

[文章编号] 1004-0609(2002)02-0305-04

MC 型碳化物的稳态/非稳态凝固转化机制^①

陈 瑶, 王华明

(北京航空航天大学 材料学院 激光材料加工与表面工程实验室, 北京 100083)

[摘 要] 分析了平衡凝固 MC 碳化物规则块状八面体稳态生长的条件及影响 MC 碳化物稳态生长的因素。结果表明: 凝固过程中局部冷却速度的改变以及熔体中局部热流方向的扰动, 都将影响熔体中 MC 碳化物形成元素的扩散, 导致 MC 碳化物偏离稳态生长条件, 从而使其生长形态多样化。

[关键词] 碳化物; 稳态/非稳态生长; 凝固机制

[中图分类号] TF 123.3⁺1; TG 114

[文献标识码] A

MC 碳化物是铸造镍基高温合金和高合金钢中的主要析出相之一, 其形态、大小及其分布对材料的力学性能和铸造性能有很大的影响^[1~3]。MC 碳化物在平衡凝固条件下为规则的八面体结构^[4], 且文献[5]通过计算 MC 碳化物中不同晶面的界面能证实了规则块状八面体 MC 的外表面由{111}组成。随着凝固条件的改变, MC 碳化物的生长形态由规则八面体转化为汉字体状、不规则块状和高度分枝的花草状^[6~8]。但迄今为止 MC 碳化物这类小面晶体在凝固过程中生长的稳定性及其与生长形态多样性之间的关系尚不清楚。本文作者试图通过对 MC 碳化物生长过程的分析, 给出规则八面体 MC 在稳态生长时的条件, 研究 MC 碳化物的稳态/非稳态转变及其对 MC 碳化物生长形态的影响。

1 实验方法

为了研究 MC 碳化物生长形态的多样性, 实验采用激光表面原位合金化的方法研究 TiC 型 MC 碳化物的凝固生长形态。选用 Ti-48Al-2Cr-2Nb 合金(以下简称 TiAl 合金)作为基体材料, 基体尺寸为 30 mm × 15 mm × 8 mm。TiAl 合金试样表面预置约 0.3 mm 厚的碳粉后, 用高能激光束对其进行表面熔化, 实现碳元素的原位表面合金化, 经快速凝固后在 TiAl 合金表面获得以 TiC 型 MC 碳化物为增强相的复合材料涂层。激光表面合金化实验在 5 kW 连续 CO₂ 激光器和 400 W Nd:YAG 脉冲激光器上进行。实验所用连续激光器的激光处理参数是

激光功率(P) 3.0 kW, 激光束束斑直径(D) 3.0 mm, 激光束与试样的相对移动速度(v) 2~34 mm/s。脉冲激光器处理时的参数为激光功率(P) 17 W, 离焦量 10 mm, 脉宽 1.5~4.0 μs。

取试样的纵断面按常规金相制备方法制备金相试样, 以 HNO₃-HF-H₂O 溶液为腐蚀剂对试样进行腐蚀以观察 TiC 型 MC 碳化物的生长形态。利用光镜(OM)、扫描电镜(SEM)进行显微组织观察, 利用 X 射线衍射仪(XRD)对合金化涂层进行物相分析。

2 结果与讨论

图 1 所示分别为不同激光处理条件下 TiC 型 MC 碳化物的生长形态。从图 1 可看出, 随着凝固条件的改变, TiC 型 MC 碳化物的生长形态与其在稳态生长(平衡凝固条件)时所呈现的规则块状八面体结构有着根本的区别。

Jackson^[9]通过对晶体熔化熵的计算定义了判别小面晶体和非小面晶体的判据。他认为当晶体的 $\alpha = \frac{\Delta H_m}{KT_m} \frac{\eta}{\mu}$ 大于 8.4 J/K 时, 晶体为小面晶体, 式中 μ , η 分别为晶体内部和晶体表面的近邻原子数, 且 η/μ 随晶面的不同而取值不同, 即 η/μ 在一定程度上反映了不同晶体学方向。对于 MC 碳化物而言, 其不同晶面的 α 值均为 5~7^[5]。很明显, 这类具有小面晶体特征的 MC 碳化物在凝固时的固/液界面是光滑的, 其生长是依靠生长界面上的台

