

定向凝固 Al-12%Ni 过共晶合金组织演化 *

彭 鹏 李新中 刘冬梅 苏彦庆 郭景杰 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 通过 Bridgman 定向凝固技术对 Al-12%Ni(质量分数) 过共晶合金在 1—100 $\mu\text{m/s}$ 的生长速率范围内进行恒定定向凝固以及不同初始生长条件和变速比下的跃迁加速定向凝固实验, 获得耦合共晶组织的条件. 研究发现, 生长速率为 1 $\mu\text{m/s}$ 时, 经过一定距离生长后, 组织中无单独生长的初生相, 获得耦合共晶组织; 而当生长速率为 2—100 $\mu\text{m/s}$ 时, 初生 Al_3Ni 相领先生长且呈现典型小平面的生长特性. 跃迁加速实验表明, 跃迁加速前的初始组织对最终组织有决定性影响, 只有当跃迁前的组织中无单独生长的初生相时, 跃迁后才可在较高生长速率下获得耦合共晶组织. 同时定向凝固可以有效提高 Al-12%Ni 合金的强度和塑性, 跃迁加速获得的耦合共晶组织延伸率也得到进一步提高.

关键词 共晶合金, 定向凝固, 组织演化, 凝固机制

中图分类号 TG249.9

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2013)02-0000-05

MICROSTRUCTURE EVOLUTION OF DIRECTIONALLY SOLIDIFIED Al-12%Ni HYPEREUTECTIC ALLOY

PENG Peng, LI Xinzhong, LIU Dongmei, SU Yanqing, GUO Jingjie, FU Hengzhi
School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001

Correspondent: LI Xinzhong, associate professor, Tel: (0451)86418815, E-mail: hitlxz@126.com

Supported by National Natural Science Foundation of China (Nos.51071062, 51274077 and 51271068), National Basic Research Program of China (No.2011CB610406), Fundamental Research Funds for the Central Universities (No.HIT.NSRIF.2013002) and Open Project of State Key Lab. of Mold and Die Technol of Huazhong University of Science and Technology (No.2011-P03)

Manuscript received 2012-09-14, in revised form 2012-12-04

ABSTRACT The Al-12%Ni hypereutectic alloy (mass fraction) from pure Ni and Al (99.9%) was induction melted and directionally solidified at constant growth rates ranging from 1 $\mu\text{m/s}$ to 100 $\mu\text{m/s}$ and abrupt change of growth rate were carried out in a Bridgman-type furnace. After solidification, the samples were quickly quenched into liquid Ga-In-Sn alloy to preserve the microstructure. The microstructures of the samples were observed using OM and SEM. It was indicated that at a growth rate of 1 $\mu\text{m/s}$, after experiencing a certain growth distance, the primary Al_3Ni phase disappeared and the coupled growth of eutectic could be obtained. The morphology of Al_3Ni phase was faceted when it was the leading phase at growth rates from 2 $\mu\text{m/s}$ to 100 $\mu\text{m/s}$. The result of experiments with abrupt change of growth rate indicate that the initial microstructure before abrupt change of growth rate determine the microstructure after abrupt change of growth rate. Only if there existed no coarse primary Al_3Ni phase before abrupt change of growth rate could entirely coupled eutectic structure be obtained at relatively higher growth rates. After abrupt change of growth rate, the growth of primary Al_3Ni phase was suppressed and the coupled eutectic could grow continuously without any coarse primary phases. The strength and plasticity could be improved effectively through directional solidification.

* 国家自然科学基金项目 51071062, 51274077 和 51271068, 国家重点基础研究发展计划项目 2011CB610406, 中央高校基本科研业务费项目 HIT.NSRIF.2013002 及华中科技大学模具技术国家重点实验室开放基金项目 2011-P03 资助
收到初稿日期: 2012-09-14, 收到修改稿日期: 2012-12-04

作者简介: 彭 鹏, 男, 1985 年生, 博士生

DOI: 10.3724/SP.J.1037.2010.00549

Besides, the elongation of Al-12%Ni alloy could be greatly improved by the abrupt change of growth rate during directional solidification.

KEY WORDS eutectic alloy, directional solidification, microstructure evolution, solidification mechanism

由于具有优异的力学性能和良好的加工性能, 共晶合金如 Fe-C, Al-Si, Al-Cu, 镍基高温合金等被广泛应用于工程领域^[1-3]. 共晶合金定向凝固中共晶两相共生生长时, 由于共晶两相同时从熔体中凝固析出, 消除了传统复合材料中的相界面, 使得材料具有高的组元热力学稳定性和结合牢固的相界面, 因此, 近年来人们针对通过定向凝固方法制备共晶自生复合材料进行了一系列研究^[4-10]. 通常, 只有共晶点附近成分的共晶合金中才会出现共晶两相的完全共生生长, 严重限制了通过定向凝固方法制备共晶自生复合材料. 为了扩大其应用范围, 对非共晶点成分共晶合金也进行了大量研究, 发现只有在凝固速率很低时才能获得自生共晶复合材料, 否则某一组成相总是作为领先相首先析出.

近年来的研究表明, 跃迁加速可以细化或消除非共晶成分合金中的粗大初生相. 马伯乐^[11]及蒋冰轮^[12]对 Ni-Nb 共晶合金的研究, 以及唐玲^[13]对 Al-38.5%Cu(质量分数, 下同) 过共晶合金的研究均表明, 跃迁加速定向凝固过程抑制了初生相的生长, 在较高的定向凝固速率下仍然可以获得完全耦合生长的共晶组织. 李双明等对 Ni-Nb 过共晶合金^[14]和 Al-Cu 过共晶合金^[15]进行了跃迁变速研究, 同样发现通过跃迁变速可以显著提高非共晶点成分共晶合金获得完全共生共晶组织的速度, 从而明显提高了非共晶点成分共晶合金制备自生复合材料的效率. 共晶合金中的初生相可分为固溶体相和金属间化合物相. 在合金制备过程中, 由于在工业中应用的绝大部分为非共晶点成分的共晶合金, 凝固组织中往往存在首先从液相中新出的粗大的初生相, 它的凝固行为会极大地影响合金最终的组织 and 性能, 破坏了共晶组织的有序层片, 使塑性的降低尤为显著. 因此, 细化和消除凝固组织中的粗大初生相, 对于制备自生复合共晶材料具有重要的意义. 目前的研究多集中于共晶两相均为非小平面相的共晶合金, 对于含小平面相的共晶合金则研究较少. 由于小平面相的凝固特性迥异于非小平面相^[16], 因此, 对含小平面相共晶合金在跃迁变速凝固条件下小平面相的生长及其对共晶组织的影响开展研究是很有必要的. 组织的初始状态和合金的凝固路径对最终的凝固组织有着直接的影响, 改变凝固初始条件和凝固路径会很大程度影响和改变凝固组织的形貌.

