

# 一种 Ni-Fe-Cr 基合金的凝固特征和偏析行为

王常帅<sup>1</sup>, 苏海军<sup>2</sup>, 郭永安<sup>1</sup>, 郭建亭<sup>1</sup>, 周兰章<sup>1</sup>

(1. 中国科学院金属研究所, 辽宁 沈阳 110016)

(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:** 采用定向凝固技术结合液淬法研究了一种 Ni-Fe-Cr 基合金平界面和枝晶生长条件下的凝固特征和溶质偏析行为。结果表明, 合金的组成相为  $\gamma$  基体、MC 型碳化物和  $\gamma'$  沉淀强化相, 凝固顺序为  $L \rightarrow L+\gamma \rightarrow L+\gamma+MC \rightarrow \gamma+\gamma'+MC$ 。平界面生长条件下淬火界面两侧溶质含量测定结果表明, Ti、Nb 和 Mo 元素富集于液相, 溶质分配系数小于 1。Fe 元素富集于固相, 溶质分配系数大于 1。Al 和 Cr 元素在液固两相中浓度差别较小, 溶质分配系数接近 1。此外, 固/液界面前沿存在溶质边界层, 边界层内溶质原子通过扩散传输, 边界层外主要借助流动传输。枝晶与平界面生长的溶质偏析行为基本一致, 然而, 枝晶生长时糊状区残余液相中溶质浓度与平界面生长时固/液界面前沿溶质浓度存在显著差别。枝晶生长条件下糊状区溶质偏析程度显著高于稳态生长区, 固相反扩散和 MC 型碳化物的析出显著降低枝晶偏析程度。

**关键词:** Ni-Fe-Cr 基合金; 凝固组织; 凝固路径; 溶质分配系数; 枝晶偏析

中图分类号: TG146.1<sup>+</sup>5

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)12-3816-08

面对能源危机和环境问题, 必须提高燃煤电站蒸汽参数以提高火电机组效率从而实现节能减排, 因此, 世界各国纷纷提出蒸汽温度为 700~760 °C 且蒸汽压力达到 35~37.5 MPa 的先进超超临界燃煤电站计划<sup>[1]</sup>。当蒸汽温度达到 650 °C 以上时, 传统燃煤电站用铁素体和奥氏体钢已不能满足要求<sup>[2-4]</sup>。Ni-Fe-Cr 基合金因其优异的高温蠕变强度和低成本优势而成为候选材料。因此, 关于 Ni-Fe-Cr 基合金中合金元素-组织特征及其稳定性-力学性能的相关性得到了广泛的研究<sup>[5,6]</sup>。

合金的凝固组织、凝固缺陷和成分分布特征对铸件和采用铸锭制造的锻件具有显著影响<sup>[7]</sup>。合金的凝固组织、凝固缺陷和成分分布特征与合金的凝固路径、相析出和偏析行为密切相关<sup>[7-11]</sup>。明确合金的凝固特征(凝固路径、相析出等)和偏析行为可以为优化凝固组织、降低凝固缺陷提供实验和理论基础。此外, 对于采用铸锭制造的锻件, 一般需要对铸锭进行均一化热处理。明确合金的偏析行为, 一方面可以通过优化铸锭的制备工艺改善合金成分分布, 另一方面可以根据合金的偏析特征制定合理的均一化热处理工艺, 从而降低锻件制造成本并改善性能。由此可知, 明确合金的凝固特征和偏析行为对改善燃煤电站用 Ni-Fe-Cr 基合金性能并降低制造成本具有重要意义。

燃煤电站用沉淀强化型 Ni-Fe-Cr 基合金具有多组元、复杂相组成的特征, 无法根据相图来准确确定合金的凝固路径、相析出、溶质分配系数、枝晶偏析等。定向凝固方法是用来测定具有多组元、复杂相组成特征的合金的凝固路径、相析出和元素偏析行为的有效方法之一<sup>[12-15]</sup>。在平界面定向凝固条件下通过液淬法获得淬火平界面, 测定界面两侧溶质分布特征, 可以确定溶质分配系数。在枝晶界面定向凝固条件下通过液淬法保存糊状区, 不同温度下凝固的组织特征在糊状区不同位置出现, 可以确定合金的凝固路径、相析出次序和枝晶偏析特征。

为明确燃煤电站用 Ni-Fe-Cr 基合金的凝固特征和偏析行为, 优化工艺参数, 改善合金的凝固组织和成分分布并减少凝固缺陷, 本研究采用定向凝固方法, 测定了燃煤电站用 Ni-Fe-Cr 基合金的溶质分配系数、凝固路径、相析出次序、枝晶偏析和凝固组织特征。

## 1 实验

实验用 Ni-Fe-Cr 基合金成分(质量分数, %)为: C 0.05, Cr 19.1, Mo 2.03, Nb 1.02, Ti 1.11, Al 0.32, Fe 33.2, Ni 余量。实验设备为双区电阻加热结合液态金属冷却的高梯度定向凝固材料制备和晶体生长系

收稿日期: 2017-12-30

基金项目: 国家重点研发计划(2017YFB0305204); 国家能源局项目(NY20150102); 国家自然科学基金(51301171); 西北工业大学凝固技术国家重点实验室开放课题(SKLS201512); 四川省科技计划(2016JZ0036); 德阳中科先进制造创新育成专项(YC-2015-QY01)  
作者简介: 王常帅, 男, 1983 年生, 博士, 副研究员, 中国科学院金属研究所, 辽宁 沈阳 110016, 电话: 024-83978449, E-mail: cswang@imr.ac.cn

