

Nb₄₂Ti₂₁Co₃₇ 包共晶合金定向凝固组织演化规律

王金华, 闫二虎, 狄翀博, 陈运灿, 刘威, 王豪, 葛晓宇, 程健, 黄仁君, 孙立贤

(桂林电子科技大学 广西信息材料重点实验室, 广西 桂林 541004)

摘要: 包共晶转变兼具共晶转变和包晶转变双重特征, 存在于众多的工业合金中。然而, 迄今为止尚未建立起相对完整的包共晶凝固理论模型, 关于其凝固机理的相关研究较少。基于此, 本研究针对 Nb₄₂Ti₂₁Co₃₇ 包共晶合金开展了不同抽拉速度 ($V=1, 3, 5, 15, 30, 70 \mu\text{m/s}$) 下的定向凝固实验, 旨在研究不同抽拉速度下合金的微观组织演化规律, 并构建相应的凝固机制。结果表明: Nb₄₂Ti₂₁Co₃₇ 包共晶合金常规铸态和定向凝固组织中均含有 $\alpha\text{-Nb}$ 、Co₆Nb₇ 和 TiCo + Co₆Nb₇ 包共晶相。随着抽拉速度的逐渐增加, 初生相 $\alpha\text{-Nb}$ 依次经历了圆球状→花瓣状→团簇状→枝晶状的转变; 伴随着上述过程, 淬火界面经历了胞状界面到胞枝晶状界面的转变, 并且, 在抽拉速度 $V=70 \mu\text{m/s}$ 时固/液界面消失。其次, 定向凝固稳态生长区内包共晶的组织逐渐细化, 其层间距(λ)与抽拉速度呈指数线性关系, 即 $\lambda=1+5e^{2.5V}$ 。当抽拉速度低于 $5 \mu\text{m/s}$ 时, 合金的定向凝固过程与平衡凝固相类似; 另外, 各相在稳定生长区的生长机制为共生生长, 随着抽拉速度的增加, 包共晶组织的定向排列性逐渐变差。

关键词: Nb-Ti-Co 合金; 定向凝固; 微观组织; 凝固机制

中图分类号: TG111.4; TG146.4⁺16

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2021)10-3577-08

目前, 针对二元合金体系的研究已经取得了很大进展, 并建立起了成熟的枝晶和共晶生长模型^[1-3]。然而, 在实际应用的工业合金中, 绝大多数都是三元甚至多元合金。与二元合金相比, 由于多元合金存在多组元的非线性交互作用以及多相参与的连续耦合相变, 使得后者凝固过程异常复杂^[4-6]。迄今为止, 即使对于三元合金, 也还没有建立起相对完整的凝固理论模型。因此, 围绕多元合金系开展系统深入的凝固规律研究仍是今后凝固科学的主要方向之一。

包共晶转变是发生在三元和多元合金体系中的复杂液固相变, 其特点是初生固相和液相反应生成 2 个全新的共生生长的固相, 即 $L + \alpha \rightarrow \beta + \gamma$ ^[7, 8]。近年来, 受益于日趋成熟的二元包共晶合金凝固理论, 促使部分学者开始对凝固过程更加复杂的三元包共晶合金开展研究。Sha 等^[9]采用定向凝固技术详细研究了 Al-Fe-Si 包共晶合金的凝固过程, 分析了包共晶反应机制, 并得出了 2 种不同的包共晶反应形式。Snugovsky 等^[10]研究了 Pb-Bi-Sn 和 Cu-Ni-Sn 2 种包共晶合金凝固时的动力学。曹崇德等^[11-14]对 Fe-Mo-Si、Al-Cu-Si 和 Ag-Cu-Ge 包共晶合金的转变机制、深过冷液态包共晶合金的物理化学性质以及快速凝固规律进行深入系统地研究, 并探寻了上述合金的凝固组织形貌特征及其

转变规律。李双明^[1]和陈宗民等^[13]研究了 Pb-Bi-Sn 和 Fe-C-Cr 包共晶合金在定向凝固条件下的微观组织演化及相组成等。张建飞^[15]和高卡^[16]等研究了定向凝固速率对 Al-Al₂Cu 和 NiAl-Mo 过共晶合金中组织形态及取向变化的影响。尽管对包共晶合金的凝固行为进行了初步的探索并取得了一定的进展, 然而, 从包共晶完整的凝固理论体系来看, 还需要进行深入系统的研究, 尤其是对于包共晶凝固路径、界面稳定性、包共晶反应机制以及相选择等根本性问题的理解和把握。

Nb-Ti-Co 合金作为一种新型的功能材料, 目前在氢分离领域、电磁领域、生物医学领域、热电领域及涂层领域有着广泛的应用, 使其成为各国学者的研究热点^[17-21]。然而, 目前对三元包共晶合金凝固的研究还刚刚起步, 对该合金凝固特性及反应机制的了解更是匮乏, 很大程度上限制了该系材料的设计与开发。基于此, 本研究对 Nb-Ti-Co 包共晶合金(Nb₄₂Ti₂₁Co₃₇)开展了一系列研究工作, 重点考察其在定向凝固条件下的界面稳定性、相选择和显微组织演化规律等, 最终构建相应的凝固机制。本工作一方面丰富和发展了多元合金凝固理论体系中的包共晶凝固理论体系; 另一方面解决了长久以来 Nb-Ti-Co 氢分离合金凝固时因存在多个包共晶凝固所导致的合金(膜)相选择及成

收稿日期: 2020-10-12

基金项目: 国家自然科学基金(51761009, 51701048); 广西自然科学基金(2020GXNSFAA159163); 桂林电子科技大学研究生教育创新计划(2019YCXS109); 广西信息材料重点实验室基金(191021-Z)

