

# 冷却速率对 Ni-Nb 合金非平衡凝固组织的影响

陈胜娜<sup>1</sup>, 赖存<sup>1</sup>, 余欢<sup>1</sup>, 杨伟<sup>1</sup>, 张燕龙<sup>1</sup>, 胡啸<sup>2</sup>

(1 南昌航空大学 轻合金加工科学与技术国防重点学科实验室, 江西 南昌 330063)

(2 中航工业南方航空工业集团有限公司, 湖南 株洲 412002)

**摘要:** 采用阶梯铜模喷铸方式开展了 Ni-10%Nb (质量分数)合金非平衡凝固实验, 并利用 Procast 软件对不同铜模内径所对应的冷却速率进行了计算。综合采用光学显微镜、扫描电镜及能谱分析仪对不同冷速条件下合金二次枝晶间距、溶质含量等组织参量进行表征。实验结果表明, 随铜模内径减小, 合金冷却速率增加, 二次枝晶间距减小, 枝晶主干中溶质含量得到明显提高。在此基础上, 利用枝晶生长模型对不同过冷度条件下的枝晶生长速率进行了计算。分析结果表明, 随冷却速率增加, 凝固发生时过冷度增大, 枝晶生长速度提高, 溶质截留现象趋于严重, 导致溶质过饱和现象发生。此外, 冷却速率的提高还有利于减小液/固界面前沿溶质扩散区长度, 导致二次枝晶间距减小。

**关键词:** Ni-Nb 合金; 冷却速率; 二次枝晶间距; 非平衡凝固组织

中图分类号: TG292

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2015)06-1536-05

镍基高温合金具有高强度、耐腐蚀、抗氧化、焊接性能好等综合优点, 广泛应用于航空、航天以及核能等领域<sup>[1-3]</sup>。随着材料使用要求的不断提高, 发动机热端部件设计中出现大小不一、厚薄不均的复杂类零件, 直接影响到材料凝固过程中的传热行为, 形成不同的冷却速率。在此条件下, 合金近平衡凝固组织中的基体相、增强相和碳化物相的形貌、尺寸、分布, 以及组元偏析等规律将发生明显变化, 最终影响到材料的服役性能<sup>[4-7]</sup>。

二次枝晶间距作为衡量材料凝固组织的重要参量, 对合金力学性能影响显著<sup>[8-10]</sup>。郑亮等针对不同叶片厚度所引起的冷速变化, 研究了其对平均枝晶间距的影响规律<sup>[5]</sup>。王威等采用共聚焦激光扫描显微镜对 GH4169 高温合金不同冷却速率条件下的凝固过程进行了实时观察, 指出冷速的增加有利于细化枝晶组织<sup>[6]</sup>。然而以上研究主要集中在冷速较慢的近平衡凝固条件下。随着高温梯度定向凝固技术的发展, 合金凝固过程中的冷却速率不断提高, 因此亟需开展更高冷速下的高温合金非平衡凝固研究。Nb 作为一种高熔点元素, 同时又是高温合金中的一种主要强化元素, 在新型高温合金研制中其含量呈不断增加趋势<sup>[11-14]</sup>。本实验针对 Ni-10%Nb (质量分数, 下同)合金, 通过阶梯铜模喷铸方式制备出不同直径的非平衡凝固试样,

并利用 Procast 数值模拟软件对其冷却速率进行定量计算。在此基础上, 研究不同冷速作用下 Ni-Nb 合金二次枝晶间距及溶质含量等非平衡凝固组织量的变化规律, 并通过枝晶生长模型进行解释。