含金属间化合物的 Al-Ni 合金有望成为新一代的高温结构材料^[17-19], 但由于室温韧性和高温强度的限制一直未得到广泛的开发利用. 本工作选择 Al-12%Ni 过共晶合金为研究对象, 进行一系列恒速定向凝固条件实验, 研究过共晶合金中初生相和共晶相的竞争生长, 探讨 Al-

12%Ni 过共晶合金获得耦合共晶的生长速度, 在此基础上, 对 Al-12%Ni 合金进行不同初始条件和不同变速比下的变速实验, 研究不同跃迁变速条件对变速组织、共晶界面形态演化规律和共晶层片间距调整的影响, 同时与恒速定向凝固对比, 探讨跃迁变速对合金力学性能的影响.

1 实验方法

采用高纯 Al(99.99%) 和 Ni(99.99%) 在 Ar 气保护下的真空感应炉内熔炼制得 Al-12%Ni 母合金 (实测成分为 Al-12.08%Ni). 从母合金铸锭中切取直径 3 mm, 长 110 mm 的试样进行不同生长速率 ($v=1, 3, 5, 10, 15$ 和 $100 \mu\text{m/s}$) 的定向凝固实验. 试样经 2 h 缓慢加热到 1070 K 后, 保温 30 min, 按预定速率生长, 达到一定的生长距离后 ($v=1 \mu\text{m/s}$ 时生长 21.6 mm, 其它速率下生长距离均为 25 mm), 快速淬火至 Ga-In-Sn 冷却液中, 保留固/液界面. 试样的熔化和凝固过程在 100 Pa 的 Ar 气环境下进行. 采用两组热电偶 (直径 0.5 mm), 分别用 Al_2O_3 陶瓷热偶管套装 (内径为 0.6 mm), 热电偶前端焊头涂抹硅溶胶和刚玉粉混合的涂料做保护层. 其中一支热电偶插入发热体预留孔中, 控制熔体加热温度; 另一支嵌入装有中空试样的坩埚中, 并与抽拉系统相连的夹持装置固定. 当以一定生长速率定向凝固时, 热电偶与试样同步向下运动至冷区凝固. 实验中温度梯度保持在 20 K/mm. 跃迁加速定向凝固实验过程如下: 试样经 2 h 缓慢加热到 1070 K 后, 保温 30 min, 按初始生长速率 v_0 恒速生长一定距离 l_0 (初始生长距离) 后, 跃迁至生长速率 v_1 恒速生长一定的生长距离 l_1 后, 快速淬火至 Ga-In-Sn 冷却液中, 保留固/液界面. 不同的跃迁实验过程如表 1 所示. 将定向凝固后的试样纵向及横向切割后制备试样. 采用 OlympusGX71 型金相显微镜 (OM) 观察试样微观组织, 采用带能谱 (EDS) 的 Quanta 200FEG 型场发射环境扫描电子显微镜 (SEM) 观察各相组织, 进行成分测定.

为了表征定向凝固和跃迁加速对材料性能的影响, 利用型号为 Instron5500 电子万能试验机测定抗拉强度、屈服强度以及延伸率等力学性能, 拉伸速率为 0.5 mm/min, 拉伸实验过程如表 2 所示. 为了进行力学性能测试, 对直径 10 mm 的试样进行定向凝固实验, 对于跃迁加速试样, 定向凝固实验结束后切取跃迁加速后组织进行力学性能实验. 将定向凝固后的试样纵向切割后制备金相试样. 采用 OlympusGX71 型 OM 观察微观组织, 由于凝固组织中各相具有很好的对比度, 所以不需要进行腐蚀处理. 对于观察到的组织采用 Image-Pro plus6.0 型金相分析

表 1 不同跃迁变速实验过程

Table 1 Experiments with different abrupt changes of growth rates

Sample No.	$v_0, \mu\text{m/s}$	l_0, mm	$v_1, \mu\text{m/s}$	l_1, mm
A	1	14.4	15	25
B	1	21.6	15	25
C	2	25.0	15	25
D	1	21.6	50	25
E	1	21.6	200	25

Note: v_0 —growth rate before abrupt changes of growth rate during directional solidification, l_0 —growth distance before abrupt changes of growth rate during directional solidification, v_1 —growth rate after abrupt changes of growth rate during directional solidification, l_1 —growth distance after abrupt changes of growth rate during directional solidification

表 2 不同凝固组织拉伸实验过程

Table 2 Tensile test of different solidification structures

Growth condition	$v_0, \mu\text{m/s}$	l_0, mm	$v_1, \mu\text{m/s}$	l_1, mm
Constant growth rate	10	90	—	—
Abrupt change	1	20	50	80

软件测量相的体积分数。采用带 EDS 的 Quanta 200FEG 型场发射环境 SEM 观察各相组织, 进行成分测定。

2 实验结果与分析

2.1 定向凝固宏观组织

图 1 所示为定向凝固 Al-12%Ni 过共晶合金在 3 个不同生长速率下的纵截面宏观组织照片。可以看出, 每个试样均存在 2 个界面, 分别为定向凝固启动界面 (白色箭头所示) 与淬火固/液界面 (黑色箭头所示)。2 个界面之间, 柱状晶生长方向 (growth direction) 为从左至右, 具有良好的定向效果。由图 1 可知, 随着生长速率的增加, 试样中初生相含量及尺寸明显减小。

2.2 恒速定向凝固组织

图 2 给出了定向凝固 Al-12%Ni 合金在不同生长速

率下的固/液界面及共晶界面形态。根据 EDS 分析结果, 粗大棱面锯齿状白亮组织为初生相 Al_3Ni , 细小纤维状灰暗组织为共晶相 ($\text{Al}_3\text{Ni}+\text{Al}$)。由图 2a1—d1 可以看到, 在生长速率为 $1 \mu\text{m/s}$ 时, 固/液界面处无单独生长的粗大初生相 Al_3Ni , 固/液界面平整, 表明在该速率下可以获得全层片共晶组织; 当生长速率增加到 $2 \mu\text{m/s}$, 固/液界面附近有少量粗大白亮初生相 Al_3Ni 存在; 随着生长速率继续增加, 初生相体积分数逐渐增加, 领先共晶相生长的距离也越来越大。说明 $1 \mu\text{m/s}$ 的低速生长条件下可以获得全层片共晶; $2\text{—}100 \mu\text{m/s}$ 的速率范围内则为初生相 Al_3Ni 领先生长。由图 a2—d2 可以看到, 共晶组织基本上都是平行的层片组织。在生长速率大于 $1 \mu\text{m/s}$ 时, 生长过程中始终存在单独生长的 Al_3Ni 相, 但 Al_3Ni 相并没有影响共晶组织的排列方向, 共晶组织在生长过程中受到 Al_3Ni 相的隔断后再次生长时, 组织取向仍然平行于热流方向。另外, Al_3Ni 相和 Al 相的熔化熵虽然差别很大, 在定向凝固条件下生长一定距离后, 组成共晶的两相 $\alpha\text{-Al}$ 相与 Al_3Ni 相仍然呈现出共生生长模式, 小平面相 Al_3Ni 的择优生长特性削弱, 与 $\alpha\text{-Al}$ 相耦合生长, 获得规则共晶组织。

