

Nb₁₀Ti₆₁Co₂₉ 包共晶合金定向凝固组织演化及其凝固路径模拟计算

狄翀博, 闫二虎, 陈运灿, 王金华, 刘威, 王豪, 孙立贤

(桂林电子科技大学 信息材料重点实验室, 广西 桂林 541004)

摘要: 选择包共晶点附近的 Nb₁₀Ti₆₁Co₂₉ 合金为研究对象, 利用 Bridgman 定向凝固技术对其开展了一系列定向凝固实验 ($v=1, 3, 5, 15, 30, 70 \mu\text{m/s}$), 然后利用 XRD、SEM 和 EDS 等分析了不同生长速率下的凝固组织, 阐明定向凝固组织演化规律, 最终得出相应的凝固机理。结果表明, 不同生长速率下合金的凝固组织均包含初始过渡区、稳态生长区以及淬火区。随着生长速率的逐渐增大, 初始过渡区上初始生长界面轮廓越来越清晰, 并逐渐趋于平直状态, 伴随上述变化, 稳态生长区与初始过渡区关联性逐渐变小; 其次, 随着生长速率逐渐增大, 合金淬火界面依次经历平界面向胞状晶再到树枝晶的转变, 其中, 淬火界面在生长速率为 $1 \mu\text{m/s}$ 时呈平直状态, 在生长速率为 3 和 $5 \mu\text{m/s}$ 时, 淬火界面大致呈胞状, 当生长速率进一步增大时淬火界面呈现典型的枝晶生长; 最后, 利用 CALPHAD 方法计算得出了该合金在平衡凝固过程中会依次发生如下 4 个凝固反应: (1) $L \rightarrow \alpha\text{-Nb}$; (2) 二元共晶反应 $L \rightarrow \alpha\text{-Nb} + \text{TiCo}$; (3) 三元包共晶反应 $L + \text{TiCo} \rightarrow \alpha\text{-Nb} + \text{Ti}_2\text{Co}$; (4) 二元共晶反应 $L \rightarrow \alpha\text{-Nb} + \text{Ti}_2\text{Co}$ 。

关键词: 包共晶; 定向凝固; Bridgman 法; 组织演化

中图分类号: TG111.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2021)09-3194-09

近几十年来, 关于二元共晶或包晶凝固的研究取得了很大进展, 并建立了相应的凝固模型^[1-4]。以此为基础, 各国研究人员开始研究更为复杂的三元包共晶凝固反应 ($L + \alpha \leftrightarrow \beta + \lambda$) 及其机理。2002 年, 英国 Sha 等^[5]率先开展了 Al-Fe-Si 包共晶合金定向凝固方面的研究, 得到了 2 种不同形式的准包晶凝固结晶模式。此后不久, Chen^[6]等研究了包共晶反应及其对 Fe-C-Cr 合金显微组织的影响。紧接着, Lu 等^[7-9]采用差示扫描量热法和落管技术, 研究了 Fe-7.5%Mo-16.5%Si 三元包共晶合金的凝固特征, 并探讨凝固组织和组织演化规律。虽然国内外关于三元包共晶的研究取得了一些进展, 但从多元合金完整凝固理论的构建上来看, 仍有很长的路要走, 尤其要对包晶合金的反应机理、组织演变和凝固机理等重要信息予以关注。

据报道^[10-17], Nb 基金属及其合金在氢分离领域具有重要应用, 其中, Nb-Ti-Co 合金体系^[18-21]极具开发前景, 尤其是由双相构成的 Nb₃₀Ti₃₅Co₃₅ 和 Nb₄₀Ti₃₀Co₃₀ 合金, 在氢分离领有着重要的应用。比如: 轧制 Nb₄₀Ti₃₀Co₃₀ 合金膜^[20]的渗氢性能为 $21 \text{ cc H}_2 \text{ cm}^{-2} \text{ min}^{-1}$, 约为相同条件下 Pd 膜的 2.6 倍, 其中, 合金中的 Nb

相对于氢扩散或渗透起关键作用, TiCo 相起抗氢脆作用。本课题组前期也对该合金系开展了系列研究, 发现该合金体系存在 2 个连续的包共晶反应, $L + \text{Nb} \rightarrow \text{TiCo} + \text{Nb}_7\text{Co}_6$ 和 $L + \text{TiCo} \rightarrow \text{Nb} + \text{Ti}_2\text{Co}$, 并且参与上述 2 个包共晶反应的初生相和生成相与渗氢过程中的两相紧密相关。然而, 到目前为止, 国内外对于该合金体系中的包共晶反应研究很少, 关于其凝固组织和相关的凝固机理还不清楚, 亟待研究。

基于此, 本研究在前期研究结果^[22]基础上, 优选 Nb₁₀Ti₆₁Co₂₉ 包共晶合金为材料研究对象, 对其定向凝固组织和凝固路径开展了一系列研究。首先, 利用 Bridgman 定向凝固技术对其开展了一系列定向凝固实验 ($v=1, 3, 5, 15, 30, 70 \mu\text{m/s}$), 成功制备出定向凝固试样; 而后利用 XRD、SEM 和 EDS 等分析了不同生长速率下的凝固组织和相组成, 阐明了定向凝固组织演化规律, 并得出了相应的凝固机理; 最后利用 CALPHAD 方法计算得出了该合金在平衡凝固过程中的凝固路径。本研究一方面为 Nb-Ti-Co 渗氢合金体系提供详实可靠的数据, 另一方面补充和完善三元包共晶合金的相关凝固理论。

收稿日期: 2020-09-17

基金项目: 国家自然科学基金(51761009, 52161034); 广西省自然科学基金 (2020GXNSFAA159163); 桂林电子科技大学研究生教育创新计划项目(2019YCX109); 广西信息材料重点实验室基金项目(191021-Z)

作者简介: 狄翀博, 男, 1995 年生, 硕士生, 桂林电子科技大学信息材料重点实验室, 广西 桂林 541004, E-mail: 1521659271@qq.com

