

• 试验研究 Experimental Research •

DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2024.3275

NbC 纤维增强共晶镍基合金的
超高梯度定向凝固组织研究裴家伟, 杨 敏, 杨东伟, 崔婷婷, 杨 帆, 郭 敏, 杨文超, 张 军
(西北工业大学凝固技术国家重点实验室, 陕西 西安 710072)

摘 要:采用液态金属冷却定向凝固工艺制备 NbC 纤维增强高温共晶镍基合金。利用 SEM、XRD、EDS 和 EPMA 等测试方法,对 NbC 纤维增强高温共晶镍基合金不同区域的显微组织及形成机理进行分析,随后分别改变抽拉速率(2、7、12 $\mu\text{m/s}$)和熔体温度(1 550、1 580、1 600 $^{\circ}\text{C}$),研究工艺参数对合金组织的影响。根据组织类型及形态不同,可将定向凝固高温共晶镍基合金分为启动区与复合区两个区域,启动区以大块状的富 Nb 和富 W 碳化物为主,而位于启动区之上的复合区主要分布定向排列的 NbC 纤维。定向凝固过程中 NbC 纤维的生长可划分为 3 个阶段,即启动阶段、多取向竞争阶段和稳定阶段。随抽拉速率增大,纤维体积分数增大,纤维中 C、Nb 和 W 质量分数降低,且 Nb 含量下降更显著。随熔体温度升高,纤维体积分数、横截面积以及间距皆增大,纤维中 C、Nb 和 W 质量分数升高,且 W 含量上升更显著。

关键词:共晶镍基合金;碳化物纤维;凝固组织;熔体温度;抽拉速率

中图分类号: TG146.1+5

文献标识码: A

文章编号: 1000-8365(2024)02-0126-08

Study on the Microstructures of NbC Fiber Reinforced Eutectic Nickel-based Alloy under Super-high Thermal Gradient Directional Solidification

PEI Jiawei, YANG Min, YANG Dongwei, CUI Tingting, YANG Fan, GUO Min,
YANG Wenchao, ZHANG Jun

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

Abstract: NbC fiber reinforced high-temperature eutectic nickel-based alloys were prepared using liquid metal cooling (LMC) directional solidification process. By using methods such as SEM, XRD, EDS, and EPMA, the microstructures and formation mechanisms of eutectic nickel-based alloys in different regions were analysed. The effects of various process parameters, including the pulling rates ($v=2, 7$ and $12 \mu\text{m/s}$) and melt temperatures ($T=1\ 550, 1\ 580$ and $1\ 600^{\circ}\text{C}$), on the microstructures were studied. According to the differences in microstructural types and morphologies, directionally solidified eutectic nickel-based alloys can be divided into two regions, i.e. the start zone and the composite zone. The start zone is mainly composed of Nb-rich and W-rich block carbides, while the composite zone above the start zone is mainly composed of distributed NbC fibers arranged in a directional manner. The growth of NbC fibers during directional solidification can be divided into three stages, namely, the initial stage, competitive stage, and stabilizing stage, based on the changes in morphology and special distribution of the NbC phase. As the pulling rate increases, the volume fraction of the NbC fiber increases, and the mass fractions of C, Nb, and W in the NbC fibers decreases, with a more significant decrease in the Nb content. As the melt temperature increases, the volume fraction, cross-sectional area, and spacing of the NbC fibers all increase, and the mass fractions of C, Nb, and W in the NbC fibers also increase, with a more significant increase in the W content.

Key words: eutectic nickel-based alloy; carbide fiber; solidified structure; melt temperature; pulling rate

收稿日期: 2023-11-20

基金项目: 国家自然科学基金(52031012, 52301171);凝固技术国家重点实验室自主研究课题(2022-TZ-01);国家科技重大专项(J2019-VI-20-135);陕西省科技创新团队计划(2021TD-17)

作者简介: 裴家伟, 1999 年生, 硕士生。研究方向为高温合金凝固技术研究。Email: pjw@mail.nwpu.edu.cn

通讯作者: 杨 敏, 1990 年生, 博士, 副教授。研究方向为高温合金微观组织和性能研究。Email: yangminnwpu@nwpu.edu.cn

张 军, 1967 年生, 博士, 教授。研究方向为先进材料及其凝固技术和理论研究。Email: zhjscott@nwpu.edu.cn

引用格式: 裴家伟, 杨敏, 杨东伟, 等. NbC 纤维增强共晶镍基合金的超高梯度定向凝固组织研究[J]. 铸造技术, 2024, 45(2): 126-133.

PEI J W, YANG M, YANG D W, et al. Study on microstructures of NbC fiber reinforced eutectic nickel-based alloy under super-high thermal gradient directional solidification[J]. Foundry Technology, 2024, 45(2): 126-133.

镍基高温合金因其优异的高温综合性能,被广泛应用于先进航空发动机涡轮叶片等热端部件。随着镍基高温合金中难熔/稀贵元素含量的不断提高,合金的承温能力得到大幅提升,但密度不断提高、组织稳定性下降,且由于高温下 γ' 强化相回溶的限制,其承温已接近上限(约合金熔点的 85%)^[1]。基于目前不足,提出了采用高梯度定向凝固技术制备高温共晶自生复合镍基合金^[2-3]的方法,由于共晶组织在高温下的固有稳定性以及纤维对合金高温强度的增强,可显著提高合金的承温能力,有望成为下一代高温结构材料^[4]。

