试样直径对Ni-Ni₃Si定向凝固共晶组织失稳的影响

韦路锋¹,赵志龙¹,高建军¹,崔 凯¹,李 宁¹,王少毅¹,刘 林²

(1. 西北工业大学 机电学院,陕西 西安 710072)(2. 西北工业大学 凝固技术国家重点实验室,陕西 西安 710072)

摘 要:采用 Φ4 mm、Φ7 mm 两种 Ni-Ni₃Si 共晶合金试样,研究试样直径对定向凝固共晶组织失稳的影响。实验结果 表明: Ni-Ni₃Si 共晶耦合生长的初生相为 Ni₃Si 相,定向生长的小直径试样更易发生 zigzag 失稳,形成弯曲的层片组织。 分析认为小直径试样的液相温度梯度较大,合金凝固过程中过冷度较低,在生长速率为 4 μm/s 时,即可发生 zigzag 失 稳,这种失稳有利于减小共晶两相扩散生长速率的差异性,缩小两相的宽度差。此外,这种晶内失稳与晶粒的层片取 向有关。

关键词:Ni-Ni₃Si;共晶失稳;弯曲层片;定向凝固;试样直径 中图法分类号:TG244⁺.3 文献标识码:A 文章编号:1002-185X(2017)09-2725-06

规则共晶定向凝固组织有层片状和棒状两种形 貌,决定其组织形貌的主要影响因素是两固相之间的 总界面能以及第三组元^[1]。当其中一相体积分数小于 1/π,依照界面能最小原理,共晶凝固倾向于形成棒状 共晶组织;当其中一相体积分数大于 1/π,共晶凝固倾 向于形成层片状共晶^[1,2]。Ni-Ni₃Si 两相共晶合金中 Ni 相占 35.6%,大于 1/π,共晶组织为规则层片状^[3]。Ni-Si 合金自由共晶生长与定向共晶生长产生的微观组织都 属于由多个晶粒组成的层片状结构,其中自由共晶生 长的合金中晶粒呈杂乱分布状,而定向生长的合金中 晶粒沿单一的热流方向生长^[4,5]。

在定向凝固过程中,层片Ni-Ni₃Si共晶生长规律符 合J-H模型即: λ²ν=K,其中λ为层片间距,ν为生长速 率。在一定的范围内,层片间距随着生长速率的减小 而增大^[3,6]。但是,层片间距不会无限增大,当生长速 率小于某一临界值ν_{%ξ},规则层片组织会发生失稳,形 成具有zigzag 形貌、labyrinth形貌或层-棒共存形貌特 征的共晶组织^[7-10]。关于共晶组织失稳的研究主要是 利用透明有机共晶合金CBr₄-C₂Cl₆的定向凝固来观测 共晶组织失稳形貌,在该合金的失稳形貌中只观察到 由平直的规则层片组织发生弯曲形成zigzag形貌^[7]。

Mathis Plapp结合三维相场法仿真出zigzag形貌的产生 过程,揭示了产生这种形貌的条件,并且在仿真实验 中发现了另一种类似于迷宫的失稳形貌—labyrinth图 案,但在CBr₄-C₂Cl₆定向凝固的实验中并未发现这种 形貌的存在^[8-10]。S. Liu研究了Al-Cu合金在低生长速 率条件下的层-棒转变规律,并确定了层片和棒状组织 稳定存在的临界条件,但是却未发现zigzag、labyrinth 形貌存在^[11]。

纵观低生长速率条件下共晶合金失稳机理的研究现状,关于金属合金共晶组织失稳的研究较少,且 主要集中在生长速率和合金成分对失稳的影响,而鲜 有采用变直径方法研究层片状Ni-Ni₃Si共晶组织失稳 的报道。采用不同直径试样研究层片状Ni-Ni₃Si共晶 组织失稳的临界条件,既可以掌握试样直径对共晶组 织失稳的影响规律,又可以进一步确定层片共晶组织 失稳的形貌特征。因此,本实验拟采用不同直径 Ni-Ni₃Si共晶铸态试样,研究Ni-Ni₃Si共晶铸态合金定 向凝固失稳形貌以及试样直径对共晶组织失稳的影 响规律。