1 实验

所需原材料 Nb、Ti 和 Co 的纯度均为 99.95%，购于北京蒂姆材料有限公司。将原材料混入乙醇和丙酮进行超声清洗，烘干后按比例称重配料，完毕后将其放置在冷坩埚悬浮熔炼炉中进行熔炼，最终得到 Nb₁₀Ti₆₁Co₂₉ 铸态母合金锭。合金锭呈圆柱状，其中高约 110.5 cm，直径约 8.2 cm。而后，利用电火花线切割技术在铸锭中心部位切取直径为 3 mm，高 110 cm 的合金圆棒，经打磨清洗后，对其进行 Bridgman 定向凝固试验。Bridgman 法定向凝固炉立体结构示意图如图 1 所示。试验过程中，首先将圆柱状样品放置在氧化铝刚玉管中，并将其固定在抽拉杆上端。为了避免合金刚玉管与高温液体发生反应，将高纯度 Y₂O₃ 保护层放置在样品和刚玉管内侧之间的间隙中。紧接着，抽真空至 10⁻³ Pa 以下，对样品加热至 1800 K 并保温稳定 40 min 后，分别以 1、3、5、15、30、70 μm/s 的生长速率进行定向凝固试验，当抽拉距离达到特定长度后快速淬火在盛满 Ga-In-Sn 液态金属的冷却槽中，并保留得到固/液界面，最终得到棒状定向凝固试样。在该过程中，利用 W/Re 热电偶测量温度梯度，经后期计算，固液界面的温度梯度约为 40 K/mm。

对铸态母合金及定向凝固棒状试样纵截面进行清洗、打磨和抛光，而后利用扫描电镜(SEM)和 X 射线衍射仪(XRD)对其进行显微结构观察和晶体学分析，并通过扫描电镜的能谱(EDS)对样品中的相组成进行分析。另外，利用作者前期提出的微观偏析统一模型^[23]并耦合 Thermo-Calc 热力学计算软件(数据库: PKP)对其凝固路径进行了计算。计算过程中，初生相和共晶凝固阶段采用固相体积分数作为控制变量，步长设定为 0.0025，包共晶以及共晶反应时采用温度作为控制变量。其中，Nb 相中溶质原子 Ti 和 Co 的扩散速率(mm² s⁻¹)分别为 14 exp(-14 000/T)和 22.3 exp(-11 000/T)，凝固收缩率设为 0.032，其他重要参数见文献[22]。

2 结果与讨论

2.1 铸态 Nb₁₀Ti₆₁Co₂₉ 包共晶合金的相组成和显微组织

图 2 给出了铸态 Nb₁₀Ti₆₁Co₂₉ 合金的 XRD 图谱。从图 2 中可以看出，铸态合金由 3 种相构成，即：bcc-(Nb, Ti)固溶体相、TiCo 相和 Ti₂Co 相。衍射角为 38°时对应的 bcc-(Nb, Ti)相衍射峰最强，暗示出该相在合金中的含量较多。相反，Ti₂Co 相含量相对较少。为了进一步分析合金显微组织，确定各相的成分，对其进行了 SEM 和 EDS 表征，结果如图 3 所示。从图 3a 的 SEM 照片中可清晰地观察到 3 种不同颜色区域，

暗示出铸态合金由 3 种不同的相构成，与图 2 分析结果相互吻合。结合对应 EDS 分析结果(见图 3b~3d)可知，呈树枝晶状的亮白色相中 X_{Nb}:X_{Ti}:X_{Co} 约为 60.51:34.44:5.05。由此可判断出该相为初生 α-Nb 相，该相固溶少量 Ti 和 Co 原子的原因是由于在凝固过程中，溶质元素间发生了微观偏析。

采用类似的分析方法，可确定出浅灰色相为 TiCo 相，二者共同构成二元共晶 {bcc-(Nb, Ti)+TiCo} 相，少量的黑色 Ti₂Co 相分布在上述共晶相周围。根据前文的研究结果可知^[22]，合金凝固过程中会发生包共晶转变，L+TiCo→bcc-(Nb, Ti)+Ti₂Co，由此可推断出 Ti₂Co 相的形成是由于上述包共晶反应形成的，不过，由于包共晶反应具有包晶反应的特性，上述包共晶相反应并不完全，从包裹包共晶相周围的二元共晶可以清晰地看到衬度上的差别(见图 3a)，说明溶质元素在该合金在 TiCo 凝固(或包共晶反应)过程中发生了微观偏析。因此，上述 EDS 测试结果与 XRD 表征结果相互吻合。