## 1 实验

选用纯度高于 99.99% 的 Ni 和 Nb 纯金属块为原材料, 在高真空电弧熔炼炉中反复熔炼 3 次, 制备出 Ni-10%Nb 母合金纽扣锭。铜模喷铸实验在高真空感应熔炼炉内进行。首先将线切割、机械打磨及超声波清洗后的合金小块装入石英坩埚中(尺寸:  $\Phi 15$  mm $\times$ 150 mm, 下方开有  $\Phi 0.5$  mm 小孔)。采用机械泵+分子泵二级泵抽气系统实现  $6.67 \times 10^{-4}$  Pa 的极限真空。为避免合金熔炼过程中氧化挥发, 向熔炼炉内返充 99.999% 的高纯 Ar 气至 0.03 MPa。采用高精度红外测温仪对合金熔炼中温度进行实时测量。熔液加热到 1550 °C 并保温 10 min 确保均匀混合后, 在坩埚上方通入 0.02 MPa 的 Ar 气, 将金属液垂直喷射入阶梯铜模中(铜模外径 80 mm, 内径由下向上依次为 4, 6, 8, 10 mm), 从而制备出具有不同冷却速率的亚快速凝固试样。

经镶嵌、打磨、抛光、腐蚀(腐蚀剂为 5 g CuSO<sub>4</sub> + 20 mL HCl + 20 mL H<sub>2</sub>O) 等金相制备步骤后, 在

收稿日期: 2014-06-19

基金项目: 国家自然科学基金 (51164028); 江西省教育厅青年基金 (GJJ12446); 轻合金加工科学与技术国防重点学科实验室开放课题 (GF201201003)

作者简介: 陈胜娜, 女, 1990 年生, 硕士生, 南昌航空大学航空制造工程学院, 江西 南昌 330063, 电话: 0791-86453167, E-mail: 982761910@qq.com

VHX-600E 三维超景深显微镜上进行光学显微组织分析, 并采用 Image-ProPlus 软件测定二次枝晶间距。采用 Quanta 200 环境扫描电镜进行更高倍数下微观组织观察, 并采用 INCA 型能谱仪对微区成分进行测定。采用 Procast 软件对合金凝固过程中温度场变化进行模拟, 并计算出不同部位的冷却速率。

## 2 结果与讨论

### 2.1 冷却速率的计算

冷却速率作为衡量非平衡凝固程度的关键参数, 国内外已开展较深入的研究, 但大多采用经验公式来进行估算<sup>[15,16]</sup>。计算机模拟技术的发展为人们认识铸造充型和凝固过程提供了新的手段。为获得更为准确的冷速值, 本研究采用 Procast 软件对 Ni-10%Nb 合金铜模喷铸过程中温度场进行数值模拟。

首先利用 UG 软件建立铜模及合金试样的三维几何模型, 然后通过 Procast 软件所配置的 MeshCAST 模块进行网格划分。基于 Fourier 导热方程, 并利用表 1 所给出的合金凝固潜热  $\Delta H_f$  及热容  $C_p$  等相关热物性参数值<sup>[17]</sup>, 通过有限元方法对其热成形过程进行了模拟。图 1 给出了充型结束 2.65 s 后铜模内熔体凝固过程中温度场变化, 其中右侧色标代表温度数值的大小。可以看出, 在铜模内腔最底部, 由于直径最小, 温度下降更快。

通过对图中 A、B、C、D 处进一步分析, 可获得不同位置的冷却曲线(图 2a)。通过对固相线温度以上各曲线平均斜率进行计算, 可获得合金冷却速率随铜模内径的变化关系(图 2b)。结果表明, 随铜模内径减小, 冷却速率不断提高。通过数值拟合, 可得出冷速  $R_c$  随铜模内径  $d$  变化的关系式为:

$$R_c = 568 \exp(-d/2.6) + 40.2 \quad (1)$$

### 2.2 不同冷速下二次枝晶间距及溶质含量的变化

图 3 为铜模内径 4, 6, 8 及 10 mm 所对应的 Ni-10% Nb 合金亚快速凝固组织。从该图可知, 合金微观组织主要为枝晶形貌, 具有明显的枝晶主干及完整的二次

