

包晶合金定向凝固平界面前沿的形核分析*

李双明 刘林 李晓历 傅恒志
(西北工业大学凝固技术国家重点实验室, 西安 710072)

摘要 利用成分过冷和充分形核判据以及定向凝固中相稳定生长的最高界面温度假设, 在包晶合金定向凝固初始过渡区及其之后两相低速平界面凝固时建立了初生相和包晶相界面前沿发生第二相形核转变所满足的成分条件, 确定了不同凝固距离下出现两相平界面凝固带状组织的成分区间. Fe-Ni 和 Pb-Bi 包晶合金理论计算结果与现有的实验结果进行了对比, 两者吻合较好.

关键词 成分过冷, 定向凝固, 包晶合金, 带状组织

中图法分类号 TG111.4, TG132.32 文献标识码 A 文章编号 0412-1961(2004)01-0020-07

NUCLEATION AT PLANE FRONT IN DIRECTIONALLY SOLIDIFIED PERITECTIC ALLOYS

LI Shuangming, LIU Lin, LI Xiaoli, FU Hengzhi

State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072

Correspondent: LI Shuangming, associate professor, Tel: (029) 8494080,

E-mail: lsm@nwpu.edu.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.50395102) and Aeronautical Science Foundation of China (No.01G53038)

Manuscript received 2003-01-23, in revised form 2003-04-21

ABSTRACT The directionally solidified microstructures of peritectic alloys are affected markedly by the nucleation and growth conditions. By using nucleation and constitutional supercooling criterion and assuming that the maximum interface growth temperature of phase growth is more stability in the directional solidification process, the composition range is theoretically developed for predicting the nucleation at the plane-front growth of properitectic and peritectic phases in an initial transient zone. The band-like microstructure occurs as a function of solidification distance and composition range is described on the basis of the purely diffusive model. The calculated results of Fe-Ni and Pb-Bi peritectic alloys are in agreement with their experimental data.

KEY WORDS constitutional supercooling, directional solidification, peritectic alloy, band-like microstructure

符号说明

| | | | |
|------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------------------|----------------------------------------------------|
| $C_L(x, t), C_L(0, t)$ | t 时刻初始过渡区内液相及其界面的成分, 质量分数, % | D_L^α, D_L^β | α 和 β 液相扩散系数, m^2/s |
| $C_S(z), C_i(z)$ | 凝固长度 z 处的固相成分与界面处成分, 质量分数, % | erfc | 误差函数 |
| C_α, C_p, C_1 | 包晶反应温度处初生相的成分、包晶成分与液相的成分, 质量分数, % | G | 温度梯度, K/m |
| D_L | 液相扩散系数, m^2/s | k_0 | 平衡溶质分布系数 |
| | | k_0^α, k_0^β | α 和 β 相平衡溶质分布系数 |
| | | T_α, T_β | α 和 β 液相的温度, K |
| | | $T_{0\alpha}, T_{0\beta}$ | α 和 β 相的熔点, K |
| | | $T_{i\alpha}, T_{i\beta}$ | α 和 β 相的界面温度, K |
| | | $\Delta T_{crit}^\alpha, \Delta T_{crit}^\beta$ | α 和 β 相形核的临界过冷度, K |
| | | t | 时间, s |
| | | m_L^α, m_L^β | α 和 β 相液相线的斜率, $K/mass\ fraction, \%$ |
| | | v | 凝固速率, m/s |
| | | x | 离开液固界面的距离, m |

