

定向凝固过程中温度参数对含 Re 镍基单晶高温合金铸态组织的影响

Influence of Temperature Parameters During Directional Solidification on Structure of As-cast Rhenium-containing Ni-base Single Crystal Superalloy

曹腊梅¹, 杨曦桥², 薛 明¹, 蔡启舟²

(1 北京航空材料研究院 先进高温结构材料重点实验室, 北京 100095;

2 华中科技大学 材料科学与工程学院, 武汉 430074)

CAO La-mei¹, YANG Xi-qiao², XUE Ming¹, CAI Qi-zhou²

(1 Science and Technology on Advanced High Temperature Structural Materials Laboratory, Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China;

2 School of Materials Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

摘要: 研究了一种含 Re 为 4.0%~5.5% (质量分数) 的实验型镍基单晶高温合金在不同定向凝固结晶条件下铸态的宏观组织特征, 分析了凝固结晶温度参数对单晶完整性、显微疏松与共晶含量、枝晶偏析等的影响。结果表明: 高的熔体过热处理温度不仅促进合金元素分布的均匀化, 同时降低了高 Re 和高难熔元素含量的单晶合金结晶缺陷的倾向性, 提高了单晶完整性。合金熔体过热温度、铸型温度/浇注温度的适度提高有利于枝晶间的补缩, 并减少显微疏松。

关键词: 单晶完整性; 显微疏松; 枝晶偏析; 温度参数; 定向凝固

中图分类号: TG146.15; TG132.32 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2012)10-0008-04

Abstract: The as-cast macrostructure and microstructure features for an experimental rhenium-containing (4.0%~5.5% (mass fraction)) Ni-base superalloy under different directional solidification conditions was investigated. And the effects of temperature parameters during directional solidification on the single crystal integrity, micro-porosity, ($\gamma + \gamma'$) eutectic content and dendritic segregation were analyzed. The results indicate that the high melt superheating temperature not only promoted the homogenization of alloying elements, but also reduced the tendency to form defects in Ni-base single crystal superalloy containing both high Re and high levels of refractory elements. The melt feeding in the interdendritic region became more complete and the content of micro-porosity reduced with increasing the melt superheating temperature, mould temperature and casting temperature.

Key words: single crystal integrity; micro-porosity; dendritic segregation; temperature parameter; directional solidification

第三代镍基单晶高温合金中 Re 及难熔合金元素 (Re, Mo, W 和 Ta) 含量分别达到 4%~6% (质量分数, 下同) 和接近 20%^[1]。一方面这些难熔合金元素 (尤其是 Re) 通过降低元素扩散、延缓 γ' 相长大、有效阻碍位错运动以及固溶强化显著提高单晶合金的高温蠕变性能^[2,3]。另一方面, 这些难熔合金元素密度和熔点高、扩散缓慢, 使其在定向凝固过程中容易出现偏析, 材料的共晶、疏松及结晶缺陷的倾向性大; 导致 Re 和难熔合金元素含量高的高温合金铸造工艺性不及

无/低 Re 的单晶合金。大量的研究已经证明单晶合金材料的凝固组织与材料的使用性能密切相关。其中结晶取向偏离度的大小对材料不同温度下的性能产生不同的影响, 单晶完整性不仅影响材料性能的分散度, 甚至决定了材料服役的可行性^[4,5]; 枝晶偏析的存在, 使得第三代单晶合金在温度与应力作用下容易析出富集这些元素的 TCP 相、SRZ 和胞状晶团等不稳定组织^[6-10]。这些不稳定组织的存在会对合金力学性能产生不利影响, 合金中 TCP 相达到一定数量会导致基

体强度降低并成为服役时的裂纹源,降低蠕变性能;SRZ 通过减少承载面积和成为裂纹源而降低材料的断裂强度;枝晶干上的胞状晶团会急剧降低合金的蠕变性能^[11,12]。凝固组织中的共晶可通过固溶处理来消除,但过多的共晶会促进热处理后显微孔洞的形成,并与显微疏松一道成为材料服役过程中潜在的疲劳裂纹源^[13]。因此,有效控制单晶合金材料凝固组织成为了高 Re 和高难熔元素含量的第三代单晶合金研制与使用的关键。