2.3 跃迁定向凝固组织

2.3.1 不同初始条件下跃迁定向凝固组织

图 3 所示为定向凝固 Al-12%Ni 过共晶合金在不同初始生长条件和相同跃迁生长条件下跃迁前后的纵截面微观组织。由图 3a1 可以看出, 当 $v_0=1 \mu\text{m/s}$ 且 $l_0=14.4 \text{mm}$ 时, 跃迁前组织中除灰色的共晶体外, 沿组织生长方向分布有单独生长的长条状白亮色 Al_3Ni 相; 当跃迁发生后, 组织中仍然存在单独生长的白亮色 Al_3Ni 相但已明显细化。当 v_0 不变而增加到 $l_0=21.6 \text{mm}$ 时, 如图 3b1 所示, 跃迁之前组织为白亮色 Al_3Ni 相与共晶体的共生组织, 而且单独生长的 Al_3Ni 相的尺度较图 3a1 明显减小; 跃迁发生后, 组织为完全的共晶组织, 没有单独生长的 Al_3Ni 相存在。当 $v_0=2 \mu\text{m/s}$ 且 $l_0=25 \text{mm}$ 时, 如图 3c1 所示, 跃迁之前组织中除了灰色的共晶体外, 沿着组织生长方向分布有单独生长的白亮色 Al_3Ni 相; 当跃迁发生后, 组织中



图 1 定向凝固 Al-12%Ni 合金在不同生长速率下的宏观组织

Fig.1 Typical microstructure of directionally solidified Al-12%Ni alloys at growth rates $v=1 \mu\text{m/s}$ (a), $v=2 \mu\text{m/s}$ (b) and $v=100 \mu\text{m/s}$ (c) (The white and black arrows correspond to the initial solid/liquid interface and the quenched solid/liquid interface during directional solidification, respectively)

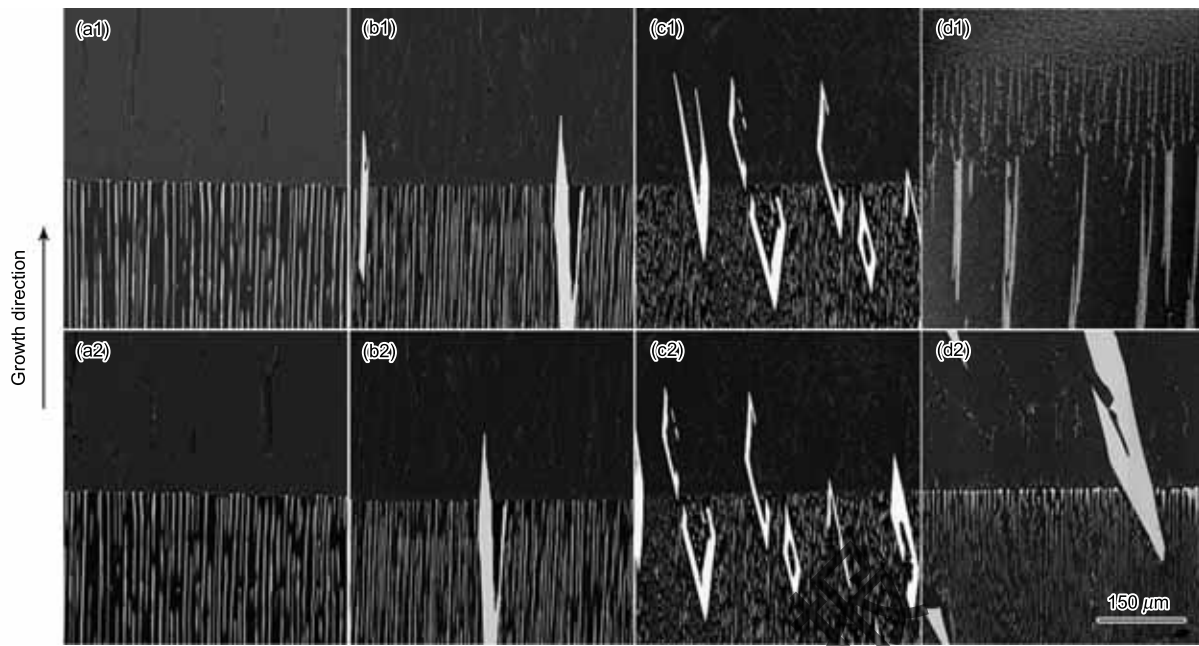


图 2 定向凝固 Al-12%Ni 合金在不同生长速度下的固液界面及共晶界面形态

Fig.2 Morphologies of solid/liquid interface (a1—d1) and eutectic interface (a2—d2) in directionally solidified Al-12%Ni alloys at $v=1 \mu\text{m/s}$ (a1, a2), $v=2 \mu\text{m/s}$ (b1, b2), $v=10 \mu\text{m/s}$ (c1, c2) and $v=100 \mu\text{m/s}$ (d1, d2)

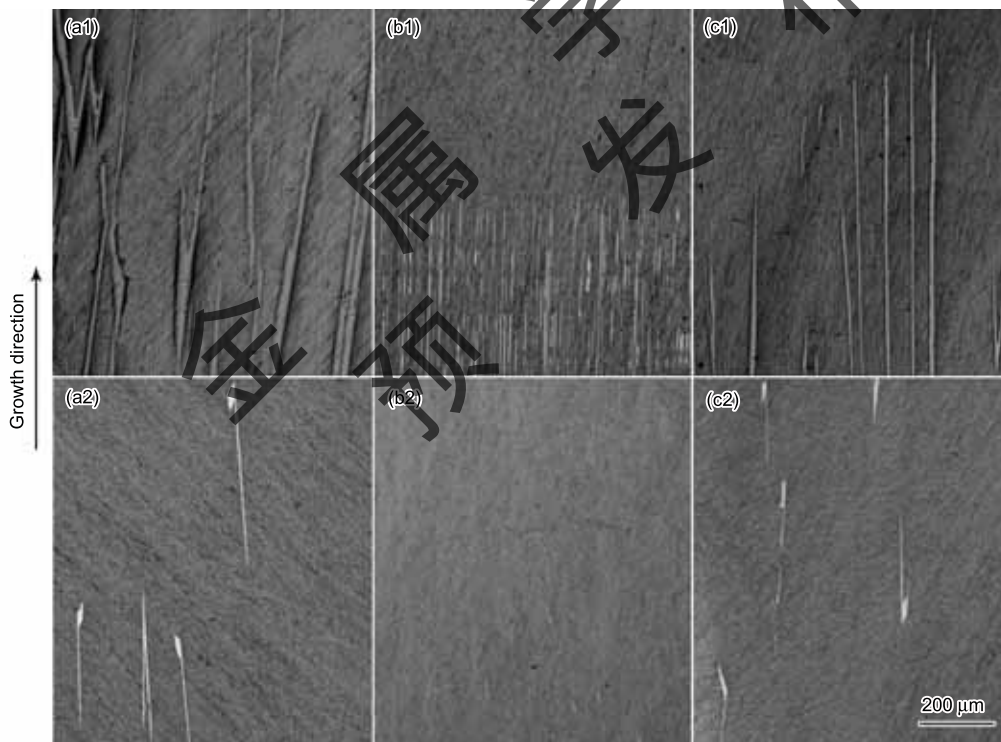


图 3 定向凝固 Al-12%Ni 合金在不同初始条件下跃迁前后的凝固组织

Fig.3 Morphologies before (a1—c1) and after (a2—c2) abrupt change in directionally solidified Al-12%Ni alloy specimens A (a1, a2), B (b1, b2) and C (c1, c2)

仍然存在与图 3a1 类似的单独生长的白亮色 Al_3Ni 相但已明显细化.

