

定向凝固包晶合金带状组织的形成机制及相选择^{*}

II. 相选择

郭景杰 李新中 苏彦庆 吴士平 傅恒志

(哈尔滨工业大学材料科学与工程学院, 哈尔滨 150001)

摘要 利用充分形核假设和成分过冷准则以及相稳定生长的最高界面温度判据, 对包晶合金低速平界面凝固前沿尚未确立稳态成分分布的情况进行了分析, 并考虑到相生长的历史相关性, 建立了从初始到稳态的整个过渡区间, 随凝固距离变化的相选择模型。与 Hunziker 模型相比, 更清楚地分析了整个凝固过程中发生的相和组织形态的转变, 对实验现象进行了更合理的解释。对 Ti-Al 合金相选择图的计算结果与理论分析一致。

关键词 包晶合金, 定向凝固, 相选择

中图法分类号 TG111.4, TG132.32 **文献标识码** A **文章编号** 0412-1961(2005)06-0599-06

FORMATION MECHANISM OF BAND STRUCTURE AND PHASE SELECTION DURING DIRECTIONAL SOLIDIFICATION OF PERITECTIC ALLOYS

II. Phase Selection

GUO Jingjie, LI Xinzhen, SU Yanqing, WU Shiping, FU Hengzhi

School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001

Correspondent: GUO Jingjie, professor, Tel: (0451)86418815, E-mail: uniquelxz@hit.edu.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.50395102)

Manuscript received 2004-09-15, in revised form 2005-02-17

ABSTRACT Taking the nucleation and compositional undercooling criterion and assuming that the maximum interface growth temperature of phase growth is more stability during the directional solidification, microstructure selection maps for peritectic alloys from initial transient to steady state are developed, which takes into account the conditions when stable composition gradient has not been reached at the plane front directionally solidified at low growth rates and the history-dependant growth of a phase. These maps can explain the experimental phenomena appropriately due to consider the transitions of phase and microstructure during the whole process of solidification.

KEY WORDS peritectic alloy, directional solidification, phase selection

包晶合金在定向生长中呈现出异彩纷呈的凝固组织, 从协同共生的胞枝状到平面带状及从类树枝状到岛状等^[1-8], 充分反映了合金在定向凝固过程中组成相与显微组织之间竞争与选择的多样性。为此, 许多学者对包晶合金提出以成分和温度梯度与生长速度比值作为函数的相和显微组织选择图, 其中比较典型的是 Hunziker 等^[9]提出的近成分过冷限制的包晶合金相选择模型, 该模型利用充分形核假设和成分过冷准则以及相稳定生长的最高

界面温度判据, 获得了 Fe-Ni 合金的相选择图。正如李双明等^[10]指出, 该模型的建立是假定初生相或包晶相在凝固界面前沿已存在稳定的溶质浓度梯度, 即初始过渡区之后, 相还没有进入稳态生长的近稳态情况, 忽略了在初始过渡区内, 凝固界面前沿的溶质浓度梯度随凝固距离变化的情况。实际上, 从凝固开始到结束, 相和显微组织的选择应该是连续变化的过程, 初始过渡内发生的相或组织形态的转变对后续凝固有十分重要的影响, 因此, 研究不同初始成分的合金在不同的生长条件下 (G/v) 从初始到稳态的整个过渡区间相和显微组织的选择是必要的。而且, 在 Hunziker 等^[9]的分析中将包晶相形核后界面前沿液相溶质分布特性仍沿用与初生相生长界面前沿同样的处理是不合理的。为此, 本文在前文^[11]分析的基础上, 研究

* 国家自然科学基金 50395102 和黑龙江省杰出青年基金资助项目

收到初稿日期: 2004-09-15, 收到修改稿日期: 2005-02-17

作者简介: 郭景杰, 男, 1956 年生, 教授

从初始到稳态的整个过渡区间内的相和显微组织选择。并仍以 Ti-Al 合金为例，分别考虑两相形核过冷度为 0 和 2 K 时的情况，计算用到的材料参数来自文献 [12]。