作者简介: 王金华, 女, 1996 年生, 硕士, 桂林电子科技大学广西信息材料重点实验室, 广西 桂林 541004, E-mail: 511316047@qq.com

分优化设计困难等突出问题，为该系氢分离膜材料的制备提供理论和实验依据。

1 实验

合金原料为高纯 Nb、Ti、Co（纯度 99.9%），购买于蒂姆（北京）新材料科技有限公司。在作者前期的工作中^[17]，已成功构建了 Nb-Ti-Co 富 Nb 角相图，如图 1 所示。其中，包共晶点 U_1 处的合金成分是 $Nb_{38.5}Ti_{22.4}Co_{39.1}$ ，其凝固时会发生三元包共晶反应， $L + \alpha-Nb \rightarrow TiCo + Co_6Nb_7$ 。为了确保合金凝固过程中发生上述包共晶反应，本研究选取的合金成分靠近相图中 U_1 包共晶点，即 $Nb_{42}Ti_{21}Co_{37}$ (at%)，如图 1 中的红色圆点位置处。将上述原材料按照目标合金成分 $Nb_{42}Ti_{21}Co_{37}$ 进行称重，配比，而后将其放入水冷铜坩埚电磁感应熔炼炉中熔炼制备母合金样品。锭重约为 300 g。样品尺寸为直径 50 mm，高 120 mm。而后利用线切割技术围绕中心轴线位置切取直径和高分别为 3 mm 和 120 mm 的棒材进行定向凝固实验，定向凝固装置示意图如图 2 所示。在定向凝固之前，需要将圆柱试样放置在涂有 Y_2O_3 涂层的 Al_2O_3 陶瓷管内，并将试样安置在样品室的抽拉杆上。当样品室真空度小于 5×10^{-3} Pa 时，关闭抽真空系统，而后反充氩气至 5×10^{-2} Pa。紧接着对试样加热升温至 2000 °C 并保温 30 min 后，以不同的抽拉速度 V ($V = 1, 3, 5, 15, 30, 70 \mu\text{m/s}$) 完成后续定向凝固实验。当抽拉距离为 10 mm 时，将试样淬火至 Ga-In-Sn 冷却液中，用以保留固/液界面形貌，具体的实验方法详见文献[19]。所有试样沿轴向剖开，依次经打磨、抛光和超声波清洗备用。采用带能谱(EDS)的扫描电子显微镜(SEM, HITACHI S-4700)观察合金的显微组织形貌并进行成分分析，利用 X 射线衍射仪(XRD, Cu K α)分析合金的相组成。

2 结果与讨论

2.1 铸态合金的显微组织

图 3 为原始铸态合金组织及 EDS 能谱，图 4 为原始铸态合金的 SEM 组织。由能谱可知，合金中亮白色部分为初生 α -Nb 相（见图 3b），灰色相为 Co_6Nb_7 相（见图 3c），其余相为 ($Co_6Nb_7 + TiCo$) 包共晶相（见图 3d）。说明原始铸态合金符合计算相图的凝固路径，发生三元包共晶反应，即： $L + \alpha-Nb \rightarrow TiCo + Co_6Nb_7$ 。由图 4b 可以看出，包共晶相呈不规则带状生长， Co_6Nb_7 相呈粗大板条状生长，初生 α -Nb 相呈圆球状生长。从图 4a 中可以看出，原始铸态合金中含有大量的包共晶相。

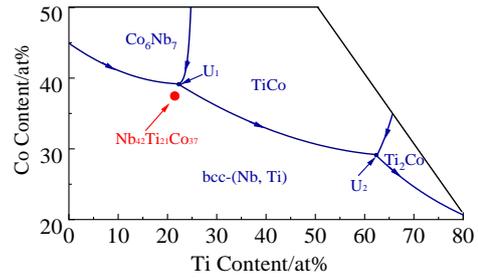


图 1 Nb-Ti-Co 富 Nb 角相图

Fig.1 Nb-Ti-Co phase diagram in Nb-rich region calculated by microsegregation model coupled with Thermo-Calc^[17]

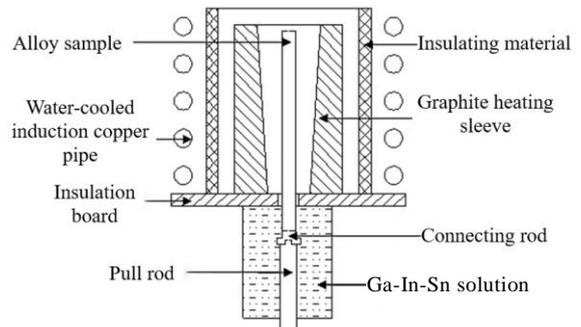


图 2 定向凝固装置示意图

Fig.2 Schematic of directional solidification device

图 5 是原始铸态合金与抽拉速度分别为 1, 3, 5, 15, 30, 70 $\mu\text{m/s}$ 的定向凝固试样在稳态区纵截面的 XRD 图谱。从图中可以看出，定向凝固后的 $Nb_{42}Ti_{21}Co_{37}$ 合金并未产生新相，且组织的物相组成并不随凝固速率的变化而变化。其中铸态合金中衍射角大于 60° 的 Co_6Nb_7 峰强度很弱，甚至在定向凝固实验中无明显衍射峰，说明定向凝固后，板条状的脆性 Co_6Nb_7 相减少。