* 国家自然科学基金 50395102 和航空科学基金 01G53038

以及西北工业大学英才计划资助项目

收到初稿日期: 2003-01-23, 收到修改稿日期: 2003-04-21

作者简介: 李双明, 男, 1971 年生, 副教授, 博士

包晶合金的凝固是一个固相和液相发生反应生成另外一个固相的过程,有别于单相和共晶合金的凝固.近年来发现的一些非常重要的结构材料和功能材料,如高温 TiAl, NiAl, Fe-C 和工具钢合金 Fe-Cr-Ni, 磁性材料 Nd-Fe-B, Co-Sm-Cu 以及高温超导氧化物材料 Y-Ba-Cu-O 都具有包晶反应,因此包晶合金的凝固研究引起了大家的极大关注^[1]. 由于包晶合金不像单相和共晶合金凝固领域有比较成熟的凝固理论体系与模型,许多问题还没有定论,有待于进一步的研究.如前期研究中为了获得规则排列两相协同生长的初生相和包晶相组织,在低速两相平界面凝固的前提下,对 Pb-Bi, Sn-Cd, Zn-Cu 和 Ag-Zn 不同包晶体系进行了较为系统的研究^[2-5],实验中没有获得预期的类共晶生长的两相耦合生长区(coupled growth zone),反而获得了两相交替生长的带状组织. Boettinger^[6] 首先利用成分过冷原理对这种实验现象给予了定性的解释. Trivedi^[7] 在液相只有纯扩散的前提下提出了包晶合金低速平界面凝固带状组织的模型,并指出形成带状组织的成分区间处于初生相和包晶相成分之间.但最近的一些实验结果表明^[8-10],在包晶相与其平衡液相成分之间也能形成低速带状结构,带状结构呈现多样性并非很完整,时有时无,规律的重复性较差,说明 Trivedi 的扩散模型有一定的局限性.后来 Karma 等^[11] 和 Trivedi 等^[12] 引入了对流的影响,但仍有许多实验现象得不到很好的解释.通过仔细分析包晶合金低速平界面定向凝固中形成的带状组织结构 $\alpha\beta\alpha\beta\cdots$ 是在单相合金 α 或 β 还没有达到稳态生长条件下形成的,它不仅包括前面 Trivedi 等人分析的单相合金 α 或 β 定向凝固界面前沿已建立起稳定的成分梯度(初始过渡区之后,但尚没有建立相的稳定生长的情况),也应包括凝固界面前沿尚没完全确立稳态成分梯度(初始过渡区内就发生了第二相形核生长的情况).由于初始过渡区对后续凝固组织的完整性及其变化都有十分重要的影响,因此带状组织时有时无重复性差有可能是第二种情况造成的.针对上述情况,本文利用充分形核和成分过冷准则(nucleation and constitutional undercooling, 简称 NCU),并借助于 Hunziker 等^[13] 的分析方法对包晶合金低速平界面凝固前沿尚没有确立稳态成分分布的情况进行分析,来获得不同相形核生长的条件,以望能更准确预言包晶合金凝固组织中新相的形成.

1 理论分析

1.1 初始过渡区内初生相平界面凝固时包晶相在其界面前沿的形核分析

根据单相合金定向凝固理论可知,对于图 1 中固相无扩散,液相中无对流只有扩散的前提下,初始过渡区内初生相的液相溶质分布为^[14]

$$C_L(\chi, t) = C_0 \left\{ 1 + \frac{1 - 2k_0}{k_0} \exp\left(\frac{-v\chi}{D_L}\right) \right\} \times$$

$$\text{erfc} \left[\frac{\chi - vt}{(4D_L t)^{1/2}} \right] - \frac{1}{2} \text{erfc} \left[\frac{\chi + vt}{(4D_L t)^{1/2}} \right] - \frac{\frac{1}{2} - k_0}{k_0} \times \exp \left\{ - \left[(1 - k_0) \frac{v}{D_L} (\chi + k_0 vt) \right] \right\} \times \text{erfc} \left[\frac{\chi + (2k_0 - 1)vt}{(4D_L t)^{1/2}} \right] \quad (1)$$

方程中出现的符号含义见前面的符号说明. 令 $\chi=0$, $C_S(z) = C_L(0, t)/k_0$, 就可以获得过渡区内固相的溶质分布,由于方程计算复杂,在不失精度的情况下可以充分利用近似简化式来表示^[14]

$$C_S(z) = C_0 [1 - (1 - k_0) \cdot \exp(-\frac{k_0 v}{D_L} z)] \quad (2)$$

式中 C_0 为初始成分,从公式(2)中可以粗略估算出初始过渡区的长度(L)为 $4D_L(k_0 v)^{-1}$ ^[15]. 根据方程(2)的固相成分分布相应地可计算出液相界面处溶质分布为

$$C_i(z) = \frac{C_S(z)}{k_0} = \frac{C_0}{k_0} [1 - (1 - k_0) \cdot \exp(-\frac{k_0 v}{D_L} z)] \quad (3)$$

假设图 1 中溶质在液相界面聚集遵循指数分布,则液相中溶质分布就可以表示为

$$C_L(z) = C_0 + (C_i - C_0) \cdot \exp(-\frac{v\chi}{D_L}) \quad (4)$$

对于初始成分为 C_0 和初生 α 相(properitetic phase),根据方程(3)和(4)计算出的界面前沿成分分布再换算成温度在界面前沿的分布曲线,如图 2 所示,同样也可计算出相同成分下包晶 β 相在界面前沿的温度分布曲线.