1 实 验

采用 Ni 粒(99.99%)、Si 片(99.9999%)作为 原料,按 Ni-11.5wt%Si 的合金配比,在真空感应炉 中熔炼并浇注出 Φ34 mm×100 mm 的母合金铸锭。用 电火花切割出 Φ4 mm、Φ7 mm×80 mm 的棒料作为定 向凝固试棒,并对试棒打磨、丙酮清洗,去除试棒表 层的氧化皮减少其对定向凝固组织的影响。光洁的试 棒在 Bridgman 式定向凝固炉中定向生长,实验过程 中采用电磁感应加热,并选用内径为 Φ4 mm、Φ7

收稿日期: 2016-09-21

基金项目:国家自然科学基金资助(51374173)

作者简介:韦路锋,男,1992年生,博士生,西北工业大学机电学院,陕西 西安 710072,电话:029-88474841,E-mail:weilf@mail.nwpu.edu.cn

mm×115 mm的两种 Al₃O₂陶瓷管(纯度为 99.9%) 为实验坩埚,实验前用丙酮清洗干净。试棒的熔化和 冷却都在真空氩气的氛围下进行。最后研究不同生长 速率条件下试样直径对层片组织失稳形貌演变规律 的影响。

将铸态及定向凝固的试样进行纵向和横向剖切, 镶样、打磨、抛光,在 50 ml H₂O+50 ml HCl+0.5 g FeCl₃ 混合溶液中腐蚀,利用 Leica DM-4000M 光学显微镜 观察定向凝固微观组织形貌,利用 SISC IAS V8.0 金 相图像分析软件对层片共晶组织的层片间距进行测 量。并在德国布鲁克公司 D8 Advance X 射线衍射仪上 对铸态合金进行物相分析。

2 结果与讨论

真空感应熔炼的 Ni-11.5%Si (质量分数)共晶铸态微观组织如图 1 所示,图 1a 中可明显看出铸态组织由多个杂乱分布的晶粒组成,每个晶粒包含一个位于晶粒中间区域的共晶轴,该共晶轴是一种由少数层片组成的长条形层片组织(如图 1b 中方框所示),其长短随晶粒大小的变化而变化。经过 XRD 物相分析(如图 2): 合金主要由 Ni 相和 Ni₃Si 相组成。在 50 ml H₂O+50 ml HCl+0.5 g FeCl₃混合溶液中两相的腐蚀速率是不同的,其中 Ni 相腐蚀较快,Ni₃Si 相能产生硅的氧化物阻止其腐蚀,所以在金相分析中,深色相属于 Ni 相,浅色相属于 Ni₃Si 相组成的层片组织(如箭头所示),其中共晶轴由三条轴线(Ni 相/Ni₃Si 相/Ni 相) 组成,中间的轴线为 Ni₃Si 相,两侧的轴线为 Ni 相,



图 1 Ni-Ni₃Si 共晶合金铸态微观组织形貌 Fig.1 Microstructure of the as-cast Ni-Ni₃Si eutectic alloy

证明共晶耦合生长的初生相是 Ni₃Si 相, Ni₃Si 的优先 析出导致两侧的 Ni 原子增多,形成两条 Ni 相轴线。 共晶轴的方向由 Ni₃Si 的优先生长方向决定。在共晶 轴的周围环绕着非规则的层片状组织—— 一种碎化的 层片组织,而且这种非规则组织层片取向与共晶轴相 垂直。同时发现同一晶粒内部不同位置层片间距也不 相同,在共晶轴处的层片间距最小,越靠近晶界处, 层片间距越大。

