

# 熔体过热历史对 Ni 基高温合金定向凝固界面形态的影响 \*

陈 光<sup>1,2,3)</sup> 俞建威<sup>2)</sup> 谢发勤<sup>2)</sup> 傅恒志<sup>2)</sup>

1) 南京理工大学材料科学与工程系, 南京 210094

2) 西北工业大学凝固技术国家重点实验室, 西安 710072

3) 南京大学固体微结构国家重点实验室, 南京 210093

**摘 要** 在控制温度梯度、抽拉速率等工艺参数相同的条件下, 首次发现熔体过热历史对 Ni 基高温合金定向凝固界面形态具有显著影响. 随着熔体过热温度的提高和过热时间的延长, 液固界面稳定性降低; 相反, 随着低温静置时间的延长, 液固界面稳定性提高. 熔体热历史对定向凝固液固界面形态影响的根本原因在于对熔体结构状态的改变, 进而影响凝固过程.

**关键词** 熔体过热历史, 定向凝固, 界面形态, 界面稳定性, 高温合金

中图分类号 TG132.32

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2001)05-0488-05

## INFLUENCE OF MELT SUPERHEAT HISTORY ON MORPHOLOGY OF UNIDIRECTIONALLY SOLIDIFIED SOLID/LIQUID INTERFACE IN NICKEL-BASE SUPERALLOY

CHEN Guang<sup>1,2,3)</sup>, YU Jianwei<sup>2)</sup>, XIE Faqin<sup>2)</sup>, FU Hengzhi<sup>2)</sup>

1) Department of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094

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

3) National Laboratory of Solid State Microstructures, Nanjing University, Nanjing 210093

Correspondent: CHEN Guang, professor, Tel: (025)4315797, 4315606,

E-mail: gchen@mail.njust.edu.cn

Manuscript received 2000-08-29, in revised form 2001-01-02

**ABSTRACT** Under the same conditions of processing parameters, as temperature gradient, withdraw velocity, etc, it was found for the first time that the melt thermal history has important influences on the solid/liquid interface morphology in the directional solidified nickel-based superalloy. With the increase of the melt superheating treatment temperature and the superheating time, the solid/liquid interface stability decreases. On the contrary, the interface stability increases with the lower temperature holding time. The influences of melt thermal history on the interface morphological stability lies on the change of melt structure and the change of solidification processing.

**KEY WORDS** melt superheat history, directional solidification, interface morphology, interface stability, superalloy

凝固是自然界的普遍现象, 也是材料, 特别是金属材料制备的基本过程. 由于材料的组织对材料的性能具有重要影响, 而材料的凝固组织又主要是由凝固结晶过程中的固/液界面形态所决定, 凝固界面形态选择与演化便成为凝固过程研究的核心. 对于经液态到固态相变过程得到的材料, 其液态结构和品质对固态组织、性能和质量有着直

接和重要的影响. 金属和合金的液态结构不仅与金属的种类和合金的成分有关, 而且也与熔体的温度以及熔体的热历史有关. 基于熔体温度与其内部结构关系的认识, 已对 Al-Si 合金、Al-Cu 合金、Cu-Al-Ni 形状记忆合金以及 Ni 基高温合金熔体过热处理与组织的关系开展了相关的研究工作<sup>[1-7]</sup>. 但这些研究都集中于熔体处理与终态组织和性能的关系, 并未涉及熔体结构或热历史对定向凝固液/固界面形态选择与演化规律这一凝固过程研究的核心问题. 现有的液/固界面稳定性与形态演化理论也都没有包含熔体热历史或液态金属结构的信息<sup>[8-12]</sup>. 因此, 在排除温度梯度、抽拉速率等因素变化的情况下, 研

\* 国家自然科学基金 59671047, 航空基金 97G530704 和中国博士后科学基金资助项目

收到初稿日期: 2000-08-29, 收到修改稿日期: 2001-01-02

作者简介: 陈 光, 男, 1962 年生, 工学博士, 教授

究熔体热历史对定向凝固液 / 固界面稳定性的影响, 无疑将为丰富凝固理论、推进材料的研制开发作出贡献.