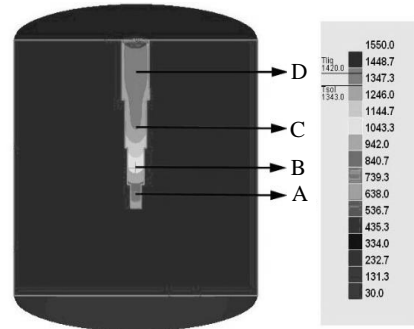


图 1 Ni-10%Nb 合金铜模喷铸过程中温度场数值模拟

Fig.1 Numerical simulation of temperature field in the copper mould casting process of Ni-10%Nb alloy

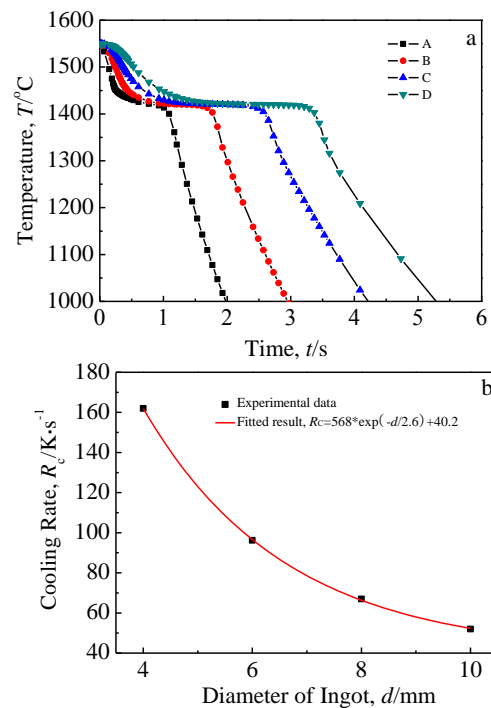


图 2 Ni-10%Nb 合金铜模喷铸过程中不同位置处的冷却曲线及冷却速率随铜模内径的变化

Fig.2 Cooling curves at different positions in the copper mould casting process of Ni-10%Nb alloy (a); calculated and fitted cooling rates as a function of the inner diameter of copper mould (b)

枝晶臂, 这与相图中单相固溶体合金类型相一致。对比图 3a~3d 可知, 随铜模内径增加, 枝晶变得更加发达, 二次枝晶间距呈不断增加趋势。

图 4 为扫描电镜下铜模内径  $d=4$  mm 和 10 mm 试样的高倍显微组织。通过对图中所指位置进行能谱分析可知, 合金中主要存在 Ni 和 Nb 2 种元素。随铜模内径增加, 枝晶主干上 Nb 含量有所下降。

表 1 Ni-10%Nb 合金热物性参数

Table 1 Physical parameters for Ni-10%Nb alloy <sup>[17]</sup>	
Parameter	Value
Liquidus temperature, $T_l/K$	1693
Heat of solidification, $\Delta H_f/J \text{ kg}^{-1}$	$2.9 \times 10^5$
Specific heat, $C_p/J \text{ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$	600
Jump distance of atom, $a_0/m$	$5 \times 10^{-9}$
Diffusion coefficient of solute in liquid, $D/m^2 \text{ s}^{-1}$	$6 \times 10^{-9}$
Equilibrium partition coefficient, $k_e$	0.78
Liquidus slope, $m/K \text{ at}^{-1}$	-16
Gibbs-Thomson coefficient, $\Gamma/K \text{ m}$	$3.1 \times 10^{-7}$
The maximum solidification rate, $V_0/m \text{ s}^{-1}$	3000

