

籽晶法生长高温合金单晶凝固界面研究

Solidification Interface in Growth of Single Crystal

Superalloys by Seeding Technique

赵乃仁^{1,2}, 李金国², 刘金来², 王志辉²,

金涛², 孙晓峰², 管恒荣², 杨洪才¹, 胡壮麒^{1,2}

(1 东北大学, 沈阳 110004; 2 中国科学院 金属研究所, 沈阳 110016)

ZHAO Nai-ren^{1,2}, LI Jin-guo², LIU Jin-lai²,

WANG Zhi-hui², JIN Tao², SUN Xiao-feng², GUAN Heng-rong²,

YANG Hong-cai¹, HU Zhuang-qi^{1,2} (1 Northeastern University, Shenyang 110004,

China; 2 Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

摘要: 研究了籽晶法生长单晶高温合金中固液界面的演变规律。实验结果表明: 在籽晶法生长高温合金单晶的起始过程中, 凝固系统经非稳态自组织过程达到稳态生长, 凝固界面经历了由平界面—胞状界面—枝晶界面的转化过程, 胞枝晶间距根据凝固参数及初始形态自行调整, 其调整模式主要有竞争淘汰、尖端开裂和高次分枝三种。在生长起始端存在着籽晶与单晶的融合区, 融合区的成分取决于籽晶成分和单晶成分。

关键词: 单晶高温合金; 晶体生长; 籽晶; 固液界面

中图分类号: TG132.32 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2007)11-0024-04

Abstract: The evolution of solid/liquid interface during single crystal superalloy growth by seeding technique was investigated. The experiment results shows that the single crystal superalloy growth started from the top of seeds and the microstructure underwent the transformation from the unsteady self-organized to stable state. Solid/liquid interface changed from planar to cellular, then to dendrite. Primary arm spacing of cellular and dendrite crystal was modified by solidification parameters and initial morphology. Three types of adjusted model including competition selection, tip split and high order branching of dendrite can be identified. Fusion zone occurred between seeds and single crystal in starter growth. The composition of mushy zone depended on the chemical composition of seeds and the single crystal superalloy.

Key words: single crystal superalloy; crystal growth; seed; solid/liquid interface

镍基单晶高温合金具有优良的高温性能, 是目前制造先进航空发动机和燃气轮机叶片的主要材料^[1,2]。单晶高温合金具有显著的各向异性, 不同晶体取向的弹性模量、热疲劳性能、蠕变性能等具有数十倍的差异, 例如 Ni-6.8Al-13.8Mo-6W 合金^[3] $\langle 111 \rangle$ 晶向在 980℃, 280MPa 条件下的断裂寿命是 $\langle 001 \rangle$ 晶向的 9 倍, 产生 1% 蠕变的时间是 $\langle 001 \rangle$ 晶向的 41 倍。CMSX-2^[4] 在 760℃, 750MPa 条件下 $\langle 001 \rangle$ 晶向的应力断裂寿命是 $\langle 011 \rangle$ 和 $\langle 111 \rangle$ 晶向的 20 倍以上, PWA1480^[5] 不同取向的变形机制不同, $\langle 100 \rangle$ 取向为八面体滑移, 而 $\langle 111 \rangle$ 取向为四面体滑移; $\langle 001 \rangle$ 取向的拉伸性能好于 $\langle 011 \rangle$ 方向, 但 $\langle 011 \rangle$ 取向的单晶压缩性能好于 $\langle 001 \rangle$ 取向。对 JC6Φ 合金和 JC32 合金^[6] 的研究表明, 室温 $\langle 111 \rangle$ 取向的弹性模量几乎是 $\langle 001 \rangle$ 取

向的 2 倍, 即使在 1000~1100℃ 的高温下, 单晶合金的持久性能仍然明显地具有各向异性, $\langle 111 \rangle$ 取向的持久强度比 $\langle 001 \rangle$ 取向高 10%~15% 以上, 持久寿命高 3 倍, $\langle 011 \rangle$ 取向持久强度最低。因此, 研究单晶高温合金的各向异性, 对充分发挥单晶合金性能潜力非常重要。要获得较大尺寸且具有不同取向的单晶体, 籽晶法^[7,8] 是一种非常有效的制备工艺之一。在籽晶法生长单晶过程中, 籽晶和熔融高温合金液相之间的相互作用即固液相界面演变机制对能否成功生长单晶体有着决定性的作用。因此, 研究籽晶法生长单晶凝固界面的变化规律具有十分重要的意义。

