

# 过冷 DD3 单晶高温合金凝固组织细化的再结晶机制\*

刘峰 杨根仓 郭学峰

(西北工业大学凝固技术国家重点实验室, 西安 710072)

**摘要** 用复合熔盐净化与循环过热相结合的方法, 在 0—210 K 过冷度范围内, 研究了 DD3 单晶高温合金凝固组织形态演化过程. 当过冷度  $\Delta T$  超过  $\Delta T_5$  (153 K) 时, 枝晶组织开始发生变形、碎断; 当  $\Delta T$  超过  $\Delta T^*$  (180 K) 时, 组织完全转变为第二类粒状晶. 粒化过程中位错及其它晶体缺陷的形态演变表明,  $\Delta T^*$  以上的晶粒细化是由再结晶机制控制的.

**关键词** DD3 单晶高温合金, 过冷, 晶粒细化, 再结晶

**中图分类号** TG132.3, TG113.12 **文献标识码** A **文章编号** 0412-1961(2001)01-0013-06

## RECRYSTALLIZATION MECHANISM FOR THE GRAIN REFINEMENT IN UNDERCOOLED DD3 SINGLE CRYSTAL SUPERALLOY

LIU Feng, YANG Gencang, GUO Xuefeng

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

Correspondent: LIU Feng, Tel: (029)8491484, Fax: (029)8491000 E-mail: liufeng74@163.net

Manuscript received 2000-07-10, in revised form 2000-09-22

**ABSTRACT** The microstructure evolution of DD3 single crystal superalloy undercooled to 210 K is systematically investigated by employing compound molten salt purification combined with the thermal cycle in high vacuum. When undercooling is beyond 153 K, the dendrite distortion and disintegration take place, and then a kind of complete quasi-spherical equiaxed crystal structure is obtained as the critical undercooling  $\Delta T^*$  (180 K) is reached. In connection with the observation in the behavior of the crystalline defects, such as dislocation, during the refinement process, it is consequently concluded that the grain refinement above the critical undercooling can be attributed to the recrystallization mechanism.

**KEY WORDS** DD3 single crystal superalloy, undercooling, grain refinement, recrystallization

过冷单相合金熔体凝固中, 存在一个临界过冷度  $\Delta T^*$ , 当熔体过冷度  $\Delta T > \Delta T^*$  时, 凝固组织骤然细化, 形成成分均匀的粒状晶<sup>[1,2]</sup>. 这一现象被 Walker<sup>[3]</sup> 首次在过冷 Ni 熔体凝固过程中发现后, 在 Cu-Ni<sup>[4]</sup>, Fe-Ni<sup>[1]</sup> 和 Cu-O<sup>[2]</sup> 等单相合金中得到证实, 被研究者认为是深过冷单相合金凝固过程中的普遍现象<sup>[5]</sup>. 并先后提出了压力波形核<sup>[6,7]</sup>、枝晶段外延生长<sup>[1,8]</sup>、枝晶固态相变<sup>[2]</sup>、临界生长速度<sup>[4]</sup>和 Break-up 模型<sup>[5]</sup> 等不同的粒化机制. 近期研究表明, 过冷单相合金熔体在低、深过冷度下凝固时, 相应发生两类不同的粒化过程<sup>[9]</sup>. 对于

低过冷度下发生的粒化, 人们普遍认为是枝晶熔断机制控制<sup>[1,10]</sup>, 但并未进行深入探讨, 而将研究重点集中在深过冷度下发生的第二次粒化机制上.

本工作研究了过冷 DD3 单晶高温合金熔体凝固过程中的第二类粒状晶, 结合粒化过程中典型位错组织形态, 认为 DD3 单晶高温合金中的第二次粒化为再结晶机制所控制.

