

② 567-572

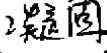
过冷 DD3 单晶高温合金凝固组织演化*

刘峰¹⁾ 蔡瑜¹⁾ 郭学锋^{1,2)} 杨根仓¹⁾

1) 西北工业大学凝固技术国家重点实验室, 西安 710072

2) 西安交通大学机械工程学院, 西安 710049

摘要 用复合熔盐净化与循环过热相结合的方法, 研究了 DD3 单晶高温合金过冷熔体凝固组织的演化规律, 获得了最大过冷度 210 K。在所获得的过冷度范围内, 其凝固组织的形态发生三次突变: 第一次是在过冷度为 30 K 时, 因枝晶熟化、重熔, 高度发达的树枝晶转变为第一类粒状晶; 第二次发生在过冷度为 78 K 时, 因枝晶熟化被抑制, 组织转变为细枝晶; 当过冷度大于等于 180 K 时, 组织因枝晶发生碎断和再结晶而转变为第二类粒状晶。

关键词 过冷, DD3 单晶高温合金, 组织演化, 再结晶 

中图分类号 TG113.12, TG132.3 **文献标识码** A **文章编号** 0412-1961(2000)06-0567-06

TG132
TG113

MICROSTRUCTURE EVOLUTION OF UNDERCOOLED DD3 SINGLE CRYSTAL SUPERALLOY

LIU Feng¹⁾, CAI Yu¹⁾, GUO Xuefeng^{1,2)}, YANG Gencang¹⁾

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

2) School of Mechanical Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049

Correspondent: LIU Feng, Tel: (029)8493942, Fax: (029)8491000

Manuscript received 1999-11-15, in revised form 2000-03-06

ABSTRACT The structure evolution of DD3 single crystal superalloy was systematically investigated using the method of molten salt denucleating combined with thermal cycle, by which a substantial degree of undercooling up to 210 K was produced. Within the achieved range of undercooling 0-210 K, two grain refinements occur. At the lower range of undercooling 0-30 K, the dendrite growth is dominantly controlled by solute diffusion, and the solidified dendritic morphologies are similar to those of the conventional as-cast structure. The first grain refinement occurs in a certain range of undercooling 30-78 K, because of the dendrite break-up or ripening owing to remelting. At the higher range of undercooling 78-150 K, however, solute trapping that results from high dendrite growth velocity weakens the effect of solute diffusion on the dendrite growth. In this case, highly developed fine dendrite is formed as a result of the restrained ripening process. The decrease of the grain size above the critical undercooling ($\Delta T^*=180$ K) is attributed to the stress that originates from the extremely rapid solidification process, which results in the dendrite distortion, disintegration and recrystallization finally.

KEY WORDS undercooling, DD3 single crystal superalloy, microstructure evolution, recrystallization

快速凝固技术是当前材料科学与工程中最活跃的研究领域之一。工业上已经采用的急冷快速凝固技术由于受传热过程限制只能制备出厚度或直径很小的合金, 限制了快速凝固技术的应用范围。深过冷熔体中的晶体生长在

很大程度上不受外部散热条件控制, 其生长速度可以达到甚至超过急冷过程中的晶体生长速度。如果过冷度足够大, 常规情况下的晶体形核与长大受到抑制, 液态金属将发生无偏析凝固而得到亚稳组织, 如非晶合金。通常, 液态金属深过冷的获得, 原则上不受熔体体积限制, 因此, 深过冷技术是实现三维大体积液态金属快速凝固的有效途径。

深过冷通常是指通过消除或减弱合金熔体中的异质形核作用使液态金属获得在常规凝固条件下难以达到的过冷度。其突出优点是, 不同于急冷快速凝固的瞬态过程, 可以在外界慢速冷却条件下清楚地观察大体积液态金属

* 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: 1999-11-15, 收到修改稿日期: 2000-03-06