1 实验方法

实验在工业用大型双区加热 ZGD-2 真空单晶炉

中进行的,所用合金为一种无铼单晶高温合金 DD98。铸型为刚玉模组,采用 DD98 和 Ni+13% W(质量分数)两种籽晶,单晶棒用 33% H₂O₂+ 67% HCl(体积分数)进行宏观腐蚀,鉴别结构完整性,不含杂晶的〈001〉单晶棒,经背射劳埃像法测定晶体取向后,分别沿〈011〉和〈111〉方向切取 $\phi 7.2\text{mm}$ 的圆柱作为籽晶。

生长的单晶,分别切取三个取向的纵截面,制成金相试样,腐蚀剂为: 20g CuSO₄+ 100mL HCl+ 80mL H₂O。在 Leica 光学显微镜上观察其枝晶形态,用 JSM-6301F 型场发射电子显微镜进行高倍组织分析和能谱分析。

2 结果与讨论

图 1 为单晶起始生长过程的组织形貌,其中图 1a

采用 Ni+ W 籽晶,图 1b 采用 DD98 籽晶。在生长单晶过程中凝固界面经历了由平界面—胞状界面—枝晶界面的转化过程。利用籽晶法生长单晶时,在浇注金属液后静置,籽晶上端因局部过热而熔化为液态,进而与单晶合金金属液混合,并在高温下溶质迅速扩散达到均匀状态。籽晶底端未熔化的部分因与水冷结晶器接触,热量迅速被导出,固液界面前沿形成较大温度梯度,而此时抽拉速率为零,根据成分过冷理论^[9],此时合金将以平面方式生长。刚开始抽拉时,由于散热能力的限制,凝固速率明显地滞后于抽拉速率,这时凝固只能在材料的结晶内禀特性驱动下,经特定的非稳态自组织过程达到所施加的凝固速率,在这个过程中,凝固速率不断增加,界面以加速的形式向前推进,完成了平面—胞状—枝晶转变。

在单晶的起始生长过程中,胞晶和枝晶将根据凝

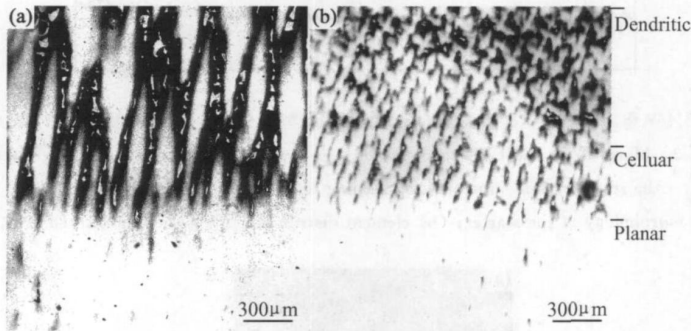


图 1 不同合金作为籽晶时单晶生长起始端组织形貌

(a) Ni+ W 籽晶; (b) DD98 籽晶

Fig 1 Morphology of the starter of single crystal during growth the single crystal superalloy by seeding technique with different seed alloys

(a) Ni+ W seed; (b) DD98 seed

固参数及初始形态自行调整一次枝晶间距,直至达到稳态生长时凝固参数所对应的值。胞枝晶间距的调整模式主要有三种: 竞争淘汰、尖端开裂和高次分枝。在本实验中,这几种机制同时存在,如图 2 所示。其中图 2a 采用 Ni+ W 籽晶,图 2b 采用 DD98 籽晶。在平界面失稳后,形成了大量的胞晶,随着凝固的进行,这些胞晶相互竞争淘汰;如图 2a,当胞晶向枝晶转变时,为了调整枝晶间距,有的胞晶尖端分裂;如图 2b,以枝晶凝固时,随着凝固速率的增加,枝晶主要采用高次分枝的方法来调整枝晶间距。

应用能谱分析 EDX 对 DD98 和 Ni+13% W(质量分数,下同)两种籽晶在生长起始阶段的成分分布进行了线扫描分析。图 3a 为 Ni+13% W 籽晶的生长起始端组织,右端为原始籽晶,左端为外延生长的单晶,可以看到平面和胞晶组织,在平面生长部分和籽晶之间

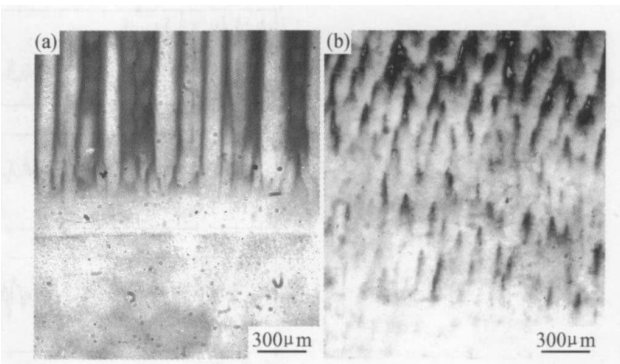


图 2 不同合金作为籽晶时单晶生长起始过程的一次枝晶间距调整

(a) Ni+ W 籽晶; (b) DD98 籽晶

Fig 2 The primary arm spacing adjusting at the starter of single crystal during growth the single crystal superalloy by seeding technique with different seed alloys