2.2 Nb₁₀Ti₆₁Co₂₉ 包共晶合金定向凝固组织演化

图 4 给出了 Nb₁₀Ti₆₁Co₂₉ 包共晶合金在不同生长

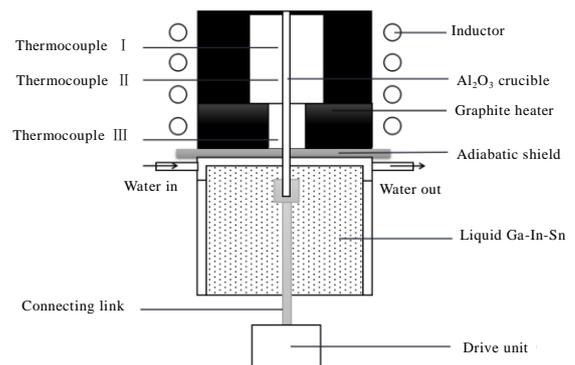


图 1 Bridgman 定向凝固炉示意图

Fig.1 Diagram of Bridgman directional solidification furnace

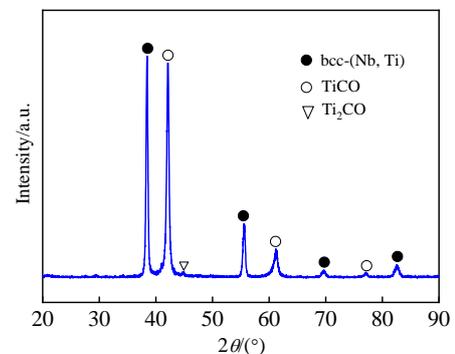


图 2 铸态 Nb₁₀Ti₆₁Co₂₉ 合金的 XRD 图谱

Fig.2 XRD pattern of as-cast Nb₁₀Ti₆₁Co₂₉ alloy

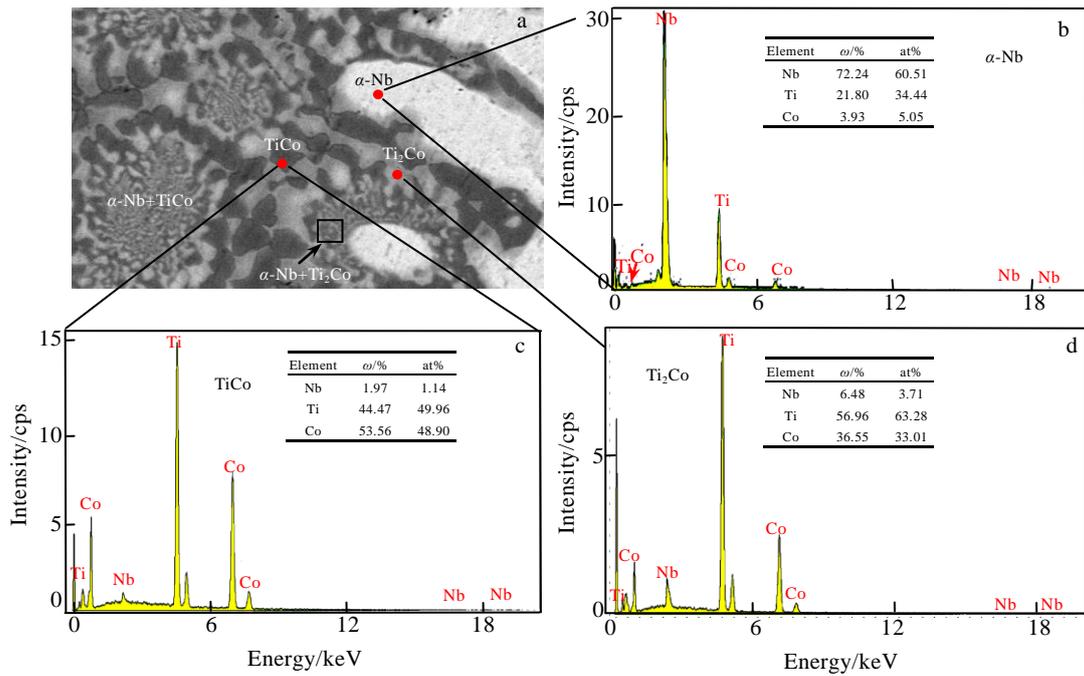


图 3 铸态 $Nb_{10}Ti_{61}Co_{29}$ 合金的 SEM 照片及对应的 α -Nb、TiCo 和 Ti_2Co 相的 EDS 分析结果
Fig.3 SEM image (a) and EDS results of α -Nb (b), TiCo (c) and Ti_2Co (d) phases for as-cast $Nb_{10}Ti_{61}Co_{29}$ alloy

速率 ($v=1, 3, 5, 15, 30, 70 \mu\text{m/s}$) 下的 XRD 图谱。为了便于对比分析, 图中还给出了铸态合金的 XRD 图谱 (见黑色线)。从图 4 中可以看出, 定向凝固 $Nb_{10}Ti_{61}Co_{29}$ 包共晶合金中包含 3 种相, 即: α -Nb 相、TiCo 相以及 Ti_2Co 相, 与铸态合金的相种类相同, 不过, 各相衍射峰的强度以及含量随着生长速率的变化而变化, 当生长速率为 3 和 $15 \mu\text{m/s}$ 时, 合金组织中 TiCo 相含量相对较高, 相反, 在生长速率为 $70 \mu\text{m/s}$ 时, 合金组织中 α -Nb 相含量相对较高。不同生长速率的 $Nb_{10}Ti_{61}Co_{29}$ 合金中各相含量见表 1。

图 5 给出了定向凝固 $Nb_{10}Ti_{61}Co_{29}$ 包共晶合金在 6 种生长速率下纵截面的显微组织照片, 图 5a 中箭头表示定向凝固生长方向, 图 5b~5f 则为试样生长速率由低到高 ($1 \rightarrow 70 \mu\text{m/s}$) 的纵截面宏观图。从图中可以清晰看出每个试样均包含上、中、下 3 个区域, 分别对应合金定向凝固时的初始过渡区、稳态生长区以及淬火区。初始过渡区和淬火区的界面分别用虚线加以表示, 因为这 2 个界面对于探究该合金定向凝固组织演化具有重要作用^[24,25]。此外, 结合图 6 和图 7 中低倍 SEM 照片, 可以看出不同生长速率下稳态生长区 (两界面之间) 的 bcc-(Nb, Ti) 相生长方向基本竖直向上, 与定向凝固抽拉方向基本平行。不过, 当生长速率为 $70 \mu\text{m/s}$ 时, 由于生长速率过快以及晶体生长所需的温度梯度变小, 导致各相整体生长方向与抽拉方向呈约 30° 夹角。此外, 观察各个试样初始过渡区, 可发现不同速率的初始过渡区

下界面基本呈平直状态, 偶尔沿水平面有微小凹凸状。然而对于初始过渡区上界面, 其形态相对较为复杂, 但总得来讲, 随着生长速率的增大, 初始过渡区上界面轮廓越来越清晰, 更加趋于平直状态, 这在一定程度上会使得初始过渡区和稳态生长区关联性逐渐变差, 与前人研究结果^[25]相一致。

图 6 和图 7 分别给出了定向凝固 $Nb_{10}Ti_{61}Co_{29}$ 包共晶合金在低生长速率 ($v=1, 3, 5 \mu\text{m/s}$) 和中生长速率 ($v=15, 30, 70 \mu\text{m/s}$) 下的 SEM 照片。其中, 图 6a 为生长速率为 $1 \mu\text{m/s}$ 的高倍 SEM 照片, 对应的图 6d 为低倍 SEM 照片, 相类似, 图 7a 为生长速率为 $15 \mu\text{m/s}$ 的高倍 SEM 照片, 对应的图 7d 为低倍 SEM 照片, 两图中的其他生长速率下的 SEM 照片以此类推。根据凝

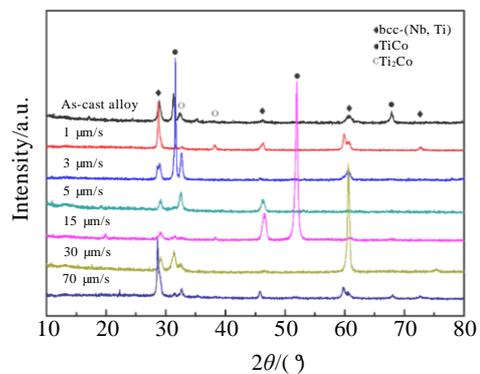


图 4 定向凝固 $Nb_{10}Ti_{61}Co_{29}$ 合金在不同速率下的 XRD 图谱
Fig.4 XRD patterns of directionally solidified $Nb_{10}Ti_{61}Co_{29}$ alloys

表 1 不同生长速率 Nb₁₀Ti₆₁Co₂₉ 合金的晶胞参数和相含量

Table 1 Cell parameters and phase content of Nb₁₀Ti₆₁Co₂₉ alloy at different growth rates