统。将直径为 4 mm 的试样置于高纯刚玉管中，在真空度达到  $10^{-5}$  Pa 时充入保护气体 (Ar 气)，将热区温度升高至 1550 °C 并保温 30 min，然后开始定向凝固实验。抽拉速率为 1  $\mu\text{m/s}$  时获得的固/液界面形态为平界面，50  $\mu\text{m/s}$  获得的固/液界面形态为枝晶界面。当定向凝固达到稳态时，气泵将试样快速拉入液态金属中，获得淬火界面。

实验所获得试样经常规金相处理，利用光学显微镜和 JEOL 6340 型场发射扫描电镜(SEM)观察合金的微观组织特征，采用 Shimadzu 1610 型电子探针 (EPMA) 和 SEM 装备的能谱(EDS) 测定成分特征。透射电镜(TEM)观察在配有 EDS 能谱的 JEOL 2100FX 上进行，明场相(BF)表征析出相的组织特征、电子衍射花样(SADP)结合能谱分析(EDS)鉴定物相。DTA 实验采用 SETSYS Evolution 18 综合热分析仪，1100 °C 以上升降温速率均为 10 °C/min。热力学计算采用 J-MatPro 软件，数据库采用 Ni-Fe 基合金专用数据库。

## 2 结果与分析

### 2.1 平界面生长组织和溶质分布特征

抽拉速率为 1  $\mu\text{m/s}$  时，实验合金固/液界面形态在凝固过程中始终保持平界面。图 1 所示为达到稳态生长时的组织特征。可以看出，沿纵截面一侧为  $\gamma$  相单相组织，一侧为细枝晶组织。细枝晶组织表明淬火前合金仍处于液态，尚未发生凝固。通过  $\gamma$  相单相组织和淬火过程中由液相析出的细枝晶界面可以确定平界面凝固时的固/液界面位置。

图 2 所示为沿着固/液界面垂直方向，固/液界面两侧的溶质分布特征。可以看出，凝固过程中 Ti、Nb 和 Mo 元素在固/液界面前沿的浓度显著高于固相区，表明 Ti、Nb 和 Mo 元素富集于液相，为正偏析元素。Fe 元素在固/液界面前沿浓度显著低于固相区，表明

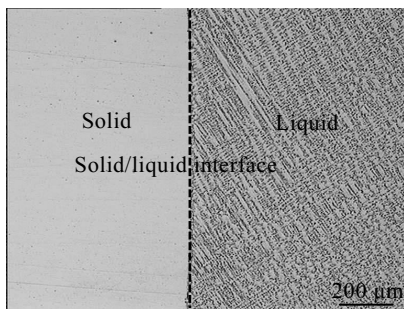


图 1 平界面凝固淬火界面两侧组织特征

Fig.1 Longitudinal microstructure of the directionally solidified bars with planar interface growth