(a) Ni+ W seed; (b) DD98 seed

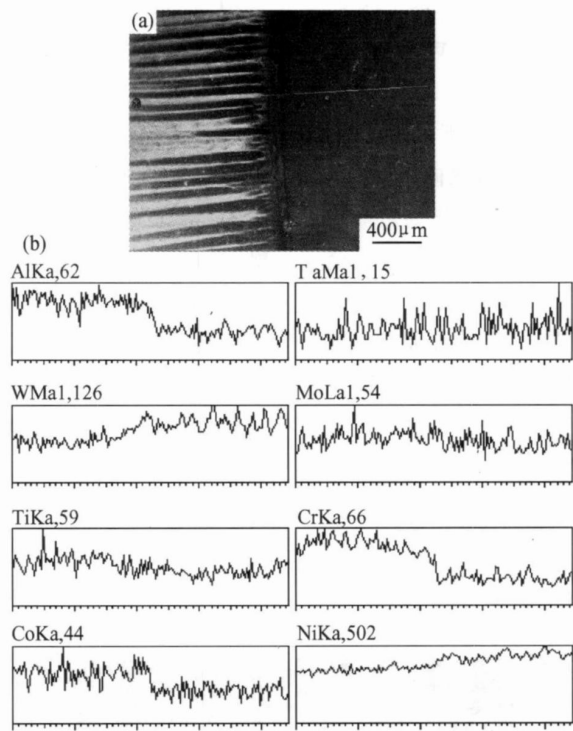


图 3 Ni-13%W 作为籽晶时单晶生长起始端组织形貌及能谱分析 (a)组织形貌;(b)合金成分分布
Fig. 3 Morphology and EDX spectrum of the starter of single crystal during growth
the single crystal superalloy by seeding technique with Ni-13%W seeds
(a) morphology of the starter; (b) element distribution along the line marked in (a)

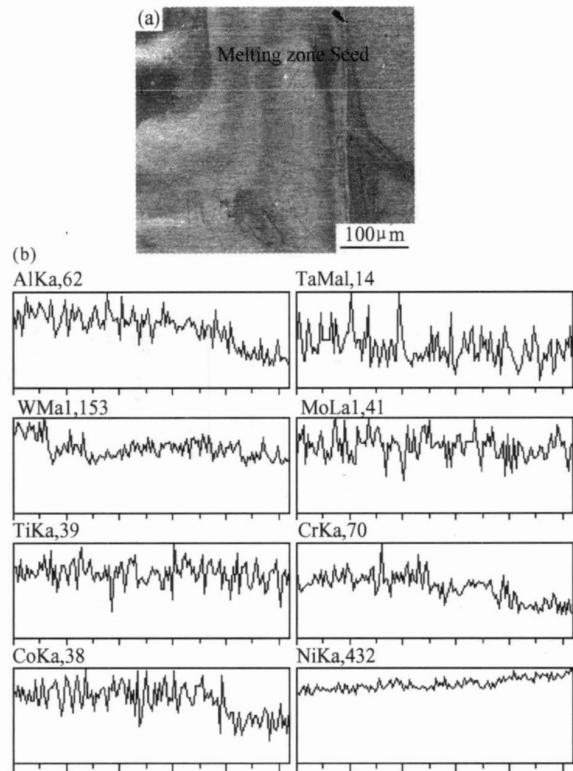


图 4 Ni-13%W 作为籽晶时单晶生长起始端融合区组织形貌及能谱分析 (a)组织形貌;(b)成分分布
Fig. 4 Morphology and EDX spectrum of the melting zone at the starter of single
crystal during growth the single crystal superalloy by seeding technique with Ni-13%W seeds
(a) morphology of the melting zone; (b) element distribution along the line marked in (a)

有一层明显的带状区域(如箭头所示)。图 3b 为沿图 3a 中所划直线路径的能谱分析,可以看出在籽晶部分和外延生长单晶部分存在显著的成分差别,有一明显的过渡区域,这部分区域是由熔化的籽晶与金属液在高温下扩散混合后形成的组织。由于该处的成分既不同于籽晶,又不同于单晶的成分,所以形成了图中所示的带状区域。图 4 所示为带状区域的组织形貌和能谱分析结果。可见,籽晶生长的融合区与原始籽晶之间有着明显的分界线,能谱分析表明,在这一区域成分比较均匀,元素的含量变化不大。在这一区域实现了单晶与籽晶的充分融合,在籽晶的生长台阶上完成堆垛生长。