1 相和显微组织选择图

为使模型具有普遍性，将 Ti-Al 合金初生相定义为 α ，包晶相为 β ，其相图示意图见图 1a。

1.1 初生相 α 作为单相生长

当初生相 α 作为单相以低速平界面生长时，从初始过渡到接近稳态，必须满足如下成分过冷判据

$$\frac{G}{v} \geq \frac{-m_1^\alpha}{D_1^\alpha} \left\{ \frac{x_0}{k_\alpha} \left[1 - (1 - k_\alpha) \exp \left(\frac{-k_\alpha v}{D_1^\alpha} z \right) \right] - x_0 \right\} \quad (1)$$

式 (1) 左右两边取等号时即为图 1, 2 中的直线 1 (文中各符号含义同前文^[11])。从前文分析可知，当满足

$$x_0 < \frac{x_{p\alpha} + \frac{k_\alpha \Delta T_\beta}{m_1^\beta - m_1^\alpha}}{1 - (1 - k_\alpha) \exp \left(-\frac{k_\alpha v}{D_1^\alpha} z \right)} \quad (2)$$

α 相作为单相以低速平界面生长，界面处不出现包晶相 β 的形核。式 (2) 对应图 1, 2 中的直线 2。直线 1, 2 确定

了 α 相平界面生长区，在直线 1 以下， α 相作为单相以胞状界面或树枝晶生长。按照相稳定生长最高界面温度判据，界面处不出现 β 相形核的条件是： α 相的界面温度高于 β 相形核所需过冷度，即

$$T_{i,\alpha} > T_{i,\beta} - \Delta T_\beta \quad (3)$$

其中

$$T_{i,\alpha} = T_p - m_1^\alpha x_p + m_1^\alpha x_{i,c}^{l,\alpha} \quad (4)$$

$$T_{i,\beta} = T_p - m_1^\beta x_p + m_1^\beta x_{i,c}^{l,\alpha} \quad (5)$$

式中， $x_{i,c}^{l,\alpha}$ 为 α 相胞状界面处液相溶质成分。由于胞状界面的复杂性，根据 Bower 等^[13] 和 Hunziker 等^[9] 的处理，将其近似为