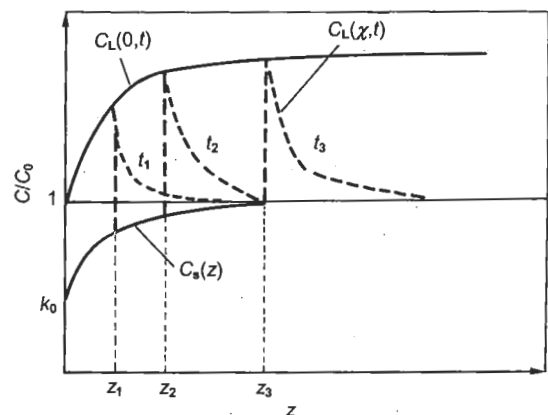


图 1 低速平界面凝固时初始过渡区内固相和液相的溶质分布示意图

Fig.1 Schematic of $C_L(0, t)$, $C_S(z)$ and the liquid boundary layer profile changes for three time t_1, t_2 and t_3 in the initial transient zone

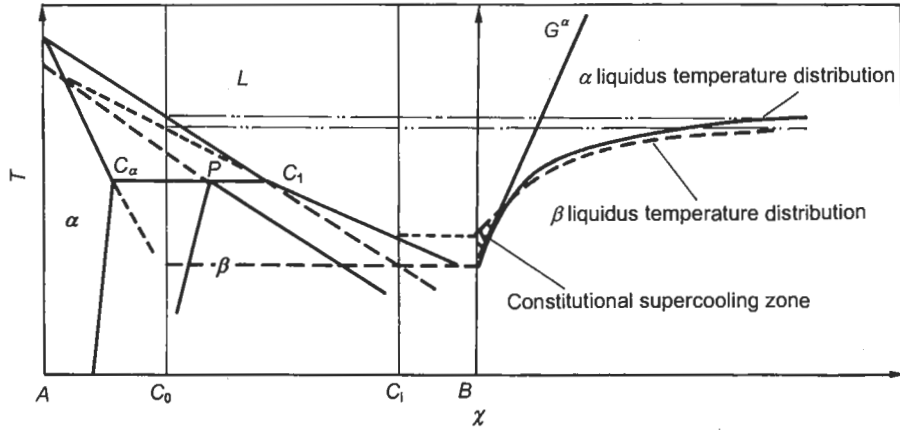


图2 初生相以平界面凝固时存在的包晶相的成分过冷区示意图

Fig.2 Schematic of constitutional supercooling zone of peritectic phase at the plane-front growth of properitectic phase

在定向凝固中,判断一个相能否稳定生长的条件(最高界面生长温度假设)是:该相凝固界面生长的温度高于其它相.对于图2中初生相以平界面凝固时,初生相比包晶相稳定的条件应为初生相界面及其前沿的生长温度要大于包晶相的临界形核生长的温度,即满足方程(5).若小于包晶相形核生长的温度,初生相界面上就会出现包晶相的成分过冷区,并出现大量的包晶相核心使得初生相的生长转变为包晶相的生长,即所谓的成分过冷和充分形核准则(NCU).

$$T_{\alpha} > T_{\beta} - \Delta T_{\text{crit}}^{\beta} \quad (5)$$

由于图2包晶相图中($k_0^{\alpha} < k_0^{\beta} < 1$),包晶相在初生相平界面凝固时出现最大成分过冷的位置是在凝固界面处,因此两相界面温度只要满足方程(6),就不会在界面前沿发生包晶相的形核.

$$T_{i\alpha} > T_{i\beta} - \Delta T_{\text{crit}}^{\beta} \quad (6)$$

其中

$$T_{i\alpha} = T_{0\alpha} + m_L^{\alpha} C_i = T_p - m_L^{\alpha} C_1 + m_L^{\alpha} C_i \quad (7)$$

$$T_{i\beta} = T_{0\beta} + m_L^{\beta} C_i = T_p - m_L^{\beta} C_1 + m_L^{\beta} C_i \quad (8)$$

将方程(3)、(7)和(8)代入方程(6),简化得

$$\left(m_L^{\beta} - m_L^{\alpha} \right) \left\{ \frac{C_0}{k_0^{\alpha}} \left[1 - (1 - k_0^{\alpha}) \exp\left(-\frac{k_0^{\alpha} v}{D_L^{\alpha}} z\right) \right] - \frac{C_{\alpha}}{k_0^{\alpha}} \right\} < \Delta T_{\text{crit}}^{\beta} \quad (9)$$

令

$$k_0'^{\alpha} = \frac{k_0^{\alpha}}{1 - (1 - k_0^{\alpha}) \exp\left(-\frac{k_0^{\alpha} v}{D_L^{\alpha}} z\right)} \quad (10)$$

则可以获得初生相平界面凝固时界面处不发生包晶相的形核条件为

$$C_0 < \frac{k_0'^{\alpha}}{k_0^{\alpha}} \left[C_{\alpha} - \frac{k_0^{\alpha} \Delta T_{\text{crit}}^{\beta}}{m_L^{\alpha} - m_L^{\beta}} \right] \quad (11)$$

分析方程(10)和(11),当 $L > 4D_L(k_0 v)^{-1}$ 或凝固距离大于初始过渡区的长度时有 $k_0'^{\alpha} \rightarrow k_0^{\alpha}$,即为Hunziker等^[13]分析的稳态情况,而方程(11)不仅隐含了稳态的情况,而且还能准确地描述非稳态初始过渡区内($L < 4D_L(k_0 v)^{-1}$)初生相以平界面凝固时界面上发生第二相形核的成分区间.