本工作研究了一种含 Re 为 5.2% 的实验型镍基单晶高温合金在不同定向凝固结晶条件下铸态的宏观组织特征,分析了凝固结晶温度参数对单晶完整性、显微疏松与共晶含量、枝晶偏析等的影响。

1 实验方法

研究用实验型单晶合金的成分为: Ni-4Cr-12Co-2Mo-6W-5.2Re-5Al-7Ta-0.02C。采用螺旋选晶法以高速凝固(High Rate Solidificating,HRS)工艺在有一定定向凝固设备上浇注制备出[001]结晶取向单晶试棒,用于浇注的每组单晶型壳包括 12 根、尺寸为 $\phi 15\text{mm} \times 160\text{mm}$ 的试棒。为了分析凝固结晶制度对实验型单晶合金宏观组织的影响,采取了变化合金熔体过热温度而固定其他浇注工艺参数以及变化铸型和熔体浇注温度而固定其他浇注工艺参数的 A、B 两类、共计 6 种凝固结晶制度,如表 1 所示。

表 1 实验型单晶合金的定向凝固结晶制度

Table 1 Directional solidified schedules of the experimental alloy

No	Directional solidified parameter			
	Melt superheating temperature/℃	Mould temperature/℃		Casting temperature/℃
		Up heater	Down heater	
A1	1600			
A2	1640	1540	1560	1570
A3	1660			
B1		1480	1500	1520
B2	1580	1530	1550	1570
B3		1550	1570	1580

浇注的单晶试棒经宏观腐蚀液腐蚀后检测单晶完整性,采用线切割法在与浇注系统相连的试棒顶部按照垂直于[001]方向截取结晶取向检测和微观组织分析用试样。在 D8 型晶体取向快速测定仪上测定每根单晶试棒结晶取向偏离度,并按照不同凝固结晶制度浇注的模组分别统计单晶完整性;用于微观组织分析的试样经研磨和抛光后在 LEICA DM600M 光学显微

镜下以 200X 观察铸态试样显微疏松,以 50X 观察试样的枝晶形貌并测算枝晶间距,用网格法定量测量共晶含量。试样经氢氟酸、乙酸和硝酸混合溶液浸蚀后采用 ZEISS SUPRA55 型场发射扫描电镜(SEM)观察显微组织;在 JXA-8100 型电子探针仪上测定枝晶间和枝晶干合金元素的分布,并按照公式(1)计算合金元素 i 的偏析系数(k_i)。

$$k_i = C_i^{inter}/C_i^{core}$$
 (1)

其中, C_i^{inter} 和 C_i^{core} 分别表示合金元素 i 在枝晶间和枝晶干的质量分数。当 $k_i > 1$ 时,元素 i 富集于枝晶间;当 $k_i < 1$ 时,元素 i 富集于枝晶干。

2 实验结果及分析

2.1 定向凝固温度参数对单晶完整性的影响

表 2 为采用不同凝固结晶制度浇注的单晶试棒结晶取向偏离度测定结果。从表 2 可以看出随着合金熔体过热温度由 A1 的 1600℃ 提高到 A3 的 1660℃,偏离[001]主轴在 10° 以内的实验合金单晶试棒由 58.3% 增加到 83.3%,偏离主轴 10~15° 的则由 33.3% 下降到 16.7%,当熔体过热温度达到 1640℃ 及以上温度,偏离主轴超过 15° (工程上通常将 15° 作为单晶铸件能否使用的判据)的单晶试棒已经减少到 0,合金的单晶完整性得以提高。说明合金熔体在浇入铸型前的过热处理有利于凝固结晶界面稳定性的提高,降低合金结晶缺陷的倾向性。

表 2 定向凝固结晶制度对[001]结晶取向偏离度的影响

Table 2 Effect of directional solidification parameters on the deviation angle of [001] crystal orientation