$$x_{i,c}^{l,\alpha} = x_0 - \frac{GD_1^\alpha}{m_1^\alpha v} \quad (6)$$

将式 (4—6) 代入式 (3)，可获得 α 相的胞状界面处不出现 β 相形核的如下条件

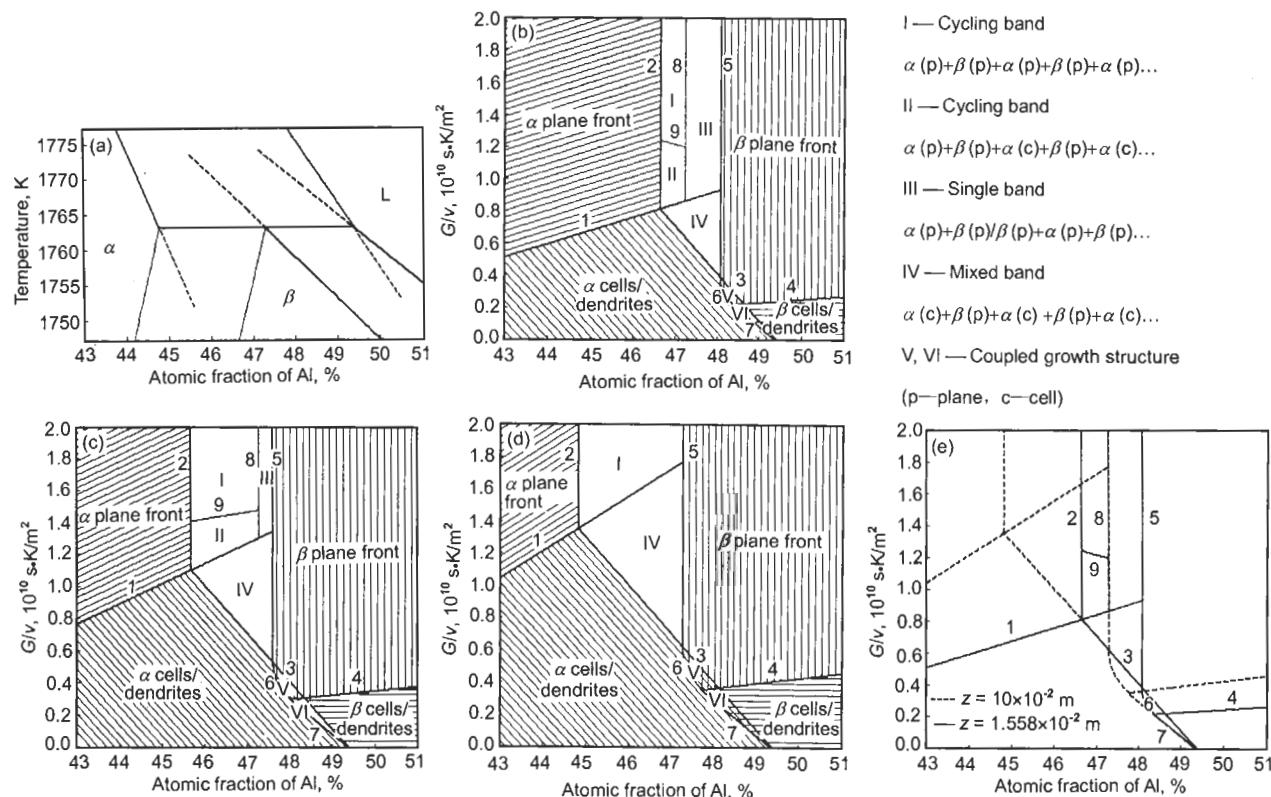


图 1 Ti-Al 合金相图以及两相形核过冷度为零时，随凝固距离变化的合金相和显微组织选择图

Fig.1 Ti-Al alloy phase diagram near the peritectic temperature (a) and its microstructure selection maps negligible nucleation undercooling for both solids at solidification distances of 1.558×10^{-2} m (b), 3.048×10^{-2} m (c), 10×10^{-2} m (d), and the comparison between Fig.1b and Fig.1d (e) (lines 1—5 corresponding to Eqs.(1), (2), (7), (8) and (9, 10) respectively, line 6 to Eq.(11) using equals, lines 7—9 to Eqs.(18), (21) and (23) respectively)