Growth rate/ $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	Cell		Cell		Cell	
	parameter of $\alpha\text{-Nb}/\times 10^{-1}$ nm	Phase volume fraction of $\alpha\text{-Nb}$, $\varphi/\%$	parameter of $\text{TiCo}/\times 10^{-1}$ nm	Phase volume fraction of TiCo , $\varphi/\%$	parameter of $\text{Ti}_2\text{Co}/\times 10^{-1}$ nm	Phase volume fraction of Ti_2Co , $\varphi/\%$
1	3.3224	53	3.5803	42	3.3905	5
3	3.2654	19	3.7194	65	3.5276	16
5	3.3152	46	3.3510	43	3.4581	11
15	3.5791	15	3.7572	76	3.4765	10
30	3.1686	56	3.5265	20	3.6938	24
70	3.2870	53	3.5799	16	3.7652	31

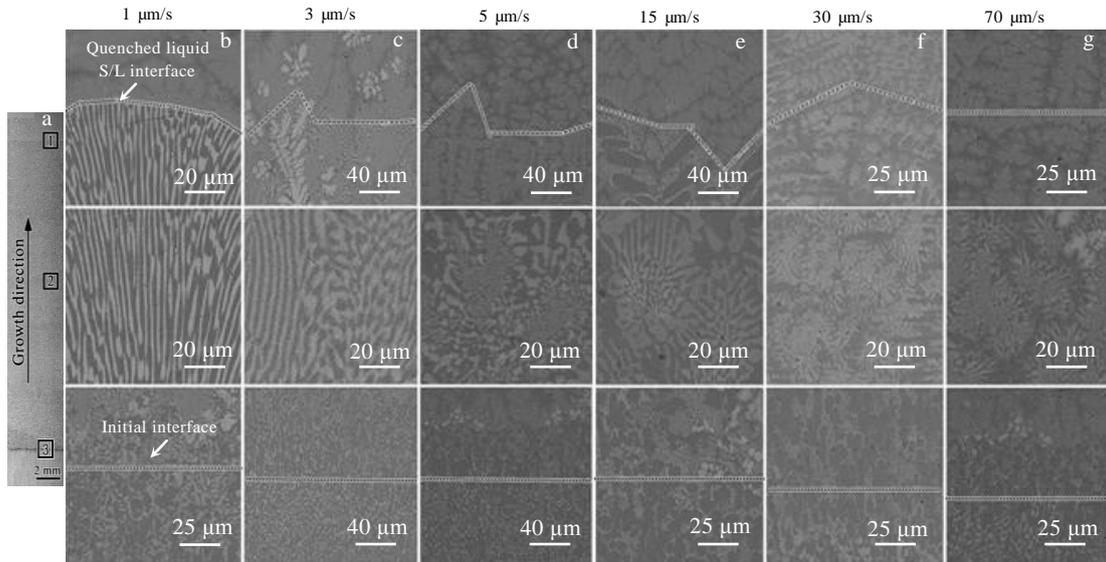


图 5 Nb₁₀Ti₆₁Co₂₉ 合金不同生长速率下的纵截面 SEM 照片

Fig.5 SEM images of Nb₁₀Ti₆₁Co₂₉ alloy at solidified growth direction (a) and different growth rates (b~g)

固理论^[26], 在定向凝固中, 稳态生长区的枝晶生长相对更加连续、平直, 适合进行后期的凝固理论分析, 而初始过渡区和淬火区的凝固组织生长均不稳定, 因此通过观察不同生长速率下的稳态生长区组织纵截面, 可进一步探究 Nb₁₀Ti₆₁Co₂₉ 合金的凝固规律。从图 6 中可以清晰地看到, Nb₁₀Ti₆₁Co₂₉ 合金定向凝固后组织变化较大, 尤其是合金组织形态以及相含量随着生长速率的变化而变化。在生长速率小于 5 $\mu\text{m}/\text{s}$ (1 或 3 $\mu\text{m}/\text{s}$) 时, 合金初始过渡区上界面和稳态生长区下半部分析出了大块的初生 bcc-(Nb,Ti)相, 尤其是生长速率为 1 $\mu\text{m}/\text{s}$ 时, 整个定向凝固过程均伴随大量初生 $\alpha\text{-Nb}$ 相析出, 并且离淬火界面越近, 析出的 TiCo 相越粗大。在生长速率为 3 $\mu\text{m}/\text{s}$ 时, 大块初生 $\alpha\text{-Nb}$ 相被共晶相慢慢“吞噬”, 取而代之的为枝晶状 bcc-(Nb, Ti)相, 不过这些相很快再次消失, 最终在纵截面宏观照片中只能看到长条海绵状的相, 呈竖直向上生长, 直到凝固结束。结合图 6b 高倍放大照片可知, 这些长条海绵状的相实质上是由粗大 TiCo 相和共晶相相互交联形成的组织。

另外, 从图 6 中还可看出随着生长速率的增加, 一次枝晶间距减小, 二次枝晶迅速长大, 当生长速率达到

5 $\mu\text{m}/\text{s}$ 时, 合金组织中不再出现大块初生 bcc-(Nb,Ti)相, 取而代之的是一些二次枝晶过长的柱状树枝晶, 这些二次枝晶前端明显分裂出了三次枝晶, 并且三次枝晶的生长方向与抽拉方向平行。随着生长速率继续增大, 一次枝晶的生长速率开始减弱, 二次枝晶则开始充分生长并不断分裂出三次枝晶, 在生长速率为 15 和 30 $\mu\text{m}/\text{s}$ 时, 合金组织中出现了二元共晶相形成的树枝晶骨架。当生长速率增加至 15 $\mu\text{m}/\text{s}$ 时, 合金显微组织中再次出现大块初生 bcc-(Nb,Ti)相, 但同样地, 这些初生相很快被不断析出的大量 TiCo 相“吞噬”, 形成二元共晶相, 这与前文 XRD 表征结果相互吻合。随着凝固进行, TiCo 相的数量越来越多, 尺寸越来越大, 并且在淬火界面附近长出完整的锯齿状二次枝晶, 最终这些完整的二次枝晶生长方向与抽拉方向呈 60°或直角夹角。随着生长速率进一步增加, 即 70 $\mu\text{m}/\text{s}$ 时, 可以看出合金组织中依旧先析出大块初生 bcc-(Nb,Ti)相, 伴随着凝固的进行, 上述相形态逐渐演变为枝晶状, 该种形态的相直至反应结束时一直存在合金显微组织内部, 这也解释了 XRD 表征中该速率下 bcc-(Nb,Ti)相含量较多而 TiCo 相相对较少的的原因。