作者简介: 刘峰, 男, 1974 年生, 博士生

的快速凝固进程。近年来,深过冷熔体快速凝固的研究十分活跃^[1-4]。但直到目前为止,深过冷熔体凝固行为的研究主要集中在单相合金,如 Ni-Cu^[4];共晶合金,如 Ni-Sn^[5], Ni-B-Si^[6];金属间化合物,如 Ni-Al^[7]等。针对工程性很强的多元高温合金深过冷的研究相对较少。1981年, Lux 等^[8]结合动力学过冷,研究了 MAR-M200 高温合金的凝固组织在一定过冷度区间内的定向特性研究结果表明,在 70—100 K 过冷度范围内,若在凝固方向上人为保持 10 K/m 的温度梯度,可实现定向凝固。1992 年,德国亚琛工业大学 Stanescud 等^[9]探索了一种利用过冷熔体自激发定向凝固 (ADS) 技术制备高温合金单晶叶片的方法,基本方法与 Lux 完全相同。1994 年, Ludwig 和 Wanger 等^[10,11]在非晶态涂层中利用 ADS 技术制备了 CMSX-6 镍基高温合金单晶叶片。ADS 技术在过冷高温合金熔体的单晶制备以及计算机模拟方面虽已取得进展,但仍有以下不足:(1) 该技术仅仅涉及到了小过冷度下高温合金的凝固组织演化及定向特性,而对于宽过冷度范围内的凝固组织演化和定向特性没有进行系统的研究;(2) 该技术是过冷熔体自激发形核与强制性晶体生长的结合,并没有从根本上摆脱传统定向凝固中的热流约束。

本文在高纯氩气保护下,采用石英玻璃坩埚,对 10—15 g DD3 单晶高温合金进行循环过热加特制熔盐的物理化学复合净化,旨在使其获得深过冷并探讨其过冷组织演化规律,得到适合 DD3 单晶高温合金深过冷定向生长的过冷度范围。

1 实验方法

本实验选用工业纯 DD3 单晶高温合金,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, 余为 Ni^[12]。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,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 1700 K,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 Rh-Pt 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 ± 5 K。金相试样经 $\text{FeCl}_3 + \text{HCl}$ 溶液腐蚀后,于 Neophot-1 光学显微镜下观察显微组织。

2 实验结果与讨论

2.1 实验结果

DD3 单晶高温合金为 W 和 Mo 复合固溶强化, Al 和 Ti 复合沉淀强化的镍基合金。在凝固过程中首先形成单相镍基固溶体 γ (占总体积的 99%)^[12],并于凝固后期在晶粒交汇处形成少量 γ/γ' 共晶,而在凝固完成后的冷却过程中逐渐从 γ 固溶体中沉淀析出细小 γ' 相。DD3 单晶高温合金在深过冷快速凝固阶段具有同单相合金相似的凝固特征^[4,13]。

在实验所能达到的过冷度范围内, DD3 高温合金发生了三次明显的组织转变,如图 1—4 所示。当过冷度小于 30 K 时,较小过冷度下的枝晶自由生长促使合金凝固成发达的粗枝晶组织(图 1),且随过冷度的增大,枝晶组织粗化现象加剧,晶粒度上升;当过冷度为 30—78 K 时,得到第一类粒状组织(图 2),其晶粒度约为 60 μm ;当过冷度为 78—153 K 时,得到高度发达细密枝晶组织(图 3),且随过冷度增加,枝晶细化(图 5b);当过冷度大于 153 K 时,枝晶发生第二类粒化(图 4),并且于 180 K 得到完全粒化的准球状晶粒,其晶粒度小于 60 μm 。过冷 DD3 单晶高温合金的晶粒度随过冷度的变化见图 5a。

2.2 BCT 计算模型

过冷熔体中的枝晶生长同热力学过冷度和溶质过冷度相关,并且受凝固界面的毛细作用以及原子碰撞动力学

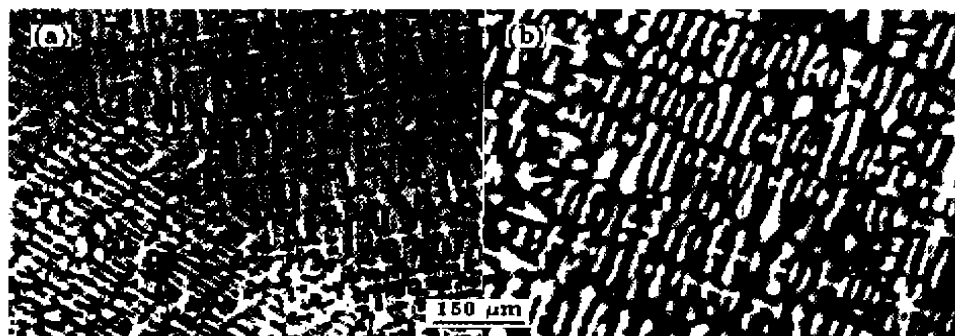


图 1 DD3 单晶高温合金在小于 30 K 过冷度下的组织演化

Fig.1 Microstructure evolution of DD3 single crystal superalloy in the undercooling range lower than 30 K