高温共晶镍基合金具有 γ/γ' -MeC 共晶结构,其中 γ 相为过饱和的固溶基体,MeC 通常为纤维状的 TaC 或 NbC 碳化物, γ' 相为凝固后冷却过程中从 γ 基体析出的 L_{12} 型有序相。目前这类合金较为常见的研究方向是基于伪二元共晶 Ni-TaC 和 Ni-NbC 体系^[5-6],通过进一步添加固溶强化元素、 γ' 相形成元素以提高合金的综合性能。Henry 等^[7]在温度梯度为 80 °C/cm、抽拉速率为 1.76 $\mu\text{m/s}$ 的定向凝固条件下,制备出了 Ni-10Cr-14.9Ta-1.1C 共晶镍基合金,观察到横截面为方形的棒状 TaC 纤维规则排列在基体相上,纤维间距 7.5~8.0 μm ,体积占比约为 3.2%。通过性能研究发现,TaC 纤维在高温下的强化效果尤为突出,在 1 000 °C 下抗氧化性能依旧良好,表明纤维增强共晶镍基合金具有良好的应用前景。此外,还发现基体和纤维的取向平行生长方向 $\langle 100 \rangle$ 。Petrushin 等^[8]研究了 Ni-6Al-6.5Re-4Ru-4.3Nb-0.55C 共晶镍基合金在 1.5 $\mu\text{m/s}$ 抽拉速率下的定向凝固组织,认为复合区域的纤维组织实际上是连续的,在长度上贯穿整个晶粒,只是由于柱状晶粒取向存在一定差异,才导致合金纵截面上呈现出不同长度的纤维。通过表征发现, γ/γ' 与 NbC 纤维之间的取向对应关系为 $[011]_{\gamma/\gamma'} \parallel [011]_{\text{NbC}}$ 。Svetlov 等^[9]对一种九元共晶镍基合金的相取向关系进行研究,发现 γ/γ' 与 NbC 纤维之间的取向对应关系为 $[001]_{\gamma/\gamma'} \parallel [001]_{\text{NbC}}$ 。Bae 等^[10]在 1 630 °C、0.5 $\mu\text{m/s}$ 下定向凝固制备出 Mar-M247LC 共晶镍基合金,在 196 MPa、982 °C 下进行蠕变实验以研究力学性能,认为 γ/γ' -TaC 组织使蠕变变形均匀化,阻止蠕变过程中裂纹的扩展,从而提高了高温力学性能(蠕变应变、拉伸塑性和断裂韧性)。Kachanov 等^[11]研究了 Ni-9Co-4.0Cr-6.2Al-4.0Nb-12W-4Re-0.4C 共晶镍基合金力学性能,发现在 1 000~1 150 °C 时,力学性能明显优于大多数镍基单晶高温合金。其中在 1 100 °C 时,共晶镍基合金长期强度(1 000 h)远高于部分镍基单晶

高温合金(CMSX-4、ZhS36、ZhS40),使叶片工作温度可提高 50~70 °C。国内对高温共晶镍基合金研究的合金体系较为简单,主要集中在三到五元合金体系,对更为复杂的合金体系还有待进一步研究。

在定向凝固过程中,固液界面保持平界面推进是共晶合金自生复合组织保持稳态生长的基本要求。固液界面保持平界面的稳定性条件为^[11]:

$$\frac{G_L}{R} \geq \frac{m\Delta C}{D} + k_i C_i \quad (1)$$

式中, G_L 为界面前沿温度梯度; R 为凝固速率; m 为液相线斜率; D 为溶质原子在液相中的扩散系数; ΔC 为合金成分与共晶成分的偏差; $k_i C_i$ 为共晶系以外的添加元素相。

可见,满足自生复合的条件为界面前沿温度梯度与凝固速率的比值大于临界值,凝固速率可以通过抽拉速率进行调控。Somov 等^[12]研究了 Ni-NbC 共晶镍基合金定向凝固组织特征与抽拉速率和 Ni 含量的关系,发现当 Ni 含量较多(体积分数约 20% 以上)时,其组织特征取决于抽拉速率;对于亚共晶合金,其复合区的范围随抽拉速率的减小而增大;而对于过共晶合金,其变化趋势正好相反。康芹等^[13]研究了 Ni-11%NbC(质量分数)共晶镍基合金,发现在抽拉速率为 5、10 和 20 $\mu\text{m/s}$ 时,NbC 纤维在基体上均匀分布,且横截面为三叶状和点状;当抽拉速率增大到 50 $\mu\text{m/s}$ 时,固液界面失稳,不能保持规则共晶组织生长。Gridnev 等^[14]研究了 Ni-Nb-C 三元合金系统中的相平衡以及 $L \rightarrow \gamma + \text{NbC}$ 转变条件。以 Ni-10%NbC(质量分数)共晶镍基合金为例,抽拉速率在 1.4~4.6 $\mu\text{m/s}$ 时,合金中有较大的枝晶碳化物相以及定向共晶组织;抽拉速率在 4.2~33.4 $\mu\text{m/s}$ 时,碳纤维均匀分布在金属基体中,同时在 8.3 $\mu\text{m/s}$ 时凝固界面发生了平到胞的转变,转变发生后合金中出现集群组织;当抽拉速率大于 33.4 $\mu\text{m/s}$ 时,规则组织消失。于金江等^[15]研究了定向凝固 Ni-10Cr-5Al-13.9Ta-0.9C 共晶镍基合金发现,当抽拉速率在 1.05~5.00 $\mu\text{m/s}$ 时,固液界面可维持平界面生长,得到棒状共晶组织;当抽拉速率为 7.14 $\mu\text{m/s}$ 时,出现共晶胞;当抽拉速率大于 10 $\mu\text{m/s}$ 时,形成集群结构共晶组织。此外,还发现抽拉速率显著影响 TaC 纤维间距和体积分数。由此可知,高温共晶镍基合金中合金元素的添加或含量改变,会显著影响其在定向凝固过程中维持平界面生长所对应的临界抽拉速率,合金元素越多,对应的临界抽拉速率越低。目前,国内关于抽拉速率对多元定向凝固共晶镍基合金的研究还十分有限,尚需系统研究。

由式(1)可知,固液界面前沿温度梯度的增加可以有效提高维持共晶镍基合金平界面生长所需的临界抽拉速率,提高生产效率。实验中,为了获得高的温度梯度,采用液态金属冷却(liquid metal cooling, LMC)法制备共晶镍基合金。并且当金属冷却液从锡变为镓锡时,温度梯度可从 80~100 K/cm 增大到 170~250 K/cm^[6],提高了合金的临界抽拉速率。在此基础上,进一步提高固液界面前沿的熔体温度仍可继续提高温度梯度。然而,目前有关熔体温度对定向凝固共晶镍基合金界面形态、组织形貌等影响的研究有限。

本文以一种多元 NbC 纤维增强高温共晶镍基合金为对象,在不同的抽拉速率和熔体温度下进行 LMC 高梯度定向凝固实验,研究合金的定向凝固组织特征、元素在各相中的分配行为,探索抽拉速率和熔体温度对碳化物纤维形貌和元素分配的影响规律。研究结果不但可以丰富凝固理论,同时可以探索新型材料发展方向,为后续工业生产提供理论指导。