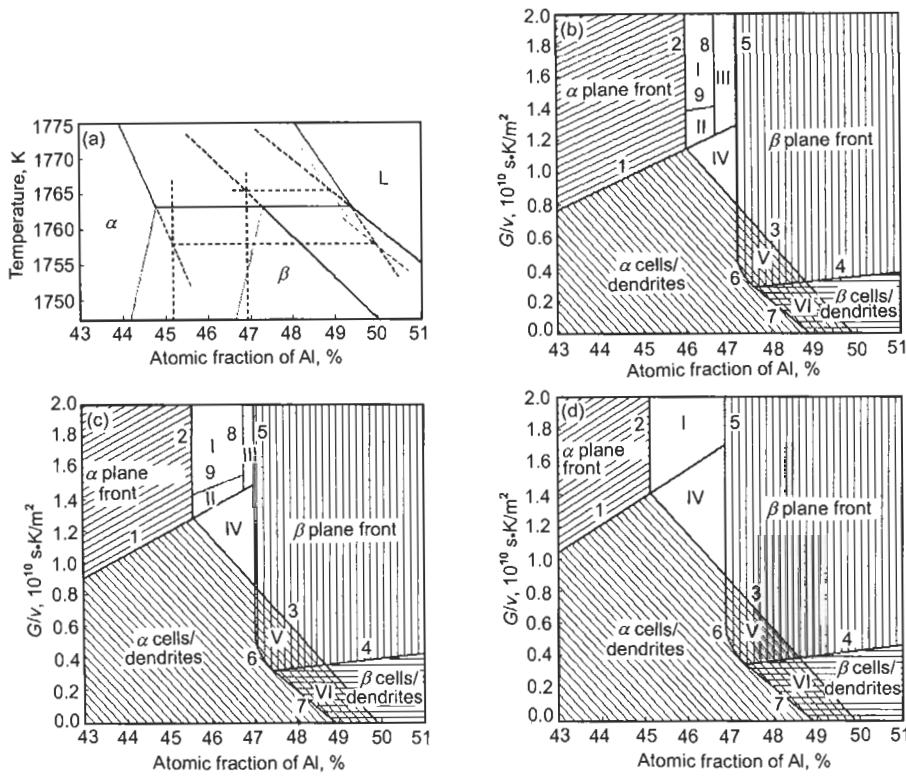


图 2 Ti-Al 合金相图以及两相形核过冷度为 2 K 时，随凝固距离变化的合金相和显微组织的选择图

Fig.2 Ti-Al alloy phase diagram near the peritectic temperature (a) and its microstructure selection maps considering nucleation undercooling of 2 K for both solids at solidification distances of 3.048×10^{-2} m (b), 4.538×10^{-2} m (c) and 10×10^{-2} m (d)

$$\frac{G}{v} < \frac{m_1^\alpha}{D_1^\alpha} \left(x_0 - x_p + \frac{\Delta T_\beta}{m_1^\alpha - m_1^\beta} \right) \quad (7)$$

式(7)对应图1,2中的直线3,不随凝固距离变化且始终过直线1,2的交点。

1.2 包晶相 β 作为单相生长

类似地,当包晶相 β 作为单相以低速平界面定向生长时,从初始过渡到接近稳态,必须满足成分过冷的如下判据

$$\frac{G}{v} \geq \frac{-m_1^\beta}{D_1^\beta} \left\{ \frac{x_0}{k_\beta} \left[1 - (1 - k_\beta) \exp \left(\frac{-k_\beta v}{D_1^\beta} z \right) \right] - x_0 \right\} \quad (8)$$

式(8)对应图1,2中的直线4,与直线3共同确定 β 相胞枝生长区。从前文^[11]分析可知,若 β 相作为单相以低速平界面生长,界面处不出现 α 相形核,必须满足以下两式

$$x_0 > \frac{x_\beta - \frac{k_\beta \Delta T_\alpha}{m_1^\beta - m_1^\alpha}}{1 - (1 - k_\beta) \exp \left(-\frac{k_\beta v}{D_1^\beta} z \right)} \quad (9)$$

$$\frac{G}{v} \geq \frac{-m_1^\alpha}{D_1^\beta} \left\{ \frac{x_0}{k_\beta} \left[1 - (1 - k_\beta) \exp \left(\frac{-k_\beta v}{D_1^\beta} z \right) \right] - x_0 \right\} \quad (10)$$

式(9,10)对应图1,2中的直线5,与直线2和3共同确定带状组织区,并与直线3和4共同确定 β 相平界面生长区;当 G/v 值不满足式(10)但满足式(8)时, β 相平界面前沿不出现如下 α 相形核的条件

$$\begin{aligned} \Delta T_\alpha &> (m_1^\beta - m_1^\alpha)x_p + m_1^\alpha x_0 - \frac{GD_1^\beta}{v} - \\ m_1^\beta \frac{x_0}{k_\beta} \left[1 - (1 - k_\beta) \exp \left(\frac{-k_\beta v}{D_1^\beta} z \right) \right] - \\ \frac{GD_1^\beta}{v} \ln \frac{-vm_1^\alpha}{GD_1^\beta} \left\{ \frac{x_0}{k_\beta} \left[1 - (1 - k_\beta) \cdot \right. \right. \\ \left. \left. \exp \left(\frac{-k_\beta v}{D_1^\beta} z \right) \right] - x_0 \right\} \end{aligned} \quad (11)$$