(a) 0 K (b) 25 K

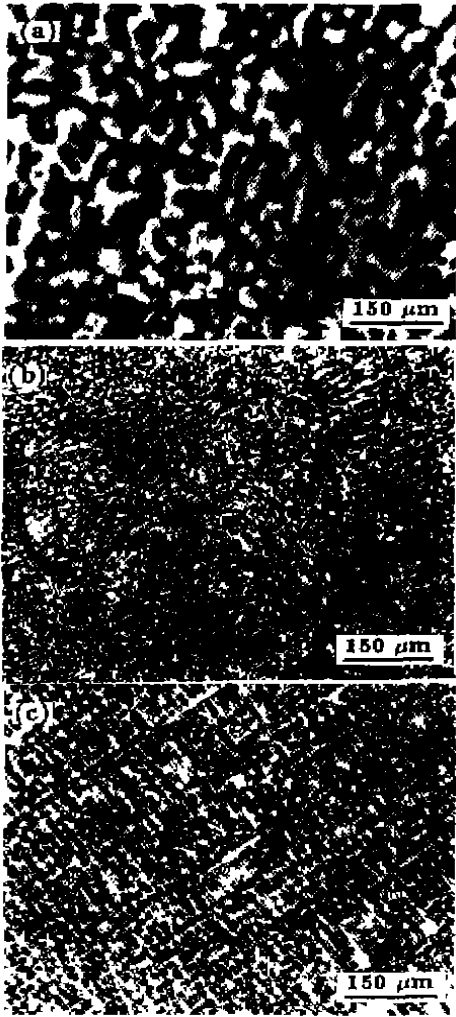


图 2 DD3 单晶高温合金在第一类粒化中的组织演化过程
 Fig.2 Microstructure evolution of DD3 single crystal superalloy in the grain refinement process under lower undercoolings
 (a) 30 K (b) 55 K (c) 78 K

影响. 根据 BCT 模型, 自由枝晶尖部的过冷度由以下四部分组成 [14]:

$$\Delta T = \Delta T_c + \Delta T_t + \Delta T_r + \Delta T_k \quad (1)$$

式中, $\Delta T_c, \Delta T_t, \Delta T_r, \Delta T_k$ 分别被称为热力学、溶质、毛细作用、动力学过冷度, 它们的详细表示可参阅文献 [14].

枝晶尖端液相溶质浓度 C_L^* 可表示为:

$$C_L^* = \frac{C_0}{1 - (1 - K)I_v(P_c)} \quad (2)$$

式中, C_0 是合金名义成分; $I_v(P_c)$ 是溶质 Peclet 数 P_c 的 Ivantsov 函数; K 是与速度相关的非平衡凝固溶质分配系数, 可以用来评价溶质截留进行的程度 [15].

$$K = \frac{K_e + v/v_D}{1 + v/v_D} \quad (3)$$

式中, $v_D = D/a_0$ 是溶质扩散速度, K_e, D 和 a_0 分别是平衡溶质分配系数、溶质扩散系数及液态合金中的溶质扩散特征长度.

考虑到: (1) 迄今未见有关 DD3 高温合金的热物性参数的报道; (2) 高温合金是以 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) 方式引入其它元素 [16]; (3) Ni-Cr, Ni-Al, Ni-Mo 在一定成分范围内均为单相固溶体, 并且文献 [17] 表明: Ni-Cr-Al-Mo 系统在与 DD3 高温合金成分相同的情况下, 在 800 ℃ 以上为单相 γ -固溶体 Ni(Cr, Al, Mo); (4) γ -(Ni) 固溶体以 Ni 为基体, 因此, 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的变化. 选择文献 [18] 中的 γ -(Ni) 固溶体合金作为验证