1 实验材料与方法

1.1 试样制备

实验材料为一种镍基合金,其名义成分(质量分数,%)为 4.0~4.5 Cr, 6~10 Co, 1.0~2.5 Mo, 11~13 W, 0.3~0.5 C, 5~8 Al, 2~6 Nb, 0.8 V, 余量为 Ni。试棒为自由真空感应熔炼制备的母合金板材,尺寸 $\phi 7\text{ mm} \times 90\text{ mm}$ 。定向凝固实验设备为 LMC 法高真空晶体生长炉,冷却剂采用 Ga-In-Sn 液态金属。抽拉速率分别为 2、7、12 $\mu\text{m/s}$,熔体温度分别为 1 550、1 580、

1 600 $^{\circ}\text{C}$ 。

1.2 实验设备与方法

用线切割切取定向抽拉后试样横纵截面,经机械研磨、抛光后用腐蚀液(配比为 $\text{HNO}_3:\text{HF}:\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3=1:2:3$)腐蚀,采用 Leica DM-400M 光学显微镜(OM)观察金相组织,ZEISS Sigma 300 型场发射扫描电子显微镜的二次电子成像方式(SEM)和背散射电子像成像方式(BSE)对样品进行扫描,获得试样横纵截面微观组织,并利用附带的能谱仪(EDS)测定相成分。采用多晶 X 射线衍射仪(XRD)鉴定物相成分。通过 Image-J 软件对碳化物纤维特征进行量化统计。采用 JEOL JXA-iHP200F 型场发射电子探针微量分析仪(EPMA)扫描分析碳化物纤维中主要元素分布情况。

2 实验结果及讨论

2.1 定向凝固组织及其形成机理

在 1 600 $^{\circ}\text{C}$ 、2 $\mu\text{m/s}$ 下通过定向凝固的方法制备得到的试样及其纵截面 OM 像如图 1a~b 所示。经观察发现,合金微观组织沿定向凝固方向(即竖直方向)具有显著差异。根据微观组织类型及形态,将其划分为 2 个区域:①红框区域为分布于试样底端的以大块碳化物为主的启动区,如图 1a 所示;②蓝框区域内位于启动区之上的纤维定向排列的复合强化区,如图 1b 所示。启动区的形成取决于试样与 LMC 定向凝固炉加热体底部冷却液的接近程度,由于试样底部靠近 Ga-In-Sn 液态金属,合金温度相对较低,而初生相析出温度却相对较高,底部区域熔体强烈过冷,在开始阶段就以高速率结晶,因此启动区

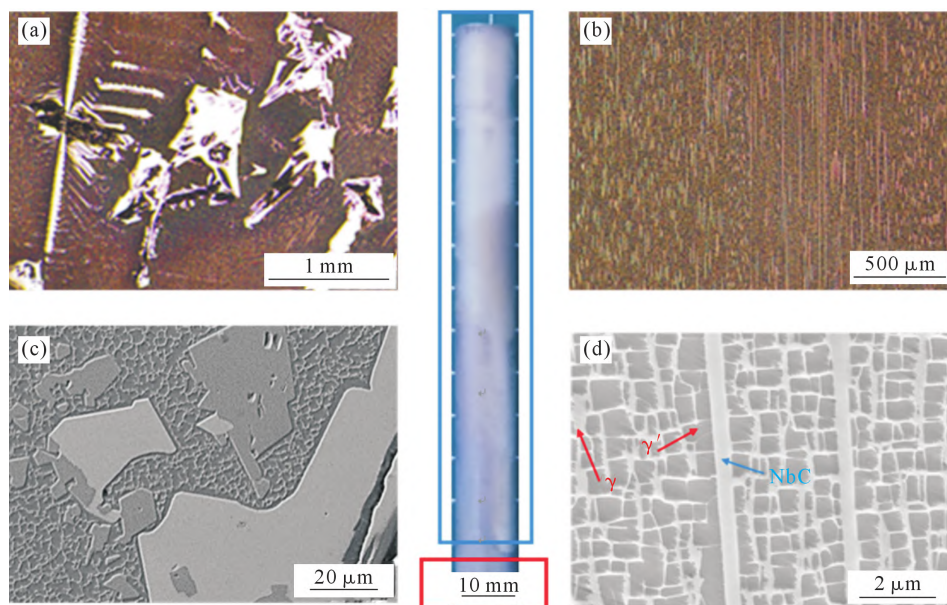


图 1 定向凝固试棒不同区域微观组织:(a~b)启动区,(c~d)复合区

Fig.1 Microstructure map of different regions of the directional solidification test bar: (a~b) start zone, (c~d) composite zone

不具有复合区的纤维定向排列组织。

进一步分析两区域分析组织,如图 1c~d 所示。从图中可以看到,启动区与复合区均由 γ 基体组成,并且和普通镍基高温合金相同, γ 基体中同样存在着弥散分布的 γ' 相进行强化。其中启动区存在颜色有明显差异的两种块状碳化物,复合区只存在均匀分散其中的碳化物纤维。

为了明确启动区和复合区碳化物的相组成,对两区域碳化物进行了 XRD 标定,由于启动区碳化物较大,易于直接选取碳化物区域,复合区碳化物纤维较细,因此复合区还同时标定了 γ/γ' 。启动区标定结果及 EDS 分析如图 2 所示,图 2a 表明合金中存在 M_6C 型 Ni_2W_4C 和 MC 型 NbC 两种碳化物。对块状碳化物进一步面扫发现,边缘较平直且在 SEM 像中呈亮灰色的碳化物富集 W、Cr、Co 元素,而明显贫 Nb 元素,故确定其为 M_6C 型碳化物 Ni_2W_4C ;边缘呈锯齿状且在 SEM 像中呈暗灰的碳化物富集

Nb、Mo、V 元素,明显贫 W 元素,故确定其为 NbC。值得注意的是,NbC 在其锯齿边缘的尖角处会外生出纤维条。此外,通过 EDS 面扫分析各合金元素在相中的分布发现,除去碳化物的其他区域,显著富集 Ni、Al、Cr、Co 元素,这些元素是高温合金中 γ 和 γ' 的主要形成元素。

同理,对复合区中的碳化物进行 XRD 标定和 EDS 成分分析,如图 3 所示。结果表明,复合区中的纤维组织为富 Nb 的 MC 型碳化物,即 NbC 纤维。对比两个区域的碳化物类型可知,MC 型 NbC 在启动区和复合区中都有生成,而 M_6C 型碳化物仅存在于启动区。目前已有研究表明^[7],合金成分对于不同类型碳化物的析出倾向影响很大,在高 W 含量的情况下易于形成 M_6C 型碳化物。研究中为了保持定向凝固过程中固液界面为平界面以形成自生复合共晶组织,需要采用较慢的抽拉速率,因而大大延长了凝固过程。这会促使大比重的 W 元素有充足的时间沉

