

Ni-Mo-Al-V四元定向共晶的条带组织

张玉生 于 洋 唐亚俊

张静华 王素坤 胡壮麒

(中国科学院金属研究所)

摘 要

采用平面凝固法拉制Ni-Mo-Al-V四元系定向共晶时,发现了两种不同性质的条带组织——块带和白带。块带和白带严重降低合金的机械性能。用辉光放电发射光谱法对块带和白带进行了逐层成分分析,在分析的基础上探讨了生成的原因。

Ni-Mo-Al-V定向共晶($\gamma/\gamma'-\alpha\text{Mo}$)是第二代定向共晶。用平面凝固法生长的定向共晶,其沿 αMo 纤维方向的持久强度和持久塑性都比普通铸造的高温合金好得多,其室温瞬时性能也是如此。但在生长过程中,发现有时在沿其生长方向上有带状条纹出现,图1, 2分别为两种条带的微观形态。这两种不同的条带,分别称为块带和白带。

具有块带和白带样品的持久寿命很短,断口形态十分平齐。断口的微观组织表明,在 αMo 纤维未承担载荷前样品即已断裂。

对平面凝固过程中带状组织的生成原因有过各种解释,如振动、对流、生长速度波动^[1-4]。Flemings和Neff等人在研究 $\gamma/\gamma'-\delta$ 定向共晶时认为组成过冷造成 $\delta\text{-Ni}_3\text{Nb}$ 相的条带^[5]。Nakagawa等人^[6]在Ni-5.68 wt-%Al-32.3 wt-%Mo定向共晶中发现有白带,他们试验的条件为 $G=200^\circ\text{C}/\text{cm}$ 和 $R=2\text{cm}/\text{h}$ 。但未见有人对Ni-Mo-Al-V四元定向共晶的两种条带进行研究。然而,弄清块带和白带组织的生成原因,无论对定向共晶的应用,还是对凝固过程的了解都是很有必要的。