2.2 定向凝固合金的微观组织

图 6 至图 8 显示了定向凝固 $Nb_{42}Ti_{21}Co_{37}$ 合金抽拉速度分别为 1, 3, 5, 15, 30, 70 $\mu\text{m/s}$ 时的宏观及局部放大图。宏观照片（图 6a，图 6e，图 7a，图 7e，图 8a，图 8e）中，白色相为初生 α -Nb 相，灰色相为 Co_6Nb_7 相，其余为包共晶相 ($TiCo + Co_6Nb_7$)。除了在 $V=1 \mu\text{m/s}$ 的宏观照片中观察到少量的板条状 Co_6Nb_7 相以外，其余抽拉速度下均观察到明显的板条状 Co_6Nb_7 相，只有在局部放大图（图 6c，图 6g，图 7c，图 7g，图 8c，图 8g）中观察到灰色的板条状 Co_6Nb_7 相，说明随着抽拉速度的增加，板条状 Co_6Nb_7 相逐渐细化，这与图 5 中的 XRD 结果相吻合，说明定向凝固可有效减少脆性 Co_6Nb_7 相。随着抽拉速度的增加，亮白色初生 α -Nb

相逐渐由圆球状演变成花瓣状 ($V=1 \mu\text{m/s}$), 再演变成团簇状 ($V=3 \mu\text{m/s}$), 最终形成枝晶状 ($V=15, 30, 70 \mu\text{m/s}$)。且越靠近淬火界面, 枝晶状越明显。当 $V=5 \mu\text{m/s}$ 时, 宏观照片未发现枝晶相, 甚至未发现明显的亮白色初生 $\alpha\text{-Nb}$ 相。说明 $V=5 \mu\text{m/s}$ 时, 最接近平衡凝固, 此时, 初生 $\alpha\text{-Nb}$ 相几乎完全形成包共晶组织。

此外, 除了 $V=70 \mu\text{m/s}$, 其余抽拉速度下均观察到明显的定向凝固起始界面和淬火界面。原因可能是由于 $V=70 \mu\text{m/s}$ 时, 抽拉速度过高, 固液中的溶质原子扩散困难, 所以未形成固/液界面 (淬火界面)。虽然在图 8f 中未观察到明显的淬火界面, 但是可以看到细小的包共晶相依附于白色初生 $\alpha\text{-Nb}$ 相周围共生生长, 因此在图 5 的 XRD 图谱中 $V=70 \mu\text{m/s}$ 时, TiCo 相左边出现了 $\alpha\text{-Nb}$ 衍射峰, 这是由于共生生长导致的。

2.3 固/液界面以及定向凝固起始界面形态

图 9 给出了不同抽拉速度下典型固/液界面形态的微观组织。依据经典的凝固理论^[21,22], 当界面前沿的液相处于成分过冷状态时, 固/液界面将呈现平界面生长。相反, 固/液界面将会失稳, 以胞状或枝晶状生长。固/液界面成分过冷判别式可以由下式表示:

$$\frac{G_L}{V} \geq \frac{m_L C_0 (1 - k_0)}{D_L k_0} \quad (1)$$

其中, G_L 表示固/液界面处的实际温度梯度, V 为凝固速度, m_L 为液相线斜率, C_0 为原始合金的溶质浓度, k_0 为溶质平衡分配系数, D_L 为液相中溶质原子的扩散系数。由公式可知, 当凝固速度 V 越大时, 越容易失稳, 固液界面以胞状或枝晶状生长。即定向凝固的抽拉速度越大时, 越容易形成胞状或枝晶状界面。

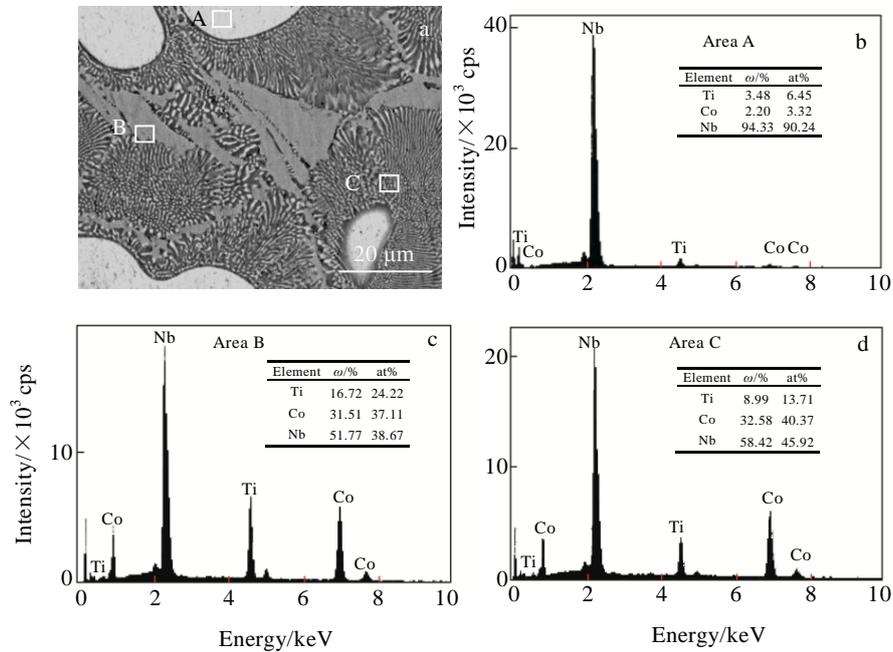


图 3 铸态 Nb₄₂Ti₂₁Co₃₇ 合金的 SEM 组织和 EDS 能谱

Fig.3 SEM microstructure (a) and EDS spectra of area A (b), B (c), and C (d) marked in Fig.3a for as-cast Nb₄₂Ti₂₁Co₃₇ alloy