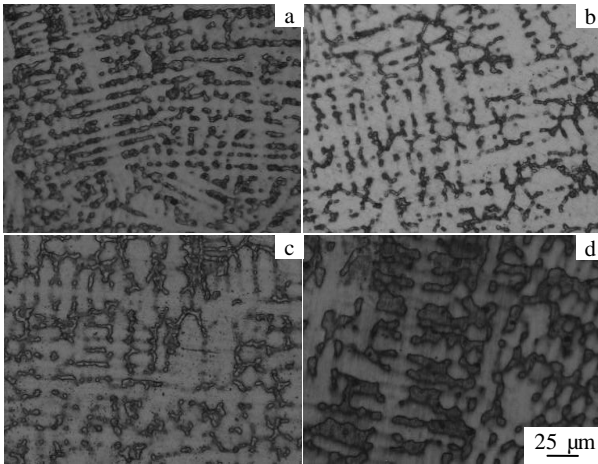


图 3 不同铜模内径所制备 Ni-10%Nb 合金光学显微组织  
Fig.3 Optical microstructures of Ni-10%Nb alloy fabricated by copper mould casting with different inner diameters: (a)  $d=4$  mm, (b)  $d=6$  mm, (c)  $d=8$  mm, and (d)  $d=10$  mm

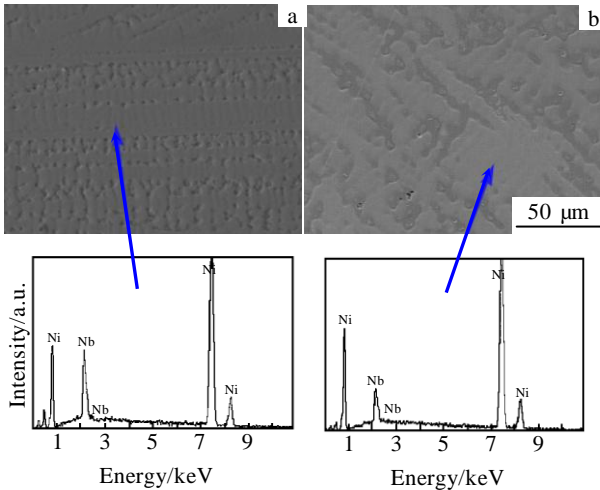


图 4 不同铜模内径所制备 Ni-10%Nb 合金扫描电镜组织及能谱分析结果  
Fig.4 Scanning electron microstructures and energy dispersive spectrums of Ni-10%Nb alloy fabricated by copper mould casting with different inner diameters: (a)  $d=4$  mm and (b)  $d=10$  mm

采用截线法对上述不同冷却速率条件下合金二次枝晶间距进行测定, 结果如图 5 所示。通过数值拟合可得二次枝晶间距  $\lambda_2$  与冷却速率  $R_c$  的关系为:

$$\lambda_2 = 911R_c^{-0.95} \quad (2)$$

图 5 同时给出溶质含量随冷却速率的变化。随冷却速率增加, 枝晶主干中 Nb 含量得到明显提高, 从 6.6% 增加到 9.1%。采用数值拟合可得溶质含量  $c_s$  与冷却速率  $R_c$  的关系为:

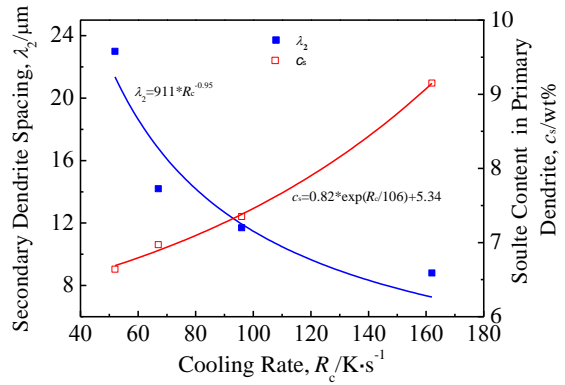


图 5 Ni-10%Nb 合金二次枝晶间距及溶质含量随冷却速率变化  
Fig.5 Variations of secondary dendrite arm spacing and solute content of Ni-10%Nb alloy as a function of cooling rate

$$c_s = 0.82 \exp(R_c/106) + 5.34 \quad (3)$$

### 2.3 枝晶生长模型计算

液态金属冷却过程中, 假设熔体中出现一个稳定的晶核质点即开始凝固, 该过程可表示为<sup>[18]</sup>:

$$\int_{T_N}^{T_L} IV_m \frac{dT}{R_c} = 1 \quad (4)$$

其中,  $T_L$  为液相线温度,  $I$  为形核速率,  $V_m$  为熔体体积。由等式 (4) 可知, 对于同一合金熔体, 在  $I$ ,  $V_m$  及  $T_L$  不变条件下, 形核发生温度  $T_N$  随冷却速率  $R_c$  的增加而下降, 即冷却速率越大, 凝固发生时过冷度越大。