由图 3a2 可以看出, 当 $v_0=1 \mu\text{m/s}$ 且 $l_0=14.4 \text{ mm}$ 时, 固/液界面处除了灰色的共晶体外, 沿着组织生长方

向分布有少量细长的白亮色 Al_3Ni 相. 当 v_0 不变而 $l_0=21.6 \text{ mm}$ 时, 如图 3b2 所示, 固/液界面处只有灰色的共晶体, 单独生长的白亮 Al_3Ni 相基本消失. 当 $v_0=2 \mu\text{m/s}$ 且 $l_0=25 \text{ mm}$ 时, 如图 3c2 所示, 固/液界面处除

灰色的共晶体外, 沿着组织生长方向分布有少量细长的白亮色 Al_3Ni 相, 与图 3a2 类似.

2.3.2 不同跃迁比下跃迁定向凝固组织 图 4 所示为定向凝固 Al-12%Ni 合金在初始生长条件相同而跃迁比不同时跃迁前后凝固组织演化 (表 1 中 B, D 和 E). 可以看出, 生长距离达到 21.6 mm 后, 跃迁变速前的组织已经接近耦合共晶, 变速后的共晶组织明显细化. 随着变速比 v_1/v_0 的增加, 跃迁变速后的共晶层片间距明显减小. 由图 4a2—c2 可以看出, 跃迁变速后在变速比为 15—200 范围内凝固组织为细小的针状共晶, 分布均匀, 没有单独生长的粗大初生相 Al_3Ni . 凝固组织为针状共晶, 对比截面上相同视场面积中的共晶胞数目, 可以发现, 随着变速比的增加, 共晶胞数量增加, 组织发生细化. 对于共晶胞的生长和调整机制目前研究较少, 有待进一步分析.

3 分析与讨论

3.1 领先相的竞争

Al-12%Ni 过共晶合金在定向凝固过程中, 由于溶质分配系数 $k_i < 1$, 所以初生相 Al_3Ni 溶质 Ni 含量比液相高, 因此, 随着凝固的进行, 液相中的溶质 Ni 的含量逐渐贫乏, 导致固/液界面前沿液相中没有溶质 Ni 的富集. 由 Thi 等^[20] 对 Al-Ni 合金热稳定处理的结果可知, 由于在凝固过程中排至液相的 Al 的密度明显较 Ni 小, 在熔体中产生了溶质对流, 所以下述讨论认为固/液界面前沿液

相的成分是均匀的, 不会对后续定向凝固有明显影响. 由图 2 可知, Al-12%Ni 合金在不同生长速率下凝固时存在领先相的转变. 而二元共晶合金中, 共晶两相 α 与 β 的竞争生长结果决定了最终的凝固组织, 根据最高界面生长温度假设, 凝固界面温度最高的相在竞争生长会成为领先相^[21], 因此, 通过确定各相凝固界面温度可确定获得共晶相领先生长即获得全层片组织的临界速度. 李双明等^[11] 研究表明, 在生长速率很低或很高的生长条件下可以获得全层片共晶组织, 即当生长速率小于 v_1 或者大于 V_2 时, 共晶相的界面生长温度高于单相 α 与 β 的生长温度. 速率 V_1 为

$$V_1 = \frac{G_L D_L}{m_L^{\text{Al}_3\text{Ni}} (C_0 - C_E)} \quad (1)$$

式中, G_L 为温度梯度, $G_L = 20 \text{ K/mm}$; D_L 为溶质在液相中的扩散系数, $D_L = 0.62 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$; $m_L^{\text{Al}_3\text{Ni}}$ 为初生相 Al_3Ni 相液相线斜率, $m_L^{\text{Al}_3\text{Ni}} = 11.6 \text{ K}/\%$; C_0 和 C_E 分别为合金初始成分与共晶点成分, $C_0 = 12\% \text{ Ni}$, $C_E = 6\% \text{ Ni}$. 计算得到的 $v_1 = 1.5 \text{ } \mu\text{m/s}$, 这与本实验观察到的在生长速率为 $1 \text{ } \mu\text{m/s}$ 时共晶体领先生长一致. 当生长速率较大时, 也可能出现共晶体领先单相生长的情况, 但生长速率增加到 $100 \text{ } \mu\text{m/s}$ 时, 在固/液界面处仍观察到初生相 Al_3Ni 的存在, 说明相转变速率 V_2 很大, 为毫米数量级^[11].