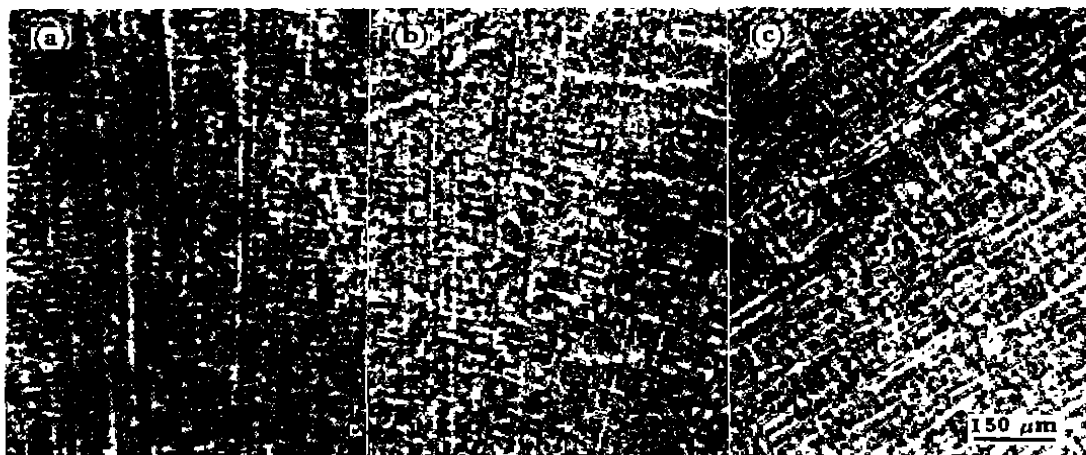


图 3 DD3 单晶高温合金在中等过冷度范围内的组织演化
 Fig.3 Microstructure evolution of DD3 single crystal superalloy under different undercoolings
 (a) 105 K (b) 130 K (c) 145 K

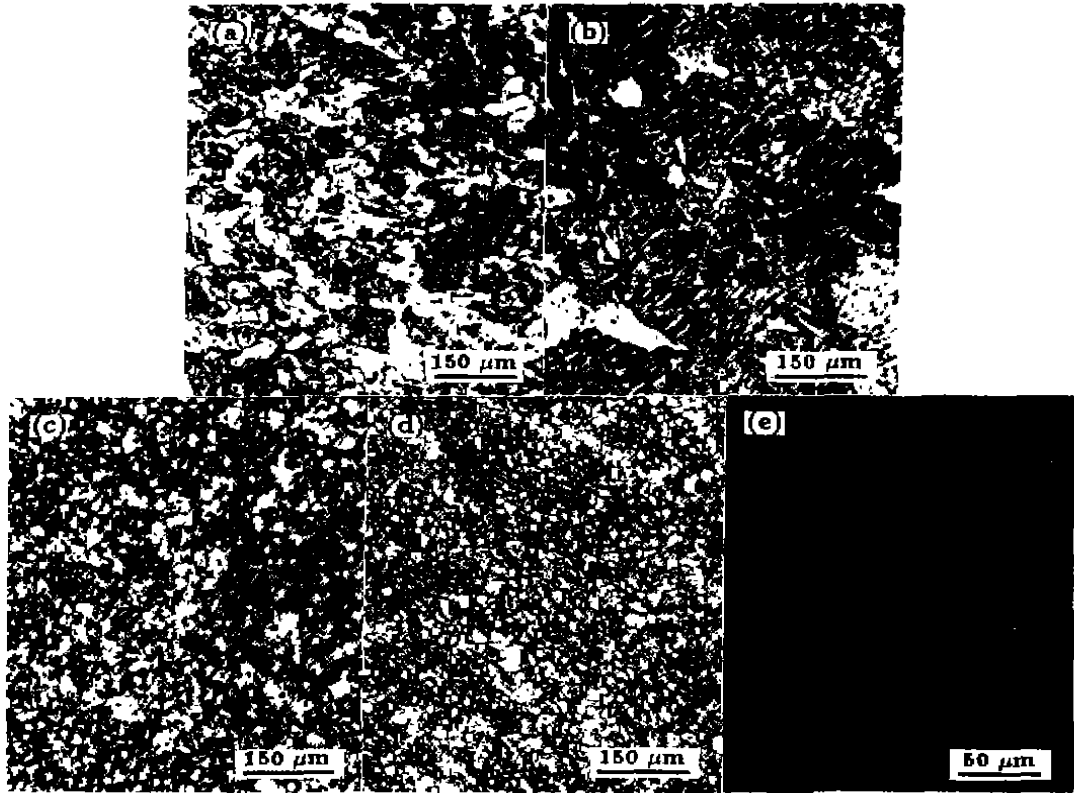


图 4 DD3 单晶高温合金在第二次粒化中的组织演化

Fig.4 Microstructure evolution of DD3 single crystal superalloy in the grain refinement under isobaric undercooling (a) 153 K (b) 170 K (c) 180 K (d), (e) 210 K