本文是在分别考察并发现熔体过热历史对低熔点 Sb-Bi 和 Al-Cu 合金定向凝固界面形态及其稳定性具有显著影响<sup>[13,14]</sup>的基础上, 以实用的 Ni 基单晶高温合金 DD3 为研究对象, 在排除温度梯度、抽拉速率等因素变化的情况下, 考察熔体过热历史对其定向凝固界面形态的影响规律, 以期为进一步挖掘定向凝固高温合金的性能潜力提供依据.

## 1 实验方法

用自制液态金属冷却定向凝固设备 (LMC), 在真空下进行 Ni 基高温合金 DD3 定向凝固实验, 液淬后观察固 / 液界面形态.

为在温度梯度、抽拉速率等工艺参数相同的条件下考察熔体过热历史对定向凝固界面形态的影响, 经反复实验探索, 选定熔体在不同的过热温度  $t_s$  下保温  $\tau_s$  时间后迅速冷却至相同的定向温度  $t_0$ , 以保证定向凝固界面前沿具有相同的温度梯度, 并在相同的抽拉速率下进行定向凝固. 熔体热历史制度如图 1 所示, 其中  $\tau_1$  为升温结束时的时间;  $\tau_2$  为过热结束开始降温时的时间;  $\tau_s = \tau_2 - \tau_1$  为熔体过热所经历的时间;  $\tau_3$  为降温结束达到温度  $t_0$  开始恒温时的时间, 本实验  $\tau_3 - \tau_2 = 5$  min;  $\tau_4$  为开始抽

拉时的时间;  $\tau_h = \tau_4 - \tau_3$  为恒温静置所经历的时间, 称为低温静置时间.

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 熔体过热温度 $t_s$ 对定向凝固界面形态的影响

图 2 为 Ni 基高温合金 DD3 在  $t_0 = 1400$  °C,  $v = 0.9 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $\tau_s = 30$  min,  $\tau_h = 20$  min 等条件保持不变的情况下,  $t_s$  在 1400—1700 °C 范围内定向凝固界面形态. 由图 2 可以看出, 在 1400 °C 不进行熔体过热处理直接定向的界面形态为平界面 (图 2a), 随着  $t_s$  的提高,

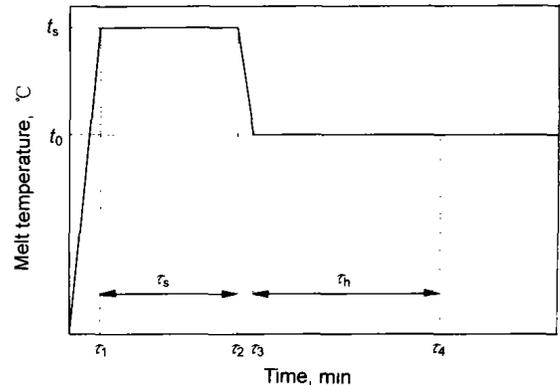


图 1 熔体热历史制度

Fig.1 Schematic diagram of melt thermal history ( $\tau_4$  being the starting with draw time)