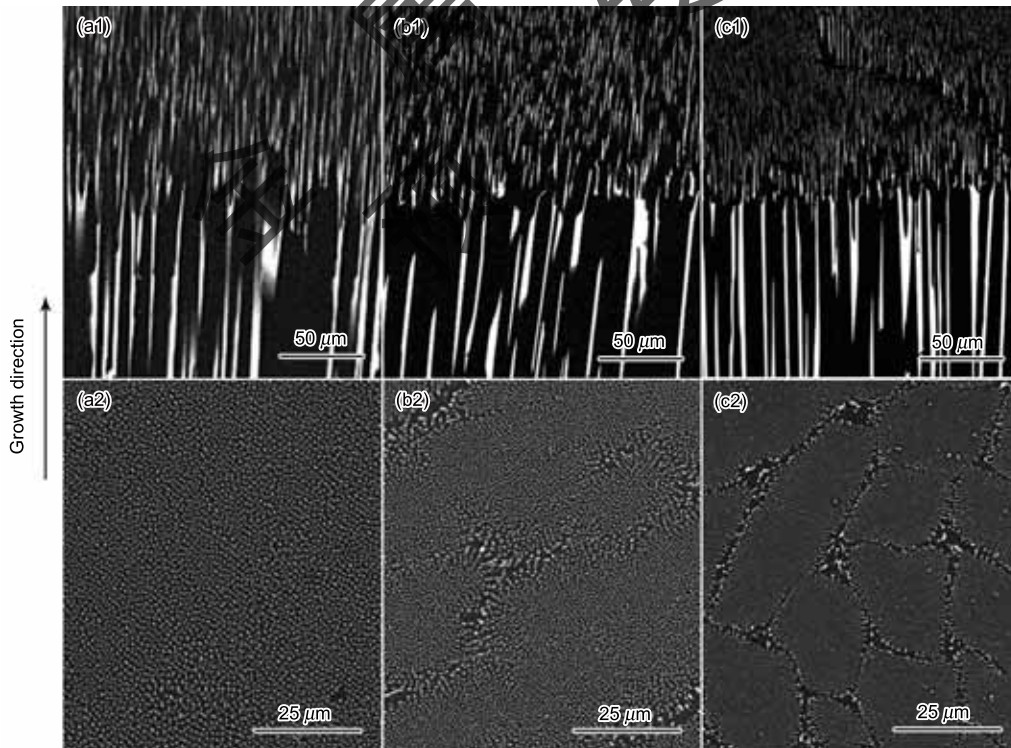


图 4 定向凝固 Al-12%Ni 合金在不同跃迁比时跃迁前后的凝固组织

Fig.4 Morphologies before (a1—c1) and after (a2—c2) abrupt change in directionally solidified Al-12%Ni alloy specimens B (a1, a2), D (b1, b2) and E (c1, c2)

由图 2 可知, 相对于低速生长条件, 高速时凝固组织差异很大. 在共晶界面, 初生相基本保持长条状形貌直至淬火. 生长速率 $v \geq 100 \mu\text{m/s}$ 时, 不同于低速生长时的尖锐的棱角状形貌, 初生相 Al_3Ni 更多的表现出类似非小平面相的形貌, 说明在不同生长条件下, Al_3Ni 相表现出复杂的生长行为. 通过熔化熵 ΔS 计算 Jackson 因子 $\alpha = \Delta S/R$ 可以初步预测晶体的结晶特性, 当 $\alpha < 2$ 时, 晶体以非小平面方式生长; 当 $\alpha > 5$ 时, 晶体以小平面方式生长^[22]. Al_3Ni 相为符合化学计量比的无固溶度金属间化合物, 熔化熵约为 $33.45 \text{ J}/(\text{K}\cdot\text{mol})$ ^[23], α 约为 4.02, 处于过渡区域, 故 Al_3Ni 相表现出不同的生长行为.

3.2 初生相的消失

由图 1a 可知, 尽管 $v=1 \mu\text{m/s}$ 时固/液界面处组织为耦合共晶组织, 但是在凝固过程中单独生长的 Al_3Ni 相是存在的, 单独生长的 Al_3Ni 相的含量随着生长距离的增加而逐渐减少乃至最终消失, 从而获得了完全的共晶组织. 图 5 所示为 $v=1 \mu\text{m/s}$ 时初生相 Al_3Ni 的含量随凝固距离增加的变化情况. 其中图 5a 所示为定向凝固宏观组织, 白色箭头所示为定向凝固启动界面, 图 5b—g 所示为图 5a 中距离定向凝固启动界面不同位置处的横截面组织. 凝固起始时 Al_3Ni 相为菱形形貌, 随着凝固的进行, 初生

相体积分数减小, 同时内部出现中空, 中空逐渐变大, 使得菱形一侧组织细化消失, 进而演变成 V 字型形貌, V 字型组织随生长距离的继续增大而细化, 达到凝固终了时初生相完全消失. 凝固起始时初生相 Al_3Ni 粗大无序, 为菱形或者中空菱形形貌, 具有尖锐棱角, 表现出小平面的生长特性, 同时组织连续性较差, 随着生长进行, 初生相在菱形棱角处生长, 使组织变细变长, 同时生长方向与定向凝固的生长方向渐趋一致, 尖锐棱角逐渐消失, 表现出小平面形貌向非小平面形貌的演化. 在距离淬火界面 0.3 mm 处, 已无初生相的存在, 固/液界面为平界面. 对淬火后组织进行能谱分析, 结果为 6.65%Ni, 接近共晶点成分.

通过测量单独生长的白亮初生相 Al_3Ni 在横截面上所占的面积分数, 得到如图 6 所示的曲线. 总体而言, 初生相的面积分数是随着抽拉距离的增加而减少的, 在距离淬火界面 19 mm 处初生相仍然存在, 但是在整个组织中所占比例很少. 说明此时靠近固/液界面处单独生长的粗大初生相已经消失, 耦合共晶体的生长占据主导地位. 图 6 表明在生长速度恒定时, 不同凝固距离可能获得不同的凝固组织, 这是由金属间化合物的溶质分凝特性引起的. 对于单相固溶体合金, 当其以平面状固/液界面进行定向凝固时, 随着凝固的进行, 固/液界面前沿将建立稳态边界