根据 Aziz 等人所提出的溶质截留模型, 非平衡溶质分配系数  $k$  可表示为<sup>[19, 20]</sup>:

$$k = \frac{c_s}{c_l} = \frac{k_e + \beta_0 V}{1 + \beta_0 V} = \frac{k_e + \frac{a_0 V}{D}}{1 + \frac{a_0 V}{D}} \quad (5)$$

其中,  $a_0$  为界面处原子跳跃距离,  $D$  为液相中溶质扩散系数,  $k_e$  为平衡溶质分配系数,  $V$  为枝晶生长速度。

根据 Trivedi 及 Kurz 的研究, 枝晶生长过程中二次枝晶间距可表示为<sup>[21]</sup>:

$$\lambda_2 \propto Cl_D^{1/3} \quad (6)$$

其中,  $C$  为与合金毛细长度及热扩散长度相关的参量,  $l_D$  为溶质扩散长度, 可计算为:

$$l_D = D/V \quad (7)$$

由等式(5)~(7)可知, 枝晶生长过程中溶质分配行为及二次枝晶间距均与生长速度相关。根据枝晶生长模型, 其长大过程中尖端总过冷度  $\Delta T$  由 4 部分组成:

$$\Delta T = \Delta T_T + \Delta T_C + \Delta T_R + \Delta T_K \quad (8)$$

其中,  $\Delta T_T$ ,  $\Delta T_C$ ,  $\Delta T_R$  及  $\Delta T_K$  分别为热过冷, 成分过冷, 曲率过冷和动力学过冷。考虑铜模喷铸属于正

温度梯度下的非平衡凝固，等式 (8) 中热过冷度  $\Delta T_T$  可忽略不计，进而可整理为：

$$\Delta T = \Delta T_C + \Delta T_R + \Delta T_K \quad (9)$$

其中

$$\Delta T_C = mc_0 \left[ 1 - \frac{1 - k + k \ln \frac{k}{k_e}}{1 - (1 - k) \text{Iv}(P_c)} \right] \quad (10)$$

$$\Delta T_R = \frac{2\Gamma}{r} \quad (11)$$

$$\Delta T_K = \frac{V}{\mu_0} = \frac{VRT_m^2}{V_0 \Delta H} \quad (12)$$

其中， $c_0$  为合金原始成分， $m$  为平衡液相线斜率， $\Gamma$  为 Gibbs-Thomson 系数， $V_0$  为合金熔体中声速， $T_m$  为纯熔剂熔点， $r$  为枝晶尖端半径。

基于 Langer, Muller-Krumbhaar 等人界面稳定性的理论研究<sup>[22]</sup>，较大 Peclet 数情况下枝晶尖端半径  $r$  可由 KGT 模型来描述，具体表达式为<sup>[23]</sup>：

$$Vr^2 = \frac{4\pi^2 D\Gamma \cdot 1 - (1 - k) \text{Iv}(P_c)}{mc_0 (k - 1) \xi_c} \quad (13)$$

其中

$$\xi_c = 1 - \frac{2k}{\sqrt{1 + \left(\frac{2\pi}{P_c}\right)^2 - 1 + 2k}} \quad (14)$$