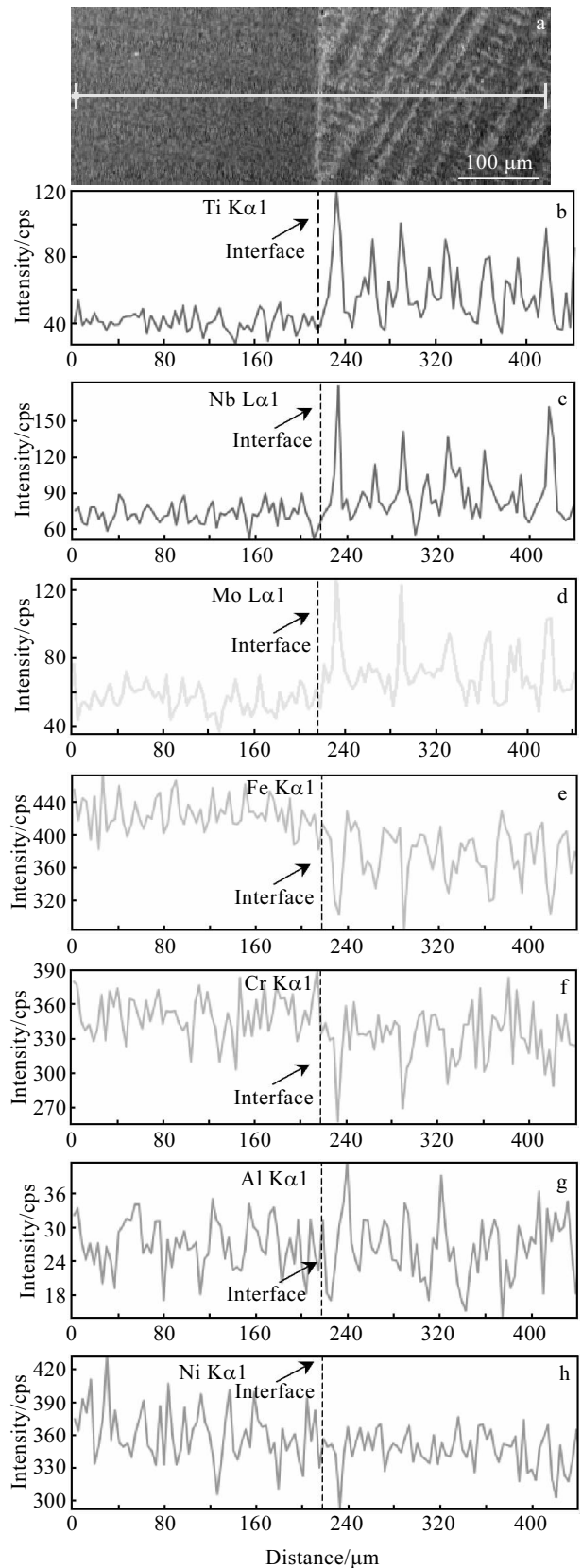


图 2 平界面凝固条件下合金元素分布特征

Fig.2 Microstructure (a) and elemental distribution across the solid/liquid interface: (b) Ti, (c) Nb, (d) Mo, (e) Fe, (f) Cr, (g) Al, and (h) Ni

Fe 元素富集于固相，为负偏析元素。Ni 元素在固相和液相中浓度相差不大，分布较为均匀。而 Al 元素略微富集于液相，Cr 元素略微富集于固相。此外，固相侧溶质元素含量基本保持恒定，而固/液界面前沿液相侧靠近固/液界面处存在溶质浓度峰值，随着距离固/液界面前沿距离增加溶质浓度先逐渐降低 (Ti、Nb 和 Mo) 或升高 (Fe) 后基本保持不变，表明合金平界面凝固进入稳态生长区。

对于易于富集于液相的溶质元素，当固相无扩散，液相溶质均匀混合时，随着凝固过程进行固相中溶质浓度逐渐升高，然而，液相中溶质分布均匀，无溶质富集层出现，此即符合 Scheil 方程的溶质分布特征<sup>[7]</sup>。固相无扩散，液相只有扩散而无对流或搅拌时，固相中溶质浓度先逐渐升高后达到稳态生长并基本保持不变，然而，液相前沿存在溶质边界层且溶质边界层外液相中溶质浓度与溶质名义含量基本保持一致，此即符合 Tiller 方程的溶质分布特征<sup>[7]</sup>。然而，图 2 实验结果与 Scheil 和 Tiller 方程的描述均不相同。这是由于，实验合金平界面凝固时固/液界面前沿存在的溶质边界层内溶质原子通过扩散传输，而在溶质浓度基本保持不变的边界层外区域则借助流动实现溶质原子传输。Trivedi 等的研究表明<sup>[16]</sup>，当试样直径超过 1 mm 时，液相中存在流动现象。本实验试样直径 4 mm，因此，液相中存在流动，然而，由于液相中流动不足以使液相中溶质实现均匀分布，因此在固/液界面前沿存在通过扩散传输实现溶质原子移动的溶质边界层。

## 2.2 溶质分配系数

单相合金的凝固过程一般是在液固两相共存温度区间内完成，由于溶质原子在液固两相中化学势的差异引起溶质原子在液固两相中的浓度差异，即溶质再分配。凝固过程中的溶质再分配对凝固过程中形成的偏析、凝固缺陷等具有重要影响。溶质分配系数作为表征溶质再分配的特征参数对于研究合金的液固相转变具有重要意义。平界面定向凝固达到稳态生长后淬火是一种有效获取溶质分配系数的方法<sup>[14]</sup>。同时由于平界面凝固要求低抽拉速率和高温度梯度，因此，可以排除界面动力学的影响。

由图 2 可知，固/液界面前沿存在溶质边界层，对于正偏析元素，溶质浓度呈先减小后基本保持不变的趋势。因此，为了得到更准确的规律，通过用实际溶质分配系数  $k_i$  和有效溶质分配系数  $k_i^{\text{eff}}$  来表征合金的溶质分配特征<sup>[13,14,17]</sup>。对于多元合金，某一元素的实际溶质分配系数可表示为：

$$k_i = \frac{C_s^i}{C_L^i} \quad (1)$$

式中， $C_s^i$  和  $C_L^i$  分别为元素  $i$  在固/液界面处液相和固相中的溶质浓度。本研究中为距离固/液界面 1  $\mu\text{m}$  处，液相和固相中固/液界面平行方向 EPMA 测量 15 个点成分的均值，15 个点之间，点与点的间距约为 10  $\mu\text{m}$ 。因为淬火过程中由液相析出的为超细枝晶，因此，可以用 15 个点成分的均值代表液相成分<sup>[18]</sup>。液相中存在流动时，液相流动将影响溶质再分配过程，而有效溶质分配系数则为研究液相中存在流动时溶质元素偏析行为的重要参数，可表示为：

$$k_i^{\text{eff}} = \frac{C_s^i}{\bar{C}_L^i} \quad (2)$$

式中， $\bar{C}_L^i$  为厚度为  $\delta$  的溶质边界层外液相中元素  $i$  的平均溶质浓度。本研究中为距离固/液界面 2 mm 处，液相中固/液界面平行方向 EPMA 测量 15 个点成分的均值。