总结上述结果,可以发现在凝固过程中,不同生长速率的 $Nb_{10}Ti_{61}Co_{29}$ 合金均首先析出 $bcc-(Nb, Ti)$ 相,并且定向凝固组织中均会出现二元共晶相,根据前文结果^[22],上述共晶相的析出可归结于如下二元共晶凝固反应: $L \rightarrow \alpha-Nb+TiCo$ 。与此同时在共晶相周围会包裹着 Ti_2Co 相。此外,伴随共晶相周围的 Ti_2Co 相的含量增多, $TiCo$ 含量反而相对减少,而共晶相中亮白色的 $bcc-(Nb,Ti)$ 相也会相应增多,这种趋势随着合金生长速率快速增大而愈发明显。另一方面,在已有的众多研究工作中^[26-28],抽拉速率被近似等同于晶体生长速率^[25],然而对于多元合金,由于其凝固过程相对复杂,且往往为非平衡凝固,因此很难保证生长界面为平界面。为了保证合金在凝固过程中处于近平衡凝固状态,定向凝固过程中需要以极低的生长速率进行,这个速率通常为 $1 \mu m/s$ 甚至更低,此时淬火界面可以无限接近平界面,并沿抽拉方向推进,此时的凝固过程也更加接近平衡凝固。同样,这也会使得淬火界面前端溶质扩散不平衡效应变弱,成分过冷区域更窄,因此合金的凝固反应更加充分。这也很好地解释了本研究中生长速率为 $1 \mu m/s$ 时合金中为何主要发生 2 个反应(即: $L \rightarrow bcc-(Nb,Ti)$, $L \rightarrow bcc-(Nb,Ti) + TiCo$)而不发生后续的包共晶凝固反应的原因。随着生长速率的逐渐增大,淬火界面前端的过冷区域变宽,平界面出现失稳,引起其生长方式和凝固组织演化发生变化。当合金生长速率大于 $3 \mu m/s$ 时,此时合金凝固过程为完全为非平衡凝固,液相中最先析出 $bcc-(Nb,Ti)$ 相。随着凝固过程进行,该相附近逐渐形成了一个贫 Nb 区,从而导致 Ti、Co 原子富集,偏离共晶区,同时由于 $bcc-(Nb,Ti)$ 相为八面间

隙固溶体,会固溶一部分 Ti 和 Co,生成 $\{bcc-(Nb, Ti)+TiCo\}$ 二元共晶相,依附于初生 $bcc-(Nb,Ti)$ 相进行共生生长。当温度进一步下降,由于前一阶段产生的 $bcc-(Nb,Ti)$ 相平滑的八面体表面又为 Ti_2Co 相的异质形核提供了基底,使得 Ti_2Co 相包裹 $\{bcc-(Nb, Ti)+Ti_2Co\}$ 相形成了一个晕圈状组织。此时合金中发生了包共晶反应,从生成物看,它具有共晶反应特点,从反应物看,具有包晶反应特点,可利用方程式表达如下: $L + TiCo \rightarrow bcc-(Nb,Ti) + Ti_2Co$,从反应式看,该反应会消耗部分 $TiCo$ 相,这很好地解释了初生相减少而生成相增多的有趣现象,即:随着共晶相周围 Ti_2Co 相含量的增加, $TiCo$ 含量相应的减少,随之共晶相中亮白色的 $bcc-(Nb,Ti)$ 相也会相应的增多。上述变化趋势随着合金生长速率的快速增大而愈发明显。此外,包共晶反应生成的 $bcc-(Nb,Ti)$ 相与 Ti_2Co 相依附在原有的 $bcc-(Nb,Ti)$ 相周围呈不规则的条带状生长。由于初生相是 $bcc-(Nb,Ti)$ 相,在共晶相凝固结晶时会提供 $bcc-(Nb,Ti)$ 相生长的“核心”,使其快速长大,进而导致包共晶反应结束后 $TiCo$ 相含量相对较少,尤其是在高生长速率(30 和 $70 \mu m/s$)下,这种现象更为明显,这种生长机制进一步证实了表 1 中的计算结果。接近凝固终了,残余液相内发生 $L \rightarrow \alpha-Nb+Ti_2Co$ 两相共晶凝固,不过 Ti_2Co 相与 $\alpha-Nb$ 相并没有以“共生方式”生长,而是新析出的 $\alpha-Nb$ 相依附于原有初生 $\alpha-Nb$ 相生长,同时新析出 Ti_2Co 相依附于包共晶组织中的 Ti_2Co 相生长。此外,该合金成分在本试验的凝固速率下,凝固路径没有“走到”最终的三元共晶反应,即 $L \rightarrow \alpha-Nb+Ti_2Co+\beta$,而是结束于 $L \rightarrow \alpha-Nb+Ti_2Co$ 两相共晶凝固。

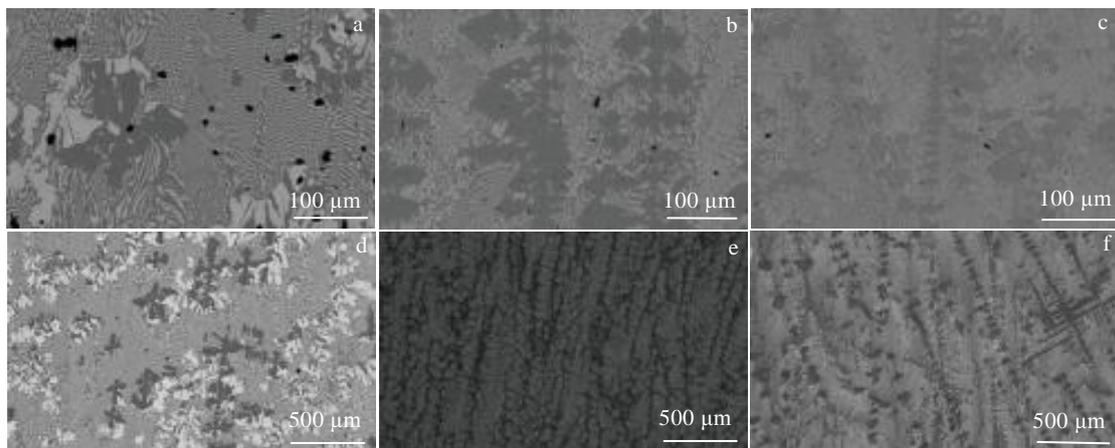


图 6 $Nb_{10}Ti_{61}Co_{29}$ 合金在低生长速率下的纵截面 SEM 照片

Fig.6 SEM images of $Nb_{10}Ti_{61}Co_{29}$ alloy at different growth rates: (a, d) $1 \mu m/s$, (b, e) $v=3 \mu m/s$, and (c, f) $5 \mu m/s$