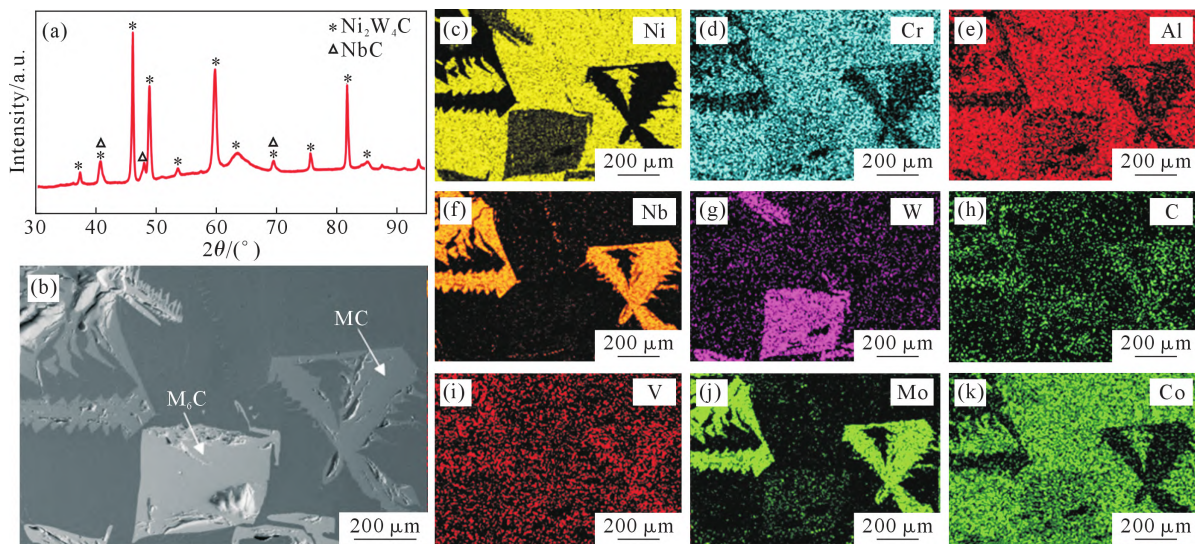


图 2 启动区碳化物组织:(a) XRD 衍射图谱,(b) SEM 图,(c~k) 元素分布

Fig.2 Carbide in the start zone: (a) XRD pattern, (b) SEM image, (c~k) distribution of elements

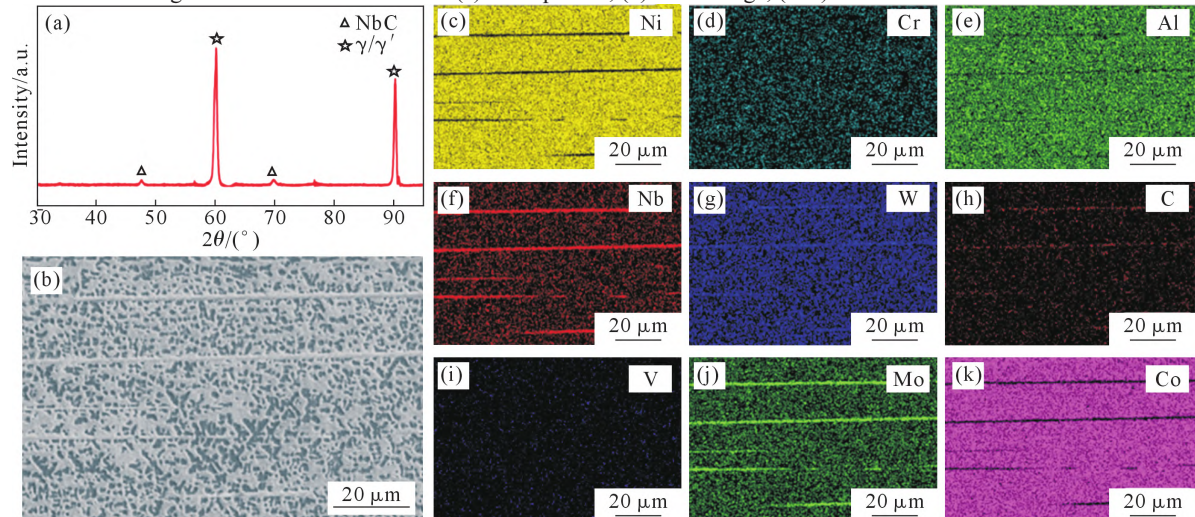


图 3 复合区组织:(a) XRD 衍射图谱,(b) SEM 图,(c~k) 元素分布

Fig.3 Microstructure of the composite zone: (a) XRD pattern, (b) SEM image, (c~k) distribution of the elements

入底端,造成底端 W 元素的富集,为 M_6C 的形成提供充分条件。因此,试棒底端即启动区生成大量的块状 M_6C 型碳化物。

通过对比两个区域的碳化物组织,发现启动区和复合区的 NbC 在形貌上存在明显差异,为了明确转变过程,研究了块状到纤维状的转变/过渡部分,如图 4a 所示。从图中可以看出,块状 NbC 在二维平面上近似呈菱形,纤维状 NbC 是从块状 NbC 的顶角处延伸形成。因为对晶核来说,由于其棱角处散热条件好,温度低,因此在此处合金液的过冷度相较于其他地方更大,所以 NbC 的分支在棱角处优先生长^[18]。李顺朴等^[19]系统研究了采用定向凝固技术制备的 Ni-NbC 共晶合金中各种 NbC 形貌的形成机理。通过对 NbC 对称性分析,指出强化相的分支是在择优生长方向上进行的,具体的 NbC 相分支机理如图 4c 所示。对比图 4a~c 可知,实测的 NbC 分

支情况图 4c 中例(3)所示一致,从而推断出合金中 NbC 初生晶为八面体,慢速生长面为 $\{111\}$ 晶面,对应的择优生长方向为 $\langle 100 \rangle$ 方向。