### 1 实验方法

本实验选用工业纯 DD3 单晶高温合金母合金, 其基本成分 (质量分数, %) 为: Cr 9.5, Co 5, Mo 3.8, W 5.2, Al 5.9, Ti 2.1, Ni 余量<sup>[11]</sup>. 实验前, 先将试样表面经机械打磨及化学侵蚀去除氧化皮, 再将复合熔盐按比例配好<sup>[12]</sup>, 放入高温炉中于 1273 K 下烧结 2 h 以确保水分去除和成分均匀. 然后将烧结熔盐粉碎作为净化剂. 先将约 0.5 g 净化剂撒在石英坩埚底部, 放入 10—15 g 合金

\* 国家自然科学基金 59871041 及航空科学基金 98H53093 资助项目

收到初稿日期: 2000-07-10, 收到修改稿日期: 2000-09-22

作者简介: 刘峰, 男, 1974 年生, 博士

料, 再将约 1.2 g 净化剂覆盖于合金上, 然后将坩埚放入高频感应线圈内原位熔炼, 熔炼前先抽真空至  $10^{-3}$  Pa, 并返充氩气保护. 先将合金加热到约 1600 K, 使熔盐完全包熔合金表面; 再升温至 1700K, 保温 2 min 以充分排气; 最后过热至 1823 K, 保温 3 min, 并进行凝固—重熔—过热循环处理. 合金的冷却曲线采用经标准 Pt-Rh 热电偶标定的红外温度计记录, 响应时间为 1 ms, 测量精度为  $\pm 5$  K. 该合金凝固温度范围由 DTA 确定为 1598—1643 K. 金相试样经  $\text{FeCl}_3 + \text{HCl}$  溶液腐蚀后, 于 Neophot-1 光学显微镜以及扫描电子显微镜 (SEM) 和透射电子显微

镜 (TEM) 下观察显微组织.

## 2 实验结果

借助 6 个特征临界过冷度 ( $\Delta T_1=25$  K,  $\Delta T_2=30$  K,  $\Delta T_3=70$  K,  $\Delta T_4=78$  K,  $\Delta T_5=153$  K,  $\Delta T^*=180$  K), 将过冷 DD3 高温合金凝固组织 (图 1) 分为以下 4 类:

(1) 过冷度  $\Delta T$  小于  $\Delta T_1$  时, 凝固组织是一次与二次枝晶臂均较为粗大的普通树枝晶组织, 且随过冷度的增大, 枝晶组织粗化加剧, 晶粒度上升 (图 1a, b);