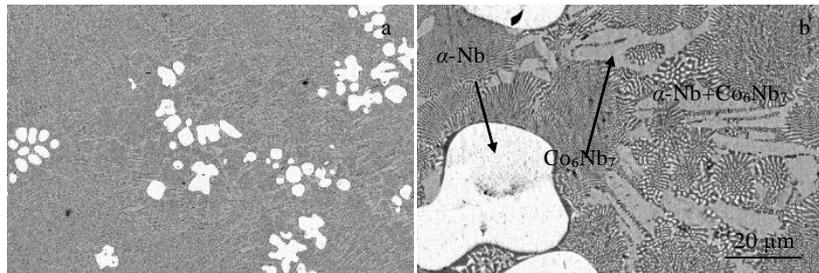


图 4 铸态 Nb₄₂Ti₂₁Co₃₇ 合金的 SEM 微观组织

Fig.4 SEM microstructures of as-cast Nb₄₂Ti₂₁Co₃₇ alloy

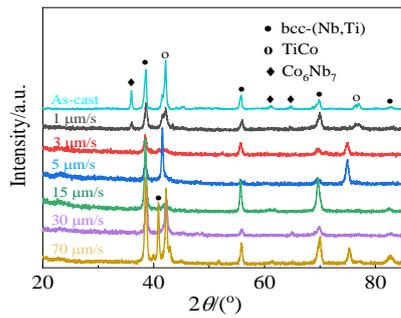


图 5 铸态及不同抽拉速度下定向凝固 Nb₄₂Ti₂₁Co₃₇ 合金的 XRD 图谱

Fig.5 XRD patterns of as-cast and directionally solidified Nb₄₂Ti₂₁Co₃₇ alloy under different drawing speeds

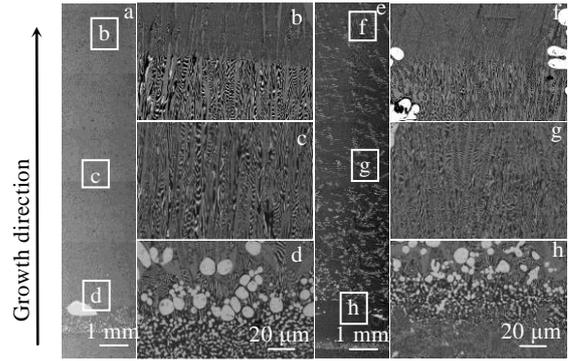


图 7 定向凝固 Nb₄₂Ti₂₁Co₃₇ 合金在抽拉速度为 5 和 15 μm/s 时宏观及微观组织

Fig.7 Macrostructures and microstructures of directionally solidified Nb₄₂Ti₂₁Co₃₇ alloy under drawing speeds of 5 μm/s (a~d) and 15 μm/s (e~h)

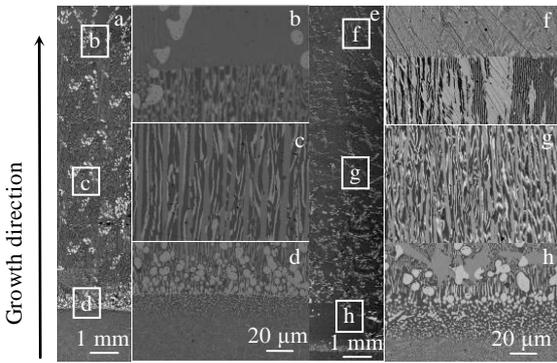


图 6 定向凝固 Nb₄₂Ti₂₁Co₃₇ 合金在抽拉速度为 1 和 3 μm/s 时宏观及微观组织

Fig.6 Macrostructures and microstructures of directionally solidified Nb₄₂Ti₂₁Co₃₇ alloy under drawing speeds of 1 μm/s (a~d) and 3 μm/s (e~h)

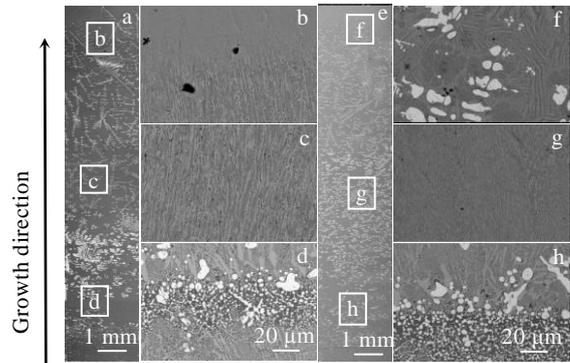


图 8 定向凝固 Nb₄₂Ti₂₁Co₃₇ 合金在抽拉速度为 30 和 70 μm/s 时宏观及微观组织

Fig.8 Macrostructures and microstructures of directionally solidified Nb₄₂Ti₂₁Co₃₇ alloy under drawing speeds of 30 μm/s (a~d) and 70 μm/s (e~h)

由图 9 可以看出,即使在较低的抽拉速度 $V=1 \mu\text{m/s}$ 时,固/液界面也没有获得平界面,而是深胞状界面,如图 9a 所示。当抽拉速度为 $5 \mu\text{m/s}$ 时,界面为胞枝混合生长,如图 9c 所示。随着抽拉速度的增加,当抽拉速度大于 $30 \mu\text{m/s}$ 时,固/液界面为枝晶生长,实验结果与经典理论相吻合,即随着抽拉速度的增加,固/液界面从胞状演变为胞枝状最后形成枝晶状。

图 10 给出了不同抽拉速度下定向凝固起始界面的形态图。定向凝固起始界面存在一个热过渡区,由于试样局部熔化(试样最低端置于冷却液中,未熔化)存在纵向温度梯度引起的。可以看出,热过渡区明显分为下、上 2 个界面。下界面是熔化区与未熔化区分