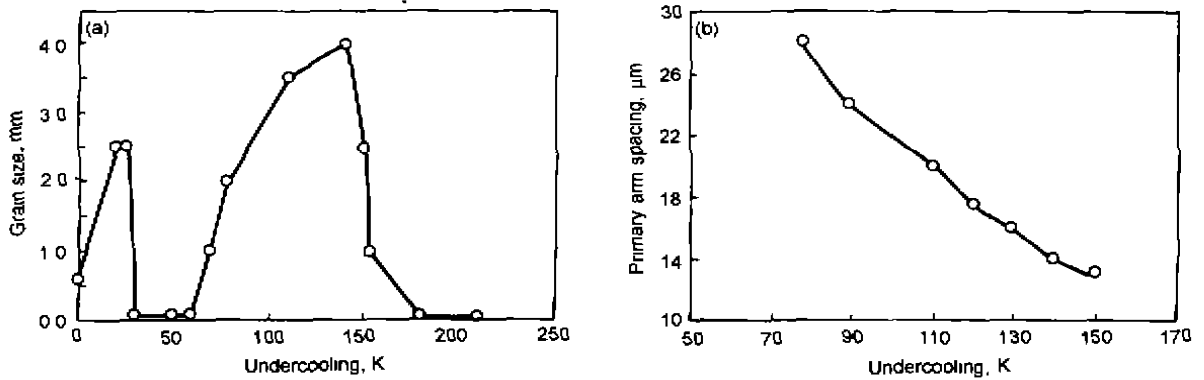


图 5 DD3 单晶高温合金晶粒及枝晶臂间距随过冷度的变化

Fig.5 Grain size (a) and primary arm spacing (b) vs undercooling

BCT 模型的替代物。该合金的热物性参数如表 1 所示。可以利用以上公式在熔体总过冷度和合金原始名义成分以及所需参数已知的条件下计算各项过冷度、枝晶生长速度和枝晶尖端溶质浓度，所得结果如图 6, 7 所示。

Ludwig^[10] 和 Wanger^[11] 等利用 ADS 技术使 CMSX-6 高温合金在小于或等于 30 K 过冷度范围内得到定向枝晶组织；Ni-Cu 单相合金在 0—30 K 过冷度内得到高度分支的粗大枝晶组织^[4]，且随过冷度增大组织粗

化加剧。DD3 单晶高温合金在 0—30 K 过冷度范围内得到了类似于普通凝固条件下的树枝晶组织，枝晶一次和二次臂较为发达，二次臂有颈缩和熔断现象(图 1)。由此可见，当过冷度小于 30 K 时，凝固过程中存在枝晶的部分熟化和重熔，当 DD3 单晶高温合金熔体在过冷条件下形核后，晶体生长的驱动力随过冷度增大而增大，液固相变释放出的潜热引起快速再辉，从而使得初生枝晶骨架过热、熔断。但在 0—30 K 小过冷度范围内，金属液体结

表 1 γ -Ni 固溶体合金的热物性参数^[18]
Table 1 Physical parameters of the γ -Ni alloy^[18]

Parameter	Unit	Value
Latent heat of fusion	ΔH_f , kJ/mol	16
Specific heat of liquid	C_p , J/K	40
Thermal diffusivity	α , m^2/s	6×10^{-6}
Solute diffusivity	D , m^2/s	6×10^{-9}
Interfacial tension	σ , J/ m^2	0.43
Solute partition coefficient	K_e	0.81
Liquidus slope	m_1 , K/%	-4.1
Diffusion length	α_0 , m	3.5×10^{-10}