在规则层片共晶合金凝固过程中,无论过冷度 大小, 晶内最先形成的微观组织都是薄的层片状组 织^[12],即图 1b 中的一次共晶轴,此处过冷度最大, 导致共晶轴层片间距最小,平均层片间距 λ_{ave}=5.5 µm。一次共晶轴周围的非规则共晶组织成因与凝固 界面前沿过冷度的大小有关,当界面前沿的过冷度 $\Delta T \ge 30$ K, Ni-Si 合金中的规则共晶向非规则共晶转 变[12,13]。本实验采用水冷铜线圈冷却合金液,过冷 度较大,在形成一次共晶轴之后开始出现非规则共 晶组织。非规则共晶组织是在一次共晶轴的基础上 生长的二次共晶,形成一次共晶轴时释放结晶潜热 造成周围合金液的过冷度减小,形成一个垂直于一 次共晶轴的微观温度梯度,造成非规则共晶组织层 片取向与共晶轴垂直。而一次共晶轴周围合金液的 实际过冷度沿垂直共晶轴方向减小,又因为在共晶 合金中,过冷度越大,层片间距越小,最终导致非 规则组织层片间距大于一次共晶轴中的层片间距, 并且层片间距沿着垂直共晶轴方向增大,在晶界处 层片间距最大,平均层片间距 $\lambda_{ave}=15 \mu m$ 。另外,在 铸态组织形貌中未发现枝晶组织存在,说明该铸态 合金成分为共晶点,共晶点处的合金成分有利于研 究 Ni-Si 共晶组织的失稳形貌。

图 3 是生长速率为 4 µm/s 时,不同直径试样的定向凝固组织形貌。图 3a、3b 为在 4 µm/s 的生长速率



图 2 铸态 Ni-Ni₃Si 共晶合金的 XRD 图谱 Fig.2 XRD pattern of the as-cast Ni-Ni₃Si eutectic alloy



图 3 生长速率 4 µm/s 时,不同试样直径的凝固组织

Fig.3 Microstructures of samples with different diameters at growth rate of 4 μ m/s: (a, b) Φ 4 mm and (c, d) Φ 7 mm; (a, c) transverse section and (b, d) longitudinal section

下, Φ4 mm 试样横截面、纵截面的微观组织形貌。从 图 3a 可以看出,该组织为弯曲的层片组织,平均层片 间距 λ_{ave}=8.78 μm,不同晶粒内层片弯曲的方向不同, 弯曲程度也不相同,并存在少量如图中箭头所示的平 直层片组织;而图 3b 为竖直方向均匀分布的规则层片 组织,反映出 $\Phi4 \text{ mm}$ 试样在定向生长过程中热流方向 的单一性。图 3c、3d 为生长速率在 4 µm/s 的情况下, Φ7 mm 试样横截面、纵截面定向凝固组织形貌。图 3c 中组织为规则层片组织,平均层片间距 $\lambda_{ave}=8.35 \ \mu m$, 未发现弯曲层片组织的存在。纵截面竖直向上共晶组 织的定向生长形貌如图 3d, 与图 3b 相比, 层片间距 较大,这主要是由制样过程中纵截面剖切角度的不同 造成的,因此层片间距的测量都在横截面上进行。上 述结果表明: 在相同生长速率下, 小直径试样和大直 径试样定向生长的组织形貌存在差异,小直径试样微 观组织中存在许多弯曲层片组织,而大直径试样中层 片组织较为平直。

图 4a 为生长速率 6 μ m/s 时, Φ 4 mm 试样的共晶 组织形貌,其由多个晶粒组成(共晶层片取向不同), 晶粒内层片组织规则、平直。对比图 4a 和图 3a 可知, 生长速率为4 µm/s 产生的共晶组织倾向于发生 zigzag 失稳形成弯曲层片组织,并未发现 labyrinth 形貌或层 -棒混合状态形貌,说明 Ni-Ni₃Si 层片共晶组织的失 稳形式为 zigzag 失稳。这种失稳是由共晶两相的横 向扩散生长失稳造成的,反映在层片间距上即 λ> λmax(以 J-H 模型计算的最大层片间距)时,共晶组 织发生 zigzag 失稳^[8,9]。由于定向生长试样的组织为 多晶,不同晶粒的层片间距不同,在实际共晶生长过 程中,随着生长速率的降低,层片间距不断的增大, 导致个别晶粒的层片间距 $\lambda > \lambda_{max}$, 进而发生 zigzag 失稳,在晶粒内产生弯曲层片组织,而层片间距 λ< λ_{max} 的晶粒,仍然为平直的层片组织,即同一横截面 上弯曲和平直两种组织形貌共存。而 Ø7 mm 的