一、试验方法和结果

原料纯度: Ni $>99.9\%$, Mo $>99.8\%$, Al $>99.99\%$ 和 V $>99.4\%$ 。用熔融镁砂坩埚,

1983年5月27日收到。

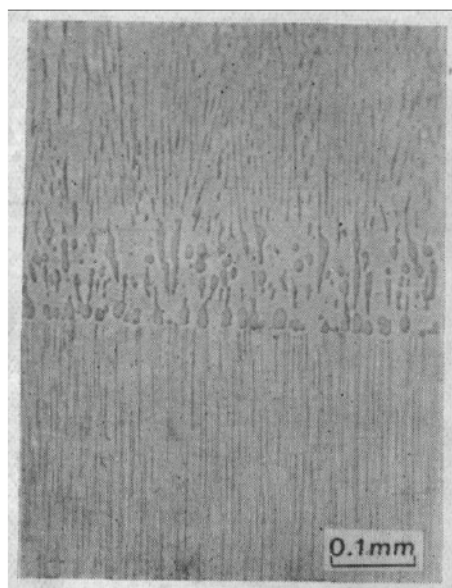


图 1 γ/γ' - α Mo 定向共晶块带的微观形态

Fig. 1 Morphology of DS eutectic blocky band

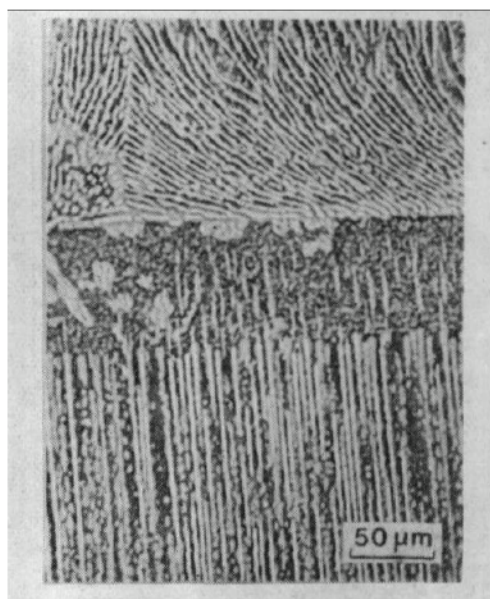


图 2 γ/γ' - α Mo 定向共晶白带的微观形态

Fig. 2 Morphology of DS eutectic white band

10kg 真空感应炉熔炼。然后在陶瓷壳型中铸成直径 22×120 mm 的母合金棒料, 经表面打磨后装入再结晶氧化铝坩埚内, 使其一端置于水冷铜盘底座上。用 8kW 高频感应炉加热熔化, 保温一段时间后, 以 $R=1.1$ cm/h 的生长速度进行平面凝固。一号和二号母合金料棒的化学成分分别为 (wt-%): Ni 57.32 和 61.74, Mo 35.20 和 30.70, Al 5.81 和 6.03, V 1.67 和 1.53。

将带有保护套的 Pt-PtRh 热电偶直接插入共晶熔体中, 逐点测定合金液的温度。测温时加热功率不变, 且固液界面保持稳定, 可计算出温度梯度 G 为 $164^\circ\text{C}/\text{cm}$ 。

一号母合金以 $R=1.1$ cm/h 进行定向凝固时, 凝固后的样品在组织中存在块带。用辉光放电发射光谱法其成份进行了逐层分析。每溅射两分钟记录一次, 每个记录点代表直径为 10mm、深约 $2\mu\text{m}$ 的一层样品内 Ni, Mo, Al, V 含量的平均值。图 3 为溅射深度和逐层的合金元素含量的关系。

用同样的方法定向凝固了 Mo 含量较低的二号母合金。发现低 Mo 合金中存在着几乎没有 Mo 纤维的白带组织。白带内各合金元素的逐层分析结果, 如图 4 所示。

二、讨 论

为了研究块带和白带的生成原因, 曾试验过振动和凝固速度波动所造成的影响, 甚至突然以超过几倍于正常生长速度拉制样品, 结果都未产生块带和白带形式的条带。因此, 排除了由于振动或凝固速度波动而造成块带和白带的可能性。

为了弄清稳态向非稳态的转化, 运用成分过冷理论, 推导了四元系的平面凝固条件, 如果忽略溶质原子相互作用, 其近似表达式为:

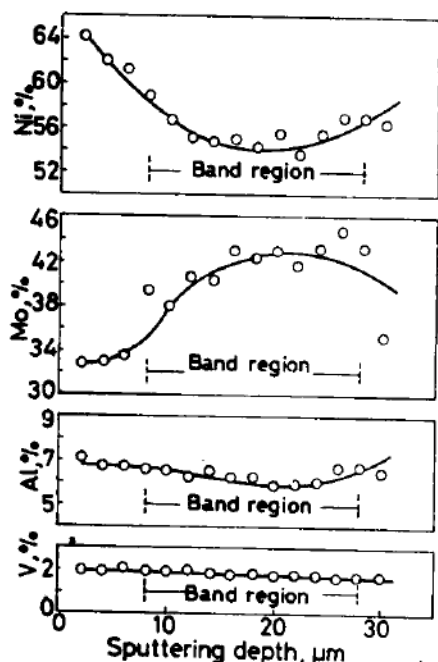


图 3 块带内逐层分析合金元素的变化曲线

Fig. 3 Composition variation layer by layer in blocky band

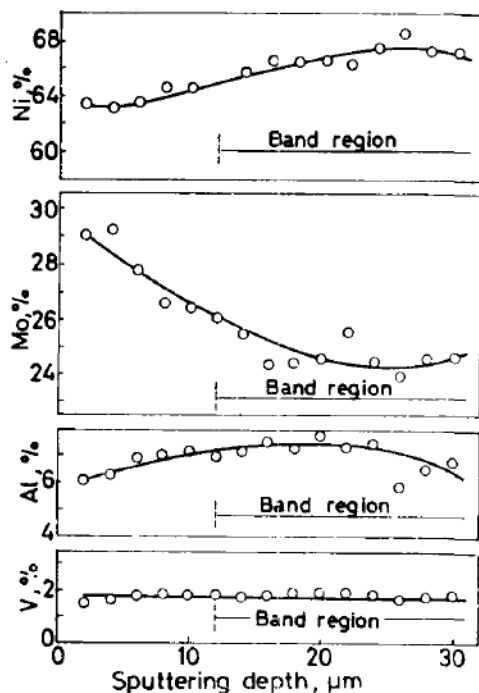


图 4 白带内逐层分析合金元素的变化曲线

Fig. 4 Composition variation layer by layer in white band

$$\frac{G'}{R} = -\frac{u(C_{E,Mo} - C_{L,Mo}^*)}{D_{11}} - \frac{v(C_{E,Al} - C_{L,Al}^*)}{D_{22}} - \frac{w(C_{E,V} - C_{L,V}^*)}{D_{33}}$$