(2) 随过冷度的增大, 当  $\Delta T$  处于  $\Delta T_2$  和  $\Delta T_3$  之

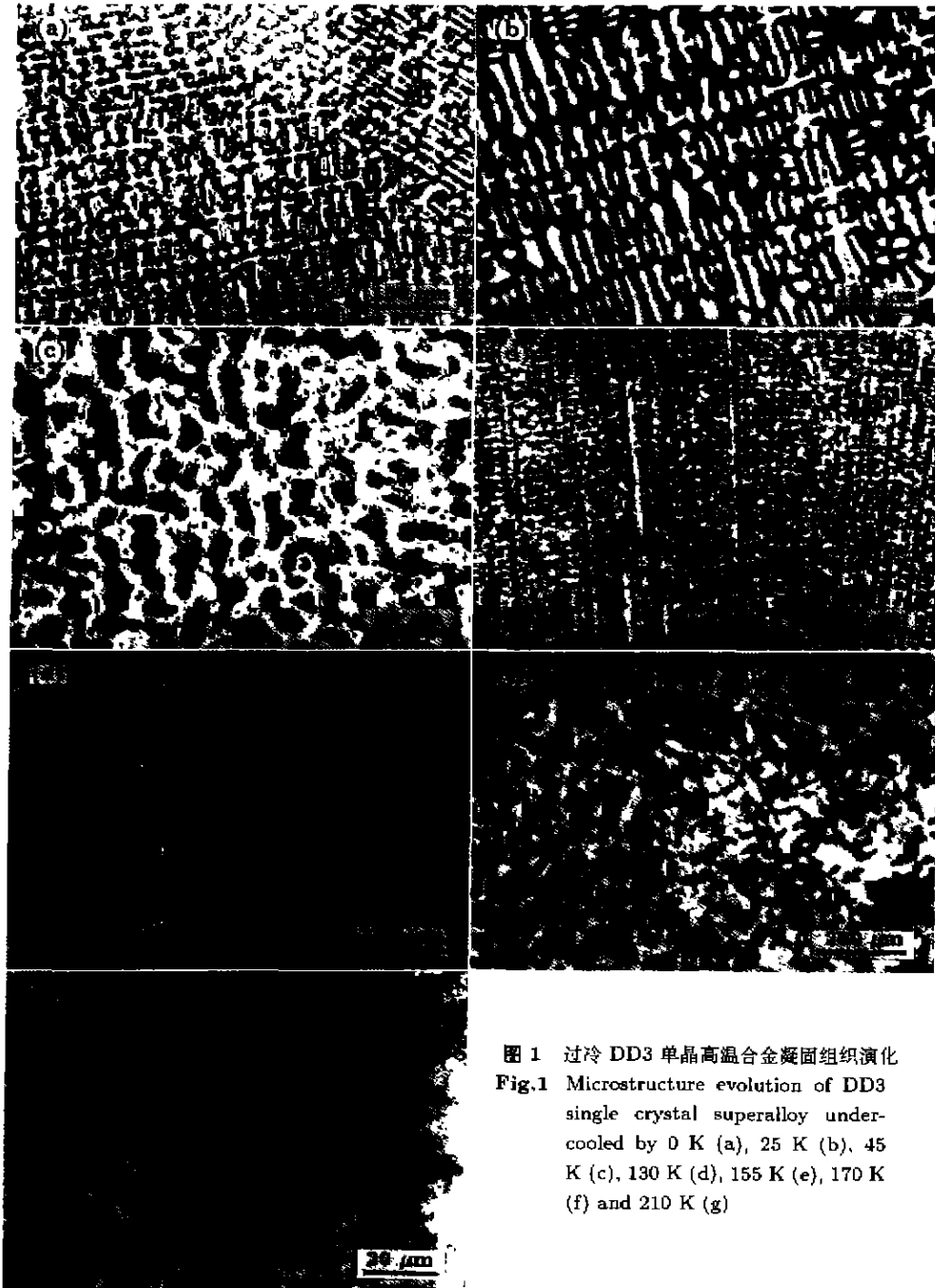


图 1 过冷 DD3 单晶高温合金凝固组织演化  
Fig.1 Microstructure evolution of DD3 single crystal superalloy undercooled by 0 K (a), 25 K (b), 45 K (c), 130 K (d), 155 K (e), 170 K (f) and 210 K (g)

间时,凝固组织为细小粒状晶,其晶粒度约为  $60\ \mu\text{m}$ ,将这种在小过冷度范围内获得的粒状晶称为第一类粒状晶(图 1c);

(3) 当  $\Delta T$  处于  $\Delta T_4$  和  $\Delta T_5$  之间时凝固组织为树枝晶,与小过冷度下的树枝晶相比,该过冷区间的枝晶一次和二次臂截面尺寸细小,称其为大过冷树枝晶(图 1d);

(4) 熔体的过冷度继续升高至  $\Delta T_5$  ( $153\ \text{K}$ ) 以上时,凝固枝晶组织发生变形及碎断(图 1e, f),并在  $\Delta T > \Delta T^*$  ( $180\ \text{K}$ ) 时得到完全粒化的准球状粒状晶(图 1g). 与第一类粒状晶(图 1c, 2a) 相比,其晶界较窄又平直,且二维截面组织与退火组织类似,并有大量孪晶出现(图 1g, 2b),其晶粒度小于  $50\ \mu\text{m}$ ,被定义为第二类粒状晶.

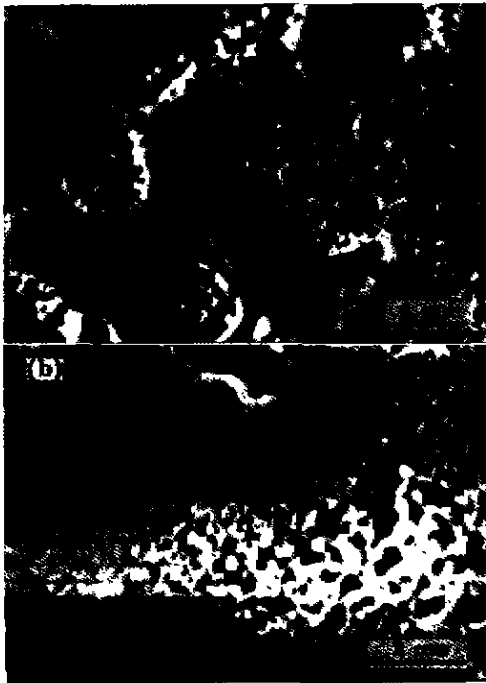


图 2 过冷 DD3 单晶高温合金凝固组织演化过程中的两次晶粒细化

Fig.2 SEM images of refined microstructure of DD3 single crystal superalloy obtained at undercoolings of  $50\ \text{K}$  (a) and  $210\ \text{K}$  (b) respectively