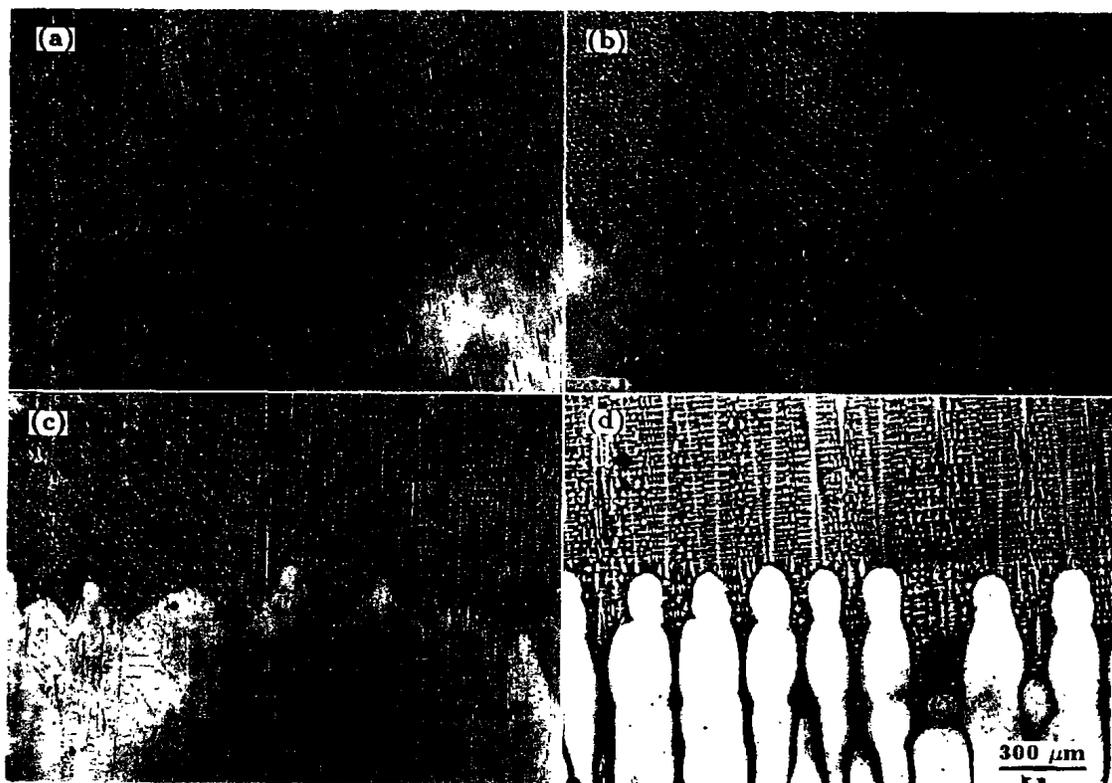


图 2 熔体过热温度  $t_s$  对 Ni 基高温合金定向凝固界面形态的影响

Fig.2 Influence of melt superheat tmeperature,  $t_s$ , on the directional solidified interface morphology in nickel-base superalloy DD3 under the condition of  $t_0 = 1400$  °C,  $v = 0.9 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $\tau_s = 30$  min and  $\tau_h = 20$  min

(a) planar,  $t_s = 1400$  °C (b) shallow cell,  $t_s = 1500$  °C (c) shallow cell,  $t_s = 1600$  °C (d) cellular,  $t_s = 1700$  °C

界面形态由平(图 2a,  $t_s=1400\text{ }^\circ\text{C}$ )→浅胞状(图 2b,c,  $t_s=1500, 1600\text{ }^\circ\text{C}$ )→胞状界面(图 2d,  $t_s=1700\text{ }^\circ\text{C}$ )演化. 显然, 随着熔体  $t_s$  的提高, Ni 基高温合金定向凝固界面稳定性降低.

## 2.2 熔体过热时间 $\tau_s$ 对定向凝固界面形态的影响

在非平衡体系中, 一切态变量都是时间  $\tau$  和空间位置  $\bar{r}$  的函数<sup>[15]</sup>. 体系从一个定态到达另一个定态需要一定的弛豫时间  $\tau'$ . 因此, 当熔体由低温被加热到过热温度  $t_s$  时, 熔体的结构状态将随着时间的延长而不断趋于  $t_s$  温度的平衡态. 当  $\tau_s$  达到或超过过程进行所需的弛豫时间  $\tau'$  时, 熔体结构即达到  $t_s$  温度的平衡态. 但当  $\tau_s < \tau'$  时, 熔体结构状态将处于变化之中. 所以, 有必要考察熔体  $\tau_s$  对实用的 Ni 基单晶高温合金以及定向凝固材料液固界面形态的影响. 图 2c, 3 和 4a 为 Ni 基单晶高温合金 DD3 在  $t_0=1400\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $v=0.9\text{ }\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $t_s=1600\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\tau_h=20\text{ min}$  等条件保持不变的情况下,  $\tau_s$  在 30—120 min 范围内定向凝固的界面形态. 由图可以看出, 随着  $\tau_s$  的延长, 液固界面形态由浅胞状(图 2c,  $\tau_s=30\text{ min}$ ; 图 3a,  $\tau_s=60\text{ min}$ )→胞状(图 3b,  $\tau_s=90\text{ min}$ )→树枝状(图 4a,  $\tau_s=120\text{ min}$ )演化. 与  $t_s$  对定向凝固液固界面形态演化的影响规律相一致, 即随着  $\tau_s$  的延长也会使液固界面稳定性降低.  $t_s=1600\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\tau_s=90\text{ min}$  的液固界面形态(图 3b)与  $t_s=1700\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\tau_s=30\text{ min}$  的液固界面形态(图 2d)相当.

