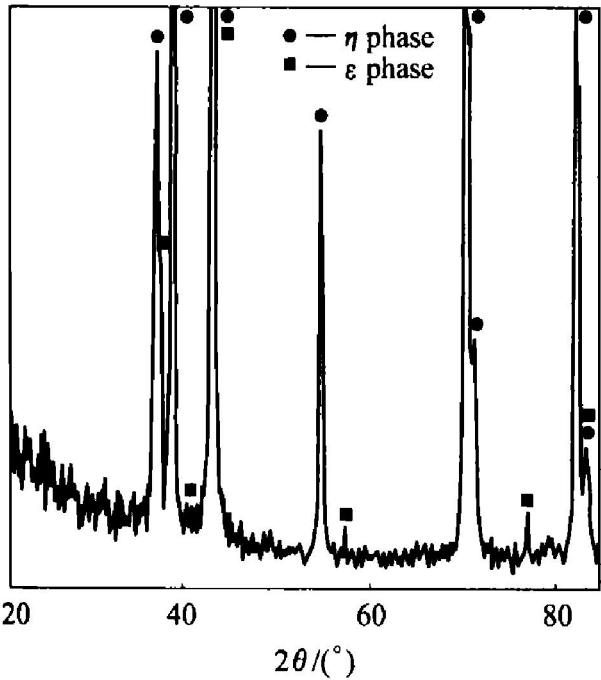


图 3 层片状凝固组织的 X 射线衍射谱

Fig. 3 XRD pattern of lamellar structure in Zr-2% Cu alloy($v = 6\ 400\ \mu\text{m/s}$, $G = 45\ \text{K/mm}$, Cu K_{α})

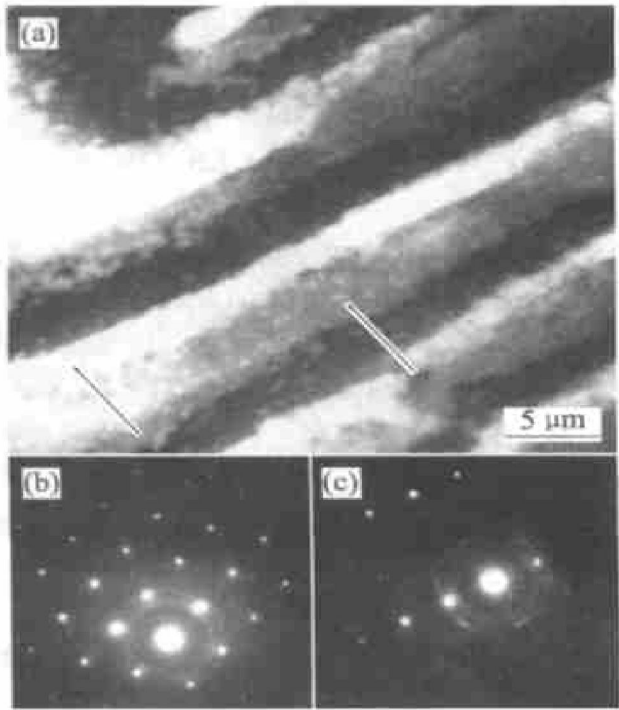


图 4 层片组织的透射电镜分析

Fig. 4 TEM bright field image of lamellar structure(a) and SADP of η phase(b) and ϵ phase(c)

$$G^i = \sum_{j=1}^m x_j G_j + R_g T \sum_{j=1}^m x_j \ln(x_j) + {}^{ex}G \tag{3}$$

式中 R_g 为气体常数, G_j 为纯组元 j 在具备与其构成相具有统一相结构条件下的摩尔自由能。式(3)右端第 1 项代表各组元形成机械混合物时的 *Gibbs*

自由能; 前两项之和代表各组元形成理想溶液时的 *Gibbs* 自由能; 考虑实际溶液和理想溶液之间的差别, 特别引入了第 3 项, 称之为过剩 *Gibbs* 自由能。在两个组元构成的体系中, 过剩 *Gibbs* 自由能可用幂级数表示:

$${}^{ex}G = x_1 x_2 \sum_{i=1}^n L_i (x_1 - x_2)^i \tag{4}$$

式中 系数 L_i 为温度的函数。

由式(3)和(4)可以给出各组元在不同相中的化学势:

$$\mu_j^i = G_j^i - \sum_{k=1}^m x_k \left[\frac{\partial G^i}{\partial x_k} \right] + \frac{\partial G^i}{\partial x_j} \tag{5}$$

相图计算中最主要的热力学函数就是相的 *Gibbs* 自由能。为了便于计算, 利用现有的实验数据, 以热力学为基础, 将不同组元在不同相中的 *Gibbs* 自由能作为温度及成分(当压强恒定时)的函数, 用解析方程式的形式表达出来。