过冷 DD3 单晶高温合金的晶粒度随过冷度的变化见图 3. 本文重点探讨第二类粒状晶的细化机制.

### 3 分析与讨论

DD3 单晶高温合金为 W 和 Mo 复合固溶强化、Al 和 Ti 复合沉淀强化的 Ni 基合金. 在凝固过程中首先形成单相 Ni 基固溶体  $\gamma$  (占总体积的 99%)<sup>[11]</sup>, 并于凝固后期在晶粒交汇处形成少量  $\gamma/\gamma'$  共晶,而在凝固完成后的冷却过程中逐渐从  $\gamma$  固溶体中沉淀析出细小  $\gamma'$  相. 因此, DD3 单晶高温合金在深过冷快速凝固阶段应具有同

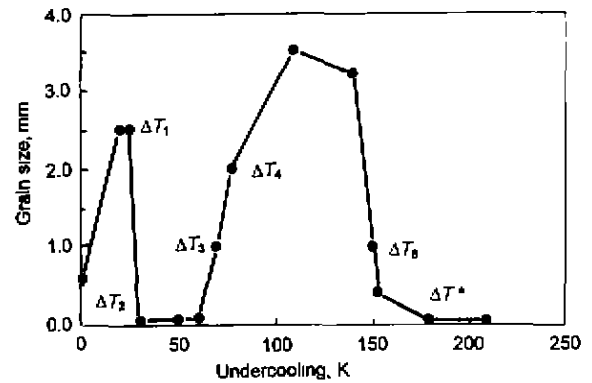


图 3 过冷 DD3 单晶高温合金晶粒度随初始过冷度的变化

Fig.3 Variation of the grain size of DD3 single crystal superalloy vs the initial undercooling

单相合金相似的凝固特征以及细化机制. 在进行凝固过程分析时,需要知道相关的热物性参数,由于目前未见到有关 DD3 高温合金热物性参数的报道,只好做如下分析.

DD3 合金是以 Ni-Cr, Ni-Al, Ni-Mo 三种二元相图合并而组成的 Ni-Cr-Al-Mo 四元系统为基础,通过 (Ni, Co, Fe) : Cr : (Al, Ti) : (Mo, W, Nb, V, Ta, Hf) 扩展式引入其它元素而设计的<sup>[13]</sup>. Ni-Cr-Al-Mo 系在与 DD3 高温合金相应成分含量相同的情况下,在  $800\ \text{℃}$  以上为单相  $\gamma$ -固溶体 Ni (Cr, Al, Mo)<sup>[14]</sup>. 尽管有其它元素活度的影响,但其凝固热物性参数不会有数量级上的变化. 根据前述该高温合金的凝固特征,忽略其它元素的活度对 Ni 基体的影响,可选择文献 [15] 中的  $\gamma$ -(Ni) 固溶体合金作为验证无量纲过热度模型的替代物,相应参数列于表 1.

表 1  $\gamma$ -(Ni) 固溶体的热物性参数<sup>[15]</sup>

Table 1 Physical parameters of  $\gamma$ -(Ni) solid solution<sup>[15]</sup>

Parameter	Value
Heat of fusion, $\Delta H$	16 kJ/mol
Specific heat, $c_p$	40 J/(mol·K)
Slope of liquidus, $m_1$	-4.1 K/(atomic fraction)
Partition coefficient, $k_0$	0.81
Diffusion coefficient, $D$	$6 \times 10^{-9}\ \text{m}^2/\text{s}$
Thermal diffusivity, $\alpha$	$6 \times 10^{-6}\ \text{m}^2/\text{s}$
Atomic spacing, $a$	$3.5 \times 10^{-10}\ \text{m}$
Interfacial energy, $\sigma$	0.43 J/m <sup>2</sup>