整体而言,在自下而上的高梯度定向凝固过程中,高温共晶镍基合金中 NbC 生长可以分为 3 个典型阶段。第 1 个阶段为 NbC 生长的启动阶段,位于试样底端的块状 NbC 首先长出纤维,开始出现分支,如图 5a 所示。第 2 个阶段为 NbC 生长的多取向竞争阶段,如图 5b 所示,这个阶段的 NbC 纤维在取向上具有明显差异,取向与热流方向相近的纤维可以持续生长,而取向性较差的纤维逐渐停止生长或被淘汰。第 3 个阶段为 NbC 生长的稳定阶段,该阶段 NbC 纤维取向基本一致,且与热流方向平行,如图 5c 所示。需要指出的是,多取向 NbC 纤维竞争生长阶段的本质为多取向晶粒的竞争生长,图 5b 中红线为相邻晶粒的晶界,定向凝固过程中取向有利于生长

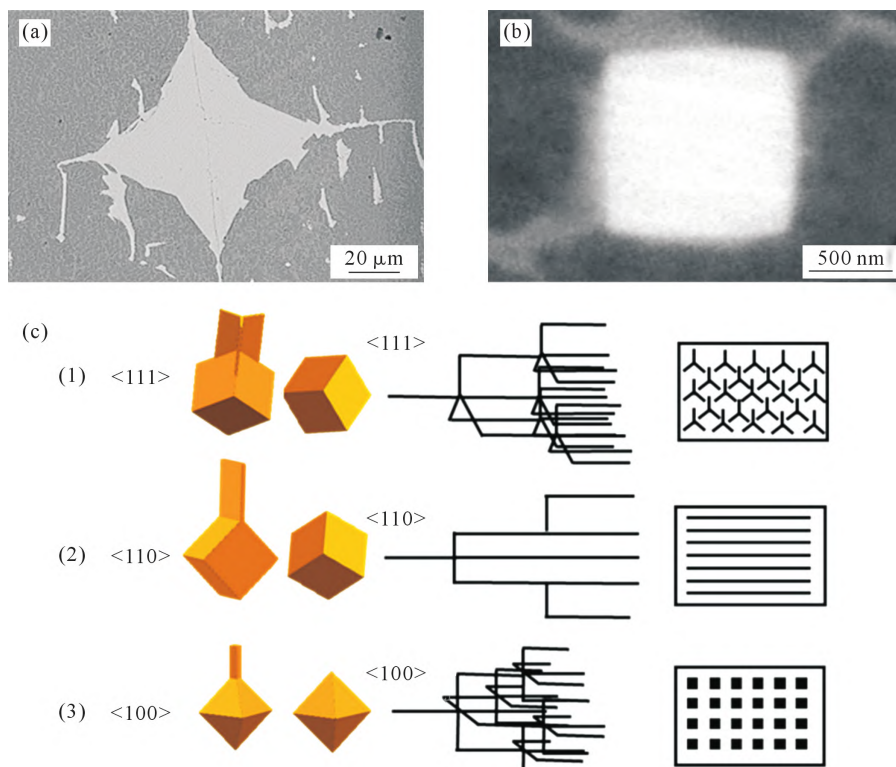


图 4 块状 NbC 分支 SEM 像:(a)纵截面,(b)横截面,(c) NbC 相分支机理示意图^[20]

Fig.4 SEM images of block NbC branching: (a) longitudinal section, (b) cross section, (c) schematic diagram of the branching mechanism of the NbC phase^[20]

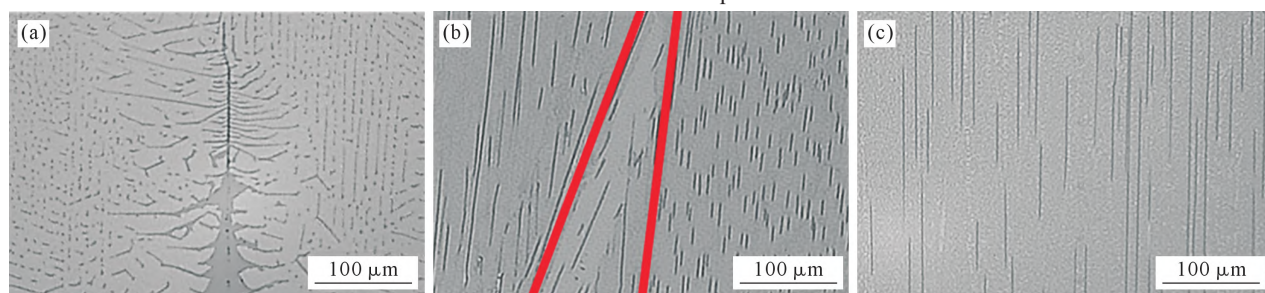


图 5 NbC 纤维生长的 3 个阶段:(a)启动阶段,(b)竞争阶段,(c)稳定阶段

Fig.5 The growth process of the NbC phase: (a) initial stage, (b) competitive stage, (c) stabilizing stage

的晶粒逐步淘汰取向不利于生长的晶粒,晶粒的取向趋于一致,表现为其内部的纤维方向趋于一致。

2.2 抽拉速率对凝固组织的影响

由于共晶高温合金中 γ/γ' 相规律与普通镍基高温合金规律类似,因此主要分析工艺参数对碳化物纤维的影响。其中共晶自生复合生长最重要的两个因素分别是抽拉速率和熔体温度,因此主要研究这两个因素对凝固组织的影响。首先分析抽拉速率对高温共晶镍基合金凝固界面形态的影响。图 6 显示了合金在熔体温度为 $1\ 600\ ^\circ\text{C}$, 抽拉速率分别为 $2\ \mu\text{m/s}$ 、 $7\ \mu\text{m/s}$ 、 $12\ \mu\text{m/s}$ 条件下定向凝固并进入稳态凝固后,液淬所得到的固液界面形态。由图可见,当抽拉速率为 $2\ \mu\text{m/s}$ 时,凝固界面为平界面。随着抽拉速率的增大,界面形态由平界面→胞状界面→枝状界面演化,高温共晶镍基合金定向凝固界面稳定性降低。

而对于共晶自生复合材料,凝固界面形态直接影响着凝固组织。图 7 所示为不同抽拉速率下试样复合区 NbC 纤维形貌。可以发现,当抽拉凝固速率为 $2\ \mu\text{m/s}$ 、固液界面为平界面时,获得长 NbC 纤维组织,且纤维分布较为集中、取向基本一致;当凝固

速率增加到 $7\ \mu\text{m/s}$ 时,出现胞状共晶组织,仍能观察到纤维状 NbC,但纤维取向分布较为杂乱;凝固速率继续增加到 $12\ \mu\text{m/s}$ 时,固液界面不稳定,形成共晶集群结构组织,NbC 分布杂乱无章,且其形貌从纤维状变为短棒状。