将 Kowalski 等^[13]提供的热力学参数代入式(1)、(2)、(3)和(5), 把每个相的化学势表达为成分和温度的函数。然后将包晶反应涉及的 3 个相以两相为一组配对, 利用计算程序求得确定成分范围内, 不同温度下, 每组中两相化学势平衡时 Zn, Cu 两组元在各相中的成分, 将得到的数据(成分)与对应的温度合并即绘制成为图形, 即得到相图。

在平衡相图分析中, 需要对各相自由能进行比较, 以三相平衡点为临界点, 去除相线的不稳定分支, 从而划分出不同相区。而对于非稳态凝固过程的分析, 考虑到体系的自由能可能并未达到最低值, 则需要保留相线的亚稳分支, 并将其作为判断亚稳相化学势之间达到平衡与否的依据, 在此基础上进行非平衡凝固相选择分析。由此便可以划分出在非平衡条件下, 各亚稳相存在的区间范围, 从而计算得到亚稳相图。

图 5 给出了相图的计算结果。从图中可以观察到, 在稳定相区的范围内, 计算相图与实验获得的相图具有很好的一致性, 这说明实验中采用的 *Gibbs* 自由能解析表达式能够较好地反映所采用的合金系统的实际状况, 以此为基础建立的相图应该具备较好的真实性, 可以作为各相稳定性关系分析的依据。

3.2 亚稳相图分析

根据 Perepezko 等^[12]的分析, 界面非平衡效应可能导致包晶相图向亚稳共晶相图转变, 从而使得两相耦合生长成为可能。在 Zr-2% Cu 包晶合金凝固过程中, 低速条件下凝固组织由 η 相胞晶构成,

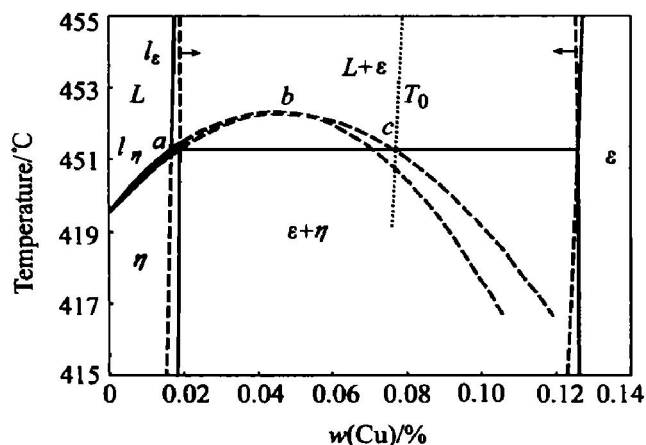


图 5 Zr-Cu 系亚稳相图

Fig. 5 Metastable phase diagram of Zr-Cu system

而在高速凝固条件下则转变为类共晶的两相层片组织, 这可能就是在远离平衡条件下凝固导致的结果。

在液/固界面向前推进的过程中, 界面前沿将出现 Zn 的富集区, 使得界面前沿的实际成分偏离原始成分, 根据平衡相图分析, 此时 ε 应为稳定生长相。但由于界面非平衡效应的存在, 根据界面响应函数分析, ε 相的实际界面生长温度较低, 不会作为领先相生长, 而是首先形成 η 相组织。由于液相成分偏离 η 相稳定液相线的成分区间, 在大温度梯度控制的定向凝固条件下, η 相的生长无法沿其稳定相线发展, 而是沿 η 相亚稳液相线 $l_{\eta}(a \rightarrow b \rightarrow c)$ 发展, 如图 5 所示, 亚稳液相线 $b \rightarrow c$ 段斜率符号与 η 相稳态液相线斜率符号相反。根据相图分析, 此时 η 相生长界面前沿排出 Cu 组分。

同时, 在通常的低速凝固条件下, 界面的溶质扩散速度 D_L/a_0 远高于凝固速度 v , 此时界面附近的固相和液相之间存在局域平衡, 并满足平衡相图给出的关系; 但随着凝固速度的提高, 当两个速度接近时, 界面的溶质扩散速度对凝固过程的影响将变得更为显著, 固/液界面上富集的溶质原子来不及扩散, 被高速推进的界面捕获, 溶质的实际分配系数大于平衡分配系数, 即出现所谓的溶质捕获效应。当出现溶质捕获效应以后, ε 相的液相所含 Zn 的浓度将降低, 而固相中 Zn 浓度升高, 其结果是造成固液相线分别沿图 5 中箭头所示方向向 T_0 线的位置靠近, 当其超过 b 点时, 则与斜率方向相反的 η 相亚稳液相线 l_{η} 相交。