No	Distribution for deviation angle of [001] crystal orientation/%		
	≤10°	10-15°	>15°
A1	58.3	33.3	8.3
A2	75.0	25.0	0
A3	83.3	16.7	0
B1	41.7	33.3	25.0
B2	50.0	25.0	25.0
B3	62.5	37.5	0

随着铸型/合金浇注温度由 B1 的 1480~1500℃/1520℃ 提高到 B3 的 1550~1570℃/1580℃,偏离[001]主轴在 10° 以内的实验合金单晶试棒由 41.7% 增加到 62.5%,但在 B1 和 B2 制度下占 25% 的单晶试棒偏离主轴超过了 15°,而偏离主轴 10~15° 的单晶试棒数呈现出随温度参数的提高先下降后增加的变化趋势;实验合金的单晶完整性总体是随着铸型温度和浇注温度的提高而增加。说明高的合金熔体过热度、

相对高的铸型和浇注温度有利于实验合金单晶完整性的提高;但对比合金熔体过热温度对实验合金单晶完整性的影响,在实验研究的铸型温度和浇注温度范围内,实验合金的单晶完整性并不高。定向凝固过程中温度参数直接影响着合金熔体凝固结晶前沿的温度梯度,在铸型移动速率固定的情况下,通常温度梯度高有利于单晶完整性的提高^[14];由此也说明对于实验合金而言,在试验的铸型与浇注温度参数条件下,熔体结晶前沿未获得足够大的温度梯度。

2.2 定向凝固温度参数对显微疏松和共晶含量的影响

图 1 所示为实验合金铸态试样中观察到的显微疏松典型形貌,主要分布在枝晶干和枝晶间交界处以及共晶附近;图 2 为实验合金铸态组织中 $\gamma+\gamma'$ 共晶分布情况。表 3 为采用不同凝固结晶制度浇注的单晶试样显微疏松和共晶含量的测定结果。从表 1 可以看出随着合金熔体过热温度的升高,铸态的显微疏松由 A1 的 0.39% 下降到 A2 的 0.16%,随着过热温度进一步提高到 A3 的 1660℃,显微疏松基本保持不变(考虑统计误差),而共晶含量随熔体过热温度的升高变化不大。随着铸型/合金浇注温度由 B1 的 1480~1500℃/1520℃ 提高到 B2 的 1530~1550℃/1570℃,显微疏松基本保持在 0.59%~0.69% 较高水平不变(考虑统计误差),当温度参数进一步提高到 B3 的 1550~1570℃/1580℃,显微疏松下降到 0.26%,而共晶含量随温度参数的升高变化不大。说明在现有定向凝固设备上采取低的浇注温度不利于实验合金微观组织的致密化。合金的结晶由形成一次枝晶轴开始,以熔融合金在枝晶间区域内凝固结束。随着熔融合金的凝固,枝晶间通道有可能被二次枝晶轴覆盖使熔融合金流动困难,枝晶间区域的供给变得困难,熔融合金的最后部分在封闭的空间内凝固,由于得不到即时补缩,形成疏松;而通常在熔体生长前沿温度梯度增加时疏松的体积分数会降低^[14]。这也在本研究中的实验结果中得到了验证。

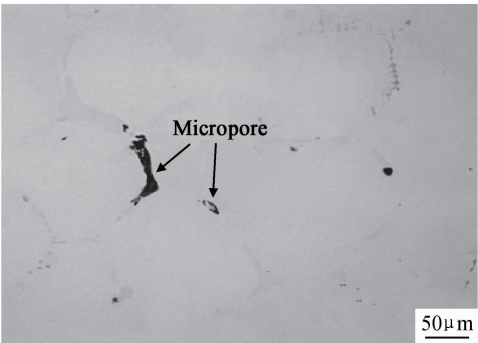


图 1 实验合金铸态显微疏松分布与形貌

Fig. 1 Distribution and morphology of as-cast micro-porosity of experimental alloy