过冷熔体凝固时首先经历快速凝固阶段,并伴随有显著的温度再辉现象;然后转入慢速凝固阶段,依靠向外界散热进行凝固. 所以最早析出的枝晶骨架要经历一过热过程,枝晶的重熔熟化要比正常凝固时严重得多. 故对于过冷熔体的凝固,可用最早析出的固相(即枝晶主干中心部

分) 在再辉过程中的无量纲过热度  $\Delta\bar{T}'$  [16] 来衡量固相被重熔的程度. 此时

$$\Delta\bar{T}'_s = \frac{T_r - T'_s}{\Delta T'_0} \quad (1)$$

式中,  $T_r$  是过冷度为  $\Delta T$  时的最高再辉温度,  $T'_s$  是该过冷度下析出的枝晶主干中心的固相成分  $c'_s$  所对应的平衡固相线温度,  $\Delta T'_0$  为平衡相图上  $c'_s$  所对应的结晶温度范围. 显然

$$T'_s = T_1 + m_1 \left( \frac{c'_s}{k_0} - c_0 \right) \quad (2)$$

$$\Delta T'_0 = m_1 c'_s \left( 1 - \frac{1}{k_0} \right) \quad (3)$$

式中,  $T_1$  是合金原始成分  $c_0$  对应的平衡液相线温度,  $m_1$  为平衡液相线斜率,  $k_0$  是平衡分配系数. 由过冷熔体中枝晶生长的稳态解知, 枝晶主干中心的成分即为快速凝固时枝晶尖端的固相成分, 即

$$c'_s = \frac{k c_0}{1 - (1 - k) I v (P e_c)} \quad (4)$$

若假设再辉过程中试样处于绝热状态, 而且液固相热容相等且保持恒定 (文献 [17] 证实该假设完全可以成立), 强烈的重熔和扩散使液固相成分在  $T_r$  时分别达到类均匀化. 则根据质量、能量守恒定律 [18] 可求得  $T_r$ . 再利用式 (1—4), 可以得到过冷 DD3 单晶高温合金凝固时枝晶中最早析出固相的无量纲过热度 and 原始过冷度间的关系. 如图 4 所示, 随过冷度的增加, 过热度上升,  $\Delta T = 35 \text{ K}$  时  $\Delta\bar{T}'_s$  达到最大值, 随后降低.

如上所述, 在深过冷快速凝固过程中, DD3 高温合金晶核一旦从过冷熔体中形成, 便快速呈辐射枝晶状向过冷熔体中生长, 形成单相  $\gamma$  固溶体. Boettinger 等 [18] 全面考虑了动力学效应对溶质再分配和界面过冷的影响, 提出了过冷熔体中枝晶生长理论 — BCT 模型. BCT 模

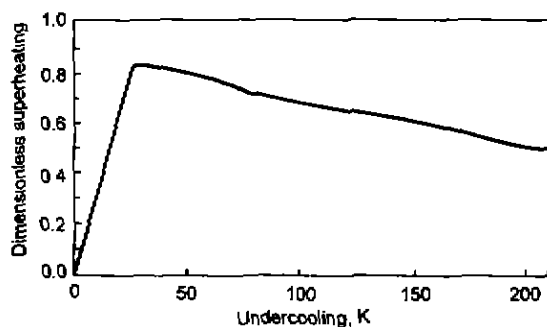


图 4 过冷 DD3 单晶高温合金的无量纲过热度 and 初始过冷度的关系

Fig. 4 Dimensionless superheating of DD3 single crystal superalloy vs the initial undercooling

型认为, 非平衡条件下, 枝晶尖端的过冷度  $\Delta T$  由 4 部分组成.