- 图 4 不同抽拉速率条件下不同试样直径的定向凝固横截面微 观组织
- Fig.4 Transverse microstructure of samples with different diameters at different growth rates: (a) Φ 4 mm, 6 µm/s and (b) Φ 7 mm, 2 µm/s

试样在生长速率为 2 μm/s 时, 微观组织见图 4b, 其 为弯曲的层片组织, 平均层片间距 λ_{ave}=11.35 μm。对 比图 3c、图 4b 可知, Φ7 mm 试样的共晶组织随着生 长速率的降低同样发生 zigzag 失稳, 但是发生失稳 的生长速率相对较低。对比图 3a、图 4b 可知, 在生 长速率较低的情况下,试样直径对共晶失稳的形式没 有影响, 不同直径的 Ni-Ni₃Si 试样都会发生 zigzag 失稳, 但是小直径试样发生 zigzag 失稳的生长速率 比大直径试样要高。

在规则共晶生长过程中,共晶层片间距的大小由 生长过冷度决定^[2],而在相同生长速率条件下,不同 直径试样的过冷度不同^[14,15],因此试样直径的不同会 影响共晶层片间距的大小,进而影响共晶组织稳定性。

在定向凝固过程中,当熔体中不存在径向热流动时,依据定向凝固热量平衡方程,可得出界面前沿液相温度梯度^[16]:

$$G_{\rm L} = \frac{1}{K_{\rm L}} (K_{\rm S} G_{\rm S} - \rho L_{\rm f} v) = \frac{1}{K_{\rm L}} [\frac{2ha(T - T_0)}{vd} - \rho L_{\rm f} v]$$
(1)

式中: K_L 、 K_S -液、固的热导率; ρ -合金的密度; h-铸件与冷却介质的换热系数; α -导热系数; T_0 -冷却 介质温度; T-铸件温度; d-试样直径; L_t -结晶潜热。

由式 1 可知:当试样直径 d 增加时,液相温度梯度 G_L 减小。在相同生长速率条件下, ϕ 7 mm 试样的 G_L 小于 ϕ 4 mm 试样,即小直径试样的液相温度梯度 较高。

 $G_{\rm L}$ 对成分过冷度 $\Delta T_{\rm C}$ 的影响可以用下式表示^[17]:

$$\Delta T_{\rm C} = \frac{m_{\rm L} C_{\rm S}^* (1 - k_0)}{k_0} (1 - {\rm e}^{\frac{-\nu x}{D_{\rm L}}}) - G_{\rm L} x \tag{2}$$

式中: m_L -合金系的液相线斜率,K/%; k_0 -溶质分配 系数; D_L -液相扩散系数, m^2/s ;v-生长速率; C_s -固/液界面上固相的溶质浓度。

由(2)式可知:液相温度梯度(G_L)降低使成分过 冷度 ΔT_C 增加,导致过冷度 ΔT 增大,当生长速率为4 μ m/s 时, Φ 4 mm 试样的层片组织开始失稳,互相平 行的两相发生弯曲,所以4 μ m/s 为 Φ 4 mm 试样共晶 失稳的临界转变速率,生长速率为4 μ m/s 产生的过冷 度 $\Delta T_{\Phi4}$ 为临界过冷度 $\Delta T_{\Phi4}^{inp}$ 。

在一定的生长速率范围内,过冷度 ΔT 与生长速率 v的关系可表达为^[1]:

$$\Delta T = m(v\lambda Q + \frac{a}{\lambda}) \tag{3}$$

其中 m、Q、a 为常数,由式(3)可知温度梯度 随着生长速率的增加而增加,所以生长速率为 6 µm/s 时产生的 $\Delta T_{\phi 4} > \Delta T_{\phi 4}^{\& # #}$,形成规则层片组织。由式(2) 可知在生长速率为 4 µm/s 的条件下, Φ 7 mm 试样的 过冷度 $\Delta T_{\phi 7} > \Delta T_{\phi 4}^{\& # #}$,如图 5 所示,所产生的规则组织 的平均层片间距 λ_{ave} =8.35 µm 小于 $\Delta T_{\phi 4}^{\& # #}$ 产生的弯曲层 片组织的平均层片间距 λ_{ave} =8.78 µm。只有进一步降低 生长速率,才能降低过冷度,从而达到共晶失稳转变 所需的临界过冷度。在生长速率为 2 µm/s 时, Φ 7 mm 试样发生了共晶转变产生弯曲层片组织,平均层片间 距 λ_{ave} =11.35 µm,表明 2 µm/s 产生的 $\Delta T_{\phi 7} < \Delta T_{\phi 4}^{\& # #}$ 。 由此可知,试样直径对共晶失稳影响的实质是不同的 试样直径导致试样凝固过程中过冷度不同,进而产生 不同的微观组织。