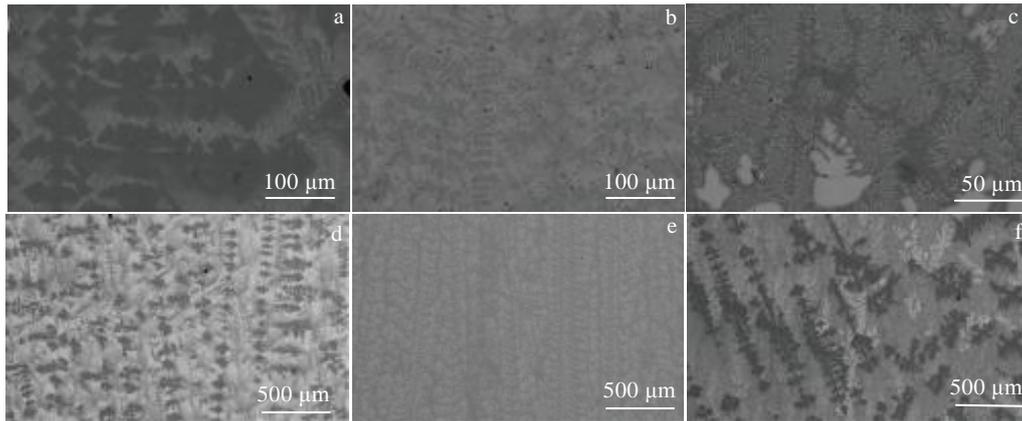


图 7 Nb₁₀Ti₆₁Co₂₉ 合金在高生长速率下的纵截面 SEM 照片

Fig.7 SEM images of Nb₁₀Ti₆₁Co₂₉ alloy at different growth rates: (a, d) 15 μm/s, (b, e) 30 μm/s, and (c, f) 70 μm/s

另一方面, 受热流影响, 二元共晶呈枝晶态沿热流反方向生长, 枝晶臂较为粗大, 同时出现锯齿状的二次枝晶, 二次枝晶与抽拉方向之间会形成一定的锐角或直角夹角, 这与前人实验研究结果^[26]相互吻合。

2.3 Nb₁₀Ti₆₁Co₂₉ 包共晶合金的凝固路径和机理

图 8 给出了定向凝固 Nb₁₀Ti₆₁Co₂₉ 包共晶合金在不同生长速率下的淬火界面形态。从图中可以清楚观察到, 在生长速率为 1 μm/s 时, 试样淬火界面基本呈现为平直状态, 当生长速率为 3 和 5 μm/s 时, 淬火界面大致呈胞状形式生长, 不过此时的胞状晶尺寸较大。与之相比, 当生长速率为 5 μm/s 时, 胞状晶尺寸相对较小, 但数目更多。另外, 胞状晶尖端附近还可观测到众多的微小侧枝。当生长速率由 15 μm/s 增加到 30 μm/s 甚至 70 μm/s 时, 淬火界面由最初的典型枝晶生长向粗大的二次枝晶臂转化, 最后出现少量三次枝晶。根据 M-S 界面稳定性理论^[27]可知, 定向凝固条件下的淬火界面形态会随着抽拉速率的增大发生平→胞→枝转变, 即平界面失稳并逐渐向粗胞状晶→细胞状晶→胞状枝晶→完全树枝晶转化。本研究结果与上述 M-S 界面稳定性理论相互吻合。

最后, 本研究利用 Thermo-Calc 热力学软件并结合作者前期提出的微观偏析模型^[22]对 Nb₁₀Ti₆₁Co₂₉ 包共晶合金的凝固路径进行了计算, 计算结果如图 9 所示。在计算过程中, 主要考虑了 3 种情况, 分别为 Lever-rule、Scheil 和凝固冷却速率为两者之间的数值 (40 K/s)。前两者主要研究固相扩散无穷大和固相扩散为零的极限情况, 后者主要考虑实际冷却速率下的凝固路径。另外, 为了更好地计算 Nb₁₀Ti₆₁Co₂₉ 包共晶合金的凝固路径, 本研究在设计模型时考虑了更多枝晶凝固微观尺度上的影响因素, 如图 9b 所示, 即, 引入

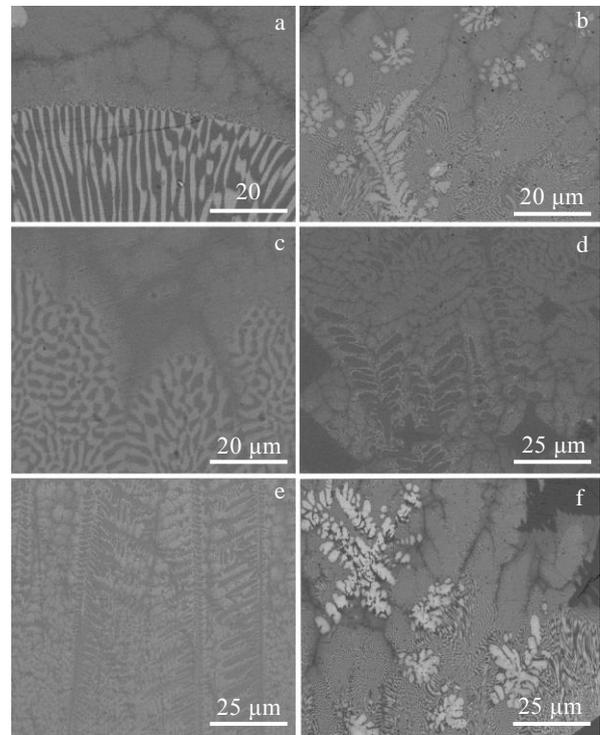


图 8 Nb₁₀Ti₆₁Co₂₉ 合金不同生长速率的淬火界面 SEM 照片

Fig.8 SEM images of quenching interface of Nb₁₀Ti₆₁Co₂₉ alloy with different growth rates: (a) 1 μm/s, (b) 3 μm/s, (c) 5 μm/s, (d) 15 μm/s, (e) 30 μm/s, and (f) 70 μm/s