由上述实验结果可以推断出, Ni 基单晶高温合金 DD3 熔体结构达到其平衡状态需要相当长的时间, 至少 90 min 尚不能达到其  $1600\text{ }^\circ\text{C}$  的平衡状态; 其  $1600\text{ }^\circ\text{C}$  过热 90 min 时与  $1700\text{ }^\circ\text{C}$  过热 30 min 时的熔体结构状态相当.

## 2.3 熔体低温静置时间 $\tau_h$ 对定向凝固界面形态的影响

弛豫过渡过程的存在是非平衡体系的重要标志<sup>[16]</sup>.

当高温熔体快速冷却到低温时, 由于合金体系的热扩散系数与溶质扩散系数的数值不同, 使得合金熔体在冷却过程中, 体系的宏、微观状态不能同步地发生变化. 通常情况下, 由于合金体系的热扩散系数比溶质扩散系数的数值大几个数量级, 导致热量传输进行的速率比质量传输的速率也快几个数量级, 即体系达到热平衡所需的弛豫时间  $\tau_t$  远远小于达到结构平衡所需的弛豫时间  $\tau'$ <sup>[17]</sup>, 因此, 当高温熔体以相同的冷却速率快速冷却到低温时, 熔体结构并不能同步地达到低温时相对应的平衡状态, 而是需要长得多的时间才能达到. 而且, 冷却速率越快, 时间相差的也越长. 也就是说, 当高温熔体快速冷却到低温时, 在经过足够长的低温静置时间  $\tau_h$  达到低温时相应的平衡状态以前, 合金的熔体结构状态是  $\tau_h$  的函数. 所以, 考察熔体  $\tau_h$  对定向凝固界面形态的影响规律, 对于认识熔体结构状态变化的非平衡属性以及指导制定定向凝固合金材料熔体热处理工艺规程都具有重要的学术意义和实际意义.

图 4 为 Ni 基单晶高温合金 DD3 在  $t_0=1400\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $v=0.9\text{ }\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $t_s=1600\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\tau_s=120\text{ min}$  等条件保持不变的情况下, 经 20—150 min 不同的  $\tau_h$  后开始抽拉的定向凝固界面形态. 由图可以看出, 随着  $\tau_h$  的延长, 液固界面形态由树枝状(图 4a,  $\tau_h=20\text{ min}$ )→胞状(图 4b,  $\tau_h=60\text{ min}$ )→浅胞状(近平界面, 图 4c,  $\tau_h=90\text{ min}$ )→平界面(图 4d,  $\tau_h=150\text{ min}$ )演化, 与  $t_s$  和  $\tau_s$  对定向凝固液固界面形态演化的影响规律恰好相反, 即随  $\tau_h$  的延长, 液固界面稳定性提高. 也就是说,  $\tau_h$  的延长, 使得高温合金熔体过热处理对定向凝固液固界面稳定性影响的效果衰退.