① [基金项目] 国家自然科学基金资助项目(59971003)

[收稿日期] 2001-06-19; [修订日期] 2001-09-03

[作者简介] 陈 瑶(1970-), 男, 博士研究生。

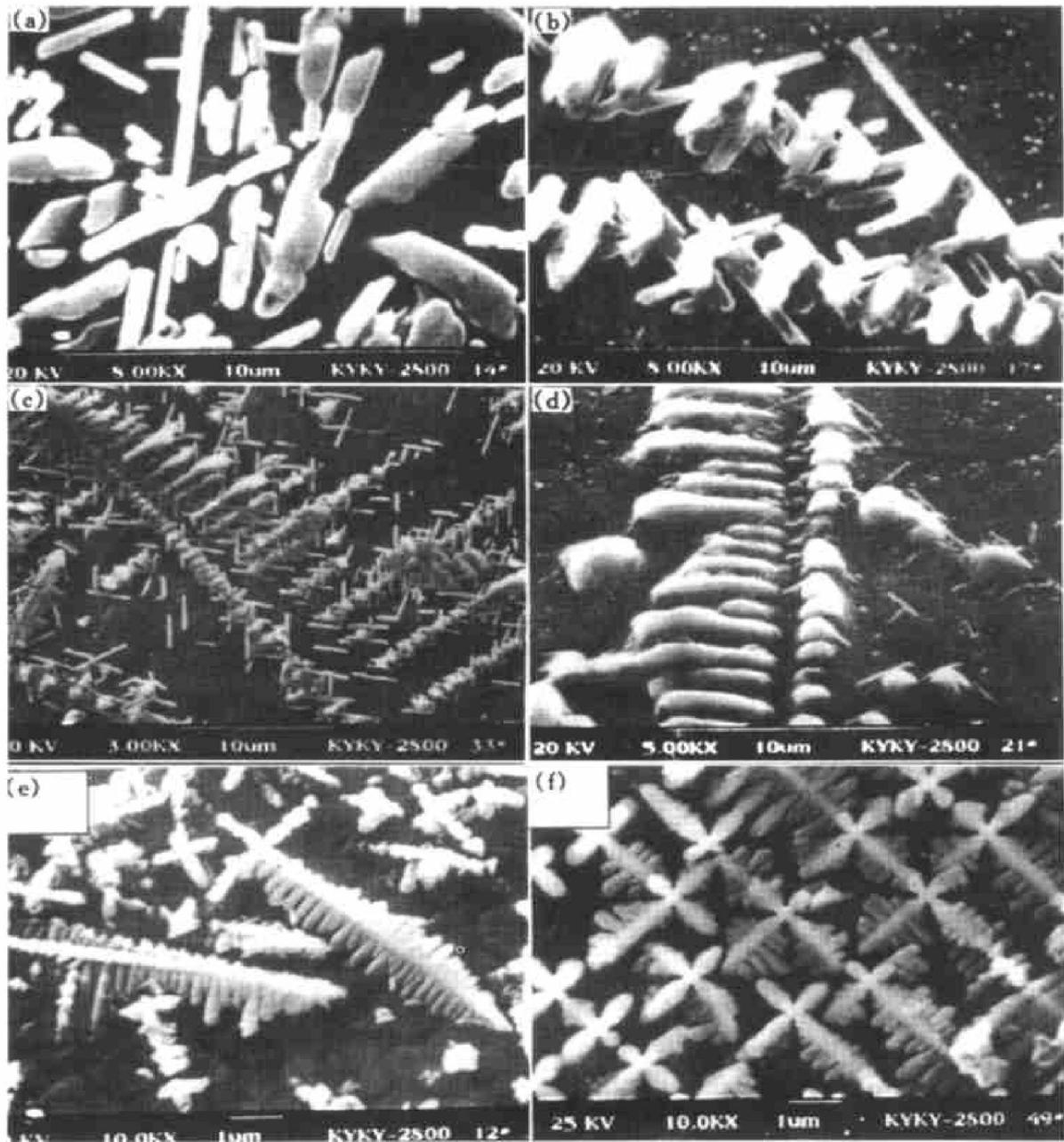


图 1 不同激光处理条件下 TiC 型 MC 碳化物的生长形态

Fig.1 Growth morphologies of TiC type MC carbide under different laser treatment parameters