$$\Delta T = \Delta T_t + \Delta T_c + \Delta T_r + \Delta T_k \quad (5)$$

式中,  $\Delta T_t, \Delta T_c, \Delta T_r, \Delta T_k$  分别为热过冷、溶质过冷、曲率过冷和界面动力学过冷度. 其详细描述可参阅文献 [18]. 根据 BCT 模型计算结果 [15], 热扩散对枝晶生长随过冷度增大逐渐起主导作用. 当  $\Delta T > \Delta T_4$  时, 枝晶生长过程由溶质扩散控制逐步转变为热扩散控制. 本实验中, 正是由于热梯度控制的晶体生长动力学效应使二次、三次枝晶臂从一次或二次臂上分叉, 并快速向过冷熔体生长. 当  $\Delta T > \Delta T^*$  时, 枝晶生长完全由热扩散控制, 凝固速度极快 (8—25 m/s), 溶质截留更加显著, 故二次细化同枝晶的熟化没有关系, 即枝晶熟化所必须的溶质条件没有得到满足. 另由图 4 看出, 在此过冷度范围内, 再辉后的无量纲过热度处于最小值范围, 说明该过冷度范围内的枝晶具有最小的重熔趋势, 即枝晶熟化所必须的温度条件也没有得到满足. 因此,  $\Delta T^*$  以上发生的晶粒细化与枝晶重熔没有关系.

随过冷度增大, 快速凝固得到的细枝晶 (图 1d) 逐步发生断裂成为枝晶段 (图 1e), 且进一步转变为枝晶碎块 (图 1f), 最终在过冷度超过  $\Delta T^*$  时, 得到晶粒度小于  $50 \mu\text{m}$  的准球状晶. 结合图 1g 和图 2b 可以发现, 其组织内部出现孪晶组织和亚结构, 晶界平直且呈六角形. TEM 分析 (图 5) 表明, 尽管在晶粒内有大量亚晶界存在, 但未发现规则枝晶臂. 因此, 本文作者将二次粒化归因于再结晶机制. 这表明图 1g 中的多边形晶粒是由固相反应形成的, 该类晶粒完全替代了以前的晶粒. 即合金最初以枝晶方式凝固, 但发生再结晶后, 枝晶被等轴晶取代. 凝固结束即发生再结晶, 此时的温度稍低于固相点温度 [2]. 再结晶可以被解释为大角度晶界在驱动力作用下的高温迁移运动. 本文作者认为快速凝固过程中促使枝晶变形和破碎的应力是粒化和晶界迁移所需能量的主要来源.

凝固速度越大, 组织中的点、线、面缺陷越多 [19]. 当过冷度大于临界过冷度时, 溶质截留更为显著. 不仅造成大量溶质原子 (Al, Ti, Cr, Co, Mo, W) 进入晶格点阵, 而且巨大的能量也以大量缺陷的形式存在于晶粒内部 (图 5), 这势必导致大量点阵畸变能的产生. 另外, 从液态凝固为固态, 枝晶各部位不均匀收缩以及枝晶间残余液体的冲刷、对流必将引起固相内应力的骤然升高 [20]. 二者的综合作用导致枝晶从薄弱处崩裂, 并在高温下形成大角度晶界 (图 2b). 高温位错多边形化 (图 5a), 即冷变形后由于同号刃型位错在滑移面上塞积而导致点阵弯曲的晶体, 在退火过程中通过位错的滑移和攀移, 使同号刃型位错沿垂直于滑移面的方向排列成小角度亚晶界的过程, 是再结晶得以进行的前提条件. 确切地说, 高温位错多边形化、亚晶



图 5 位错及其它晶体缺陷在  $\Delta T^*$  以上晶粒细化过程中的形态变化

Fig.5 Morphology transformation of dislocation and other defects in the DD3 single crystal superalloy undercooled at above  $\Delta T^*$

(a) dislocation accumulation (b) cellular structure formed by tangled dislocation  
(c) sub-grain boundary constructed by dislocations lined up (d) formation of high-angle boundary

形成及小角度亚晶界在界面能作用下的移动和合并、以及最终大角度晶界的形成和迁移是再结晶过程的具体描述。可以这样理解 DD3 高温合金深过冷快速凝固下的再结晶（大角度晶界的形成和迁移）过程：深过冷下由于液-固快速相变而产生的固相内的应力使固相发生塑性变形，而快速再辉到较高温度及随后的慢速凝固是对上述较低温度下发生所谓“冷变形”组织的高温退火（回复退火及再结晶退火）。