另外由于初生 α 相以低速平界面凝固时也要满足成分过冷的判据,相应的 β 平界面凝固时的判据为

$$\frac{G_L^{\alpha}}{v} \geq -\frac{m_L^{\alpha} C_0 (1 - k_0^{\alpha})}{D_L^{\alpha} k_0^{\alpha}} = \frac{\Delta T_0^{\alpha}}{D_L^{\alpha}} \quad (12)$$

$$\frac{G_L^{\beta}}{v} \geq -\frac{m_L^{\beta} C_0 (1 - k_0^{\beta})}{D_L^{\beta} k_0^{\beta}} = \frac{\Delta T_0^{\beta}}{D_L^{\beta}} \quad (13)$$

$$\left(\frac{G}{v} \right)_{\text{crit}}^{\alpha} = \frac{m_L^{\alpha} k_0^{\beta} (1 - k_0^{\alpha})}{m_L^{\beta} k_0^{\alpha} (1 - k_0^{\beta})} > \frac{m_L^{\alpha}}{m_L^{\beta}} \quad (14)$$

其中 $\left(\frac{G}{v} \right)_{\text{crit}}^{\alpha}$, $\left(\frac{G}{v} \right)_{\text{crit}}^{\beta}$ 分别为方程(12)和(13)等号确定的 α 和 β 相平界面定向凝固的临界温度梯度与抽拉速度的比值.根据方程(12)和(13)以及图2中成分为 C_0 的两相熔体结晶温度间隔可以看出,初生 α 相结晶温度间隔 ΔT_0^{α} 要远大于包晶 β 相的结晶温度间隔 ΔT_0^{β} ,因此在相同凝固速度和两相液相扩散系数相差不大的前提下,使初生相保持平界面生长的温度梯度要大于包晶相的温度梯度(方程(14)),这就是初生相平界面凝固前沿发生包晶相形核,包晶相能以平界面方式发生凝固的原因所在.

1.2 初始过渡区内 β 相平界面凝固时 α 相在其界面前沿的形核分析

对于图3中 β 相以平界面生长时,界面及其前沿($\chi \geq 0$)不发生 α 相形核的条件为

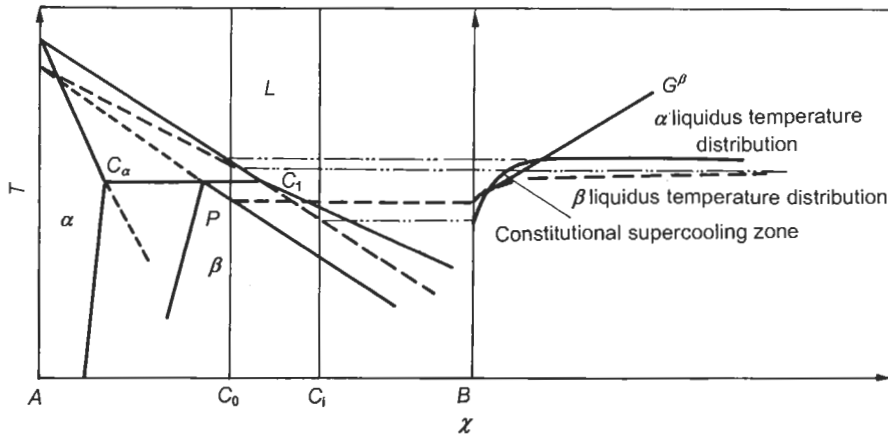


图 3 包晶相以平界面凝固时存在的初生相的成分过冷区

Fig.3 Schematic of constitutional supercooling zone of peritectic phase at the plane-front growth of peritectic phase

$$\Delta T^\alpha = T_L^\alpha(C_L^\beta) - T_i^\beta(C_i^\beta) - G\chi < \Delta T_{crit}^\alpha \quad (15)$$

其中 C_L^β, C_i^β 分别为 β 相液相和界面处的成分, 可根据方程 (3) 和 (4) 来确定. G 为 β 相平界面生长的临界温度梯度. 方程 (15) 右边的前两项可表示为

$$T_L^\alpha = T_{0\alpha} + m_L^\alpha C_L^\beta = T_p - m_L^\alpha C_1 + m_L^\alpha C_L^\beta \quad (16)$$

$$T_i^\beta = T_{0\beta} + m_L^\beta C_i^\beta = T_p - m_L^\beta C_1 + m_L^\beta C_i^\beta \quad (17)$$