通过联立等式(9)和(13)，并采用表 1 中所给出合金热物性参数，可计算出不同过冷度条件下的枝晶生长速率，结果如图 6 所示。

由图 6 可看出，凝固过冷度越大，枝晶生长速率也越高。随着喷铸过程中铜模内径的减小，合金冷却

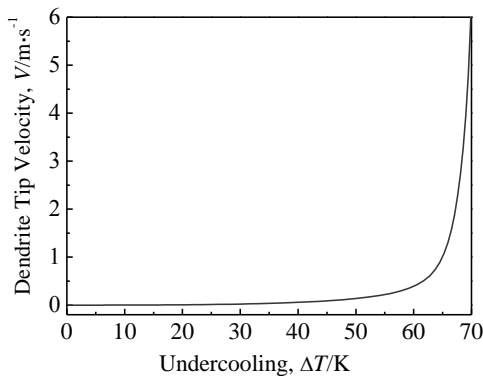


图 6 Ni-10%Nb 合金枝晶生长速率随过冷度的变化

Fig.6 Dendrite growth velocity as a function of undercooling for Ni-10%Nb alloy

速率不断提高，由等式(4)可知，凝固发生时过冷度增加，导致枝晶生长速度提高。根据等式(5)，枝晶生长速度的提高将导致非平衡溶质分配系数  $k$  趋于 1，在此条件下将发生溶质截留现象，导致枝晶主干成分  $c_s$  的提高。根据等式(7)，枝晶生长速度的提高还将导致凝固过程中界面前沿溶质扩散不充分，整个溶质扩散长度  $l_D$  降低。由等式(6)可推断， $l_D$  的降低导致二次枝晶间距  $\lambda_2$  减小。由此可见，通过枝晶生长模型的定量计算，可以很好地解释图 5 中所得实验结果的变化。

### 3 结 论

1) 采用阶梯铜模喷铸方式，获得不同冷却速率条件下亚快速凝固 Ni-10%Nb 合金。通过 Procast 数值计算可知，铜模内径越小，冷却速率越大，二者关系为： $R_c = 568 \exp(-d/2.6) + 40.2$ 。

2) 随冷却速率增加，凝固发生时过冷度提高。通过枝晶生长模型的计算，枝晶生长速度也随之增加。溶质扩散长度的减小导致二次枝晶间距的减小，具体关系为： $\lambda_2 = 911 R_c^{-0.95}$ 。

3) 枝晶生长速度的增加，导致溶质截留现象趋于严重，枝晶主干中溶质含量不断增加，具体关系为： $c_s = 0.82 \exp(R_c/106) + 5.34$ 。

### 参考文献 References

[1] Jiao Sha(焦 莎), Zhang Jun(张 军), Jin Tao(金 涛) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(5): 1028

[2] Liu F, Yang G C. *Int Mater Rev*[J], 2006, 51(3): 145

[3] Yu Qiuying (于秋颖), Dong Jianxin (董建新), Zhang Maicang (张麦仓) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(7): 1507

[4] Zhang Bing(张 兵), Cao Xuegang(曹雪刚), Liu Changkui(刘昌奎). *Failure Analysis and Prevention*(失效分析与预防)[J], 2013, 8(3): 191

[5] Zheng Liang(郑 亮). *Journal of Aeronautical Materials*(航空材料学报) [J], 2006, 26(3): 7

[6] Wang Wei(王 威), Xuan Fuzhen(轩福贞), Miao Zhujun(缪竹骏) *et al.* *Materials for Mechanical Engineering*(机械工程材料)[J], 2011, 35(9): 64

[7] Zhang Jianfei(张建飞), Shen Jun(沈 军), Shang Zhao(商 昭) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程) [J], 2013, 42(2): 263

[8] Ye Xiaoying (叶校瑛), Dong Jianxin (董建新), Zhang Maicang (张麦仓). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(7): 1421