根据上述分析, 在快速凝固条件下, 斜率为负值的 η 相液相线与斜率为正值的 ε 相液相线相交, 构成一个亚稳的共晶相图。随着固/液界面的推进,

ε 相生长界面前沿排出的 Zn 组分向 η 相中扩散, η 相生长界面前沿排出的 Cu 组分向 ε 相中扩散, 使得凝固界面前沿形成一个扩散偶, 从而大大减小了界面前沿扩散层的厚度, 形成了类似共晶凝固的溶质扩散场, 使得凝固方式向共生生长转化。因此, 在快速凝固条件下, 由于凝固方式向着亚稳相图所确定的方向发展, η 相与 ε 相的生长机制有可能从竞争生长转变为类似于共晶的共生生长, 从而形成层片状组织。

4 结论

- 1) 在 Zr-2% Cu 亚包晶合金中获得了类似共晶生长的层片状组织。
- 2) Zr-2% Cu 亚包晶合金中获得的层片状组织具有类似于共晶组织的相组成。
- 3) 所获得的层片状组织随着凝固速度的提高, 生长形态将经历列状向板状的转变。
- 4) 对亚稳相图分析表明, 在快速凝固条件下, 包晶凝固可能按共生生长的方式进行。

REFERENCES

- [1] LIN Xin, HUANG Weidong, WANG Meng, et al. Morphological evolution model for unidirectional solidification of multicomponent alloys[J]. Science in China(Series E), 2002, 45(2): 146-151.
- [2] 王 猛, 林 鑫, 苏云鹏, 等. 包晶凝固研究进展[J]. 材料科学工程, 2002, 20(1): 111-114.
WANG Meng, LIN Xin, SU Yunpeng, et al. Research developments of peritectic solidification[J]. Mater Sci Eng, 2002, 20(1): 111-114.
- [3] Chalmers. Physical Metallurgy[M]. New York: Wiley, 1959. 271.
- [4] Flemings M C. Solidification Processing [M]. New York: Wiley, 1959. 271.
- [5] Boettinger W J. The structure of directionally solidified two phase Sn-Cd peritectic alloys[J]. Metall Trans, 1974, 5: 2023-2031.
- [6] Brody H D, David S A. Solidification and Casting of Metals[M]. London: Metal Society, 1979.
- [7] Lee J H, Verhoeven J D. Peritectic formation in the Ni-Al system[J]. J Crystal Growth, 1994, 144: 353-366.
- [8] Busse P, Meissen F. Coupled growth of the proeutectic α and the peritectic β phases in binary titanium aluminides[J]. Scripta Mater, 1997, 36(6): 653-658.
- [9] Vandyoussefi M, Kerr H W, Kurz W. Two phase

- growth in peritectic Fe-Ni alloys[J]. *Acta Mater*, 2000, 48: 2297 - 2306.
- [10] Xu W, Ma D, Feng Y P, et al. Observation of lamellar structure in a Zn-rich Zn-6.3% Ag hyper-peritectic alloy processed by rapid solidification[J]. *Scripta Mater*, 2001, 44(4): 631 - 636.
- [11] Nagasgio K, Takamura Y, Kuribayashi K. Coupled growth in the peritectic Nd-Ba-Cu-O system from highly undercooled melt[J]. *Scripta Mater*, 1999, 41(11): 1161 - 1167.
- [12] Perepezko J H, Boettinger W J. Use of metastable phase diagrams in rapid solidification[A]. Bennett L H, Massalski T B, Giessen B C. *Mat Res Soc Symp Proc* [C]. NY: Elsevier North Holland, 1983. 223.
- [13] Kowalski M, Spencer P J. Thermodynamic reevaluation of the Cu-Zn system[J]. *J Phase Equilibria*, 1993, 14: 432 - 438.

Lamellar structures of rapidly unidirectionally solidified Zn-2% Cu peritectic alloy

SU Yun-peng, WANG Meng, LIN Xin, SHEN Shu-juan, HUANG Wei-dong
(State Key Laboratory of Solidification Processing,
Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072)

Abstract: Unidirectional solidification experiment on Zn-2% Cu (mass fraction) peritectic alloy was carried out by Bridgman method. Lamellar structure was obtained at a solidification velocity between 1 600 $\mu\text{m/s}$ and 6 400 $\mu\text{m/s}$. The structure was investigated by XRD and TEM, combining with the calculated metastable phase diagram. The results show that it is possible to obtain coupled structure in Zn-2% Cu peritectic alloy by rapidly unidirectional solidification method.

Key words: Zn-2% Cu; peritectic alloy; unidirectional solidification; lamellar structure; metastable phase diagram

(编辑 杨 兵)