其中

$$\begin{aligned} C_L^\beta(z) &= C_0 + \Delta C_0^\beta \exp\left(-\frac{v\chi}{D_L^\beta}\right) \\ &= C_0 + (C_i^\beta - C_0) \exp\left(-\frac{v\chi}{D_L^\beta}\right) \end{aligned} \quad (18)$$

$$C_i^\beta(z) = \frac{C_0}{k_0^\beta} \left[1 - (1 - k_0^\beta) \exp\left(-\frac{k_0^\beta v}{D_L^\beta} z\right) \right] = \frac{C_0}{k_0'^\beta} \quad (19)$$

β 相凝固界面及其前沿 α 相的最大过冷度位置 χ_0 可由下式确定

$$\frac{d\Delta T^\alpha}{d\chi} = 0 \quad (20)$$

$$\chi_0 = \frac{D_L^\beta}{v} \ln \frac{-vm_L^\alpha \Delta C_0^\beta}{GD_L^\beta} \quad (21)$$

将方程 (13) 代入方程 (21), 则

$$\frac{vm_L^\alpha \Delta C_0^\beta}{GD_L^\beta} = \frac{v}{G} \frac{m_L^\alpha}{m_L^\beta} \left(\frac{G}{v}\right)_{crit}^\beta \quad (22)$$

当 $\frac{G}{v} \geq \frac{m_L^\alpha}{m_L^\beta} \left(\frac{G}{v}\right)_{crit}^\beta$ 时, $\chi_0 \leq 0$, 最大过冷度在界面上 ($\chi_0=0$) 取得, 代入方程 (15), 就可以得到在 β 平界面凝固前沿不会造成 α 相形核的成分条件为

$$C_0 > \frac{k_0'^\beta}{k_0^\beta} \left[C_\beta - \frac{k_0^\beta \Delta T_{crit}^\alpha}{m_L^\beta - m_L^\alpha} \right] \quad (23)$$

注意到该条件下 β 相平界面定向凝固的温度梯度与抽拉速度的比值 (G/v) 同时也能满足 α 低速平界面定向凝固

的条件 (方程 (14)). 根据方程 (11) 和 (23) 可以确定两相低速平界面凝固时形成带状组织的成分区间.

当 $\left(\frac{G}{v}\right)_{crit}^\beta < \left(\frac{G}{v}\right) < \frac{m_L^\alpha}{m_L^\beta} \left(\frac{G}{v}\right)_{crit}^\beta$ 时, $\chi_0 > 0$, 将方程 (21) 代入 (14) 就可以确定 β 平界面凝固前沿不会造成 α 相形核的成分条件为

$$-m_L^\alpha C_1 + m_L^\alpha C_0 - \frac{GD_L^\beta}{v} - \left[-m_L^\beta C_1 + m_L^\beta \frac{C_0}{k_0'^\beta} \right] -$$

$$\frac{GD_L^\beta}{v} \ln \frac{-vm_L^\alpha \Delta C_0^\beta}{GD_L^\beta} < \Delta T_{crit}^\alpha \quad (24)$$

当方程 (24) 提供的最大过冷度小于 α 相克服形核势垒所需的过冷度, 则 β 平界面凝固前沿不会造成 α 相形核, 否则 α 相就会在 β 平界面凝固前沿形核生长. 另外注意到此条件下 β 相平界面定向凝固的温度梯度与抽拉速度的比值 (G/v) 已经不能满足 α 低速平界面定向凝固的条件 (方程 (14)). 因此根据方程 (24) 和 (11) 不能确定两相低速平界面凝固形成带状组织的成分区间, 而只能确定 β 平界面凝固和 α 胞枝状界面凝固形成的带状组织成分区间. 因此两相平界面凝固形成的带状组织成分区间只能由方程 (11) 和 (23) 来确定, 除此之外, 根据它们还可以确定新相形核发生的初始位置 (初始凝固的距离为 z), 其中确保两相平界面凝固的 (G/v) 条件是方程 (12).

上述分析获得的界面及其前沿形核条件, 即方程 (11), (23) 和 (24) 是必要条件而不是充分条件. 即使初生相或者包晶相界面前沿能够提供新相克服形核势垒所需的过冷度, 也不能说明它们一定能够在凝固界面前沿顺利形核生长. 对于图 2 的情况, 由于过冷度最大在凝固界面处, 界面上形成的 β 相核心有可能被向前推进的 α 相界面吞没, 而不能顺利生长, 如果能顺利形核生长为新的领先相, 就能造成相的替换或交替生长. 对于图 3 的情况, 最大过冷度的位置既有可能在界面处, 也有可能远离 β 相

的凝固界面，因此形成的 α 相核心在 β 相凝固界面推进过程中，既有可能被 β 相凝固界面包裹，也有可能远离界面到达更高温度区发生重熔不能继续长大，这两种情况下也就不会发生 β 相向 α 相的转变过程。