- (a) $-P= 3.0 \text{ kW}$, $D= 3.0 \text{ mm/s}$, $v= 2.0 \text{ mm}$;
- (b) $-P= 3.0 \text{ kW}$, $D= 3.0 \text{ mm}$, $v= 6.0 \text{ mm/s}$;
- (c) $-P= 3.0 \text{ kW}$, $D= 3.0 \text{ mm}$, $v= 16.4 \text{ mm/s}$;
- (d) $-P= 3.0 \text{ kW}$, $D= 3.0 \text{ mm}$, $v= 34.0 \text{ mm/s}$;
- (e) $-P= 17 \text{ W}$, width of pulse 1.5 m, defocus distance 10 mm;
- (f) $-P= 17 \text{ W}$, width of pulse 4.0 m, defocus distance 10 mm

阶以侧面生长的方式长大。这些生长台阶一般由那些不会被生长消除的晶体缺陷提供，如暴露于生长表面的螺位错、孪晶界和旋转晶界，因此小面晶体的生长形态多为块状、薄片状和须状。

当 MC 碳化物最初在熔体内部自发形核时，从界面自由能最小的角度看，其理想的生长形态应为宏观上近似于球形的多面体，即该多面体的表面总是由界面能较小的晶面所组成。一般而言，晶体的生长速度取决于原子沉积到生长界面上的速率和原子脱离生长界面速率间的差值，前者与溶质元素在

熔体中的扩散速率有关，后者则取决于生长界面原子尺度上的粗糙程度^[10]。由于小面晶体中的高指数晶面趋向于固有的粗糙并含有许多台阶，由熔体中扩散而来的溶质原子向这些晶面上的沉积比较容易；而光滑的低指数晶面则使溶质原子的沉积比较困难，因此熔体内部形成的近于球形的多面体 MC 碳化物晶胚中不同晶面的生长速度明显地呈各向异性。这样，当达到稳态生长的条件时，高指数晶面因其生长速度快而最终消失，低指数晶面则因其生长速度慢而形成了晶体的外表面。刘林等^[5]根据界

面能最小原理, 证实了在稳态生长条件下 MC 碳化物呈规则的块状八面体结构, 且这些规则八面体 MC 的外表面均由 {111} 面组成, 即八面体的每一个顶点由 4 个 {111} 面相交而成。万华明等^[11]通过计算得出了稳态生长时 MC 碳化物八面体顶点前沿熔体中其形成元素的溶质流密度最大, 而 {111} 面中心处最小。因此, MC 碳化物生长界面前沿的熔体中, 在其顶点至 {111} 面中心之间存在一个溶质扩散场, 使 MC 碳化物周围熔体中温度场和溶质场呈对称分布, 从而保证了 MC 碳化物的每个 {111} 面的生长速度相等, 每个顶角沿 <110> 方向的生长速度也相等。图 2 所示为稳态生长条件下形成规则八面体 MC 碳化物时各生长速度矢量间的关系。

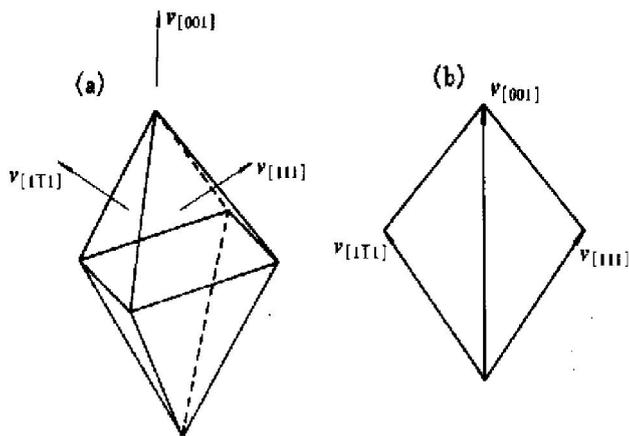


图 2 形成规则八面体 TiC 时生长速度矢量间的关系

Fig. 2 Relationship of growth velocity vectors between regular octahedron of TiC

- (a) —Octahedron showing {111} planes parallel to external facets;
- (b) —Growth velocity vectors between two adjacent {111} planes and vertex