随着人们对合金熔体结构认识的不断深入和团簇物理学的发展, 一般认为, 对金属或合金的熔体而言存在着微观不均匀性, 熔体是由成分和结构不同的游动着的有序原子集团与它们之间的各种组元原子呈紊乱分布的无序带

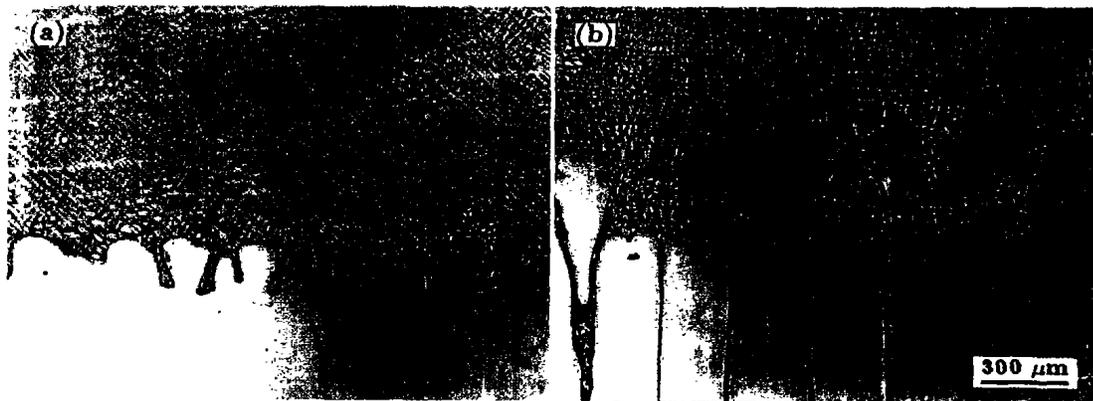


图 3 熔体过热时间  $\tau_s$  对 Ni 基高温合金定向凝固界面形态的影响

Fig.3 Influence of melt superheating time,  $\tau_s$ , on the directional solidified interface morphology in nickel-base superalloy DD3 under the condition of  $t_0=1400\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $v=0.9\text{ }\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $t_s=1600\text{ }^\circ\text{C}$  and  $\tau_h=20\text{ min}$