2 计算结果及讨论

选择具有典型包晶反应两种合金 Fe-Ni 和 Pb-Bi 的物性参数见表 1 所示，根据它们计算出不同凝固速率下初始过渡区的长度如图 4 所示。

从图 4 中可看出，初始过渡区的长度随凝固速率的下降而增大，尤其是在低速平界面凝固时，凝固速率在 $v \approx 1 \mu\text{m/s}$ ，Fe-Ni 合金的 δ 和 γ 相的初始过渡区长度有 38 和 34 mm，Pb-Bi 合金中的 α 和 ϵ 相初始过渡区的长度也有 48.3 和 36.61 mm，如果凝固速率更低 ($v \approx 0.4 \mu\text{m/s}$)，初始过渡区的长度更大 (L 有可能超过 100 mm)，因此实验中在初始过渡区内发生相的转变是完全可能的。

图 5 和图 6 中的实线是根据方程 (11) 分别计算出的 Fe-Ni 和 Pb-Bi 合金在不同凝固距离下初生相界面上不发生第二相 (包晶相) 形核的成分曲线，相应的虚线是根据方程 (23) 计算出的不同凝固距离下包晶相界面上不发生第二相 (初生相) 形核的成分曲线。这两条曲线将图中区域划分为三部分，分别标记为 1, 2 和 3。区域 1 和 3 分别对应于包晶相和初生相在不同凝固距离下可以以平界面定向凝固而不发生第二相形核的成分区间；区域 2 是既可以在初生相平界面凝固界面上发生包晶相的形核，也可以在包晶相平界面凝固界面上发生初生相形核的区域，对应于两相都可以形核的区域，因此是包晶合金中初生相和包晶相以平界面凝固的带状组织、类共晶组织 (eutectic-like) 形成的成分区域，另外随初生相和包晶相形核过冷度的增加 (其中图 6b 中 ϵ 的形核过冷度高达 11 K^[1,11])，形成两相的平界面带状组织成分区域 2 缩小，相应地初生相和包晶相各自能以平界面凝固的区域增加，见图 5b 和图 6b，这说明初生相和包晶相形核过冷度的增加都相应地加大了它们在界面上形核的阻力。

图 5 和图 6 中的数据点对应于初生相经过一定的凝固距离后开始发生第二相形核转变的实验点，图 5 中的实验点处于计算的凝固距离和成分区域，符合较好。另外，从图 5b 中可以看出，当初生 δ 相的形核过冷度为 0.5 K

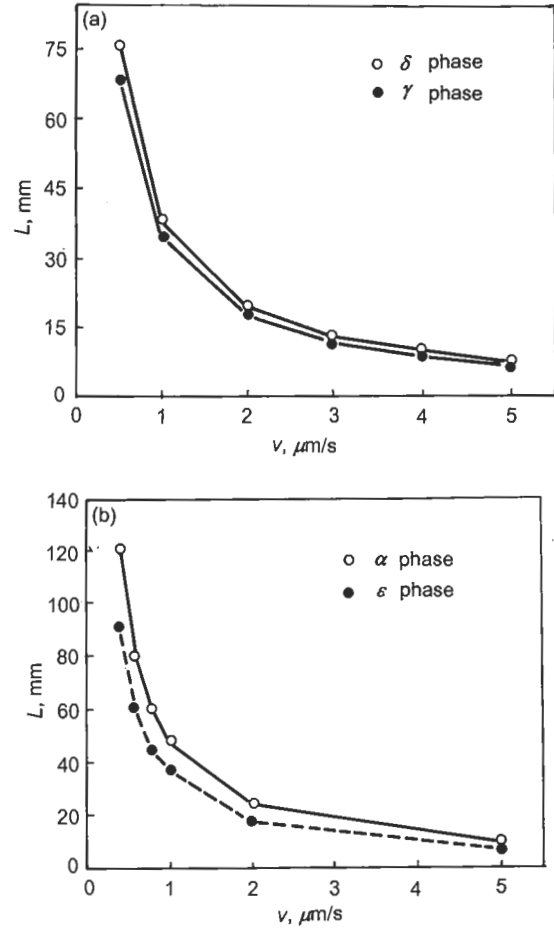


图 4 Fe-Ni 及 Pb-Bi 合金在不同凝固速率下的初始过渡区长度
Fig.4 Initial transient lengths of alloys Fe-Ni (a) and Pb-Bi (b) as a function of the growth rate

时，实验数据点在计算的区域 2 之外，说明低速下初生 δ 相平界面凝固时界面上发生 γ 相的形核后，在后续 γ 相以平界面凝固的界面上不会再发生 δ 的形核，因此试样凝固的组织中只有一层带状组织。图 6 中点处于区域 3 之外，说明在该区域可以在初生相凝固平界面上发生第二相的形核，与实验结果相吻合，并且发生第二相形核的凝固距离 ($z < 120 \text{ mm}$) 也正好处于初始过渡区内。根据图 6b 的计算结果处于中间成分 (26%—30%Bi) 出现带状组织的数量要多一些，这与 Karma 等^[11] 的实验结果 (带状组织的数量随成分增加而增加) 有一定的差异。分析原因