同单晶体金属相比，多晶体金属塑性变形时的滑移通常是在许多互相交截的滑移面上发生的，同时变形更不均匀，导致塑性变形后产生由缠结位错构成的胞状组织（图 5b），因此多晶体金属多边形化后，不但所形成的亚晶粒细小得多，而且许多亚晶界是由二维的位错网络组成。经过短时间回复退火（快速再辉）后，变形胞内的位错倾向于移向胞壁，同时胞壁处的缠结位错逐渐变成直线式排列（图 5c）。回复进一步发展时，即在再辉后的慢速凝固阶段，位错网络发生分解，从而合并为更稳定的网络，亚晶也合并、长大，亚晶界间的位向角逐渐变大，大角度晶界形成。大角度晶界在界面能作用下迁移是再结晶过程的必然体现。

#### 4 结论

(1) 在 0—210 K 过冷度范围内，DD3 单晶高温合金凝固组织可以分为 4 类：当过冷度小于  $\Delta T_1$  (25 K) 时，组织为粗大树枝晶；当过冷度超过  $\Delta T_2$  时，组织发生第一类细化；当过冷度位于  $\Delta T_4$  和  $\Delta T_5$  (78—153 K) 范围内时，凝固组织为细枝晶；当过冷度超过  $\Delta T_5$  (153 K) 后，凝固组织发生第二次细化，并在  $\Delta T^*$  (180 K) 时获得第二类粒状晶。

(2) 综合粒化过程中的位错及其它晶体缺陷的形态变化，第二类粒状晶是在快速凝固产生的应力作用下枝晶发生碎断及其在应变能作用下再结晶过程的结果。

#### 参考文献

- [1] Kattamis T Z, Flemings M C. *TMS-AIME*, 1966; 236: 1523
- [2] Powell G L F, Hogan L M. *TMS-AIME*, 1969; 245: 407
- [3] Walker J L. In: Pierre G R St ed., *The Physical Chemistry of Process Metallurgy*, Part 2, New York: Interscience, 1959: 845
- [4] Herlach D M. *Mater Sci Eng*, 1994; 12R: 177

- [5] Schwarz M, Karma A, Eckler K, Herlach D M. *Phys Rev Lett*, 1994; 73: 380
- [6] Horvay G. *J Heat Mass Transfer*, 1965; 8: 195
- [7] Glicksman M E. *Acta Metall*, 1965; 13: 1231
- [8] Jackson K A, Hunt J D, Uhlmann D R, Seward T P III. *TMS-AIME*, 1966; 236: 149
- [9] Gartner R F, Norman A F, Greer A L, Zambon A, Ramous E. *Acta Mater*, 1997; 45: 51
- [10] Cochrane R F, Herlach D M, Feuerbacher B. *Mater Sci Eng*, 1991; 133A: 706
- [11] Du W. *Ph.D Thesis*, Northwestern Polytechnical University, Xi'an, 1998  
(杜伟. 西北工业大学博士学位论文, 西安, 1998)
- [12] Liu F, Cai Y, Guo X F, Yang G C. *Casting*, 2000; 6: 344
- [13] Chakravorty S, West D R F. *J Mater Sci*, 1984; 19: 3574
- [14] Machlin E S, Shao J. *Metall Trans*, 1978; 9A: 561
- [15] Liu F, Guo X F, Cai Y, Yang G C. *Acta Metall Sin*, 2000; 36: 567  
(刘峰, 郭学峰, 蔡瑜, 杨根仓. 金属学报, 2000; 36: 567)
- [16] Li J F, Yang G C, Zhou Y H. *J Cryst Growth*, 1998; 192: 462
- [17] Piccone T J, Wu Y, Shiohara Y, Flemings M C. *Metall Trans*, 1987; 18A: 915
- [18] Boettinger W J, Coriell S R, Trivedi R. In: Mehrabian R, Parrish P A eds., *Rapid Solidification Processing: Principles and Technologies IV*, Baton Rouge, LA, Claitor's, 1988: 13
- [19] Guo X F. *Ph D Thesis*, Northwestern Polytechnical University, Xi'an, 1999  
(郭学峰. 西北工业大学博士学位论文, 西安, 1999)
- [20] Dahle A K, Thevik H J, Arnberg L, John D H St. *Metall Mater Trans*, 1999; 30B: 287