在生长速率相同的情况下,由(1)式和(2)式 可得试样直径造成的过冷度差值Δ*T*_d:



图 5 在生长速率为 4 µm/s 时,两种试样直径产生的过冷度示 意图

Fig.5 Schematic drawing of the variation of interface undercooling with sample diameters at $v=4 \mu m/s$

$$\Delta T_{\rm d} = \frac{2ha(T - T_0)}{K_{\rm L}v} (\frac{d_2 - d_1}{d_1 d_2}) \quad (d_2 > d_1) \tag{4}$$

由上式可知ΔT_d随试样直径差值的增加而增大,随生 长速率的增加而减小。说明生长速率越高,试样直径 对过冷度的影响越小,生长速率越低,试样直径对过 冷度的影响越大。

为了进一步了解 zigzag 失稳的形貌特征,对 ϕ 7 mm试样 zigzag 失稳产生的弯曲层片组织进行详细分 析,如图 6 所示。从图 6a、6b 可以看出晶粒间层片 组织的形貌不相同, 平直层片组织和 zigzag 失稳产 生的弯曲层片组织共存,同一晶粒内的组织形貌相 同,且与周围的晶粒取向有关,一个晶粒层片取向与 周围晶粒层片取向越接近垂直(如图 6a、6b 中虚线 所示),则该晶粒越易发生弯曲,且在晶界处层片的 弯曲程度相对较大。弯曲的层片组织间距 λ_{ave}=12.5 μm 大于周围的平直层片组织间距 λ_{ave}=9.75 μm, 并 且弯曲层片组织两相宽度差Δd(Ni₃Si 相的宽度-Ni 相的宽度)较小,平直层片组织两相宽度差Δd较大, 这是因为在生长速率降低的过程中,共晶组织发生粗 化,导致层片间距增大,同时 Ni 相和 Ni₃Si 相扩散 生长速率的差异性更加明显,共晶两相宽度差增大, 宽度差较大的平直层片组织不能稳定存在,进而发生 失稳形成宽度差较小的弯曲状层片组织,这种平直层 片组织的弯曲有利于减小共晶两相扩散生长速率的 差异性,缩小两相的宽度差。

对于这种 zigzag 形貌,不同的晶粒层片组织的弯曲程度不同,可以用波长来衡量。从图 6c~6f 可以看出: 波长越大弯曲程度越小,层片组织越趋于平直; 波长越小层片组织弯曲程度越大。图 6c、6d、6e 中波



图 6 在 ν=2 μm/s 时 Φ7 mm 试样发生 zigzag 失稳产生不同的弯曲形貌

Fig.6 Different curved morphologies of the zigzag instability for Φ 7 mm samples at v=2 μ m/s: (a, b) straight-curved coexistence region and (c~f) curved lamella

长分别为 31.74、60.7、85.63 μm, 图 6f 的波长更大, 4 种波长对应的层片间距 λ 分布在 11~13 μm 之间,由 于弯曲层片组织的波长相对层片间距较大在试样横截 面上未发现 labyrinth 形貌。

3 结 论

1)本实验中 Ni-Si 合金铸态组织为共晶组织,不存在粗大枝晶,晶粒内存在一个由 3 条轴线(Ni 相/Ni₃Si 相/Ni 相)组成一次共晶轴和不规则共晶组织,不规则共晶组织的层片取向与一次共晶轴垂直,共晶耦合生长的初生相为 Ni₃Si 相。