表 1 Fe-Ni 和 Pb-Bi 合金物性参数
Table 1 Thermophysical properties used for calculation of Fe-Ni^[16] and Pb-Bi^[11]

| Alloy | α | β | C_α mass fraction, % | C_β mass fraction, % | C_1 mass fraction, % | k_0^α | k_0^β | m_L^α , K/mass fraction, % | m_L^β , K/mass fraction, % | $D_L^\alpha = D_L^\beta$, m^2/s |
|-------|---------------------|------------|-----------------------------|----------------------------|------------------------|--------------|-------------|-----------------------------------|----------------------------------|--------------------------------------------------|
| Fe-Ni | δ | γ | 4.03 | 4.55 | 5.15 | 0.79 | 0.87 | -3.99 | -1.94 | 7.5×10^{-9} |
| Pb-Bi | $\alpha(\text{Pb})$ | ϵ | 22.1 | 29.2 | 38.2 | 0.579 | 0.764 | -5.01 | -2.17 | 7×10^{-9} * |

* $D_L = 1 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ in reference^[10], but in reference^[11], $D_L = 1 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$

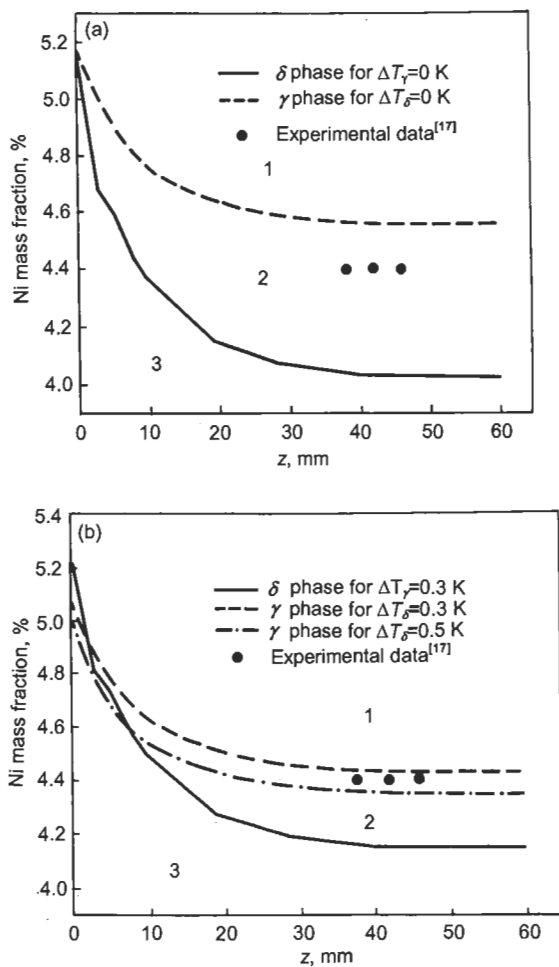


图 5 不同凝固距离下计算出的 Fe-Ni 合金初生相和包晶相在低速 ($1 \mu\text{m/s}$) 平界面定向凝固时界面上发生第二相转变的成分分布

Fig.5 Calculated composition distribution of Fe-Ni alloy from properitectic phase or peritectic phase transition to the second phase at the directionally solidified plane-front growth with the growth rate of $1 \mu\text{m/s}$
 (a) negligible nucleation undercooling for both δ and γ phases
 (b) nucleation undercoolings of 0.3 K or 0.5 K for δ phase and 0.3 K for γ phase. Marked 1, 2 and 3 areas are the plane-front growth γ phase available zone, both δ and γ phases alternating nucleating and growth available zone and the plane-front growth δ phase available zone, respectively

可能有两个，一是计算采用的合金体系物性参数存在误差；二是 Pb-Bi 合金中存在较大的对流，它的存在相应地提高了出现带状组织的初始成分，使得成分为 32%—35%Bi 的 Pb-Bi 体系也能处于凝固距离与带状组织出现的成分区间 2 中，其次对流也会造成凝固组织的不稳定性，增加带状组织形成的可能性，因此要比液相纯扩散情况下出现的带状组织数量多。