由于式(11)中 G/v 和成分 x_0 是隐式关系,因此需引入中间变量来获得它们的函数曲线。参照文献[9],当式(11)左右两边取等号时,可获得 G/v 和成分 x_0 的函数曲线,即图1,2中的曲线6。其与直线3共同形成胞状生长的初生相和平界面生长的包晶相协同生长区(即图1,2中的V区),且始终与直线5相连。

当 G/v 不满足式(8),即直线4以下, β 相作为单相以胞状界面或树枝晶生长,若界面前沿不出现 α 相的

形核，则必须满足下式

$$T_{l,\beta} > T_{l,\alpha} - \Delta T_\alpha \quad (12)$$

其中

$$T_{l,\beta} = T_{l,\beta} + GX \quad (13)$$

$$T_{l,\alpha} = T_p - m_l^\alpha x_p + m_l^\alpha x_{l,\beta}^c \quad (14)$$

$$T_{l,\beta} = T_p - m_l^\beta x_p + m_l^\beta x_{l,c}^{l,\beta} \quad (15)$$

式中， X 为固-液界面的距离， m ； $x_{l,c}^{l,\beta}$ 和 $x_{l,\beta}^c$ 分别为包晶相 β 胞状界面处液相溶质成分和界面前沿液相溶质成分，与式 (6) 类似，可分别表示为

$$x_{l,c}^{l,\beta} = x_0 - \frac{GD_l^\beta}{m_l^\beta v} \quad (16)$$

$$x_{l,\beta}^c = x_0 + (x_{l,c}^{l,\beta} - x_0) \exp\left(-\frac{vX}{D_l^\beta}\right) \quad (17)$$

将式 (13—17) 代入式 (12) 中，参照文献 [9]，可获得 β 相作为单相以胞状界面生长，界面前沿不出现如下初生相 α 形核的条件

$$\frac{G}{v} > \frac{(m_l^\alpha - m_l^\beta) \cdot (x_0 - x_p) - \Delta T_\alpha}{D_l^\beta \cdot \ln\left(\frac{m_l^\alpha}{m_l^\beta}\right)} \quad (18)$$

式 (18) 对应图 1, 2 中直线 7，与直线 3 共同形成胞枝状生长的 β 相和 α 相协同生长区 (即图 1, 2 中的 VI 区)。

1.3 初生相和包晶相作为充分形核相的生长

对于充分形核后 (即作为充分形核相) 以低速平界面定向生长的包晶相 β ，从初始过渡到接近稳态，必须满足成分过冷的判据为

$$\frac{G}{v} \geq \frac{-m_l^\beta}{D_l^\beta} \left\{ \frac{x_0}{k_\beta} \left[1 - \left(1 - \frac{x_l^M}{x_0} k_\beta \right) \cdot \exp\left(-\frac{k_\beta v}{D_l^\beta} z\right) \right] - x_0 \right\} \quad (19)$$

由于式 (19) 对应直线在带状组织区以下，故可忽略。从前文^[11] 分析可知，当满足

$$\frac{G}{v} \geq \frac{-m_l^\alpha}{D_l^\beta} \left\{ \frac{x_0}{k_\beta} \left[1 - \left(1 - \frac{x_l^M}{x_0} k_\beta \right) \cdot \exp\left(-\frac{k_\beta v}{D_l^\beta} z\right) \right] - x_0 \right\} \quad (20)$$

β 相作为充分形核相以低速平界面定向生长，界面上不出现 α 相的形核条件为

$$x_0 > \frac{x_{p,\beta} - \frac{k_\beta \Delta T_\alpha}{m_l^\beta - m_l^\alpha} - x_l^M k_\beta \exp\left(-\frac{k_\beta v}{D_l^\beta} z\right)}{1 - \exp\left(-\frac{k_\beta v}{D_l^\beta} z\right)} \quad (21)$$