2)在低生长速率条件下,试样直径对 Ni-Ni₃Si 共晶失稳的形式无影响,均属于 zigzag 失稳,但是小 直径试样发生 zigzag 失稳的生长速率比大直径试样要 高,这是由同一生长速率条件下,小直径试样的过冷 度较小造成的,研究还发现试样直径对过冷度的影响 程度随生长速率的增加而减小。

3) zigzag 失稳导致的平直层片组织发生弯曲有利 于减小共晶两相扩散生长速率的差异性,缩小两相的 宽度差。且这种失稳与晶粒的层片取向有关,一个晶 粒的层片取向与周围晶粒的层片取向越接近垂直,该 晶粒内层片组织越易发生 zigzag 失稳。

4)发生zigzag失稳的共晶组织中,不同晶粒内弯 曲层片组织的波长不相同均大于相应的层片间距。

参考文献 References

[1] Jackson K A, Hunt J H. Trans AIME[J], 1996, 236: 1129

- [2] Croker M N, Fidler R S, Smith R W. Proc Roy Soc Lond[J], 1973, 335A: 15
- [3] Dutra A T, Ferrandini P L, Costa C A R et al. J Alloy Compd[J], 2005, 399: 202
- [4] Cui C J, Zhang J, Xue T et al. J Mater Sci Technol[J], 2015, 31(3): 280
- [5] Li X P, Zhang B G, Wang T et al. J Alloy Compd[J], 2016, 672: 578
- [6] Milenkovic S, Caram R. J Cryst Growth[J], 2002, 237-239: 95
- [7] Akamatsu S, Bottin-Rousseau S, Faivre G. Phys Rev Lett[J], 2004, 93(17): 175 701
- [8] Plapp M. J Cryst Growth[J], 2004, 303(1): 49
- [9] Parisi A, Plapp M. Acta Mater[J], 2008, 56(6): 1348
- [10] Akamatsu S, Plapp M. Curr Opin Solid St M[J], 2015, 20(1):46
- [11] Liu S, Lee J H, Trivedi R. Acta Mater[J], 2011, 59(8): 3102
- [12] Goetzinger R, Barth M, Herlach D M. Acta Mater[J], 1998, 46(5): 1647
- [13] Du W, Song C, Zhang F et al. Metall Mater Trans B[J], 2015, 46(6): 2423
- [14] Trivedi R, Liu S, Mazumder P et al. Sci Technol Adv Mat[J], 2001, 2(1): 309
- [15] Ahmad R, Cochrane R F, Mullis A M. *Intermetallics*[J], 2012, 22: 55
- [16] Zhang Weiguo(张卫国), Liu Lin(刘林), Huang Taiwen(黄

太文) et al. Foundry Technology(铸造技术)[J], 2006, 27(11): 1165

Transactions of Nonferrous Metals Society of China(中国有 色金属学报)[J], 2011, 21(4): 714

[17] Qu Min(屈 敏), Liu Lin(刘 林), Zhao Ming(赵 明) et al.

Effect of Sample Diameter on the Instability of Lamellar Eutectic in Directional Solidification of Ni-Ni₃Si Alloy

Wei Lufeng¹, Zhao Zhilong¹, Gao Jianjun¹, Cui Kai¹, Li Ning¹, Wang Shaoyi¹, Liu Lin²

(1. School of Mechanical Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

(2. State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: The effect of sample diameters on the instability of eutectic structure was studied by directional solidification experiments on Ni-Ni₃Si alloy with diameters of 4 mm and 7 mm. The results show that the primary phase of coupled eutectic growth is Ni₃Si phase and the zigzag instability of lamellar eutectic is more likely to occur in the sample with a small diameter, which leads to curved lamellar structure. The sample with a smaller diameter gets higher thermal gradient, resulting in the smaller undercooling of the alloy. Furthermore, the zigzag instability of lamellar eutectic happens at larger growth rates, which can help to reduce the difference of diffusion growth rate of the eutectic phase, and thus narrows the width gaps between the two phases. In addition, this instability is related to the grain orientation.

Key words: Ni-Ni₃Si; eutectic instability; curved lamella; directional solidification; sample diameter

Corresponding author: Wei Lufeng, Candidate for Ph. D., School of Mechanical Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, P. R. China, Tel: 0086-29-88474841, E-mail: weilf@mail.nwpu.edu.cn