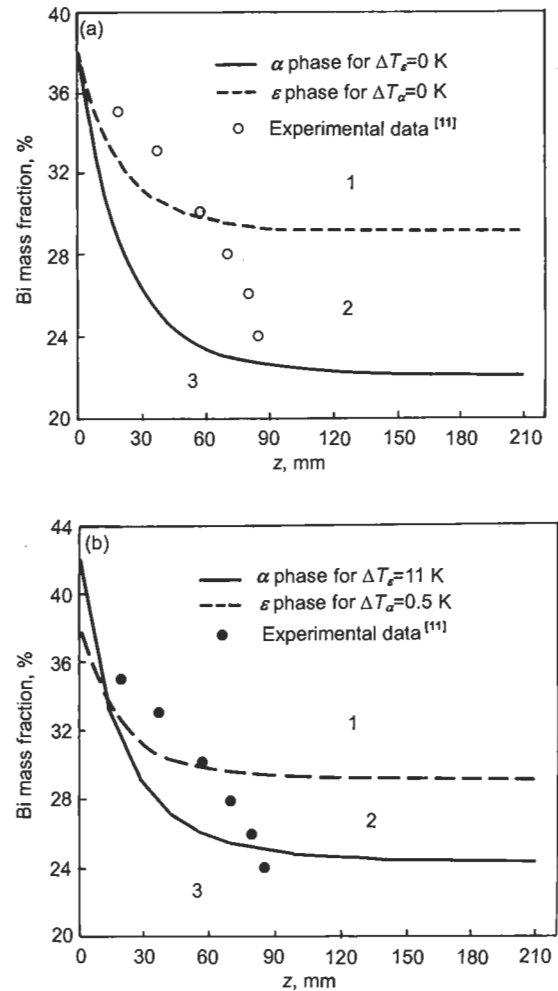


图 6 不同凝固距离下计算出的 Pb-Bi 合金初生相和包晶相在低速 ($0.4 \mu\text{m/s}$) 平界面定向凝固时界面上发生第二相转变的成分分布

Fig.6 Calculated composition distribution of Pb-Bi alloy from properitectic phase or peritectic phase transition to the second phase at the directionally solidified plane-front growth interface with the growth rate of $0.4 \mu\text{m/s}$
 (a) negligible nucleation undercooling for both α and ϵ phase
 (b) nucleation undercoolings of 0.5 K for α phase and 11 K for ϵ phase. Marked 1, 2 and 3 areas are the plane-front growth ϵ phase available zone, both α and ϵ phases alternating nucleating and growth available zone and the plane-front growth α phase available zone, respectively

3 结论

(1) 理论分析表明，初生相和包晶相以低速平界面凝固时在初始过渡区内没有达到稳态溶质分布的情况下发生第二相的形核转变与生长是完全可能的。

(2) 建立了包括初始过渡区内非稳态溶质分布及其之后的稳态溶质分布下初生相和包晶相低速凝固平界面上发生第二相形核生长的成分条件。

(3) 随初生相和包晶相形核过冷度的增加, 不同凝固距离下形成两相平界面凝固的带状组织成分区间变窄. Fe-Ni 和 Pb-Bi 包晶合金理论的计算结果与实验结果基本吻合.

参考文献

- [1] Kerr H W, Kurz W. *Inter Mater Rev*, 1996; 41: 129
- [2] Barker N J W, Hellawell A. *Metal Sci*, 1974; 8: 353
- [3] Brody H D, David S A. *Int Conf on Solidification and Casting*, Institute of Metals, London, 1977: 144
- [4] Tichener A P, Spittle J A. *Acta Metall*, 1975; 23: 497
- [5] Ostowski A, Langer E W. *Int Conf on Solidification and Casting*, Institute of Metals, London, 1977: 139
- [6] Boettinger W J. *Metall Trans*, 1974; 5: 2203
- [7] Trivedi R. *Metall Mater Trans*, 1995; 26A: 1583
- [8] Zeissler M K, Lograsso T. *Metall Mater Trans*, 1997; 28A: 1543
- [9] Kurz W, Trivedi R. *Metall Mater Trans*, 1996; 27A: 625
- [10] Tokieda K, Yasuda H, Ohnaka I. *Mater Sci Eng*, 1999; A262: 241
- [11] Karma A, Rappel W J, Fuh B C, Trivedi R. *Metall Mater Trans*, 1998; 29A: 1457
- [12] Trivedi R, Park J S. *J Cryst Growth*, 2002; 235: 572
- [13] Hunziker O, Vandyoussefi M, Kurz W. *Acta Mater*, 1998; 46: 6325
- [14] Tiller W A. *The Science of Crystallization: Macroscopic Phenomena and Defect Generation*. Cambridge: Cambridge University Press, 1991: 143
- [15] Hu H Q. *Solidification Principle of Metals*. The 2nd edition, Beijing: Machinery Industry Press, 2000: 114 (胡汉起. 金属凝固原理. 第 2 版, 北京: 机械工业出版社, 2000: 114)
- [16] Umeda T, Okane T, Kurz W. *Acta Mater*, 1996; 44: 4214
- [17] Umeda T, Okane T. *Sci Technol Adv Mater*, 2001; 2: 239