表 1 给出了平界面生长条件下 EPMA 测定的固/液界面两侧、固/液界面液相侧距固/液界面 2 mm 处各元素的溶质含量、实际溶质分配系数和有效溶质分配系数。结果表明，Al、Ti、Nb 和 Mo 元素的溶质分配系数小于 1，而 Fe 和 Cr 元素的溶质分配系数大于 1。其中，Nb 和 Ti 为强偏析元素。此外，从表中可以看出，对于溶质分配系数小于 1 的合金元素，溶质边界层内溶质元素溶度明显高于溶质边界层外，实际溶质分配系数  $k_i$  小于有效溶质分配系数  $k_i^{\text{eff}}$ 。Burton 等给出的有效溶质分配系数的定义为<sup>[17]</sup>：

$$k_i^{\text{eff}} = \frac{k_i}{k_i + (1 - k_i) \exp(-V\delta/D_L)} \quad (3)$$

式中， $D_L$  为溶质在液相中的扩散系数； $\delta$  为溶质富集层厚度，其值与液相中流动强度成反比； $V$  为凝固速率。可以看出，实际溶质分配系数  $k_i$  与有效溶质分配系数  $k_i^{\text{eff}}$  的差别是由于溶质富集层的存在引起。液相中的流动使溶质富集层厚度  $\delta$  减小则可以使实际溶质分配系数  $k_i$  趋近于有效溶质分配系数  $k_i^{\text{eff}}$ 。

表 1 平界面生长条件下 Ni-Fe-Cr 合金溶质元素含量及溶质分配系数

Table 1 Solution composition and corresponding solute partition coefficients for Ni-Fe-Cr based alloy with planar interface growth

Element	EPMA composition (mass fraction/%)			Solution partition coefficient	
	$C_s^i$	$C_L^i$	$\bar{C}_L^i$	$k_i$	$k_i^{\text{eff}}$
Fe	34.58	31.25	31.75	1.11	1.09
Cr	20.02	19.44	19.82	1.03	1.01
Mo	1.89	2.21	2.07	0.86	0.91
Al	0.31	0.34	0.32	0.91	0.97
Ti	0.82	1.29	1.17	0.64	0.70
Nb	0.89	1.31	1.07	0.68	0.83

### 2.3 凝固组织特征和凝固路径

实验合金普通铸造条件下的组织特征如图 3 所示。其中，合金铸态组织呈现典型的枝晶组织，在枝晶间分布着块状析出相，晶界上析出相为块状和长条状。枝晶间未发现共晶相或其它低熔点相。此外，在

高倍下通过 TEM 观察还发现合金中析出了直径约 10 nm 的球形  $\gamma'$ 相(图 3c)。EDS 和 SADP 分析结果表明，枝晶间和晶界析出相均为富 Nb 和 Ti 的 MC 型碳化物，且 Nb 含量显著高于 Ti 含量。表明合金的组成相为  $\gamma$ 、 $\gamma'$ 和 MC 型碳化物。

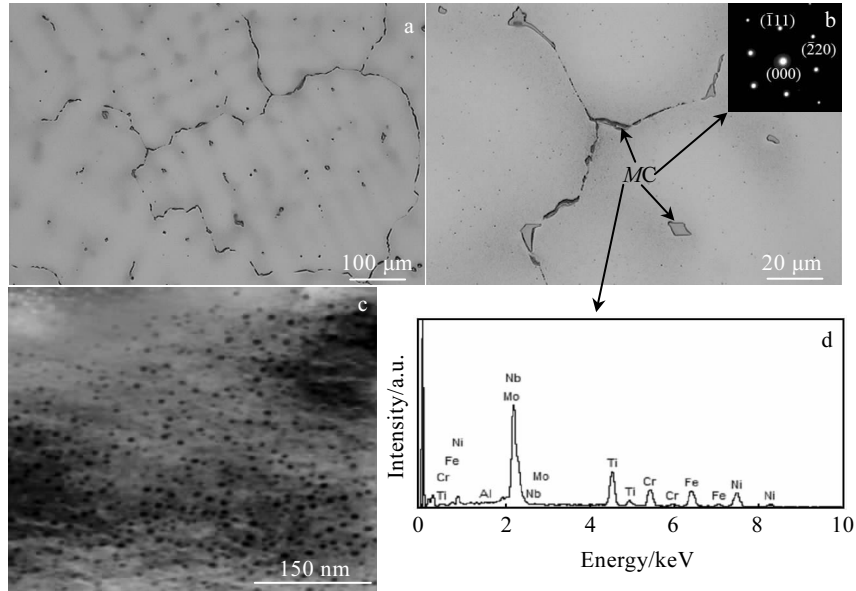


图 3 合金铸态组织特征

Fig.3 Microstructures of the as-cast alloy: (a) OM image of as-cast alloy, (b) MC, (c)  $\gamma'$  phase; (d) EDS spectrum of MC