式 (21) 对应图 1, 2 中的直线 8，将带状组织区分为周期性带状组织区即 I 区和 II 区 (与直线 1, 2 共同确

定) 以及单一带状组织 (single band) 区即 III 区 (与直线 1, 5 共同确定)。

当 G/v 值不满足式 (20)、但满足式 (19)，可获得 α 相不能在充分形核后的 β 相界面前沿形核的如下条件

$$\Delta T_\alpha > (m_l^\beta - m_l^\alpha)x_p + m_l^\alpha x_0 - \frac{GD_l^\beta}{v} - m_l^\beta x_{l,\beta}^c - \frac{GD_l^\beta}{v} \ln \frac{-vm_l^\alpha(x_{l,\beta}^c - x_0)}{GD_l^\beta} \quad (22)$$

该条件存在的前提是 β 相事先能在 α 相界面处形核。由于式 (22) 对应的曲线在直线 3 以下，即 α 相作为单相以胞/枝晶生长，故界面前沿不会出现 β 相形核的区域，因此该条件可以忽略。

对于充分形核后以低速平界面定向生长的初生相 α ，从初始过渡到接近稳态，必须满足如下成分过冷判据

$$\frac{G}{v} \geq \frac{-m_l^\alpha}{D_l^\alpha} \left\{ \frac{x_0}{k_\alpha} \left[1 - \left(1 - \frac{x_l^M}{x_0} k_\alpha \right) \cdot \exp\left(-\frac{k_\alpha v}{D_l^\alpha} z\right) \right] - x_0 \right\} \quad (23)$$

式 (23) 对应于图 1 和图 2 中的直线 9，将图 1 和图 2 中的周期性的带状组织 (cycling band) 分为 $\alpha(\text{plane})\beta(\text{plane})\alpha(\text{plane})\beta(\text{plane})\alpha(\text{plane})\dots$ (即 I 区) 以及 $\alpha(\text{plane})\beta(\text{plane})\alpha(\text{cell})\beta(\text{plane})\alpha(\text{cell})\dots$ (即 II 区)。通常认为由直线 1, 3 和 5 确定的 IV 区为混合带状组织 (mixed band) 区，其与 II 区的区别在于：IV 区内带状组织为 $\alpha(\text{cell})\beta(\text{plane})\alpha(\text{cell})\beta(\text{plane})\alpha(\text{cell})\dots$ 。另外，前文^[11] 指出，作为单相和充分形核相生长的 α 相具有相同的生长特性，即满足本文式 (1, 2)，则 α 相作为充分形核相以低速平界面定向生长，界面上也不出现 β 相形核。

2 讨论

2.1 与 Hunziker 模型的比较

式 (1, 2, 7—11, 18, 21, 23) 确定了从初始到稳态的整个过渡区间，随凝固距离变化的定向凝固包晶合金相选择图。当凝固距离 $z > 4D_l/(k_0 v)$ (即凝固距离大于初始过渡区长度) 时可恢复为 Hunziker 等^[9] 分析的近稳态模型，而本模型不仅隐含了近稳态的情况，而且还能准确描述初始过渡区内即 $z < 4D_l/(k_0 v)$ 相和显微组织的选择。直线 2, 3 和 5 构成了两相均可以在对方界面前沿形核区域，即包晶合金低速平界面定向生长时形成带状组织的成分区域。从图 1b—d 可以清楚地看到，在初始过渡区内，对于初始成分为过包晶成分的合金，完全有可能发生第二相的形核转变，但由于初生相只能在作为单相生长的包晶相界面前沿形核，不能在作为充分形核相生长的包晶相界面前沿形核，因此，只能形成单一的带状组织，这已经在一些包晶合金的定向生长实验中观察到^[14, 15]，而在

Hunziker 等^[9]的分析中将包晶相形核后界面前沿液相溶质分布特性仍沿用与初生相生长界面前沿同样的处理是不合理的，忽略了相生长的历史相关性，因此，不能对这种组织的出现进行正确预测。而且，与 Hunziker 模型相比，本模型所获得的结果清楚地反映整个凝固过程中发生的相和组织形态的转变。以 Ti-Al 合金为例，在无形核过冷时，用 Hunziker 等^[9]模型计算的结果为图 1d，参照相图（图 1a）可以看出，对于高 G/v 比值的过包晶成分合金，在接近稳态时的相和显微组织是包晶相 β 的平界面；而本模型获得的结果（即图 1b-d）表明，先是初生相 α 从高温熔体析出，作为单相以低速平界面生长，在初始过渡区内发生包晶相 β 在其界面前沿的形核转变，并迅速覆盖初生相（假设充分形核），随后以低速平界面生长直接进入稳态，界面前沿不再发生初生相的形核，最终的相和显微组织应该是 $\alpha + \beta$ 的单一的带状组织，本模型所获得的计算结果与实验结果一致，似更为合理。