随着抽拉速率的提高,在 7 与 $12\ \mu\text{m/s}$ 的速率下已经无法形成较为集中的纤维状 NbC,此时统计纤维横截面面积与间距没有意义,因此只研究了纤维体积分数与关键元素在碳化物中的成分分布。发现抽拉速率分别为 $2\ \mu\text{m/s}$ 、 $7\ \mu\text{m/s}$ 、 $12\ \mu\text{m/s}$ 时,纤维体积分数分别为 4.3% 、 4.6% 与 6.1% ,类似的规律与宋艳平^[20]研究 Ni-10.6%NbC(质量分数)得出的结论一致。原因是 NbC 形核和生长速率与过冷度相关。在其他条件不变的情况下,由于固液界面过冷度随着凝固速率的提高而增大,NbC 形核和生长速率提高,使得纤维体积分数增大。

抽拉速率改变会影响凝固过程中元素再分配,进而影响元素在各相中的偏析比。表 1 给出了不同抽拉速率下 NbC 纤维中的成分。由于 NbC 纤维中主要富 C、Nb 和 W 元素,因此只关注这 3 种元素的

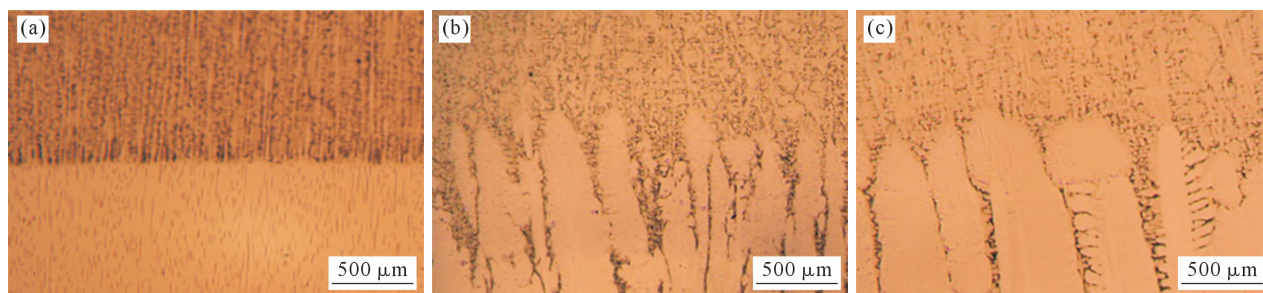


图 6 不同抽拉速率下的固液界面: (a) $2\ \mu\text{m/s}$, (b) $7\ \mu\text{m/s}$, (c) $12\ \mu\text{m/s}$
Fig.6 Morphology of the solid-liquid interface at different rates: (a) $2\ \mu\text{m/s}$, (b) $7\ \mu\text{m/s}$, (c) $12\ \mu\text{m/s}$

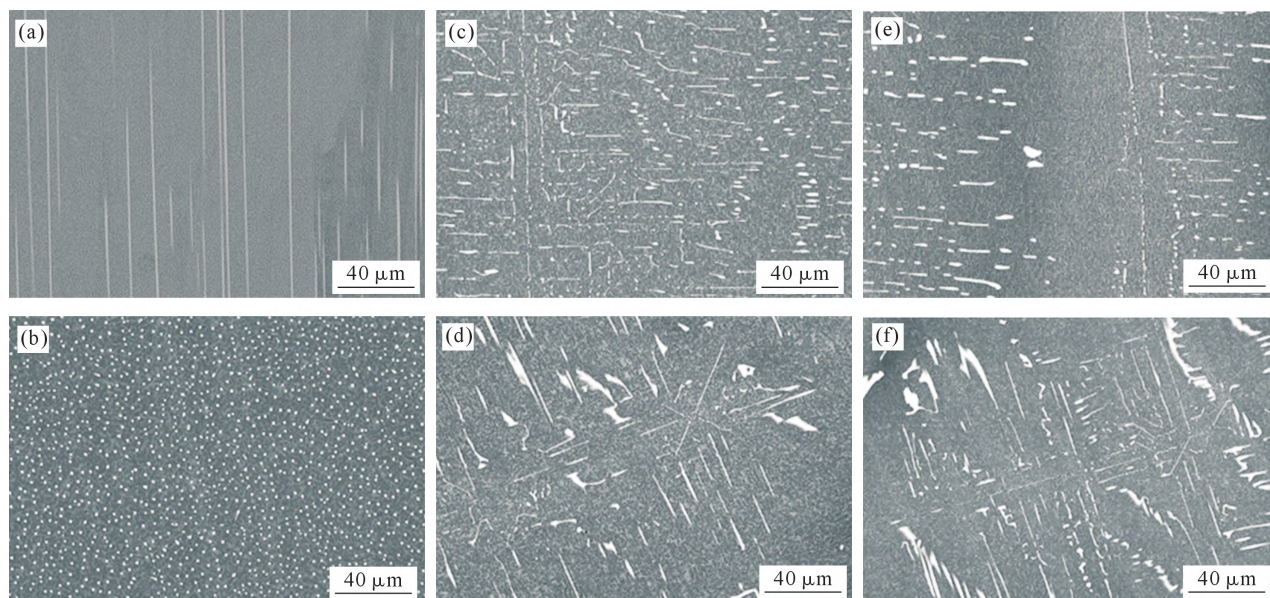


图 7 不同抽拉速率下的复合区纤维形貌: (a~b) $2\ \mu\text{m/s}$, (c~d) $7\ \mu\text{m/s}$, (e~f) $12\ \mu\text{m/s}$ (上为纵截面, 下为横截面)
Fig.7 Fiber morphology in the composite zone at different rates: (a~b) $2\ \mu\text{m/s}$, (c~d) $7\ \mu\text{m/s}$, (e~f) $12\ \mu\text{m/s}$

表1 不同抽拉速率下C、Nb和W元素在NbC纤维中含量
Tab.1 Contents of C, Nb, and W in the NbC fibers at different rates

抽拉速率/($\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)	质量分数/%		
	C	Nb	W
2	13.88	40.64	19.91
7	10.58	23.54	15.99
12	7.02	14.49	13.95