图 4 所示为实验合金 DTA 实验结果。从 DTA 结果可以看出，加热过程中合金在 1308 °C 时偏离基线，表明合金在该温度时开始熔化，这时仅是 MC 型碳化物的熔化，由于 MC 型碳化物含量较少，因此，吸热峰较小。到 1390 °C 时，合金熔化结束，曲线几乎垂直回归到基线。冷却过程中合金在 1375 °C 开始凝固， $\gamma$  枝晶迅速形成，放出大量结晶潜热引起曲线几乎垂直上升，1374 °C 时放热达到峰值，剩下的液相在持续很宽的温度范围内缓慢凝固，在 1305 °C 开始析出 MC 碳化物，放热反应完成，曲线回归基线，凝固结束。热力学计算结果显示（图 5），合金的液相线温度为 1401 °C，在此温度  $\gamma$  枝晶开始形成，1305 °C 时 MC 型碳化物开始析出，此时合金液相剩余约 5%，1275 °C 时凝固结束。进一步降低温度， $\gamma'$ 沉淀强化相开始从过饱和  $\gamma$  基体中析出，析出温度为 725 °C。可以看出，DTA 实验和热力学计算结果基本一致，合金的凝固顺序为  $L \rightarrow L + \gamma \rightarrow L + \gamma + MC \rightarrow \gamma + \gamma' + MC$ 。然而，热力学计算的液相线温度高于 DTA 实验，这可能是由于热力学计算未全面考虑动力学因素影响所致。

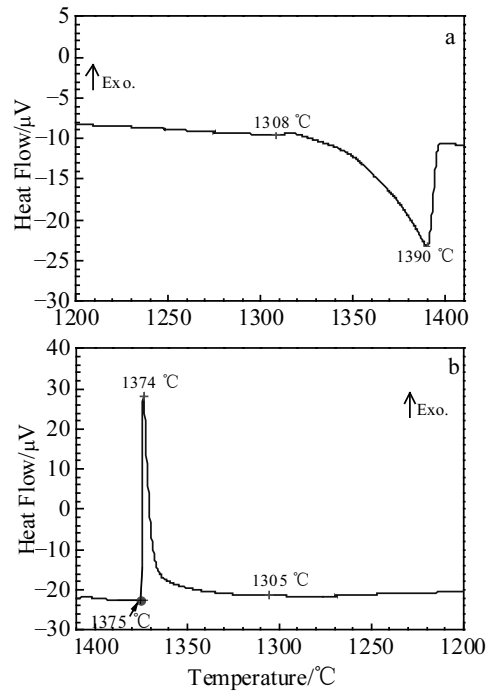


图 4 Ni-Fe-Cr 基合金的 DTA 曲线

Fig.4 DTA curves of the Ni-Fe-Cr base alloy: (a) heating and (b) cooling

图 6 所示为合金的定向凝固淬火实验结果。从图 6a 可以看出，试样纵截面明显存在 3 个区域：液相区、

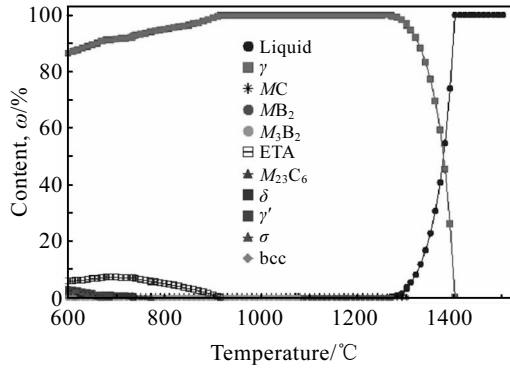


图 5 热力学计算相图

Fig.5 Calculated phase fraction vs temperature diagram

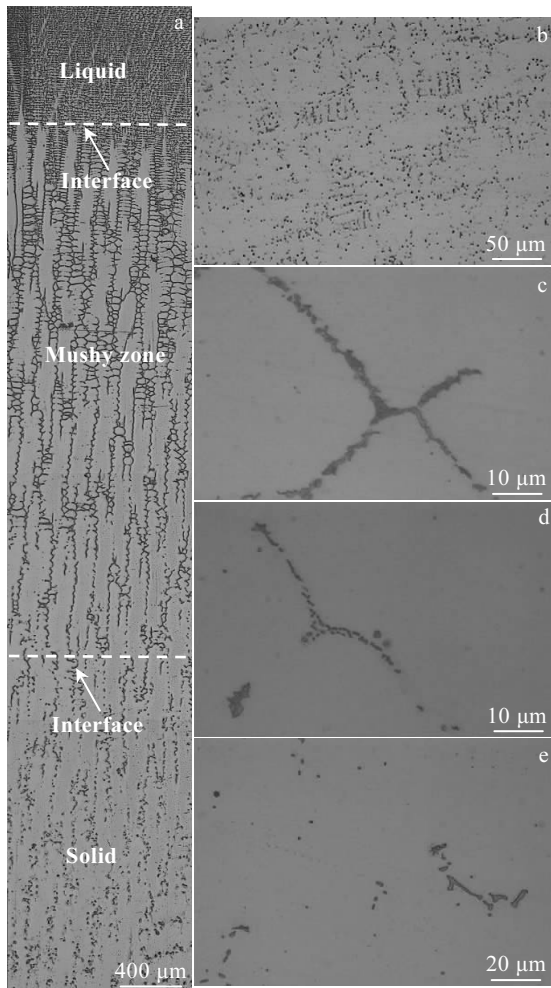


图 6 枝晶凝固条件淬火组织特征

Fig.6 As-quenched microstructures of the directionally solidified bars with dendritic interface growth: (a) as-cast microstructure along the growing direction, (b) at the solid/liquid interface, (c) at the mushy zone, (d) at the interface between the mushy zone and the solid phase, and (e) at the solid phase