2.2 从初始到稳态的整个过渡区间相和显微组织选择图

图 1b-d 给出两相形核过冷度均为 0 K，从初始过渡到接近稳态，不同凝固距离 z 下 Ti-Al 合金的相和显微组织选择图（图 1e 是图 1b 与图 1d 的比较）。从图可以看出，随着凝固距离 z 的增大，由于凝固界面处溶质成分梯度单调变化（见前文^[11]），直线 1, 4 上移，即维持 α 和 β 相作为单相以低速平界面定向生长的临界 G/v 值逐渐增大；直线 3, 7 涉及到溶质在胞枝状界面的分布，由于其复杂性，本文采用与文献^[9]同样的简化处理方法，使得它们均与凝固距离无关；直线 2, 5 左移，在不考虑两相形核过冷时，其对应溶质浓度分别逐渐逼近 $x_{p\alpha}$ 和 $x_{p\beta}$ ，直至稳态；直线 6 随直线 5 左移；直线 8 在两相形核过冷度为零时保持不动，形核过冷度不为零时则逐渐右移，并逼近直线 5（图 2b-d）；而直线 9 的移动较为复杂，其实际上是绕固定点斜率从负到正的转动，并逐渐逼近直线 1，在接近稳态与直线 1 重合。

综合考虑，从初始过渡到接近稳态，随着凝固距离的增大，单相 α （或 β ）平界面生长区逐渐减小，相应地 α （或 β ）胞晶或枝晶生长区逐渐增大；在初始过渡区开始阶段，存在较大的单一带状组织区（III 区），但随着凝固距离的增大，该区逐渐减小并消失；相应周期性带状组织区中的 I 区则逐渐增大，而 II 区由于直线 9 是绕固定点转动并向直线 1 逼近，会先增大后减小并在接近稳态时消失；混合带状组织生长区（IV 区）以及两相共生或协同生长区（V 区和 VI 区）则会逐渐增大，直到接近稳态。

图 2 给出了两相形核过冷度均为 2 K 时的 Ti-Al 合金相和显微组织选择图。图 2b-d 显示出了与无形核过冷时相和显微组织随凝固距离变化（见图 1b-d）类似的规律。

2.3 形核过冷度对相和显微组织选择图的影响

图 3 反映了初始过渡区内及接近稳态的两个凝固距

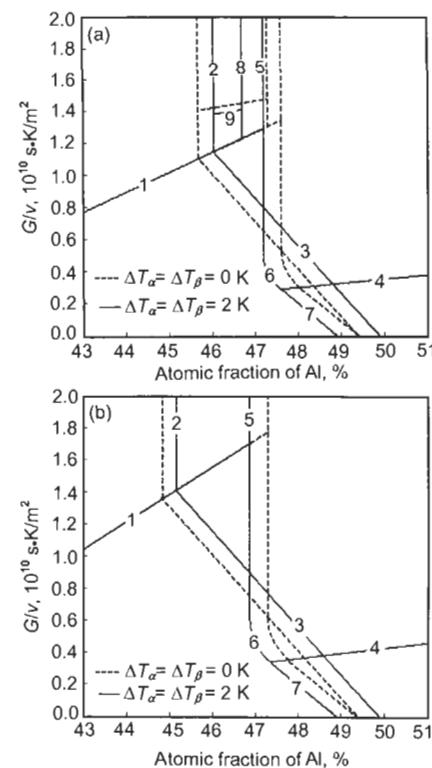


图 3 形核过冷度对 Ti-Al 合金相和显微组织选择图的影响

Fig.3 Effects of nucleation undercooling on microstructure selection maps at solidification distances of 3.048×10^{-2} m (a) and 10×10^{-2} m (b)