- [9] Li Jinfu(李金富), Lü Yili(吕衣礼), Yang Gencang(杨根仓) *et al. Acta Metallurgica Sinica* (金属学报)[J], 1998, 34(6): 586
- [10] Li Chenxi(李晨希), Guo Taiming(郭太明), Li Rongde(李荣德) *et al. Founder*(铸造)[J], 2004, 53(12): 1011
- [11] Hu Yongqiang(胡永强), Guo Xiping(郭喜平), Guo Haisheng(郭海生). *Journal of Materials Engineering*(材料工程)[J], 2010, 14 (6): 5
- [12] Sha Jiangbo(沙江波). *Aeronautical Manufacturing Technology* (航空制造技术)[J], 2010, 55(14): 59
- [13] Wu Kai(吴凯), Liu Guoquan(刘国权), Hu Benfu(胡本芙) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程) [J], 2012, 41(4): 685
- [14] Zhang Lihui(张丽辉), Hu Chunyan(胡春燕), Liu Delin(刘德林) *et al. Failure Analysis and Prevention*(失效分析与预防)[J], 2012, 7(2): 72
- [15] Rajabi M, Simchi A, Davami P. *Mater Sci Eng A*[J], 2008, 492 (1): 443
- [16] Tolochko O V, Gonchukova N O. *Glass Phys Chem*[J], 2006, 30(6): 532
- [17] Leonhardt M, Loeser W, Lindenkrenz H G. *Acta Mater*[J], 1999, 47(10): 2961
- [18] Li Jinfu(李金富). *Structure Formation and Directional Solidification of Undercooled Ni-Cu Alloy* (过冷 Ni-Cu 合金的组织形成规律及其定向凝固研究)[D]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University, 1998
- [19] Aziz M J. *J Appl Phys* [J], 1982, 53(2): 1158
- [20] Wang H F, Liu F, Yang W *et al. Acta Mater*[J], 2008, 56(4): 746
- [21] Trivedi R, Kurz W. *Acta Metall* [J], 1994, 42(1): 15
- [22] Langer J S, Muller-Krumbhaar M. *Acta Metall*[J], 1978, 26(11): 1681
- [23] Kurz W, Giovanola B, Trivedi R. *Acta Metall*[J], 1986, 34(5): 823

## Effect of Cooling Rate on Non-equilibrium Solidified Microstructure of Ni-Nb Alloy

Chen Shengna<sup>1</sup>, Lai Cun<sup>1</sup>, Yu Huan<sup>1</sup>, Yang Wei<sup>1</sup>, Zhang Yanlong<sup>1</sup>, Hu Xiao<sup>2</sup>

(1. National Defence Key Discipline Laboratory of Light Alloy Processing Science and Technology,

Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China)

(2. South Aviation Industry Limited Corporation, Aviation Industry Corporation of China, Zhuzhou 412002, China)

**Abstract:** Non-equilibrium solidification of Ni-10wt%Nb alloy was carried out by a step copper-mould casting method and the cooling rate for different inner diameters was calculated using Procast software. The microstructure features including secondary dendrite spacing and solute content were characterized by optical microscope, scanning electron microscope and energy dispersive spectrum equipment. Results show that the cooling rate increases with decreasing the inner diameter of copper-mould, which causes the reduction of secondary dendrite spacing and the enhancement of solute content in dendrite trunk. On this basis, the migration rate of solid/liquid interface was calculated by a dendrite growth theory. The analysis shows that both the undercooling prior to solidification and dendrite growth rate increase with increasing cooling rate. As a consequence, the solute trapping phenomenon becomes serious, resulting in solute supersaturated in dendrite trunk. Moreover, the increased cooling rate is beneficial for reducing the length of solute-rich region ahead of solid/liquid interface, which contributes to the decrease of secondary dendrite spacing.

**Key words:** Ni-Nb alloy; cooling rate; secondary dendrite spacing; non-equilibrium solidification microstructure

---

Corresponding author: Yu Huan, Ph. D., Professor, National Defence Key Discipline Laboratory of Light Alloy Processing Science and Technology, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, P. R. China, Tel: 0086-791-86453167, E-mail: lmpfyh@163.com