界面。上界面为定向凝固启动界面。可以看到,热过渡区的下界面基本平直,随着抽拉速度的增加,局部略有锯齿状起伏。热过渡区的上界面形态复杂。当抽拉速度为 $1, 3$ 和 $5 \mu\text{m/s}$ 时,热过渡区组织与定向凝固区组织通过条带状包共晶相连接,此时上界面为清晰可见的平直状(见图 10a),热过渡区组织与定向凝固组织有一定的关联性。随着抽拉速度的增加,条带状包共晶逐渐变短且减少,上界面也逐渐不再平直,说明关联性在逐渐变好。当抽拉速度增加到 $15, 30$ 和 $70 \mu\text{m/s}$ 时,热过渡区组织与定向凝固组织相互交错,两者关联性好,从图 10 也可以看出,高速度($15, 30$ 和 $70 \mu\text{m/s}$)热过渡区上界面与低速度($1, 3$ 和 $5 \mu\text{m/s}$)

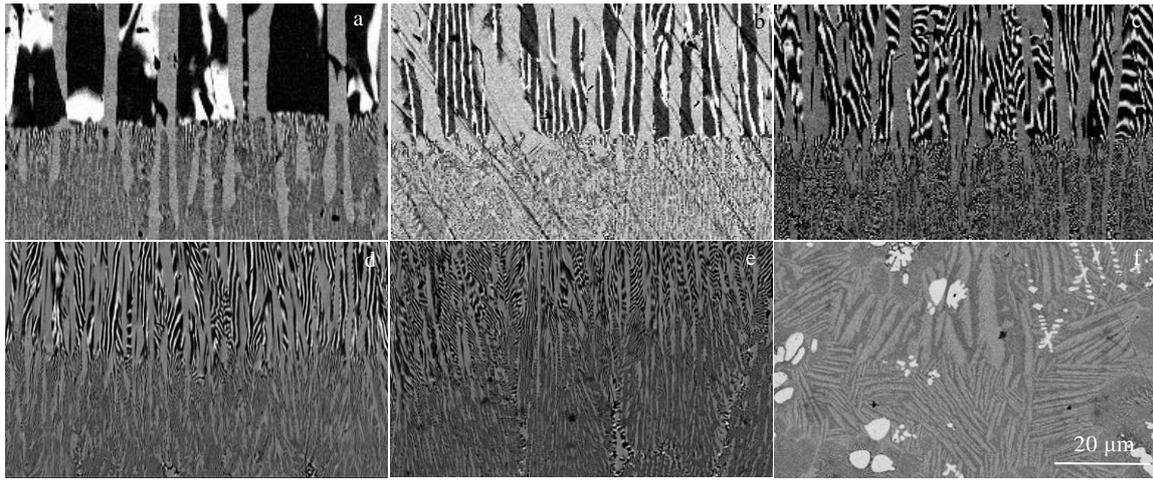


图 9 定向凝固 Nb₄₂Ti₂₁Co₃₇ 合金在不同抽拉速度下的固/液界面形态

Fig.9 Solid-liquid interface morphologies of the directionally solidified Nb₄₂Ti₂₁Co₃₇ alloy under different drawing speeds: (a) V=1 μm/s, (b) V=3 μm/s, (c) V=5 μm/s, (d) V=15 μm/s, (e) V=30 μm/s, and (f) V=70 μm/s

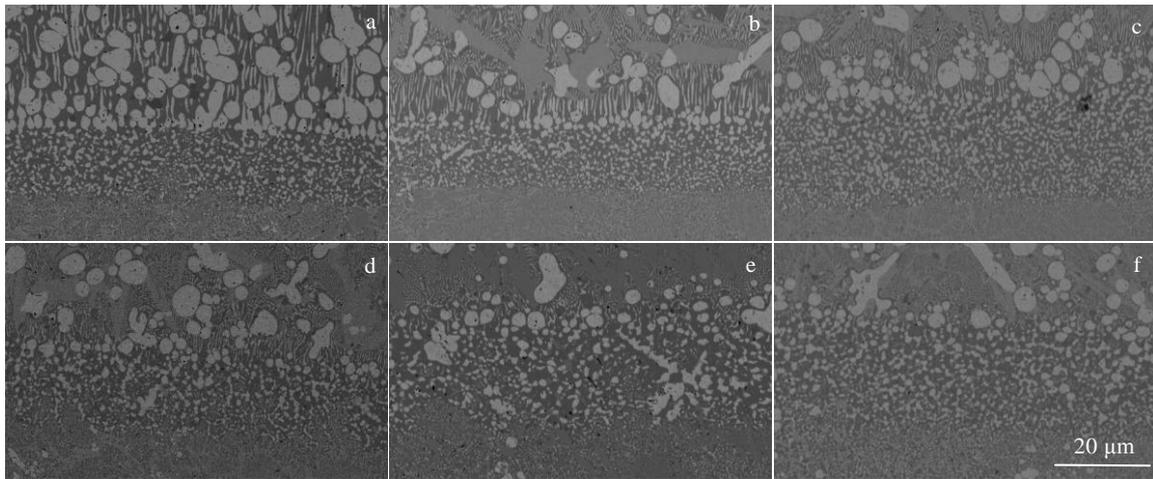


图 10 定向凝固 Nb₄₂Ti₂₁Co₃₇ 合金在不同抽拉速度下的定向凝固起始界面形态

Fig.10 Initial interface morphologies of directional solidification of the directional solidified Nb₄₂Ti₂₁Co₃₇ alloy under different drawing speeds: (a) V=1 μm/s, (b) V=3 μm/s, (c) V=5 μm/s, (d) V=15 μm/s, (e) V=30 μm/s, and (f) V=70 μm/s

相比, 较为模糊。另外, 热过渡区内部(上下界面之间)的相为排列紧密的细小圆球状白色初生 α-Nb 相。从图 10a 中可以看到, 上界面上方的白色初生 α-Nb 相呈大圆球状且相对分散, 随着抽拉速度的增加, 上界面上方 α-Nb 相逐渐由相对分散的大圆球状向热过渡区内细小弥散小圆球状转变。由此也可看出, 随着抽拉速度的增加, 热过渡区组织与定向凝固组织的关联性逐渐变好。