(a) shallow cell,  $\tau_s=60\text{ min}$  (b) cellular,  $\tau_s=90\text{ min}$

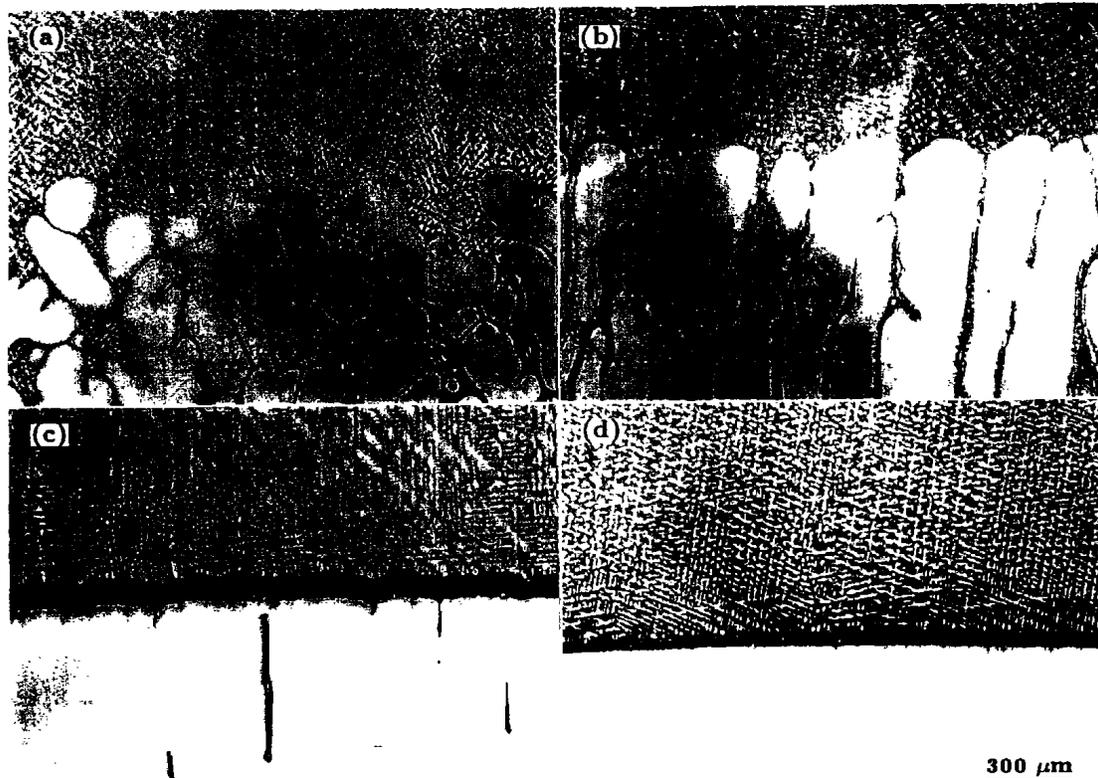


图 4 熔体低温静置时间  $\tau_h$  对 Ni 基高温合金定向凝固界面形态的影响

Fig.4 Influence of melt holding time,  $\tau_h$ , on the directional solidified interface morphology in nickel-base superalloy DD3 under the condition of  $t_0=1400\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $v=0.9\text{ }\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $t_s=1600\text{ }^\circ\text{C}$  and  $\tau_s=120\text{ min}$

(a) dendrite,  $\tau_h=20\text{ min}$  (b) cellular,  $\tau_h=60\text{ min}$  (c) near planar,  $\tau_h=90\text{ min}$  (d) planar,  $\tau_h=150\text{ min}$

所组成, 熔体中的原子集团从本性上分为不可逆类固型原子团簇(其熔化前为化合物或其它异质相)、可逆类固型原子团簇和可逆类液型原子团簇, 并发现许多合金熔体在某一温度范围内加热和冷却的两个过程中, 存在着物性参数的“不可逆”效应和熔体不可逆的微观不均匀区。当合金熔体过热温度超过熔体中不可逆类固型原子团簇完全转变的温度  $t_{is}$  以后, 再冷却到低于  $t_{is}$  的温度时, 已消失了的不可逆类固型原子团簇不能恢复,  $t_L < t < t_{is}$  的温度区间即为合金过热熔体不可逆的微观不均匀区<sup>[3]</sup>; 若将合金熔体在  $t_{is}$  以上的温度加热和冷却, 只要有充足的弛豫时间, 则合金的熔体结构将作为温度的函数发生可逆转变。

对照图 2 和 4 可以发现, 经  $1600\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $120\text{ min}$  高温熔体过热处理再迅速冷却到  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  低温静置  $150\text{ min}$  以后开始抽拉的 Ni 基单晶高温合金 DD3, 其定向凝固液固界面形态与  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  不经过过热处理在相同条件下直接定向凝固的液固界面形态一致, 见图 2a 和 4d。如前所述, 在其它条件完全相同时, 对定向凝固液固界面形态影响的根本原因在于熔体热历史改变了熔体结构状态。因此可以推断, 经  $1600\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $120\text{ min}$  高温熔体过热处理的 Ni 基单晶高温合金 DD3, 其熔体结构在快速冷却至  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  时,

恒温静置  $150\text{ min}$  时又恢复到了  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  未经过过热处理的熔体结构状态。也就是说, 在  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  以上加热和冷却, 该合金的熔体结构发生可逆转变, 其  $t_{is} \leq 1400\text{ }^\circ\text{C}$ , 而经  $1600\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $120\text{ min}$  过热处理的合金熔体从  $1600\text{ }^\circ\text{C}$  快速冷却到  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  时, 达到所对应的结构状态所需的弛豫时间  $90\text{ min} < \tau' \leq 150\text{ min}$ 。在所有的 Ni 基单晶高温合金 DD3 定向凝固实验中, 试样的抽拉长度均为  $20\text{ mm}$ , 所用抽拉时间均为  $(20\text{ mm}/0.54\text{ }\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}=370\text{ min})$ , 再加上最短的低温静置时间  $\tau_h=20\text{ min}$ , 合金熔体从过热温度  $t_s$  冷却到定向温度  $t_0$  开始直到液淬结束的实际时间最少需要  $390\text{ min}$ , 远远大于达到结构平衡所需的弛豫时间  $150\text{ min}$ , 但实验结果却表明熔体热历史对定向凝固界面形态的影响能够长期存在。究其原因, 可能是界面形态演化的历史相关性使得抽拉初期熔体结构状态所决定的界面形态得以长期保持的结果。但不管怎么说, 熔体热历史对定向凝固界面形态及其稳定性的长期作用效果使得它具有了明确的实际意义。