具有 fcc 结构的 MC 碳化物中与 $(1\bar{1}1)$ 间的夹角约为 70.5° , 在图 2(b) 所示的矢量四边形中, 可得到:

$$v_{[001]}^2 = v_{[1\bar{1}1]}^2 + v_{[111]}^2 - 2 \times v_{[1\bar{1}1]} \times v_{[111]} \times \cos(180^\circ - 70.5^\circ) \quad (1)$$

当 $v_{[1\bar{1}1]} = v_{[111]}$ 时,

$$v_{[001]}^2 = 2v_{[111]}^2 - 2 \times v_{[111]}^2 \times \cos(180^\circ - 70.5^\circ) \\ v_{[001]} \approx 1.6v_{[111]} \quad (2)$$

从以上推导可知, 当八面体 TiC 的每个 {111} 面的生长速度 $v_{\langle 111 \rangle}$ 相等, 各个顶角沿 <001> 方向的生长速度 $v_{\langle 001 \rangle}$ 也相等, 且满足 $v_{\langle 001 \rangle} \approx 1.6v_{\langle 111 \rangle}$ 时, TiC 型 MC 碳化物的生长形态为规则的八面体。

当凝固偏离平衡凝固条件后, MC 碳化物的生

长形态也开始偏离其稳态生长时的八面体块状。导致 MC 碳化物生长形态发生变化的因素可能主要是以下两个方面: 1) 冷却速度的影响 当 MC 碳化物从熔体中的析出偏离平衡凝固条件时, 随着冷却速度的增加, MC 碳化物形成元素在熔体中的扩散受到了很大程度的制约, 这样在稳态生长时八面体顶点与其外表面之间的溶质平衡扩散过程被打破, 导致顶点前沿熔体中 MC 形成元素的富集, 而外表面中心前沿熔体中的 MC 形成元素相对贫乏, 因此 MC 碳化物在其顶点处沿 <001> 方向的生长与其外表面的生长间的各向异性加剧; 同时伴随着 MC 碳化物非稳态生长过程的进行, MC 的尺寸也相应增大, 使熔体中的 MC 碳化物形成元素从顶点到其外表面的扩散距离增大, 这无疑也加剧了 MC 生长速度的各向异性, 从而导致八面体 MC 向枝晶状 MC 的转化。冷却速度的增加, 又促使晶体中缺陷(如螺位错、孪晶等)密度的增加, 为小面晶体的 MC 碳化物的生长提供了更多的生长台阶。MC 碳化物可通过孪晶等方式将其生长方向改变至熔体中其形成元素的富集区, 宏观上产生了 MC 的分枝, 如文献[7, 8]中在快速凝固条件下所观察到的 MC 呈高度分枝的辐射状和花草状。2) 如果凝固过程中的热流方向在其局部区域发生改变, 也将影响 MC 碳化物形成元素在熔体中的扩散, 从而使 MC 的生长偏离其平衡凝固条件下的稳态生长。此外, 局部热流方向的改变, 将直接影响 MC 的生长方向, 使 MC 沿着与热流方向最接近的晶体学方向生长。

作为小面晶体的 MC 碳化物, 它的生长是一个十分复杂的热力学和动力学过程。除受以上两种因素的影响外, MC 碳化物的生长环境、生长方式(强制生长或是自由生长)、熔体中其他合金元素的分布及其对 MC 生长界面的界面能大小的影响等方面, 都将影响 MC 的生长过程及生长形态, 这些因素将在以后的工作中加以研究和分析。

3 结论

1) 形成规则八面体 MC 碳化物的稳态生长条件是其周围熔体中的温度场和溶质场呈对称分布, 此时八面体 MC 的每个 {111} 的生长速度 $v_{\langle 111 \rangle}$ 相等, 每个顶点沿 <001> 方向的生长速度 $v_{\langle 001 \rangle}$ 相等, 且 $v_{\langle 001 \rangle} \approx 1.6v_{\langle 111 \rangle}$ 。