2.4 稳定生长区包共晶组织演化

图 11 给出了不同抽拉速度下定向凝固稳定生长区的微观组织形态。图中细条带状白色相为包共晶组

织(Co₆Nb₇+TiCo), 灰色相为 Co₆Nb₇ 相。可以看出, 包共晶组织和 Co₆Nb₇ 相以共生生长的模式沿着定向凝固方向呈定向排列, 并且随着抽拉速度的逐渐增大, 2 种晶粒的排列逐渐致密, 说明定向凝固可以使稳态生长区的组织得到明显细化。

通过对稳态区包共晶间距的测量统计, 获得了稳态区包共晶间距与抽拉速度的关系。图 12 是稳态区包共晶间距随抽拉速度变化曲线。其中黑色实心方框代表实际测量数据, 红色曲线代表拟合结果。从红色曲线可以看出, 二者呈指数关系: $\lambda=1+5e^{2.5V}$ 。即随着抽拉速度的增加, 包共晶间距逐渐减小, 且在低抽拉速

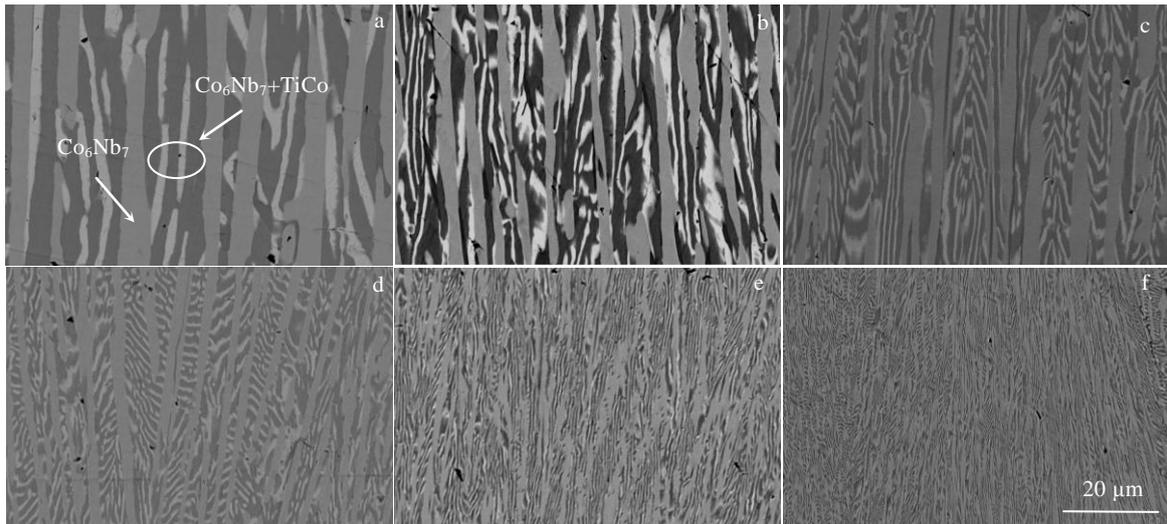


图 11 定向凝固 Nb₄₂Ti₂₁Co₃₇ 合金在不同抽拉速度下稳态生长区的微观组织形态

Fig.11 Microstructure morphologies of the steady-state growth zone of the directionally solidified Nb₄₂Ti₂₁Co₃₇ alloy under different drawing speeds: (a) V=1 μm/s, (b) V=3 μm/s, (c) V=5 μm/s, (d) V=15 μm/s, (e) V=30 μm/s, and (f) V=70 μm/s

度下，包共晶间距减小的幅度远远大于高抽拉速度。说明定向凝固对组织的细化作用在低抽拉速度下更加显著。

2.5 包共晶凝固过程及其生长机制

对于定向凝固合金来说，随着抽拉速度的变化，相的类别、形态和分布发生变化，这些变化对应合金在凝固过程中凝固行为的变化。本课题组在前期工作^[16]中对 Nb-Ti-Co 合金相图的凝固路径进行了研究，得到了该合金的凝固路径，即合金凝固时经历了 3 种不同的凝固阶段，分别为初生 α-Nb 相的析出(L→α-Nb)，两相共晶凝固(L→α-Nb+Co₆Nb₇)和最后的包共晶凝固(L+α-Nb→Co₆Nb₇+TiCo)。

定向凝固后的 Nb-Ti-Co 合金反应类型与铸态类似，首先从液相中析出初生 α-Nb 相，然后液相又析出 α-Nb 相和 Co₆Nb₇ 相，随后液相与初生 α-Nb 相发生包共晶反应，产生 (Co₆Nb₇+TiCo) 包共晶组织。图 13 为不同抽拉速度下定向凝固的稳态生长区组织的局部放大图。从图中可以看出，随着定向凝固的进行，合金进入稳态生长区。此时，灰色 Co₆Nb₇ 相与包共晶组织(Co₆Nb₇+TiCo)沿着给定的定向凝固方向同时并列抽拉，形成了定向组织，两相的生长组织演变符合共生生长。所谓的共生生长是源自共晶合金，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^[23-26]。但后来在包晶定向凝固合金中，人们也发现了共生生长^[27-29]。本实验中，在定向凝固前期，并未发现定向组织排

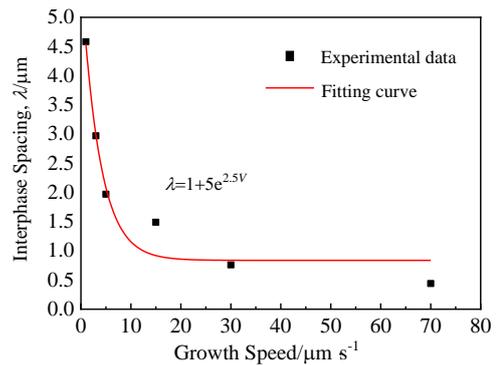


图 12 生长区包共晶相间距与抽拉速度的关系

Fig.12 Relationship between the quasi-peritectic interphase spacing and drawing speed in the growth zone