糊状区和固相区。分别在液相区与糊状区界面、糊状区、糊状区与固相区界面和固相区取样观察凝固组织演化，确定合金凝固路径。从图 6b 可以看出，凝固组织特征为定向凝固  $\gamma$  枝晶一次枝晶干和一次枝晶干间未凝固液相在淬火过程中形成的细枝晶，表明合金凝固过程中首先析出  $\gamma$  相。糊状区凝固组织特征如图 6c 所示，可以看出， $\gamma$  枝晶间由残余液相分开，部分残余液相呈孤岛状，此外，枝晶间开始析出少量块状 MC 型碳化物，表明合金组成相为  $\gamma$  相、MC 型碳化物和残余液相。实验合金中析出的 MC 型碳化物富 Nb 和 Ti 元素。Nb 和 Ti 为正偏析元素偏聚于枝晶间液相。随着凝固过程的进行枝晶间液相中 Nb 和 Ti 元素升高，当液相中碳化物形成元素达到碳化物析出条件时析出。因此，碳化物在最终残余液相中析出。图 6d 所示为固相区与糊状区界面处组织特征，此处枝晶间只剩余少量孤岛状残余液相，MC 型碳化物大量析出，组成相仍为  $\gamma$  相、MC 型碳化物和残余液相。固相区组织特征如图 6e 所示，可以看出，组成相为  $\gamma$  相、MC 型碳化物和  $\gamma'$  沉淀强化相，标志着合金的凝固过程结束。由此可知，合金的凝固顺序为  $L \rightarrow L + \gamma \rightarrow L + \gamma + MC \rightarrow \gamma + \gamma' + MC$ 。

通过热力学计算、DTA 和定向凝固淬火实验可以确定合金凝固顺序为  $L \rightarrow L + \gamma \rightarrow L + \gamma + MC \rightarrow \gamma + \gamma' + MC$ 。由于热力学计算未全面考虑动力学因素影响，因此，热力学计算的相变温度与 DTA 结果存在差别。

### 2.4 枝晶生长的偏析行为

枝晶生长过程中形成的成分不均匀分布被称为枝晶偏析。这种成分不均匀性造成组织上的差别，从而对铸件或铸锭的性能产生显著影响。枝晶偏析的程度主要用枝晶偏析比来表征。枝晶偏析比测定方法主要有 2 种<sup>[19]</sup>：(1) 测定枝晶干成分和枝晶间成分，每个成分在枝晶干和枝晶间经多次测量求均值，用枝晶间元素含量除枝晶干含量获得枝晶偏析比；(2) 采用在 2 个相邻枝晶干连线，沿着枝晶干连线进行打点测定合金元素成分分布，确定合金成分最大值和最小值，确定枝晶偏析比。

图 7 所示为采用方法 2 测定的糊状区和固相区成分分布规律。图 7a 中所示为糊状区溶质沿枝晶干连线的成分分布规律。可以看出，溶质分配系数小于 1 的合金元素 Nb、Ti 和 Mo 浓度最大值均出现于枝晶间，从枝晶间到枝晶干呈减小趋势。同时，溶质元素分布呈现先逐渐升高，后急剧升高的趋势。在枝晶凝固条件下，对于溶质分配系数小于 1 的元素，由于二次枝晶生长的空间局限性导致固/液界面前沿溶质富集程度随凝固过程进行急剧升高，因此，溶质元素分布呈

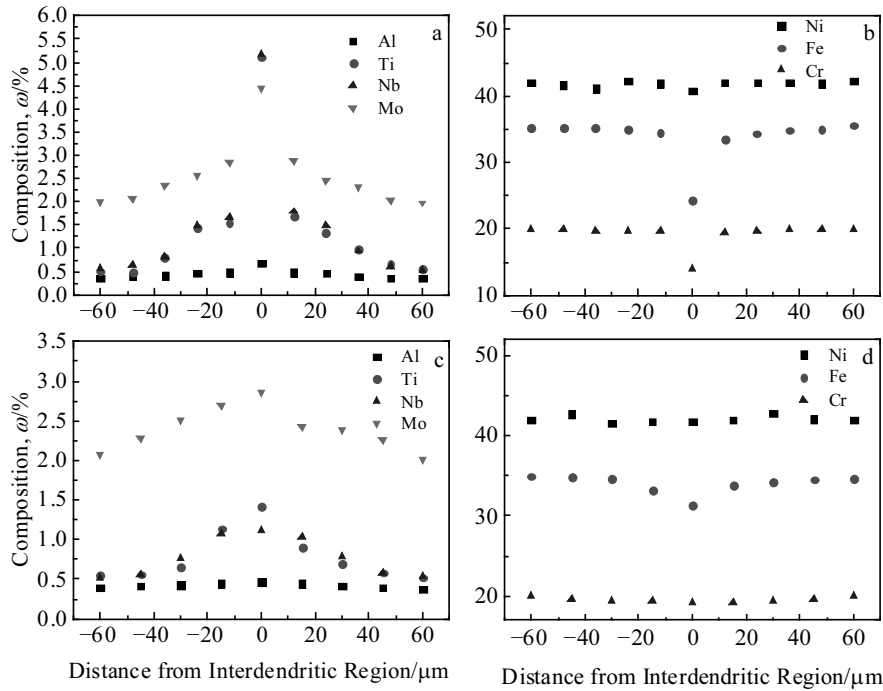


图 7 枝晶干连线上成分分布特征

Fig.7 Elemental concentration distribution between the adjacent primary dendrite core: (a, b) mushy zone and (c, d) solid zone