离下，形核过冷度对相和显微组织选择的影响。形核过冷度的存在将减小形成带状组织的成分区间，而相应增大两相协同生长区；形成带状组织所需的凝固距离增大，单一带状组织区的出现则从无形核过冷度时的整个过包晶成分范围内变为部分过包晶和与其相邻的部分亚包晶成分范围。

3 结论

利用充分形核假设和成分过冷准则以及相稳定生长的最高界面温度判据，对包晶合金低速平界面凝固前沿尚未确立稳态成分分布的情况进行了分析，建立了从初始到稳态的整个过渡区间随凝固距离变化的相选择模型，并考虑了相生长的历史相关性。该模型在近稳态时可恢复为 Hunziker 等提出的模型。

利用该模型计算获得的随凝固距离变化的 Ti-Al 包晶合金的相和显微组织选择图表明，随着凝固距离的增大，由于凝固界面处溶质成分梯度的单调变化，单相 α （或 β ）平界面生长区逐渐减小，相应地 α （或 β ）胞晶或枝晶生长区逐渐增大。在初始过渡区开始阶段，存在较大的单一带状组织区，但随着凝固距离的增大，该区逐渐减小并消失；相应周期性带状组织区中的 I 区逐渐增大，II 区先增大后减小并在接近稳态时消失；混合带状组织生长区和两相协同生长区则逐渐增大，直至接近稳态。

两相形核过冷度的存在对包晶合金的相和显微组织选择图影响较大, 将减小形成带状组织的成分区间, 相应增大两相协同生长区, 形成带状组织所需的凝固距离增大。单一带状组织区的出现则从无形核过冷度时的整个过包晶成分范围内变为部分过包晶及与其相邻的部分亚包晶成分范围。与现有模型相比, 本模型更清楚地分析整个凝固过程中发生的相和组织形态的转变, 对实验现象进行了更合理的解释。

参考文献

- [1] Boettinger W J. *Metall Trans*, 1974; 5: 2023
- [2] Brody H D, David S A. In: *Solidification and Casting of Metals*, London: The Metals Society, 1979: 144
- [3] Titchener A P, Sppittle J A. *Acta Metall*, 1975; 23: 497
- [4] Ostrowski A, Langer E W. In: *Solidification and Casting of Metals*, London: The Metals Society, 1979: 139
- [5] Lee J H, Verhoeven J D. *J Cryst Growth*, 1994; 144: 353
- [6] Park J S, Trivedi R. *J Cryst Growth*, 1998; 187: 511
- [7] Vandyoussefi M, Kerr H W, Kurz W. *Acta Mater*, 2000; 48: 2297
- [8] Busse P, Meissen F. *Scr Mater*, 1997; 36: 653
- [9] Hunziker O, Vandyoussefi M, Kurz W. *Acta Mater*, 1998; 46: 6325
- [10] Li S M, Liu L, Li X L, Fu H Z. *Acta Metall Sin*, 2004; 40: 20
(李双明, 刘林, 李晓历, 傅恒志. 金属学报, 2004; 40: 20)
- [11] Li X Z, Guo J J, Su Y Q, Wu S P, Fu H Z. *Acta Metall Sin*, 2005; 41: 593
(李新中, 郭景杰, 苏彦庆, 吴士平, 傅恒志. 金属学报, 2005; 41: 593)
- [12] Zhang F, Chen S L, Chang Y A. In: Kim Y W, Wagner R, Yamaguchi M, eds., *Gamma Titanium Aluminides*. Warrendale, PA: The Minerals, Metals & Materials Society, 1995: 131
- [13] Bower T F, Brody H D, Flemings M C. *Trans Metall Soc AIME*, 1966; 236: 624
- [14] Umeda T, Okane T. *Sci Technol Adv Mater*, 2001; 2: 239
- [15] Karma A, Rappel W-J, Fuh B C, Trivedi R. *Metall Mater Trans*, 1998; 29A: 1457