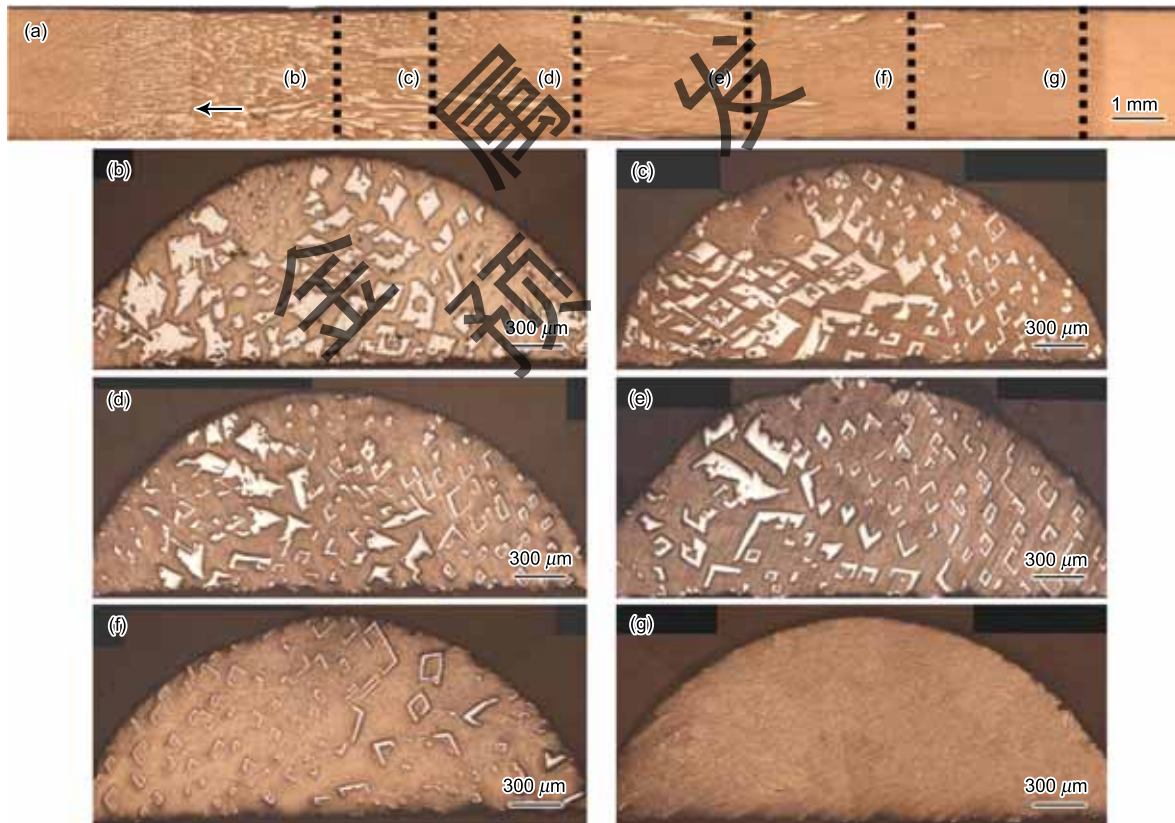


图 5 定向凝固 Al-12%Ni 合金在 $v=1 \mu\text{m/s}$ 时不同生长距离横截面组织

Fig. 5 Microstructure of transverse sections in directionally solidified Al-12%Ni alloy at $v=1 \mu\text{m/s}$ and the corresponding local microstructures (b—g) (The white arrow corresponds to the initial solid/liquid interface during directional solidification)

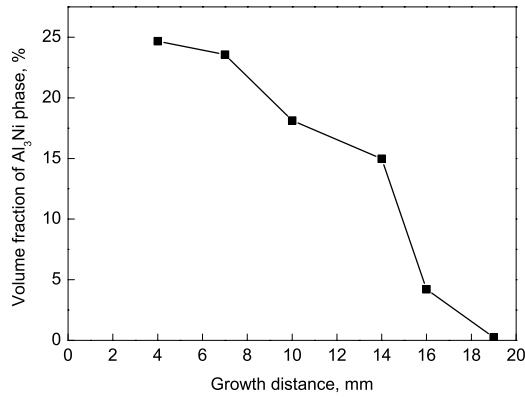


图 6 $v=1 \mu\text{m/s}$ 时初生相 Al_3Ni 面积分数随生长距离的变化
Fig.6 Variation of the area fraction of primary Al_3Ni phase with growth distance at $v=1 \mu\text{m/s}$

层, 即固/液界面前沿的溶质分布不随凝固进行而发生任何变化 [24,25]

$$C_l^* = \left(\frac{C_0}{k}\right) \left[1 - (1-k) \exp\left(-\frac{kxv}{D}\right)\right] \quad (2)$$

式中, x 为凝固距离, D_L 为液相中溶质扩散系数, C_l^* 为固/液界面处的液相成分, k 为固相的平衡溶质分配系数. 当凝固距离为 $4D/kv$ 时, 固/液界面前沿将建立稳态边界层. 但是, 对于固相线为一垂线的金属间化合物, 其溶质分配系数不再为一常数, 而是随温度的变化而变化. 由此可知, 通常条件下, 式 (2) 将不适于描述金属间化合物定向生长过程中的溶质分凝特性. 刘冬梅等 [17] 研究发现, 金属间化合物相 β 成分为 C_β , 当金属间化合物相 β 以平面状定向生长时, C_β 保持不变. 由于 β 相中溶质成分大于液相中溶质成分, 在 β 相定向生长过程中固/液界面前沿液相中将形成溶质贫化层. 假设扩散进行得很快, 足以保证溶质扩散层中存在着准稳态溶质分布, 并且溶质分布满足如下规律:

$$C_l^* = (C_0 - C_\beta) \left(\frac{vx}{D_L}\right) + C_0 \quad (3)$$

这说明由于 $C_0 < C_\beta$, 随着凝固距离的增加, 固/液界面处液相溶质含量 C_l^* 呈线性降低, 而且, 对于无固溶度的金属间化合物, 定向凝固过程中并不能建立类似于固溶体凝固时的稳态边界层. 如图 7 所示, 无固溶度的金属间化合物凝固时固/液界面前沿液相溶质浓度沿着金属间化合物液相线变化. 当液相溶质浓度由 C_0 降低至 C_E 后, 共晶体析出, 此时领先相转变为共晶体.

除 $v=1 \mu\text{m/s}$ 外, 在生长速率较高时也能发现初生相 Al_3Ni 的含量随生长距离的增加逐渐减少的现象. 图 8 所示为 $v=10 \mu\text{m/s}$ 时凝固组织随生长距离的变化, 图 8a 为定向凝固宏观组织, 白色与黑色箭头分别表示定向凝固启动界面和淬火界面, 图 8b 为定向凝固启动后较短生长距离组织, 有大量单独生长的白色初生相, 随着生长距离

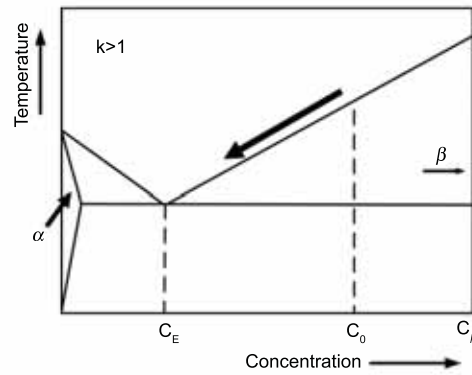


图 7 无固溶度金属间化合物凝固时液相浓度变化

Fig.7 Variation of the liquid concentration during solidification of intermetallic phase with nil solubility (k —solute partition coefficient of β phase, C_E —eutectic composition, C_0 —initial composition of alloy, C_β —composition of β phase)

的增加, 单独生长的白色初生相逐渐减少, 如图 8c 和 d 所示, 且尺寸也逐渐减小. 当淬火时, 单独生长的白色初生相较定向凝固启动时明显减少且细化. 在较高速度下初生相的消失需要更长的凝固距离, 这主要是因为随着生长速率的增加, 初生相的生长界面温度越来越高于共晶体, 因此, 为了使固/液界面前沿液相溶质浓度达到共晶点浓度, 需要更长的凝固距离.

3.3 初始凝固组织对跃迁后组织的影响

由图 3 可知, 跃迁变速前的初始凝固组织对跃迁后组织有很大影响. 如图 3b1 所示, 当跃迁变速前凝固组织中无单独生长的粗大初生相 Al_3Ni 时, 跃迁变速后可以获得完全的耦合共晶组织. 但当跃迁变速前凝固组织中存在单独生长的粗大初生相 Al_3Ni 时, 如图 3a1 和 c1 所示, 跃迁变速后组织中仍有单独生长的初生相 Al_3Ni . 这说明跃迁变速前如果存在大量单独生长的初生相 Al_3Ni , 则在跃迁变速后即使经过很长一段凝固距离也不能获得耦合生长的全层片共晶组织. 当 $v_0=2 \mu\text{m/s}$ 时, 跃迁变速前单独生长的初生相 Al_3Ni 的尺度比 $v_0=1 \mu\text{m/s}$ 且 $l_0=14.4 \text{ mm}$ 时口蛇在跃迁后即使没有获得全层片共晶组织, 但是初生相的含量和尺度也较 $v_0=1 \mu\text{m/s}$ 时小. 这说明跃迁加速可起到抑制初生相生长的作用, 而且初生相含量随生长距离的增加逐渐减少, 部分初生相最终消失.