列，说明两相的共生生长处于定向凝固的稳态生长阶段，这符合傅恒志等人^[30]研究的包晶合金定向凝固的共生生长机制，说明包共晶定向凝固合金也会存在稳定的共生生长。在低速度下（1 和 3 μm/s），包共晶组织基本上沿着定向凝固方向生长（如图 13a 和 13b 所示）。但随着抽拉速度的增加，包共晶组织(Co₆Nb₇+TiCo)开始偏离定向凝固方向，如图 13 中蓝色圆圈所示。且偏离的角度越来越大，甚至达到了 90°左右，如图 13 中红色圆圈所示。说明定向凝固的抽拉速度越高，其生长区包共晶组织的定向排列就越差。

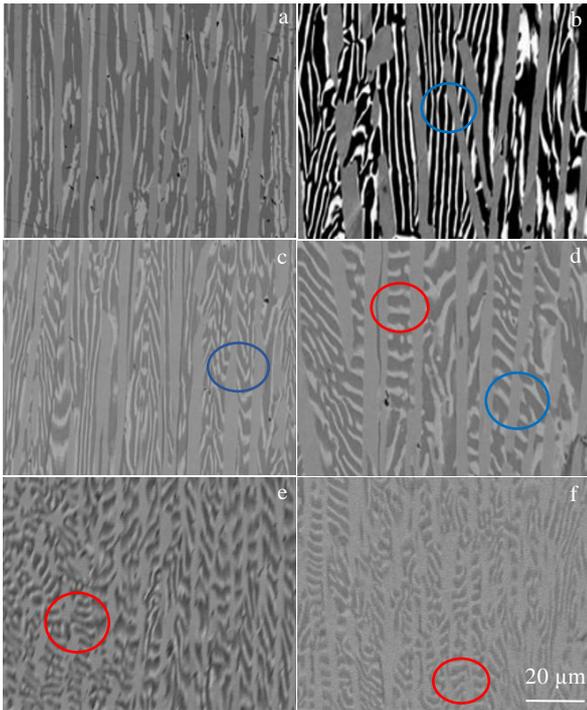


图 13 定向凝固 Nb₄₂Ti₂₁Co₃₇ 合金在不同抽拉速度下稳态生长区的微观组织放大图

Fig.13 Magnified view of the microstructures of the steady-state growth zone of the directionally solidified Nb₄₂Ti₂₁Co₃₇ alloy under different drawing speeds: (a) $V=1 \mu\text{m/s}$, (b) $V=3 \mu\text{m/s}$, (c) $V=5 \mu\text{m/s}$, (d) $V=15 \mu\text{m/s}$, (e) $V=30 \mu\text{m/s}$, and (f) $V=70 \mu\text{m/s}$

3 结 论

1) 随着抽拉速度的增加, 定向凝固 Nb₄₂Ti₂₁Co₃₇ 合金中的初生相 $\alpha\text{-Nb}$ 依次经历了圆球状→花瓣状→团簇状→枝晶状的变化。当抽拉速度为 $5 \mu\text{m/s}$ 时, 定向凝固生长区没有发现明显的初生相, 说明了该速度下的凝固过程更接近于平衡凝固。与之相对应, 初生 $\alpha\text{-Nb}$ 相几乎完全参与了包共晶反应, 形成了包共晶组织。

2) 当抽拉速度由 $1 \mu\text{m/s}$ 增加至 $30 \mu\text{m/s}$ 时, 定向凝固 Nb₄₂Ti₂₁Co₃₇ 合金中的淬火界面依次经历了胞状界面到胞枝晶状界面的转变, 不过, 在抽拉速度为 $70 \mu\text{m/s}$ 时没有发现明显的固/液界面, 原因可能与固液中的溶质原子扩散困难有关。随着抽拉速度的增加, 糊状区的组织与定向凝固组织的连续性逐渐变好。

3) 随着抽拉速度的增加, 定向凝固稳态生长区内包共晶的组织逐渐细化, 其层间距与生长速度呈指数线性关系, 即 $\lambda=1+5e^{2.5V}$ 。定向凝固细化了合金的晶粒, 并且在低抽拉速度时, 细化效果更为显著。

4) 在定向凝固 Nb₄₂Ti₂₁Co₃₇ 包共晶合金稳态生长区, 包共晶组织(Co₆Nb₇+TiCo)与 Co₆Nb₇ 相沿着给定的凝固方向同时并列生长, 形成了定向组织, 两相的生长组织演变符合共生生长机制。在高抽拉速度下 ($15, 30$ 和 $70 \mu\text{m/s}$), 包共晶组织的定向排列变差, 说明随着抽拉速度的提升, 生长区包共晶组织的生长开始逐渐偏离定向凝固方向。