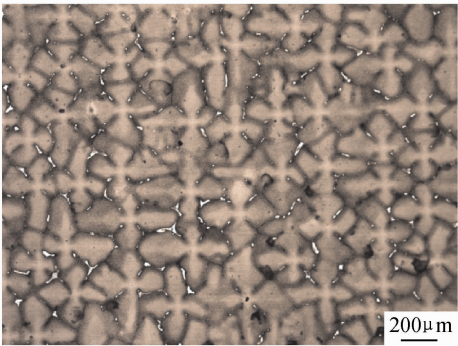


图 2 实验合金铸态组织中 $\gamma+\gamma'$ 共晶分布与形貌

Fig. 2 Distribution and morphology of as-cast $\gamma+\gamma'$ eutectic of experimental alloy

表 3 定向凝固温度参数对显微疏松和 $\gamma+\gamma'$ 共晶含量的影响

Table 3 Influence of directional solidified parameters on micro-porosity and volume fraction of the $\gamma+\gamma'$ eutectic

No	Micro-porosity/%	Volume fraction of the $\gamma+\gamma'$ eutectic/%
A1	0.39	1.70
A2	0.16	1.55
A3	0.20	1.88
B1	0.69	1.65
B2	0.59	1.65
B3	0.26	2.00

2.3 定向凝固温度参数对合金元素偏析的影响

图 3,4 分别为采用不同熔体过热温度(A1~A3)、铸型温度/浇注温度(B1~B3)浇注的单晶试样中 Al, W, Ta, Re 四种元素偏析统计结果。从中可以看出合金元素 Re 和 W 偏析于枝晶干,偏析系数小于 1;元素 Al 和 Ta 偏析于枝晶间,偏析系数大于 1。采取 B1 的低温度参数浇注的试样显现出较大的成分偏析;随着合金熔体过热温度、铸型温度和浇注温度的升高,四种元素的偏析在不同程度上均得到了改善。而与铸型温度和浇注温度变化相比,高的合金熔体过热温度对元素偏析的改善更加显著。对于单晶合金枝晶组织而言,合金熔体在浇入铸型前的过热处理不仅有利于成分的均匀化,同时在一定程度上也会提高合金凝固结晶前沿温度梯度,从而促进合金凝固组织中元素偏析的改善。相对于高的熔体处理温度和高的铸型温度和浇注温度,在较低的浇注温度和铸型温度条件下,在实验合金熔体凝固结晶前沿形成了低的温度梯度,导致凝固组织中较大的偏析产生。

因此对于含 Re 量和难熔元素总量较高的单晶合金定向凝固结晶控制而言,在陶瓷坩埚、陶瓷型壳承温能力允许的前提下,熔体的充分过热处理,结合高的铸型与浇注温度以获得较高的合金凝固结晶前沿温度梯

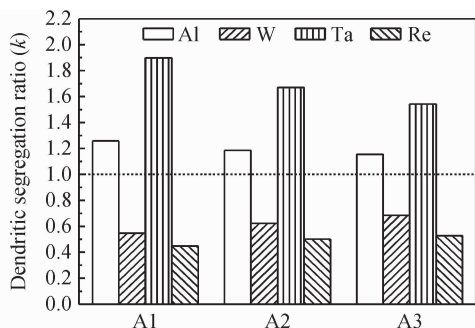


图3 不同过热处理温度下铸态枝晶偏析系数

Fig. 3 The segregation coefficient for the as-cast experimental alloy with different melt superheating temperature

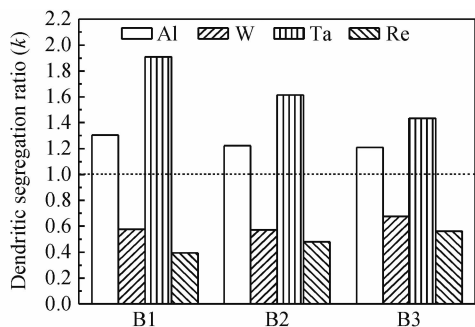


图4 不同铸型温度和浇注温度下铸态枝晶偏析系数

Fig. 4 The segregation coefficient for the as-cast experimental alloy with different mould temperature and casting temperature