3.4 变速比对跃迁后初生相生长的影响

由图 4 可知, 通过低速平界面的跃迁加速, 初生相的生长被抑制, 可以在非共晶点获得完全耦合的共晶组织. 对比恒速定向凝固组织可以发现, 恒速条件下较大生长速率时通常有大量初生相, 但是跃迁变速后, 较大生长速率下初生相的生长却可得到抑制. 恒速定向凝固时粗大初生相的出现是由于在试样的生长起始阶段存在一段聚集了粗大的初生相和部分的液相的糊状区, 由于实验中保温 30 min 以期达到液相中温度场一致的目的, 因此, 这段固液

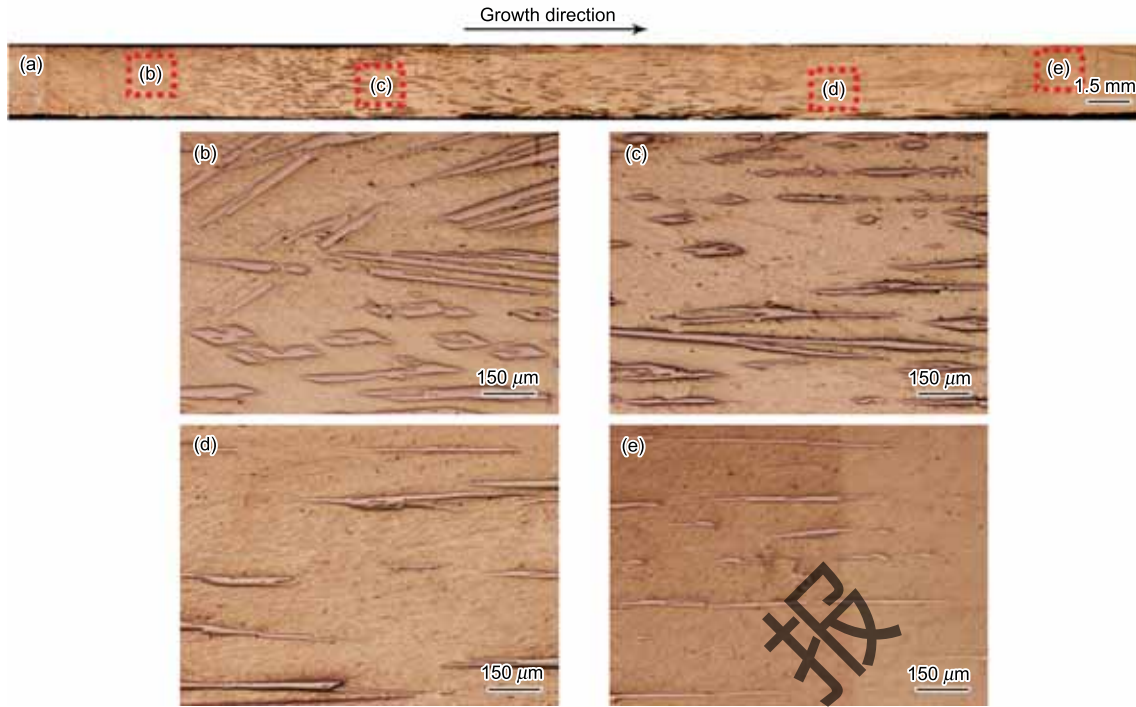


图 8 定向凝固 Al-12%Ni 合金在 $v=10 \mu\text{m/s}$ 时凝固组织随生长距离的变化

Fig.8 Variation of microstructure with growth distance in directionally solidified Al-12%Ni alloys at $v=10 \mu\text{m/s}$ (The white arrow in Fig.8a corresponds to the initial solid/liquid interface where directional solidification initiates)

(a) integrated graph (b—e) microstructures at different local positions

混合区域中的初生相会粗化长大, 恒速定向生长条件下, 初生相 Al_3Ni 就是以此为基础生长的^[9]. 由于初生相在保温阶段已经形核长大, 在进行恒速抽拉时初生相不需要再次形核, 相比于共晶相, 初生相 Al_3Ni 生长所需过冷度更小, 也就更容易生长, 因此, 在恒速生长起始阶段初生相往往领先共晶相生长, 组织也较粗大. 而对于跃迁加速过程, 变速前进行了一段距离的低速生长, 避开了糊状区的保温, 从而减弱了初生相的生长. 以此接近耦合共晶的初始组织进行后续变速生长, 其界面温度不足以提供初生相在凝固界面前沿自发形核所需的过冷度, 尽管可以达到初生相生长所需的界面温度, 但因为形核受到限制, 初生相不会大量存在, 故跃迁变速可抑制初生相 Al_3Ni 的生长^[11,12].

跃迁变速后组织中原有的初生相细化乃至消除, 是因为对于跃迁加速过程, 存在一个由稳态到非稳态的变化过程. 跃迁发生后溶质含量会发生这样的变化规律: 当溶质扩散系数 $k > 1$ 时, 若凝固速率从 v_0 增加到 v_1 , 溶质流量从 $v_0 C_L$ 增至 $v_1 C_L$, 固/液界面前沿液相中的溶质浓度就会低于稳态下的溶质浓度^[26]. 溶质浓度的降低, 引起初生相界面生长温度的降低, 使得已经生长的初生相部分重熔; 同时根据界面生长温度假设, 初生相界面温度的降低会使其生长受到抑制, 使初生相细化甚至消失. 当界面前沿溶质稳定后, 凝固组织被保持下来, 初生相由于发生重熔或细化, 含量大大减少. 这样, 在变速后很难形成新的初生相,

原有初生相又得到细化或者消除, 使得初生相生长被抑制, 在高速生长下也可以获得全层片共晶组织, 从而有可能极大提高通过定向凝固获得共晶自生复合材料的效率.