现先逐渐升高，后急剧升高的趋势。对于溶质分配系数大于 1 的元素 Fe，可以看出在枝晶凝固条件下呈现出在枝晶干富集，而在枝晶间贫化趋势（图 7b）。溶质分配系数接近于 1 的 Ni、Cr 和 Al 在枝晶间和枝晶干的溶质分布差别较小。合金元素的枝晶偏析行为与镍基合金 DZ125 和 IN792 合金一致，但 Mo 元素的枝晶偏析程度远大于 GH742 合金<sup>[11,19-22]</sup>。这是由于镍基高温合金作为一种多组元，复杂相组成合金，合金的枝晶偏析行为与具体合金组元相关，不同组元之间的交互作用对枝晶偏析具有显著影响<sup>[18]</sup>。实验合金与 GH742 合金枝晶偏析行为的差别可归因于合金组元的差别。

图 7c 所示为固相区溶质在枝晶干连线上的分布规律。对于溶质分配系数小于 1 的合金元素 Nb、Ti 和 Mo 浓度最大值均出现于枝晶间，从枝晶间到枝晶干呈减小趋势，其枝晶干连线上的分布规律与在糊状区基本一致。Ti、Nb 和 Mo 元素的偏析比分别为 2.71、2.15 和 1.41。Ti、Nb 和 Mo 元素的枝晶偏析程度依次减小与溶质分配系数预测的趋势一致。然而，溶质元素在枝晶干上的浓度却大于溶质元素在糊状区时枝晶干上的浓度，而在枝晶间的溶质浓度却显著低于溶质元素在糊状区时枝晶间的溶质浓度。这是由于枝晶凝固时溶质扩散长度与一次枝晶间距相当，偏析行为必然受到溶质的固相反扩散的影响，需考虑固相中扩散的影响。Brody 和 Flemings 给出的枝晶凝固条件下，

固相有扩散时固相成分表达式为<sup>[7]</sup>：

$$C_s^i = k_i C_0^i \left( 1 - \frac{f_s}{1 + \alpha k_i} \right)^{(k_i - 1)} \quad (4)$$

式中， $\alpha$ 为傅里叶数，与凝固时间、扩散系数呈正比，而与扩散长度平方呈反比； $C_0^i$ 为溶质元素  $i$  的原始浓度， $f_s$ 为固相分数。由式可知，枝晶干与枝晶间成分分布均一性随  $\alpha$  值增大而改善。完全凝固区所经历凝固时间大于糊状区，具有较大的  $\alpha$  值，因此，固相区溶质分布具有较好均一性。此外，由合金凝固组织特征可知，富 Nb 和 Ti 的 MC 型碳化物在最后凝固的枝晶间区域析出和长大。因此，MC 型碳化物的析出和长大将降低枝晶间残余液相中的 Nb 和 Ti 元素含量从而降低完全凝固后固相区枝晶间 Nb 和 Ti 元素含量使 Nb 和 Ti 成分分布均一化得到改善。对于溶质分配系数大于 1 的元素 Fe 和 Cr，可以看出在枝晶凝固条件下呈现出在枝晶干富集，而在枝晶间贫化趋势（图 7d），分布规律与在糊状区基本一致。然而，溶质元素在枝晶干上的浓度却小于糊状区，而在枝晶间的浓度却大于糊状区，偏析程度小于糊状区。Fe 和 Cr 元素的偏析比分别为 0.90 和 0.96。溶质分配系数接近于 1 的 Ni 和 Al 在枝晶间和枝晶干的溶质分布与糊状区基本一致。

### 3 结 论

1) 合金的凝固顺序为  $L \rightarrow L+\gamma \rightarrow L+\gamma+MC \rightarrow \gamma+\gamma'+MC$ 。由 DTA 实验确定的合金液相线温度为 1390 °C, 凝固起始温度为 1375 °C。MC 型碳化物的回溶温度 1308 °C, 析出温度为 1305 °C。热力学计算确定的合金液相线温度为 1401 °C, MC 型碳化物析出温度为 1305 °C, 与 DTA 实验获得的液相线温度略有差别。

2) 凝固过程中, Ti、Nb 和 Mo 元素富集于液相, 溶质分配系数小于 1, 为正偏析元素。Fe 元素富集于固相, 溶质分配系数大于 1, 为负偏析元素。Al 略微偏聚于液相, 而 Cr 元素略微偏聚于固相, 其溶质分配系数均接近于 1。Ni 元素在固液两相中分布较为均匀, 无明显偏析。

3) 平界面生长达到稳态时的溶质分布特征和溶质元素的有效溶质分配系数与实际溶质分配系数对比表明, 试样直径为 4 mm 的平界面生长条件下, 液相中存在流动, 使固/液界面前沿液相中溶质原子运动在边界层内以扩散为主, 而在边界层外则以流动为主。

4) 枝晶偏析行为与溶质分配系数密切相关, 溶质元素分配系数小于 1 的合金, 溶质元素的浓度在枝晶干到枝晶间呈先逐渐升高后急剧升高趋势。溶质元素分配系数大于 1 的合金元素浓度变化趋势与此相反。此外, 通过对比糊状区和固相区相邻枝晶干连线元素分布特征发现, 枝晶凝固条件下固相反扩散和 MC 型碳化物的析出对枝晶偏析具有显著影响。