式中

$$u = \left. \frac{\partial T_L}{\partial C_{L,Mo}} \right|_{x=x'}, \quad v = \left. \frac{\partial T_L}{\partial C_{L,Al}} \right|_{x=x'}, \quad w = \left. \frac{\partial T_L}{\partial C_{L,V}} \right|_{x=x'}$$

T_L ——液相面温度；

x' ——固液界面的位置；

$C_{L,Mo}^*, C_{L,Al}^*, C_{L,V}^*$ ——分别为固液界面上熔体中Mo, Al, V的浓度；

$C_{E,Mo}, C_{E,Al}, C_{E,V}$ ——分别为共晶点Mo, Al, V的浓度；

u, v, w ——分别为当其它成分固定时,固液界面处Mo, Al, V的液相面斜率；

D_{11}, D_{22}, D_{33} ——分别为Mo, Al, V由于本身富集所引起的扩散系数。

上式中的三项分别是由于Mo, Al或V在固液界面前堆积产生的成分过冷。从Ni-V二元相图^[7]中可以看出 $V < 2\text{wt}\%$ 时, W 几乎为零, 所以可以忽略V引起的过冷。

Sprenger等人认为Ni-Mo-Al三元系不易确定三相共晶点是因为沿槽的液相线温度几乎不变, 而且三个相的分配又和生长速度有关^[8]。从有关资料分析, 可以推断三相共晶点的Mo含量大约为33wt%, Al含量约为6wt%^[9-11]。由逐层分析法分析出块带内Al含量约为6.5wt%, 而且逐层变化不大, 说明Al在固液界面前沿无明显堆积, Al产生的过冷一项也可近似地忽略不计。因此, 过冷公式可以进一步简化为:

$$\frac{G'}{R} = -\frac{u(C_{E,Mo} - C_{L,Mo}^*)}{D_{Mo}} = A_{Mo}$$

利用放大的Ni-Mo二元相图,在不同Mo含量处求得 $K = C_s/C_L$ 和 u 值. 扩散系数采用 $D = 5.9 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ [12], 将这些值代入上式计算了块带的过冷参数 A_{Mo} , 其值沿块带深度的变化见图5.

计算结果表明, 在 $G/R = 5.4 \times 10^5 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{s} \cdot \text{cm}^{-2}$ 条件下, 当在固液界面上的熔体中 Mo 含量大于 36wt-% 时, $A_{Mo} > G/R$, 生成块状 Mo. 从图1微观组织也看出, 在生成 Mo 块之前, Mo 纤维变粗, 纤维数量增加, 这是由于 Mo 含量增加的结果. 随着固液界面向前推移, Mo 含量继续增加, 当固液界面前熔体中 Mo 含量增高到 36wt-% 时, 过饱和熔体中的 Mo 开始形核长成 Mo 块. 生长 Mo 块消耗了熔体中大量的 Mo, 以致使 Mo 块前面的熔体消除过饱和. Mo 含量的降低又开始其正常的共晶生长. 由于共晶刚开始生长时 Mo 含量不高, 所以生成的 Mo 纤维有所减少, 从图1的金相组织可得到证实, 与块带的 Mo 含量分析数据一致. 该熔体继续生长, 又在固液界面前熔体中逐渐堆积 Mo, 所以又不断从共晶成分变成过饱和成分, Mo 纤维又逐渐变密, 但是只要 $A_{Mo} < G/R$, Mo 纤维能连续生长, 不会出现块带, 保持稳态生长.

用相同的方法计算了白带的过冷参数 A_{Mo} , 其值沿白带深度的变化见图6.