度是必要的,这对提高单晶成功率、降低显微疏松、改善成分偏析具有有益的作用。

3 结论

(1)合金熔体高的过热处理温度促进了合金元素分布的均匀化,有利于凝固结晶界面稳定性的提高,降低了高 Re 和高难熔元素含量的单晶合金结晶缺陷的倾向性,提高了实验合金的单晶完整性。

(2)合金熔体过热温度、铸型温度/浇注温度的提高有利于枝晶间的补缩,减少显微疏松。而凝固结晶过程的温度参数对实验合金铸态共晶含量影响不大。

(3)随着熔体过热温度、铸型温度/浇注温度的升高,实验合金铸态组织中 Re, W, Al 和 Ta 四种元素的偏析在不同程度上均得到了改善。与铸型温度和浇注温度变化相比,高的合金熔体过热温度对元素偏析的改善更加显著。

参考文献

- [1] REED R C. The Superalloys: Fundamentals and Applications [M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2006.
- [2] RUSING J, WANDERKA N, CZUBAYKO U, et al. Rhenium distribution in the matrix and near the particle-matrix interface in a model Ni-Al-Ta-Re superalloy[J]. Scripta Materialia, 2002, 46 (3): 235—240.
- [3] GIAMEI A, ANTON D. Rhenium additions to a Ni-base superalloy: Effects on microstructure[J]. Metallurgical and Materials Transactions, 1985, 16A(11): 1997—2005.
- [4] 彭志方,严演辉. 镍基单晶高温合金 CMSX-4 相形态演变及蠕变各向异性[J]. 金属学报, 1997, 33(11): 1147—1154.
- [5] 喻健,李嘉荣,韩梅,等. 近[001]取向 DD6 单晶高温合金 980℃/250MPa 持久性能各向异性研究[J]. 材料工程, 2012, (4): 1—5.
- [6] WALSTON W S, OHARA K S, ROSS E W, et al. Rene N6: Third generation single crystal superalloy[A]. Superalloy 1996 [C]. Champion, PA: TMS, 1996. 68—71.
- [7] ACHARYA M V, FUCHS G E. The effect of stress on the microstructural stability of CMSX-10 single crystal Ni-base superalloys[J]. Scripta Materialia, 2006, 54(1): 196—198.
- [8] TIN S, POLLOCK T M. Phase instabilities and carbon additions in single-crystal nickel-base superalloys[J]. Materials Science and Engineering A, 2003, 348(1—2): 111—121.
- [9] FENG Q, CARROLL L J, POLLOCK T M. Solidification segregation in ruthenium-containing nickel-base superalloys[J]. Metallurgical and Materials Transactions, 2006, 37A(6): 1949—1962.
- [10] WALSTON W S, SCHAEFFER J C, MURPHY W H. A new type of microstructural instability in superalloys-SRZ[A]. Superalloy 1996 [C]. Warrendale, PA: TMS, 1996. 35—44.
- [11] WALSTON S, CETEL A, MACKAY R, et al. Joint development of a fourth generation single crystal superalloy[A]. Superalloy 2004 [C]. Warrendale, PA: TMS, 2004. 15—24.
- [12] ACHARYA M V, FUCHS G E. The effect of long-term thermal exposures on the microstructure and properties of CMSX-10 single crystal Ni-base superalloys[J]. Materials Science and Engineering A, 2004, 381(1—2): 143—153.
- [13] VOLEK A, SINGGER R F. Influence of solidification conditions on TCP phase formation, casting porosity and high temperature mechanical properties in a Re-containing Nickel-base superalloy with columnar grain structure[A]. Superalloy 2004 [C]. Warrendale, PA: TMS, 2004. 96—99.

基金项目:国家重点基础研究发展计划项目(2010CB631202)

收稿日期:2012-03-08;修订日期:2012-07-10

作者简介:曹腊梅(1966—),女,研究员,硕士,现从事高温合金研究,联系地址:北京市 81 信箱 1 分箱(100095),E-mail:amy. clm@sohu. com

通讯作者:杨曦桥(1991—),女,大学本科,现从事材料科学专业,联系地址:湖北省武汉市洪山区华中科技大学材料科学与工程学院(430074),E-mail: lilliansakura@sina. com