图 5 为 DD98 籽晶的起始端能谱分析,当籽晶的成分为 DD98 时,由于外延生长的单晶成分也是 DD98,二者成分相同。虽然籽晶和生长的单晶也存在融合区,如图中较暗的区域所示,但起始端的成分分布比较均匀,没有大的波动。与 N+13%W 合金作为籽晶时不同,在起始端处未观察到图 4 中所示的带状区域,这说明带状区域是由于成分的差别造成的。

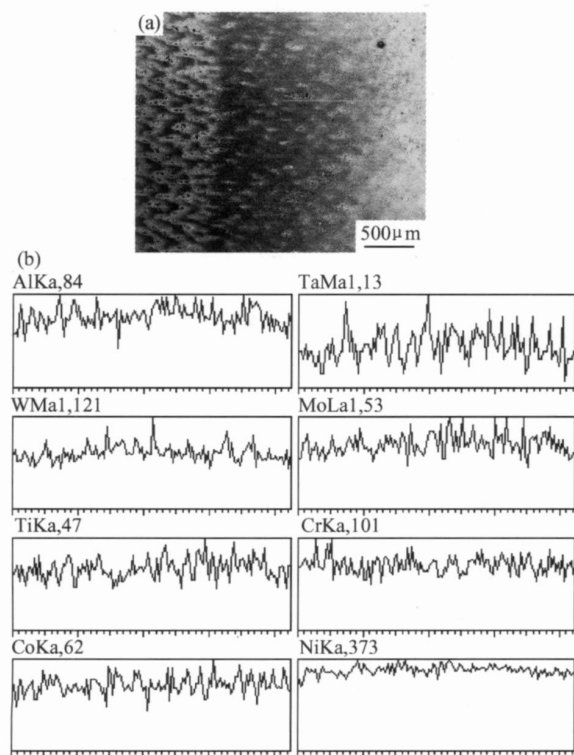


图 5 DD98 作为籽晶时单晶生长起始端组织形貌及能谱分析
(a) 组织形貌; (b) 合金成分分布

Fig 5 Morphology and EDX spectrum of the starter of single crystal during growth the single crystal superalloy by seeding technique with DD98 seeds (a) morphology of the starter; (b) element distribution along the line marked in (a)

3 结论

(1) 在单晶起始生长过程中,凝固系统在材料的结晶内禀特性驱动下,经特定的非稳态自组织过程达到稳态生长,材料的凝固界面经历了由平界面—胞状界面—枝晶界面的转化。胞晶和枝晶将根据凝固参数及初始形态自行调整一次枝晶间距,调整模式主要有竞争淘汰、尖端开裂和高次分枝三种。

(2) 籽晶的生长过程中,在生长起始端存在着籽晶与合金熔液的融合区,融合区的成分取决于籽晶成分和所生长单晶合金的成分。

参考文献

- [1] 胡壮麒,刘丽荣,金涛,等.镍基单晶高温合金的发展[J].航空发动机,2005,31(3):1-7.
- [2] 陈荣章.单晶高温合金发展现状[J].材料工程,1995,(8):3-12.
- [3] DAHAL R P, THOMAS C R, DARDI L E. The effect of crystallographic orientation on the physical and mechanical properties of an investment cast single crystal nickel-base superalloy[A]. GELL M. Superalloy[C]. Pennsylvania: Warrendale, AIME, 1984. 185-197.
- [4] KHAN T. High Temperature Alloys for Gas Turbines and Other Application 1986[M]. Liege, 3300AA Dordrecht, Holland: REIDEL D Publishing Company, 1986. 21.
- [5] SHAH D M, DUHL D N. The effect of orientation, temperature and gamma prime size on the yield strength of a single crystal nickel base superalloy[A]. GELL M. Superalloy 1984[C]. Pennsylvania: Warrendale, AIME, 1984. 105-114.
- [6] 桂忠楼.俄罗斯单晶高温合金各向异性的研究现状[J].航空制造工程,1997,(1):20-21.
- [7] FORD D A, ARTHEY R P. Development of single crystal alloys for specific engine applications[A]. GELL M. Superalloy[C]. Pennsylvania: Warrendale, AIME, 1984. 115-124.
- [8] HIGGINBORTHAM G J S, MARJORAM J R, HORROCKS F J. GB2112309A[P]. UK Patent, 1983.
- [9] 胡汉起.金属凝固原理[M].北京:机械工业出版社,1992. 25.

收稿日期:2007-06-21;修订日期:2007-08-23

作者简介:赵乃仁(1968—),男,东北大学材料与冶金学院,博士研究生,联系地址:辽宁沈阳中国科学院金属研究所高温合金研究部(110016)。E-mail: nrzhao@imr.ac.cn