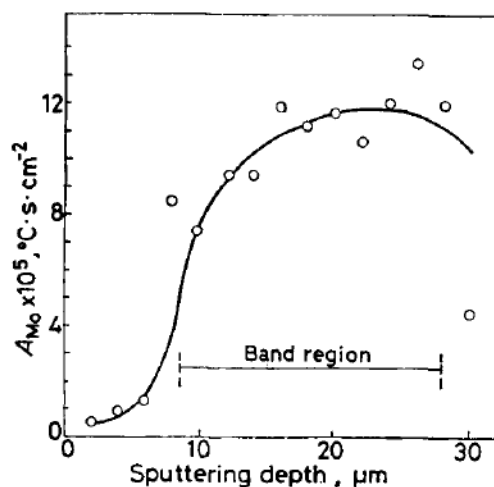


图 5 块带中不同位置所对应的 A 值
Fig. 5 Value A corresponding to different position in blocky band

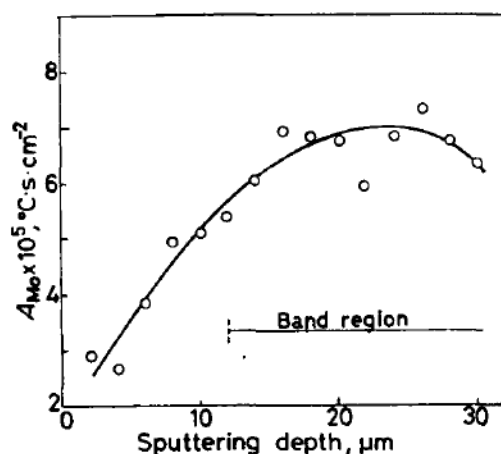


图 6 白带中不同位置所对应的 A 值
Fig. 6 Value A corresponding to different position in white band

由于二号合金的 Mo 含量低于三元共晶点的含量, 在凝固过程中, 固液界面前的熔体中 Mo 含量逐渐减少, 当低于 γ 单相固溶体中的饱和固溶度时, 便形成单相 γ 固溶体. 根据二号合金白带的逐层分析, 发现 Mo 含量低于 26wt-% 时开始生成白带. 这时以 γ 单相固溶体形式凝固. γ 固溶体继续向前凝固时, 又把一部分 Mo 推入固液界面前的熔体中, 使液相中的 Mo 含量逐渐增加, 当固液界面前熔体中的 Mo 含量达到共晶成分或稍许超过饱和度时, 又开始共晶生长. 在第二次共晶生长时, 熔体中有一定量过饱和的 Mo, 所以在刚刚形成的共晶体中, α -Mo 特别多, 熔体有一定的过冷, Mo 纤维不太规则地向前生长,

这样又消耗了熔体中大量的Mo, 使固液界面前沿熔体中Mo含量减少, 过冷越来越小, Mo纤维逐渐恢复正常含量, Mo纤维的方向也逐渐变得与固液界面垂直. 形成白带的过程也是一个非稳态过程. 同样只要 $A_{Mo} < G/R$, Mo纤维也能连续定向生长, 不会出现白带.

在定向凝固时界面熔体中的真实温度梯度为 G , 如果 G 大于固液界面前沿熔点变化曲线在界面处的斜率 $\left(\frac{dT_L}{dx}\right)_{x=x'}$ (以 G' 表示) 时, 可以稳态平面凝固, 否则就要发生非稳态凝固. 由于我们试验的试棒的直径较大, 对流的作用不能忽略. 对流能降低固液界面处的固相中的溶质原子浓度. 对亚共晶富Ni一侧, 降低Mo溶质原子含量, 相对提高Ni含量, 生成白带; 对过共晶富Mo一侧, 降低Ni溶质原子含量, 相对提高Mo含量, 生成块带. 加之这两种条带都在定向凝固棒的下部找到, 也就是发生在刚开始凝固不久, 应该认为在这段时间内, 对流的作用将会大得多. 因此今后在制备定向共晶试棒时必须注意对流的影响.

三、结 论

1. 根据成分过冷理论推导了Ni-Mo-Al-V四元系的成分过冷公式, 计算了稳态向非稳态凝固变化的条件, 该种转变与金相观察到的组织是一致的.