凸球、凸柱、凹柱、凹球、平板等 5 种特征体素, 利用“几何权重平均技术”引入几何权重系数矢量 γ , 通过设计每种体素在不同凝固阶段所占的比重, 来重构凝固枝晶的生长过程, 并且通过“切片技术”, 真实的重构合金生长过程中枝晶的三维形貌, 并且每种枝晶

形貌所占的比重都可以实时记录下来，这就使得枝晶凝固微观尺度上的处理更符合实际。合金凝固过程中的包共晶反应总结列于表 2。

结合图 9a 的计算相图可以看出， $Nb_{10}Ti_{61}Co_{29}$ 合金在 Nb-Ti-Co 相图中的位置（见黄色方框）位于 U_2 包共晶点 ($Nb_{8.4}Ti_{62.4}Co_{29.2}$) 附近。该点发生的包共晶反应为： $L+TiCo \rightarrow \alpha-Nb+Ti_2Co$ ，与前面实验结果相互吻合。另外，本研究结合模拟计算得出的 $Nb_{10}Ti_{61}Co_{29}$ 合金的凝固过程（见图 9b），还给出了 $Nb_{10}Ti_{61}Co_{29}$ 包共晶合金的凝固机理，如图 10 所示。该合金凝固过程中主要包含以下过程：（1）伴随着凝固温度逐渐降低，首

表 2 用 CALPHAD 法测定 Nb-Ti-Co 合金体系中包共晶点的凝固路径

Table 2 Solidification path of inclusion eutectic point in Nb-Ti-Co alloy system determined by CALPHAD method

Number	Invariant reactions	Reaction type	Temperature /°C	Composition of the liquid phases/at%		
				Nb	Ti	Co
U_1	$L + \alpha-Nb \rightarrow TiCo + Co_6Nb_7$	II	1225.36	38.5	22.4	39.1
U_2	$L + TiCo \rightarrow \alpha-Nb + Ti_2Co$	II	1099.06	8.4	62.4	29.2

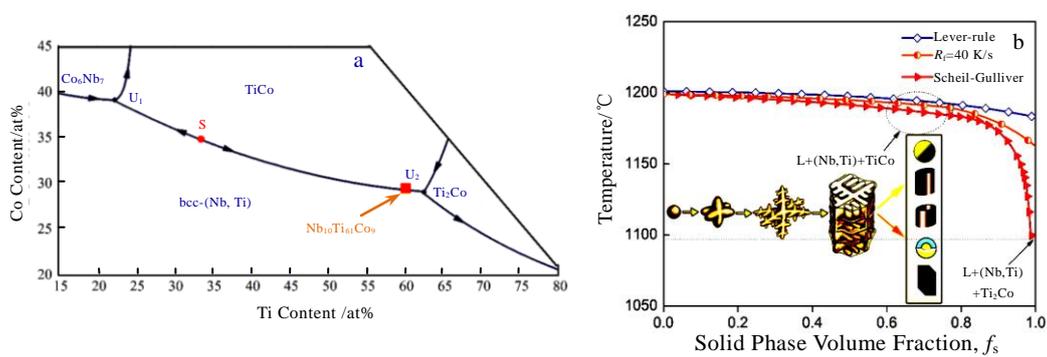


图 9 基于 Thermo-Calc 软件模拟计算 $Nb_{10}Ti_{61}Co_{29}$ 包共晶合金凝固路径

Fig.9 $Nb_{10}Ti_{61}Co_{29}$ solidification path of eutectic alloy based on Thermo-Calc software simulation: (a) position of $Nb_{10}Ti_{61}Co_{29}$ alloy in Nb-Ti-Co phase diagram and (b) solidification process of $Nb_{10}Ti_{61}Co_{29}$ alloys

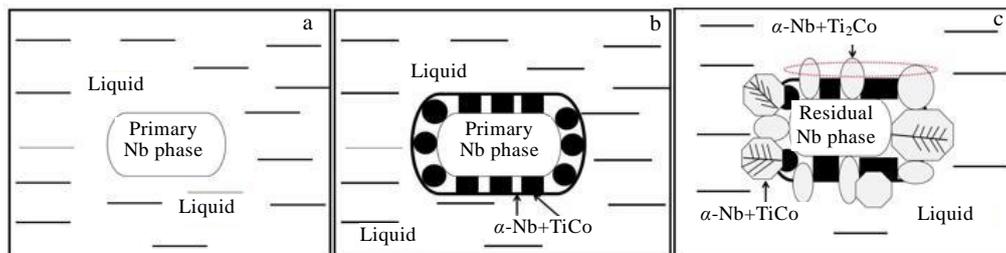


图 10 $Nb_{10}Ti_{61}Co_{29}$ 合金凝固结晶示意图

Fig.10 Schematic diagrams of $Nb_{10}Ti_{61}Co_{29}$ alloy solidification and crystallization: (a) $L \rightarrow bcc-(Nb, Ti)$, (b) $L \rightarrow \alpha-Nb+TiCo$, and (c) $L + TiCo \rightarrow \alpha-Nb+Ti_2Co$

先从液相合金中析出初生 $bcc-(Nb, Ti)$ 相，即： $L \rightarrow bcc-(Nb, Ti)$ ，如图 10a 所示；（2）紧接着， $bcc-(Nb, Ti)$ 相固溶一部分 Ti 和 Co，生成二元共晶 $\{bcc-(Nb, Ti)+TiCo\}$ 相，依附于初生 $bcc-(Nb, Ti)$ 相周围呈现共生生长，即： $L \rightarrow \alpha-Nb+TiCo$ ，如图 10b 所示；（3）当合金温度下降到包共晶反应温度时，液态合金中发

生三元包共晶反应， $L+TiCo \rightarrow \alpha-Nb+Ti_2Co$ ，该过程消耗了部分 $TiCo$ 相，相应地生成了包共晶 $\{bcc-(Nb,Ti)+Ti_2Co\}$ 相，如图 10c 中虚线圆圈部分所示；（4）随着凝固过程进一步进行，发生另一个二元共晶反应 $L \rightarrow \alpha-Nb+Ti_2Co$ ，直至凝固结束。值得关注的是，当合金处于平衡凝固结晶时，其仅经历

上述2个阶段(见图9b),即不发生后续的包共晶凝固反应。上述结果表明,平衡凝固或近平衡凝固时合金内部仅仅发生二元共晶凝固反应,当凝固速率增大时,合金还会经历后续的三元包共晶以及其他的二元共晶反应,模拟结果与前文实验结果(图5~图7)相吻合。