变化。可以看出,随着抽拉速率的增大,NbC纤维中C、Nb和W的质量分数皆降低,且Nb的含量减少更为明显,这主要是由于增大抽拉速率会缩短凝固过程中元素在两相中的再分配时间,富集于NbC纤维的C、Nb和W元素来不及充分扩散到纤维中,致使纤维中C、Nb和W含量减少。当抽拉速率从 $2\mu\text{m/s}$ 增大到 $12\mu\text{m/s}$,纤维中Nb与W的原子比从4:1降为2:1,说明抽拉速率对Nb元素扩散影响较大。

2.3 熔体温度对凝固组织的影响

综上所述在可以保持平界面生长,即抽拉速率为 $2\mu\text{m/s}$ 时,分别改变熔体温度为 1550 、 1580 、 $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 进行实验。发现改变熔体温度不影响界面形态,均为平界面生长,复合区为均匀分布的纤维,因此不单独研究改变熔体温度后的界面形态。熔体温度为 1550 、 1580 、 $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下的复合区纤维横纵截面如图8所示。

表2为通过ImageJ软件测量的不同熔体温度下纤维体积分数、间距与横截面面积,发现熔体温度从 $1550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 增大到 $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$,纤维体积分数增加,横向面积增大,纤维间距略微增大。这是因为随着熔体温度增加,固液界面前沿液相中过冷度提高,同时形核速率和生长速率增大,纤维横向面积也随

表2 不同熔体温度下NbC纤维体积分数、间距与横截面面积

Tab.2 Volume fraction, spacing, and cross-sectional area of fibers at different temperatures

熔体温度/ $^{\circ}\text{C}$	纤维体积分数/%	纤维间距/ μm	纤维横截面面积/ μm^2
1 550	2.8	3.40	0.50
1 580	3.8	3.48	0.63
1 600	4.3	3.51	1.08

之增大,体积分数增加。表3给出了不同熔体温度条件下NbC纤维中的成分。可以看出,碳纤维中C、Nb和W含量随着熔体温度的升高而升高,且W含量增大更明显。因为熔体温度升高,提高了合金中溶质原子的扩散系数,使得C、Nb和W在两相中分配更充分。

表3 不同熔体温度下C、Nb和W元素在NbC纤维中含量
Tab.3 Contents of C, Nb, and W in the NbC fibers at different temperatures

熔体温度/ $^{\circ}\text{C}$	质量分数/%		
	C	Nb	W
1 550	13.13	37.51	12.74
1 580	13.27	37.73	16.22
1 600	13.88	40.64	19.91

3 结论

(1)定向凝固高温共晶镍基合金组织可划分为启动区和复合区两个区域,其中启动区主要分布 M_6C 型 $\text{Ni}_2\text{W}_4\text{C}$ 和MC型NbC两种大块状的碳化物以及 γ/γ' 相;而复合区只存在NbC纤维和 γ/γ' 相。

(2)定向凝固过程中NbC生长主要分为3个阶段:启动阶段、多取向竞争阶段和稳定阶段。NbC纤维

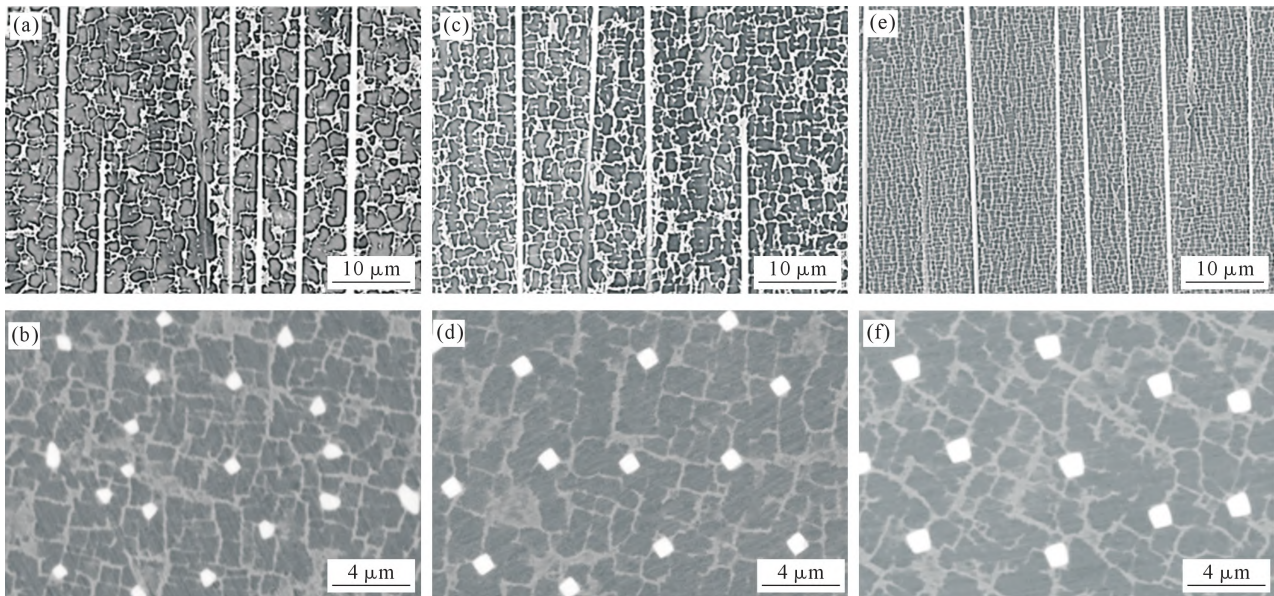


图8 不同熔体温度下的复合区纤维横纵截面形貌:(a~b) $1550\text{ }^{\circ}\text{C}$, (c~d) $1580\text{ }^{\circ}\text{C}$, (e~f) $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ (上为纵截面,下为横截面)
Fig.8 Fiber morphology in the composite zone at different temperatures: (a~b) $1550\text{ }^{\circ}\text{C}$, (c~d) $1580\text{ }^{\circ}\text{C}$, (e~f) $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$

维生长竞争阶段的本质原因是不同取向晶粒的竞争生长。

(3)抽拉速率 $2\text{ }\mu\text{m/s}$ 时为平界面,纤维取向分布均匀; $7\text{ }\mu\text{m/s}$ 时为胞状界面,纤维取向开始逐渐杂乱,出现胞状共晶组织; $12\text{ }\mu\text{m/s}$ 时为胞状界面,纤维分布杂乱,形成共晶集群结构组织。抽拉速率从 $2\text{ }\mu\text{m/s}$ 增大到 $12\text{ }\mu\text{m/s}$,纤维体积分数从 4.3% 增大到 6.1%,纤维中 C、Nb 和 W 质量分数皆降低,且 Nb 含量下降更显著。