参考文献 References

- [1] Li Shuangming(李双明), Fu Hengzhi(傅恒志). *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2013, 49(12): 1543
- [2] Ruan Y, Gu Q Q, Lv P *et al. Materials & Design*[J], 2016, 112: 239
- [3] Cao Yongqing(曹永青), Lin Xin(林鑫), Wang Zhitai(汪志太) *et al. Foundry Technology*(铸造技术)[J], 2016, 37(10): 2123
- [4] Zhai W, Liu H M, Wei B B. *Materials Letters*[J], 2015, 141: 221
- [5] Wu P H, Liu N, Yang W *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2015, 642: 142
- [6] Elena R, Stefania D, Javier R A *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2016, 685: 724
- [7] Guillemot G, Gandin C A. *Acta Materialia*[J], 2015, 97: 419
- [8] Kerr H W, Kurz W. *Metallurgical Reviews*[J], 1996, 41(4): 129
- [9] Sha G, Reilly K A, Cantor B *et al. Acta Materialia*[J], 2003, 51(7): 1883
- [10] Snugovsky L, Snugovsky P, Perovic D D *et al. Materials Science and Technology*[J], 2008, 24(2): 245
- [11] Li Li(李丽), Lu Xiaoyu(鲁晓宇), Cao Chongde(曹崇德) *et al. Chinese Scientific Bulletin*(科学通报)[J], 2009, 54(14): 2108
- [12] Fan Long(范龙), Lu Xiaoyu(鲁晓宇), Dai Fuping(代富平). *China Foundry*(铸造)[J], 2010, 59(8): 775
- [13] Chen Zongmin(陈宗民). *Journal of Shandong University of Technology, Natural Science Edition*(山东理工大学学报, 自然科学版)[J], 2001, 15(3): 25
- [14] Xu H H, Du Y, Tang C Y *et al. Materials Science and Engineering A, Structural Materials: Properties, Microstructure and Processing*[J], 2005, 412(1-2): 336
- [15] Zhang Jianfei(张建飞), Xu Pengfei(徐鹏飞), Dong Yuelei(董悦雷). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2019, 48(11): 3514
- [16] Gao Ka(高卡), Li Shuangming(李双明), Fu Hengzhi(傅恒志). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2015, 44(11): 2762
- [17] Huang Haoran(黄浩然), Yan Erhu(闫二虎), Min Ruonan(闵

- 若男) *et al.* *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2018, 28(10): 2058
- [18] Wang Qi(王 琪). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2019
- [19] Li Xin(李 鑫), Xie Hui(谢 辉), Zhang Yalong(张亚龙) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(7): 2436
- [20] Li Xin(李 鑫), Xie Hui(谢 辉), Zhang Yalong(张亚龙) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(8): 2779
- [21] Sui Yanwei(隋艳伟), Feng Kun(冯 坤), Cheng Cheng(程 成) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2016, 45(12): 3062
- [22] Kurz W. *Fundamentals of Solidification*[M]. Zurich: Trans Tech Publications, 1998: 71
- [23] Hu Hanqi(胡汉起). *Principles of Metal Solidification*(金属凝固原理)[M]. Beijing: China Machine Press, 2007: 81
- [24] Jackson K A, Hunt J D. *Dynamics of Curved Fronts*[J], 1988, 236: 363
- [25] Vandyoussefi M, Kerr H W, Kurz W. *Acta Materialia*[J], 2000, 48(9): 2297
- [26] Kurz W, Sahm P R. *Gerichtet Erstarrte Eutektische Werkstoffe* [M]. Berlin: Springer, 1975: 140
- [27] Boettinger W J. *Metallurgical and Materials Transactions B*[J], 1974, 5(9): 2023
- [28] Lee J H, Verhoeven J D. *Crystal Growth*[J], 1994, 144(3-4): 353
- [29] Dobler S, Lo T S, Plapp M *et al.* *Acta Materialia*[J], 2004, 52(9): 2795
- [30] Fu Hengzhi(傅恒志), Luo Liangshun(骆良顺), Su Yanqing(苏彦庆) *et al.* *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2007, 17(3): 349

Evolution Law of Directional Solidification Structure for Nb₄₂Ti₂₁Co₃₇ Ternary Quasi-peritectic Alloy

Wang Jinhua, Yan Erhu, Di Chongbo, Chen Yuncan, Liu Wei, Wang Hao, Ge Xiaoyu, Cheng Jian, Huang Renjun, Sun Lixian

(Guangxi Key Laboratory of Information Materials, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, China)

Abstract: The quasi-peritectic transformation, which has the dual characteristics of eutectic and peritectic reaction, exists in many industrial alloys. However, a relatively complete theoretical model of this transformation has not been established so far, and there are few related studies on its solidification mechanism. Given this, the directional solidification experiments at different drawing speeds ($V=1, 3, 5, 15, 30, 70 \mu\text{m/s}$) for the Nb₄₂Ti₂₁Co₃₇ quasi-peritectic alloy were carried out, aiming to study the evolution law of directional solidification structure at different speeds and explore the corresponding solidification mechanism. The results show that the α -Nb, Co₆Nb₇ and TiCo+Co₆Nb₇ quasi-peritectic phases exist in the conventional as-cast and directional solidification structures of Nb₄₂Ti₂₁Co₃₇ quasi-peritectic alloy. With the gradual increase of the drawing speed, the primary α -Nb phase undergoes a transformation of spherical shape→petal-like→cluster-like→dendrite-like. During the above process, the quenched interface undergoes the transformation from cellular-like interface to cellular dendrite-like interface, and the corresponding solid/liquid interface disappears when the drawing speed is equal to $70 \mu\text{m/s}$. Secondly, the quasi-peritectic structure in the steady-state growth zone of directional solidification gradually refines, and an exponential linear relationship of the quasi-peritectic interphase spacing versus the drawing speed, i.e. $\lambda=1+5e^{2.5V}$, appears for the directionally solidified samples. When the drawing speed is lower than $5 \mu\text{m/s}$, the directional solidification process is near-equilibrium conditions, and the growth mechanism of each phase in the stable growth zone is symbiotic growth. With the increase of the drawing speed, the directional arrangement of the quasi-peritectic structure gradually deteriorates.

Key words: Nb-Ti-Co alloy; directional solidification; microstructure; solidification mechanism

Corresponding author: Yan Erhu, Ph. D., Associate Professor, School of Materials Science and Engineering, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, P. R. China, E-mail: yeh@guet.edu.cn