3 结论

1) 定向凝固 Nb₁₀Ti₆₁Co₂₉合金显微组织均包含3个区域,分别为初始过渡区、稳态生长区和淬火区。另外,上述3区域的凝固形貌特征与生长速率紧密相关,随着生长速率的增大,初始过渡区上界面轮廓越来越清晰,并逐渐趋于平直状态,伴随上述变化,稳态生长区与初始过渡区关联性逐渐变小。

2) 定向凝固 Nb₁₀Ti₆₁Co₂₉合金的淬火界面形态受生长速率影响很大,与经典的M-S界面稳定性理论相吻合。当生长速率从1 μm/s逐渐增大到70 μm/s时,合金淬火界面依次经历平界面向胞状晶再到树枝晶的转变,其中,淬火界面在生长速率为1 μm/s时呈平直状态,在生长速率为3和5 μm/s时,淬火界面大致呈胞状,当生长速率进一步增大时淬火界面呈现典型的枝晶生长。

3) 实验结果和模拟计算结果相互验证, Nb₁₀Ti₆₁-Co₂₉合金在非平衡凝固过程中会依次发生如下4个凝固反应:(1) L→α-Nb;(2) 二元共晶反应 L→α-Nb + TiCo;(3) 三元包共晶反应 L+TiCo→α-Nb+Ti₂Co;(4)二元共晶反应 L→α-Nb + Ti₂Co。当合金处于平衡凝固结晶时,其仅经历上述2个阶段,即:不发生后续的包共晶凝固反应。

参考文献 References

- [1] William B, Hillig, Bruce M C. *Journal of Chemical Physics*[J], 1966, 45: 3887
- [2] Wang N, Wei B. *Materials science and Engineering A*[J], 2003, 345: 145
- [3] Kerr H W, Kurz W. *Metallurgical Reviews*[J], 1996, 41: 129
- [4] Boettinger W J, Coriell S R, Greer A L *et al. Acta Materialia*[J], 2000, 48: 43
- [5] Sha G, O'Reilly K A Q, Cantor B *et al. Acta Materialia*[J], 2003, 51: 1883
- [6] Chen Z M. *Journal of Shandong University of Technology (Natural Science Edition)*[J], 2001, 15: 25
- [7] Li L, Lu X Y, Cao C D *et al. Scientific Bulletin*[J], 2009, 54: 2108
- [8] Li L, Lu X Y, Dai F P. *Casting Technology*[J], 2008, 29: 601
- [9] Fan L, Lu X Y, Dai F P. *Casting*[J], 2010, 59: 775
- [10] Xu Z J, Wang Z M, Tang J L *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2018, 740: 810
- [11] Hashi K, Ishikawa K, Matsuda T *et al. Journal of Alloys & Compounds*[J], 2004, 368: 215
- [12] Hashi K, Ishikawa K, Matsuda T *et al. Materials Transactions*[J], 2005, 46: 1026
- [13] Luo W M, Ishikawa K, Aoki K. *Materials Transactions*[J], 2005, 46: 2253
- [14] Ishikawa K, Watanabe S, Aoki K. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2013, 566: 68
- [15] Xu H H, Du Y, Zhao H Y *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2005, 396: 151
- [16] Shi F. *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2010, 35: 10 556
- [17] Shi F, Song X P. *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2010, 35: 10 620
- [18] Luo W M, Ishikawa K, Aoki K. *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2012, 37: 12 793
- [19] Hashi K, Ishikawa K, Matsuda T *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2006, 425: 284
- [20] Li X Z, Liu D M, Liang X *et al. Journal of Membrane Science*[J], 2016, 514: 294
- [21] Li X Z, Liang X, Liu D M *et al. International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2016, 41: 13086
- [22] Yan E H, Huang H R, Sun S H *et al. Journal of Membrane Science*[J], 2018, 565: 411
- [23] Yan E H, Li X Z, Su Y Q *et al. International Journal of Materials Research*[J], 2013, 3: 244
- [24] Fan J L, Li X Z, Su Y Q *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2010, 506: 593
- [25] Yan E H, Cheng J, Zhang K X *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2021, 875: 160 103
- [26] Liu D M, Su Y Q, Li X Z *et al. Journal of Crystal Growth*[J], 2010, 312: 3658
- [27] Wang J A, Wang J H, Song Z X. *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2017, 46(1): 12
- [28] Yan E H, Huang H R, Min R N *et al. Materials Chemistry and Physics*[J], 2018, 212: 282

Microstructure Evolution and Simulation of Solidification Path in Nb₁₀Ti₆₁Co₂₉ Quasi-peritectic Alloy

Di Chongbo, Yan Erhu, Chen Yuncan, Wang Jinhua, Liu Wei, Wang Hao, Sun Lixian

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

Abstract: The Nb₁₀Ti₆₁Co₂₉ alloy near the quasi-peritectic point was selected as the research object in this paper, and a series of directional solidification experiments with different growth rates ($v=1, 3, 5, 15, 30, 70 \mu\text{m/s}$) were carried out by Bridgman directional solidification technique. Then the solidification structure at each growth rate was analyzed by XRD, SEM and EDS, and the microstructure evolution law of these directionally solidified samples was clarified. The results show that the solidification structure of this alloy at different growth rates includes initial transition zone, steady-state growth zone and quenching zone. As the growth rate increases, the profile of the initial growth interface in the initial transition zone becomes more and more clear. With these changes, the relationship between the steady-state growth region and the initial transition region gradually becomes smaller. Moreover, the quenching interfaces undergoes the transformation from flat-bound to cell-oriented to dendrite in turn with the increase of the growth rate. Especially, the quenching interface is flat when the growth rate is $1 \mu\text{m/s}$, whereas the quenching interface is roughly cellular when the growth rates are 3 and/or $5 \mu\text{m/s}$. Lastly, the following four solidification reactions will occur successively in the process of equilibrium solidification, which was calculated by CALPHAD method, (a) $L \rightarrow \alpha\text{-Nb}$; (b) binary eutectic reaction $L \rightarrow \alpha\text{-Nb} + \text{TiCo}$; (c) ternary quasi-peritectic coated reaction $L + \text{TiCo} \rightarrow \alpha\text{-Nb} + \text{Ti}_2\text{Co}$ and (d) binary eutectic reaction $L \rightarrow \alpha\text{-Nb} + \text{Ti}_2\text{Co}$.

Key words: quasi-peritectic coated reaction; directional solidification; Bridgman law; microstructure evolution

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