(4)熔体温度从 $1\text{ }550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 增大到 $1\text{ }600\text{ }^{\circ}\text{C}$,纤维体积分数从 2.8% 增大到 4.3%;平均单支横截面积从 $0.5\text{ }\mu\text{m}^2$ 增大到 $1.08\text{ }\mu\text{m}^2$;纤维间距从 $3.40\text{ }\mu\text{m}$ 增大到 $3.51\text{ }\mu\text{m}$,纤维中 C、Nb 和 W 质量分数皆升高,且 W 含量上升更显著。

参考文献:

- [1] 张健,王莉,谢光,等. 镍基单晶高温合金的研发进展[J]. 金属学报, 2023, 59(9): 1109-1124.
ZHANG J, WANG L, XIE G, et al. Recent progress in research and development of nickel-based single crystal superalloys [J]. Acta Metallurgica Sinica, 2023, 59(9): 1109-1124
- [2] SVETLOV I L, EPISHIN A I, PETRUSHIN N V, et al. Creep of directionally solidified eutectics Ni/Ni₃Al-NbC under thermal cycling[J]. Inorganic Materials: Applied Research, 2022, 13: 1099-1108.
- [3] 于金江,傅恒志,胡壮麒. 高温共晶自生复合材料的研究进展[J]. 材料导报, 2003, 17(2): 52-53.
YU J J, FU H Z, HU Z Q. Progress in research on high temperature eutectic in-situ composite[J]. Materials Reports, 2003, 17(2): 52-53.
- [4] FRAS E, GUZIK E, KAPTURCKIEWICZ W, et al. Processing and microstructure of investment casting turbine blade NITAC in-situ composites[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 1996, 5: 103-110.
- [5] KACHANOV E B, PETRUSHIN N V, SVETLOV I L. Heat-resistant eutectic alloys with carbide-intermetallic strengthening[J]. Metal Science and Heat Treatment, 1995, 37: 154-159.
- [6] JACKSON M R. Composites of γ +TaC in the Ni-Ta-C ternary system[J]. Metallurgical Transactions A, 1977, 8: 905-913.
- [7] HENRY M F, KOCH E F. Determination of crystallographic relationships in the fibrous eutectic Ni(Cr)-TaC[J]. Practical Metallography, 1973, 10(8): 439-449.
- [8] PETRUSHIN N V, ELYUTIN E S, DZHIOEVA E S, et al. Structural phase characteristics of rhenium- and ruthenium-containing high-temperature eutectic γ/γ' -NbC composites[J]. Inorganic Materials: Applied Research, 2015, 6: 445-453.
- [9] SVETLOV I L, KUZMINA N A, NEYMAN A V. Microstructure of Ni/Ni₃Al-NbC and Nb-Nb₅Si₃ eutectic composites[J]. Inorganic Materials: Applied Research, 2015, 6: 368-374.
- [10] BAE J S, LEE J H, KIM S S, et al. Formation of MC- γ/γ' eutectic fibers and their effect on stress rupture behavior in D/S Mar-M247LC superalloy[J]. Scripta Materialia, 2001, 45(5): 503-508.
- [11] 于金江. 高梯度定向凝固共晶高温合金的组织与性能[D]. 西安: 西北工业大学, 2001.
YU J J. Microstructure and property of eutectic superalloy directionally solidified under high temperature gradient [D]. Xian: Northwestern Polytechnical University, 2001.
- [12] SOMOV A I, TIKHONOVSKY M A. Influence of composition and condition of on the microstructure and strengthen of a eutectic Ni-NbC composite[J]. The Physics of Metals and Metallography, 1978, 48(2): 76-80.
- [13] 康芹,唐玲. 两种典型 Al-Cu 及 Ni-NbC 共晶合金的定向凝固组织演化[J]. 铸造技术, 2016, 37(6): 1170-1175.
KANG Q, TANG L. Evolution of directional solidification microstructures of typical Al-Cu and Ni-NbC eutectic alloys [J]. Foundry Technology, 2016, 37(6): 1170-1175.
- [14] GRIDNEV V N, BARABASH O M, LEGKAYA T N, et al. Crystallographic relationships of the growth and perfection of the structure of the Ni-NbC binary eutectic alloy in relation to the rate of directional solidification[J]. Kovové Materiály, 1989, 27(2): 68-71.
- [15] YU J J, ZHANG J, WANG F, et al. Microstructure evolution of Ni, Cr, Al-TaC in situ composite directionally solidified under a high temperature gradient [J]. Materials Science and Engineering: A, 2001, 311(1-2): 200-204.
- [16] 刘林,孙德建,黄太文,等. 高梯度定向凝固技术及其在高温合金制备中的应用[J]. 金属学报, 2018, 54(5): 615-626.
LIU L, SUN J D, HUANG T W, et al. Directional solidification under high thermal gradient and its application in superalloys processing[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2018, 54(5): 615-626.
- [17] 赵会彬,冯微,周同金. 大型镍基高温合金铸件中初生 M₆C 碳化物的分布规律[J]. 铸造技术, 2017, 38(6): 1288-1291.
ZHAO H B, FENG W, ZHOU T J. Distribution of primary M₆C carbide in large nickel-based superalloy casting[J]. Foundry Technology, 2017, 38(6): 1288-1291.
- [18] 徐林红,饶建华. 金属材料及热处理[M]. 武汉: 华中科技大学出版社, 2019.
XU L H, RAO J H. Metal materials and heat treatment[M]. Wuhan: Huazhong University of Science & Technology Press, 2019.
- [19] 李顺朴,赵德乾,陈熙琛. Ni-NbC 合金中强化相的形核与分支特点[J]. 金属学报, 1995, 31(9): A405-A410.
LI S P, ZHAO D Q, CHEN X C. Character of nucleation and branching of strengthening phase in Ni-NbC alloys[J]. Acta Metallurgica Sinica, 1995, 31(9): A405-A410.
- [20] 宋艳平. Ni-10.6%NbC 共晶合金恒速和跃迁加速定向凝固下的组织演化研究[D]. 西安: 西北工业大学, 2007.
SONG Y P. Research on the directionally solidified microstructure evolution of Ni-10.6% NbC eutectic alloy at constant and changing growth rates [D]. Xian: Northwestern Polytechnical University, 2007.