#### 参考文献 References

- [1] Zhou Lanzhang(周兰章). *First Symposia on Heat Resistant Materials Used for 700 °C Advanced Ultra-supercritical Coal-fired Power Plants*(国家 700 °C 计划耐热材料第一次专题研讨会)[C]. Beijing: The Secretariat of China USC Coal-fired Power Generation Technology Innovation Consortium, 2011: 13
- [2] Wang C S, Guo Y A, Guo J T *et al. Mater Sci Eng A*[J], 2016, 675: 314
- [3] Xu Songqian(徐松乾), Wang Tingting(王婷婷). *Thermal Power Generation*(热力发电)[J], 2016, 45(6): 63
- [4] Jablonski P D, Hawk J A, Cowen C J *et al. JOM*[J], 2012, 64(2): 271
- [5] Wang C S, Guo Y A, Guo J T *et al. Mater Des*[J], 2015, 88: 790
- [6] Wang C S, Guo Y A, Guo J T *et al. Mater Sci Eng A*[J], 2016, 670: 178
- [7] An Geying(安阁英). *Theory of Casting Forming*(铸件形成理论)[M]. Beijing: China Machine Press, 1990: 157
- [8] Ai C, Liu G, Liu L *et al. Rare Metal Materials and Engineering* [J], 2012, 41(8): 1336
- [9] Dong Jianxin(董建新), Zhang Maicang(张麦仓), Zeng Yanping(曾燕屏). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2006, 35(2): 176
- [10] Shi Zhaoxia(石照夏), Dong Jianxin(董建新), Zhang Maicang(张麦仓). *Materials Engineering*(材料工程)[J], 2012(6): 91
- [11] Zheng Liang(郑亮), Xiao Chengbo(肖程波), Zhang Guoqing(张国庆) *et al. Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(8): 1457
- [12] Fu J W, Yang Y S. *J Alloy Compd*[J], 2013, 580: 191
- [13] Wang Haifeng(王海锋), Su Haijun(苏海军), Zhang Jun(张军) *et al. Acta Metal Sinica*(金属学报)[J], 2016, 52(4): 419
- [14] Sung P K, Poirier D R. *Metal Mater Trans A*[J], 1999, 30(8): 2173
- [15] Cui Chunjuan(崔春娟), Zhang Jun(张军), Wu Kun(吴昆) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(S2): 650
- [16] Trivedi R, Minyahara H, Mazumder P *et al. J Cryst Growth*[J], 2001, 222(1-2): 365
- [17] Burton J A, Prim R C, Slichter W P. *J Chem Phys*[J], 1953, 21: 1987
- [18] Liu G, Liu L, Zhao X B *et al. Metal Mater Trans A*[J], 2011, 42(9): 2733
- [19] Al-Jarba K A, Fuchs G E. *Mater Sci Eng A*[J], 2004, 373(1-2): 255
- [20] Wang Changshuai(王常帅), Zhang Jun(张军), Liu Lin(刘林) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(2): 307
- [21] Tian Yuliang(田玉亮), Wang Ling(王玲), Dong Jianxin(董建新) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2006, 35(8): 1315
- [22] Wang C S, Zhang J, Liu L *et al. J Alloy Compd*[J], 2010, 508(2): 440

## Solidification Characteristics and Segregation Behavior of a Ni-Fe-Cr Based Alloy

Wang Changshuai<sup>1</sup>, Su Haijun<sup>2</sup>, Guo Yongan<sup>1</sup>, Guo Jianting<sup>1</sup>, Zhou Lanzhang<sup>1</sup>

(1. Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110006, China)

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

**Abstract:** The solidification characteristics and segregation behavior of a Ni-Fe-Cr based alloy with planar interface and dendritic growth, which was obtained through quenching experiments during directional solidification, were investigated. Results show that the major precipitates are  $\gamma$ ,  $\gamma'$  and  $MC$ . The phase transition route is determined as follows:  $L \rightarrow L+\gamma \rightarrow L+\gamma+MC \rightarrow \gamma+\gamma'+MC$ . The solution distribution coefficients of Ti, Nb and Mo are less than unity. The solution distribution coefficients of Fe is greater than unity, and Al and Cr are close to 1. The solute boundary layer forms ahead of the liquid/solid interface when the steady-state growth begins. The solute is carried away mainly by diffusion in the solute boundary layer, but carried away mainly by flow out of the solute boundary layer. The solute distribution in solid phase with dendritic growth is similar to that with planar interface growth. However, the solute concentration in the quenched liquid in the interdendritic area is obviously higher than that ahead of the liquid/solid interface. The solidification segregation of the mushy zone is more serious than that of the solid region. It indicates that the back-diffusion in solid phase and the precipitation of  $MC$  carbide would reduce the solidification segregation during the dendritic growth.

**Key words:** Ni-Fe-Cr based alloy; solidification microstructure; solidification path; solution distribution coefficient; dendritic segregation

---

Corresponding author: Wang Changshuai, Ph. D., Associate Research Fellow, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, P. R. China, Tel: 0086-24-83978449, E-mail: cswang@imr.ac.cn