2) 凝固过程中冷却速度的改变以及熔体中局部热流方向的扰动, 都将影响熔体中 MC 碳化物形

成元素的扩散, 导致 MC 碳化物偏离稳态生长条件, 从而使其生长形态的多样化。

[REFERENCES]

- [1] Gell M, Levevant G R. The fatigue of the nickel-base superalloy, Mar-M200, in single-crystal and columnar-grained forms at room temperature [J]. Transaction of the Metallurgical Society of AIME, 1968, 242: 1869–1879.
- [2] Youshinori Murata, Kiyoshi Suge, Natsuo Yukawa. Effect of transition elements on the properties of MC carbide in ir-100nickel-based superalloy [J]. Journal of Materials Science, 1986, 21: 3653–3660.
- [3] Leverent G R, Gell M. The elevated temperature fatigue of a nickel-base superalloy mar-M200, in conventionally-cast and directionally solidified forms [J]. Transaction of the Metallurgical Society of AIME, 1969, 245: 1167–1173.
- [4] 刘林, 傅恒志, 史正兴. 凝固参数对定向镍基铸造高温合金中 MC 碳化物生长特性的影响 [J]. 航空学报, 1986, 7(2): 181–185.
LIU Lin, FU Heng-zhi, SHI Zheng-xing. The effects of solidification parametres on the growth behavior of MC carbide in directionally solidified nickel base superalloy [J]. Acta Aeronautica & Astroinautica, 1986, 7(2): 181–185.
- [5] 刘林, 傅恒志. 高温合金中碳化物的初生形貌与晶体结构的关系 [J]. 金属学报, 1989, 25A(4): 282–287.
LIU Lin, FU Heng-zhi. Relation between primary morphology and crystal structure of MC carbide precipitated in superalloy [J]. Acta Metallurgica Sinica Metal, 1989, 25A(4): 282–287.
- [6] LIU Lin, FU Heng-zhi. Effect of solidification conditions on MC carbide in a nickel-base superalloy in 738LC [J]. Scripta Metallurgica & Materialia, 1994, 30: 587–593.
- [7] WANG Hua-ming, HU Zhuang-qi, TANG Ya-jun, et al. Rapidly solidified MC carbide morphologies of a laser-glazed single-crystal nickel-base superalloy [J]. Mater Sci Eng, 1992, A156: 109–116.
- [8] 王华明, 张静华, 汤亚俊, 等. 冷却速度对单晶镍基高温合金快速凝固 MC 碳化物生长形态的影响 [J]. 机械工程学报, 1993, 29(1): 47–50.
WANG Hua-ming, ZHANG Jing-hua, TANG Ya-jun, et al. Effect of cooling rate on the rapidly solidified morphology of MC carbide of a laserglazed single-crystal Ni-base superalloy [J]. Chinese Journal of Mechanical Engineering, 1993, 29(1): 47–50.
- [9] Jackson K A. Liquid metal & solidification ohio [J]. ASM, 1958: 17.
- [10] Kurz W, Fisher D J. Fundamental of Solidification [M], (in Chinese). Xi'an: Northwestern Polytechnical University Press, 1987. 36.
- [11] 万华明, 刘林, 田荫棠, 等. 多石体晶体从金属熔体中生长的形态分析 [J]. 西北工业大学学报, 1992, 10(3): 318–322.
WAN Hua-ming, LIU Lin, TAN Yin-tang, et al. Morphological analysis for polyhedral crystal growing from metallic melt [J]. Journal of Northwester Polytechnical University, 1992, 10(3): 318–322.

Steady and non-steady-state solidification mechanism of MC carbide

CHEN Yao, WANG Hua-ming

(Laboratory of Laser Materials Processing and Surface Engineering, School of Materials,
Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083, China)

[Abstract] The solidification conditions for forming regular octahedral MC carbide under equilibrium solidification conditions were studied, and the influencing factor to steady and non-steady-state growth mechanism were discussed. Results indicate that solidification cooling rate and disturbance of local heat flow in the melt strongly affect the diffusion of MC carbide forming elements, leading to the departure of MC carbide from stable growth, and the diversification of MC carbide growth morphology.

[Key words] carbide; steady and non-steady-state growth; solidification mechanism

(编辑 龙怀中)