3.5 跃迁变速对材料性能的影响

对直径 10 mm 的试样进行定向凝固实验获得的组织与前述的小尺寸实验结果一致, 即在初始生长速度为 $1 \mu\text{m/s}$ 时通过 $50 \mu\text{m/s}$ 的跃迁加速后的组织也为全层片共晶组织. 而生长速率为 $10 \mu\text{m/s}$ 时的恒速定向凝固组织中有单独生长的初生 Al_3Ni 相且初生相间距较直径 3 mm 的试样小. 分别对常规凝固的母合金组织、生长速率为 $10 \mu\text{m/s}$ 的恒速定向凝固组织和从 $1 \mu\text{m/s}$ 到 $50 \mu\text{m/s}$ 跃迁加速后获得的全层片共晶组织各进行 2 组拉伸实验, 得到的拉伸性能曲线如图 9 所示. 常规凝固时组织的平均强度为 84 MPa, 延伸率为 0.89%; $10 \mu\text{m/s}$ 恒速定向凝固组织的平均强度为 229 MPa, 延伸率为 1.7%; 变速后共晶组织的平均强度为 198 MPa, 延伸率为 4.45%. 可以发现, 相比常规凝固组织, $10 \mu\text{m/s}$ 恒速定向凝固时, Al-12%Ni 合金的组织具有更好的强度和塑性, 而跃迁加速后的共晶组织塑性提高更为显著, 强度比常规凝固组织有所提高, 但低于 $10 \mu\text{m/s}$ 时的恒速定向凝固组织. 这是因为常规凝固组织中多为各向异性的等轴晶, 导致强度和塑性相对较低; $10 \mu\text{m/s}$ 恒速定向凝固组织中含有单独生长的粗大 Al_3Ni 相作为增强相, 使得强度很高; 而跃迁加速后是细小规则的层片共晶组织, 因为没有单独生长的增

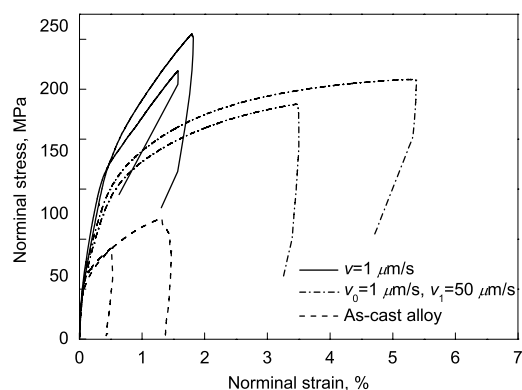


图 9 不同凝固条件下 Al-12%Ni 过共晶合金拉伸性能曲线
Fig.9 Nominal stress-strain curves of Al-12%Ni hypereutectic alloys under different solidification conditions

强相, 所以虽然强度低于 $10 \mu\text{m/s}$ 恒速定向凝固的组织, 但塑性更好。

4 结论

(1) 在生长速率为 $1 \mu\text{m/s}$ 时, Al-12%Ni 过共晶合金定向凝固组织中由于初生相 Al_3Ni 生长界面前沿液相溶质浓度逐渐降低, 生长一定距离后固/液界面前沿液相浓度达到共晶点成分时, 可获得耦合共晶组织; 在生长速率为 $2\text{--}100 \mu\text{m/s}$ 范围内初生 Al_3Ni 相领先生长。初生相 Al_3Ni 在低速条件下表现出小平面相生长形貌, 在高速条件下向非小平面相生长转变。

(2) 跃迁变速前的初始组织对最终的组织形貌具有决定性的影响, 而变速前的凝固组织受到初始生长速率和初始生长距离的影响。以 $1 \mu\text{m/s}$ 的起始速率生长一定距离至初生相 Al_3Ni 消失后跃迁加速, 可以获得耦合共晶组织。而在跃迁前减小起始抽拉距离或增加起始生长速率, 则单独生长的初生相 Al_3Ni 跃迁前依然存在, 则跃迁加速后不能完全消除初生相。

(3) 通过定向凝固手段可以明显提高 Al-12%Ni 过共晶合金的强度和塑性, 由于跃迁加速后获得了全层片共晶组织, 使得组织的延伸率得到显著提高。

参考文献

- [1] Shankar S, Riddle Y W, Makhlof M M. *Acta Mater*, 2004; 52: 4447
- [2] Kurz W, Fisher D J. *Inter Mater Rev*, 1979; 5: 177
- [3] Kurz W, Fisher D J. *Fundamental of Solidification*. 6th Ed., Switzerland: Trans Tech Publication, 1998: 180
- [4] Qu S Y, Wang R M, Han Y F. *Mater Review*, 2002; 16(4): 31
(曲士昱, 王荣明, 韩雅芳. 材料导报, 2002; 16(4): 31)
- [5] Gao W, Li Z W, Wu Z, Li S A, He Y D. *Intermetallics*, 2002; 10: 263
- [6] Meng J, Jia C C, He Q. *J Alloy Compds*, 2006; 421: 200
- [7] Ren Z M, Li X, Wang H. *Mater Lett*, 2004; 58: 3405
- [8] Zheng L L, Larson D J, Zhang H. *J Cryst Growth*, 2000; 209: 110
- [9] Li S M, Song Y P, Ma B L, Tang L, Fu H Z. *Mater Sci Eng*, 2008; A475: 117
- [10] Li S M, Quan Q R, Li X L, Fu H Z. *J Cryst Growth*, 2011; 314: 279
- [11] Li S M, Ma B L, Li X L, Liu L, Fu H Z. *Sci China E*, 2005; 35: 479
(李双明, 马伯乐, 刘 林, 傅恒志. 中国科学 E 辑, 2005; 35: 479)
- [12] Li S M, Jiang B L, Ma B L, Liu L, Fu H Z. *J Aero Mater*, 2005; 26(3): 35
(李双明, 蒋冰钰, 马伯乐, 李晓历, 刘 林, 傅恒志. 航空材料学报, 2005; 26(3): 35)
- [13] Tang L, Ai T T, Feng X M, Li S M. *Cast Forg Weld*, 2009; 38(1): 19
(唐 玲, 艾桃桃, 冯小明, 李双明. 金属铸锻焊技术, 2009; 38(1): 19)
- [14] Li S M, Song Y P, Ma B L, Tang L, Fu H Z. *Mater Sci Eng*, 2008; A475: 117
- [15] Li S M, Quan Q R, Li X L, Fu H Z. *J Cryst Growth*, 2011; 314: 279
- [16] Liu D M, Li X Z, Su Y Q, Luo L S, Guo J J, Fu H Z. *Intermetallic*, 2012; 26: 131
- [17] Jones H. *Mater Sci Eng*, 2005; A413-414: 165
- [18] Mertinger V, Szabo G, Barczyk P, Kovacs A, Czel G. *Mater Sci Forum*, 1996; 215-216: 331
- [19] Juarez-Hernandez A, Jones H. *Scr Mater*, 1998; 38: 729
- [20] Nguyen Thi H, Drevet B, Debierre J M, Camel D, Dabo Y, Billia B. *J Cryst Growth*, 2003; 253: 539
- [21] Burden M H, Hunt J D. *J Cryst Growth*, 1974; 22: 109
- [22] Jackson K A. *J Cryst Growth*, 1968; 3-4: 507
- [23] Liu D M. *PhD Thesis*, Harbin Institute of Technology, 2012
(刘冬梅. 哈尔滨工业大学博士论文, 2012)
- [24] Tiller W A, Jackson K A, Rutter J W, Chalmers B. *Acta Metall*, 1953; 1: 428
- [25] Smith V G, Tiller W A, Rutter J W. *J Phys*, 1955; 33: 723
- [26] Hu H Q. *Fundamentals of alloy solidification*. Beijing: China Machine Press, 1991: 251
(胡汉起. 金属凝固原理. 北京: 机械工业出版社, 1991: 251)