### 3 结论

熔体热历史对 Ni 基高温合金定向凝固界面形态具有显著影响。随着熔体过热温度的提高和过热时间的延长,

液固界面稳定性降低;相反,随着低温静置时间的延长,液固界面稳定性提高.熔体热历史对定向凝固液固界面形态影响的根本原因在于对熔体结构状态的改变,进而,影响凝固过程.

### 参考文献

- [1] Li P J, Gui M C, Jia J, Li Q C, Ri C. *Foundry*, 1995; (9): 15  
(李培杰, 桂满昌, 贾 钧, 李庆春, 里豪森. 铸造, 1995; (9): 15)
- [2] Zhang L, Bian X F, Ma J J. *Foundry*, 1995; (10): 7  
(张 林, 边秀房, 马家骥. 铸造, 1995; (10): 7)
- [3] Guan S K. *Ph D Thesis*, University of Science and Technology Beijing, 1995  
(关绍康. 博士学位论文, 北京科技大学, 1995)
- [4] Jian Z Y. *Ph D Thesis*, Northwestern Polytechnical University, 1995  
(坚增运. 博士学位论文, 西北工业大学, 1995)
- [5] Chen G, Cai Y W, Li J G, Fu H Z. *J Hebei Univ Sci Technol*, 1998; 19(1): 6  
(陈 光, 蔡英文, 李建国, 傅恒志. 河北科技大学学报, 1998; 19(1): 6)
- [6] Колотухин З В, Баум Ъ А, Кулешова Е А, Ларионов В Н, Тетьякова Е Е, Тягчнов Г В. СТАЛЬ, 1992; (7): 21
- [7] Gui Z L. *Aviation Production Eng*, 1995; (4): 12  
(桂忠楼. 航空制造工程, 1995; 4: 12)
- [8] Tiller W A, Jackson K A, Rutter J W, Chaluers, B. *Acta Metall*, 1953; 1: 428
- [9] Mullins W W, Sekerka R F. *J Appl Phys*, 1964; 35: 444
- [10] Wollkind D J, Segel L A. *Phil Trans Roy Soc*, 1970; 268: 351
- [11] Li J G, Mao X M, Fu H Z. *Acta Metall Sin*, 1990; 26: A309  
(李建国, 毛协民, 傅恒志. 金属学报, 1990; 26: A309)
- [12] Gill S C, Kurz W. *Mater Sci Eng*, 1993; A173: 335
- [13] Chen G, Yu J W, Fu H Z. *J Mater Sci Lett*, 1999; 18: 1571
- [14] Chen G, Yu J W, Sun Y C, Fu H Z. *Chin J Mater Res*, 1999; 13: 497  
(陈 光, 俞建威, 孙彦臣, 傅恒志. 材料研究学报, 1999; 13: 497)
- [15] Li R S. *Non-Equilibrium Thermodynamics and Dissipation Structure*. Beijing: Tsinghua Univ Press, 1986: 55  
(李如生. 非平衡态热力学和耗散结构. 北京: 清华大学出版社, 1986: 55)
- [16] Mao X M, Fu H Z, Zhou Y H. *Metall Sci Tech*, 1986; 5(3): 1  
(毛协民, 傅恒志, 周尧和. 金属科学与工艺, 1986; 5(3): 1)
- [17] Chen C L, Lu F Y. *Acta Metall Sin*, 1997; 33: 455  
(陈长乐, 陆福一. 金属学报, 1997; 33: 455)