2. 在 $G/R=5.4 \times 10^5 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{s}/\text{cm}^2$ 生长条件下, 在Ni-35.2wt-%Mo-5.81wt-%Al-1.67wt-%V的过共晶合金中, 只有当固液界面处Mo含量小于36wt-%时, 才能保持稳态平面凝固. 如果超过36wt-%, 则生成块带.

3. 在Ni-30.7wt-%Mo-6.03wt-%Al-1.53wt-%V的亚共晶合金中, 由于母合金贫Mo, 在固液界面处的熔体中Mo含量小于26wt-%时, 开始形成单相 γ 固溶体, 几乎不出现Mo纤维, 生成白带.

4. 在所研究的Ni-Mo-Al-V四元系成分范围内, 生长条件为 $G/R=5.4 \times 10^5 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{s}/\text{cm}^2$ 时, 在固液界面前熔体中, 只有当 $26\text{wt}\% < C_{L_{Mo}}^* < 36\text{wt}\%$ 时, 才能保证稳态平面凝固.

工作中得到了张志亚同志及光谱组部长福、任建世、于波等同志的帮助, 表示感谢.

参 考 文 献

- 1 Carruthers, J. R.; Witt, A. F., *Crystal Growth and Characterization*, Proc. of ISSCG 2, Spring-school, Japan, Eds. Ueda, R.; Mullin, J. B., North-Holland, Amsterdam, 1975, p. 107.
- 2 Smith, V. G.; Tiller, W. A.; Rutter, J. W., *Can. J. Phys.*, **33** (1955), 723.
- 3 Flemings, M. C., *Solidification Processing*, McGraw-Hill, New York, 1974, p. 53.
- 4 Cole, G. S., *Solidification*, ASM, Metal Park, Ohio, 1971, p. 201.
- 5 Neff, M. A.; Rickinson, B. A.; Young, K. P.; Flemings, M. C., *Metall. Trans.*, **9B** (1978), 469.
- 6 Nakagawa, Y. G.; Murakami, K.; Ohotomo, A.; Saiga, Y., *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, **20** (1980), 614.
- 7 Hansen, M., *Constitution of Binary Alloys*, McGraw-Hill, New York, 1958, p. 1055.
- 8 Sprenger, M.; Richter, H.; Nickl, J. J., *Mater. Sci.*, **11** (1976), 2075.
- 9 Pearson, D. D.; Lemkey, F. D., *Solidification and Casting of Metals*, Proc. of an Int. Conf. on Solidification, Sheffield, England, 1979, p. 526.
- 10 Lemkey, F. D., *Superalloys: Metallurgy and Manufacture*, Proc. of the 3rd Int. Symp., Seven Springs, PA., Eds. Kear, B. H.; Muzyka, D. R.; Tien, J. K. *et al.*, Claitor's Publ., Baton Rouge, 1976, p. 321.
- 11 Nakagawa, Y. G.; Ohotomo, A.; Saiga, Y.; Memoto, M., *Superalloys 1980*, Proc. of the Fourth Int. Symp. on Superalloys, Seven Springs, PA., Eds. Tien, J. K.; Wlodek, S. T.; Morrow, H. III; *et al.*, ASM, Metals Park, Ohio, 1980, p. 267.
- 12 傅恒志, 高温合金非平衡状态的凝固特性, 全国特种铸造及有色合金第一届学术报告会论文集, 1980.

A NOTE ON BAND STRUCTURE IN DIRECTIONALLY SOLIDIFIED EUTECTIC ALLOY OF Ni-Mo-Al-V SYSTEM

by ZHANG Yusheng; YU Yang; TANG Yajun; ZHANG Jinghua; WANG Sukun;
HU Zhuangqi (Institute of Metal Research, Academia Sinica, Shenyang)
(Manuscript received 27 May, 1983)

ABSTRACT

Two kinds of band structure were detected in the Ni-Mo-Al-V directionally solidified eutectic alloys. One is called the "blocky" band with discrete α -Mo particles, and the other is the "white" band without α -Mo fibre. Both bands seriously deteriorate the mechanical properties of the alloys. By using the glow discharge emission spectroscopy, the chemical composition of band structures was analyzed layer by layer. Based on the composition variation and constitutional supercooling theory, the cause of band formation has also been discussed.