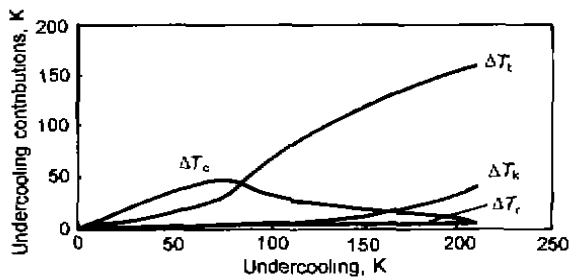


图 6 枝晶尖端各项过冷度分配与初始过冷度的关系

Fig. 6 Undercooling contribution vs initial undercooling at the dendrite tip

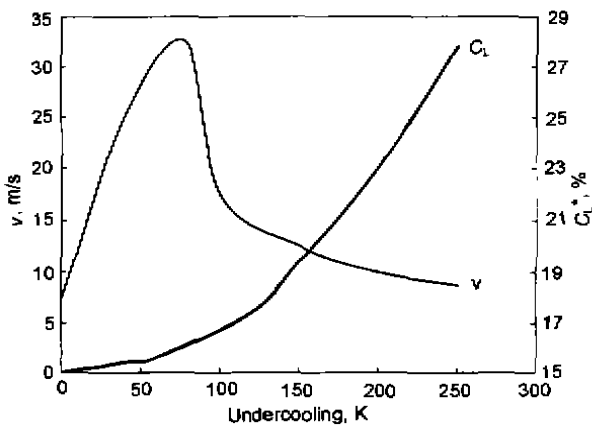


图 7 枝晶生长速度与枝晶尖端溶质浓度与初始过冷度的关系

Fig. 7 Growth velocity of dendrite and solute concentration at the dendrite tip vs initial undercooling

晶的驱动力较小, 因而液态金属的凝固速度、潜热释放速度、再辉速度以及再辉度都相应较小^[3]。再辉引起的热冲击不能使初生枝晶骨架全部熔化, 原始形貌尚存, 所以在再辉后的慢速凝固阶段(图 8), 残余液相以初生枝晶骨架为基底而外延生长, 得到粗大的高度分支的枝晶组织。

2.3 低过冷度的枝晶向粒状晶转变

当过冷度大于 30 K 时, DD3 高温合金组织发生第一类粒化, 并且在 30—78 K 过冷度范围内, 随过冷度增加组织形态经历了从不规则粒状晶、规则粒状晶到完全细

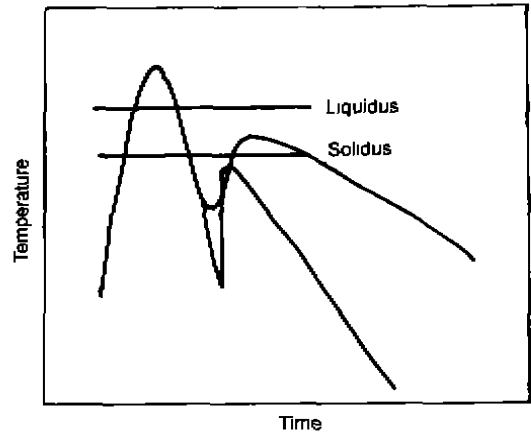


图 8 DD3 单晶高温合金的冷却曲线

Fig. 8 The cooling curve of undercooled DD3 single crystal superalloy

枝晶这样一个过程(图 2)。过冷熔体的凝固可分为两个阶段(图 8): (1) 初期快速凝固阶段, 晶体一旦形核, 便快速向过冷熔体内生长, 自由枝晶瞬间充满整个试样空间, 导致熔体再辉; (2) 再辉使残余熔体温度迅速回升, 体系进入受外界冷却条件控制的慢速凝固阶段。对于 30—78 K 过冷度范围内的凝固过程, 再辉使温度回升到固相线以上的较高温度, 即再辉度较大。此时, 剩余熔体的过冷状态基本消失, 快速凝固阶段形成的枝晶骨架处于严重的化学过热状态^[4]; 而且小过冷度下的枝晶偏析较大, 这就为再辉后慢速凝固阶段枝晶的熟化提供了必要的溶质条件和温度条件, 在强烈的热冲击下, 大面积重熔使枝晶发生了熟化, 形成图 2 所示的组织。

2.4 中等过冷度下的细枝晶

在中等过冷度(78—153 K)下, DD3 单晶高温合金的凝固组织为细枝晶组织, 如图 3 所示。在中等过冷度下, 熔体一旦形核, 便处于具有较大过冷度的熔体包围之中, 自由枝晶将以更快的生长速度按其晶体学取向高速生长, 过冷度越大, 枝晶越细密, 如图 5b 所示。

根据 BCT 模型的计算结果(图 6, 7), 自由枝晶的生长受热扩散和溶质扩散共同控制^[4], 在小于 78 K 过冷度范围内, 由于过冷度很小, 使得动力学过程对液固界面的溶质再分配影响甚微。因此随着过冷度的增长, 枝晶尖端处液相溶质浓度 C_t^* 提高(图 7), 导致溶质过冷度 ΔT_c 的相应提高(图 6), 即在此过冷度范围内, ΔT_c 远大于 ΔT_k , 而且因为热扩散长度 $l_T (=a/v)$ 比溶质扩散长度 $l_c (=D/v)$ 大 3—4 个数量级, 枝晶生长对溶质扩散场的变化更加敏感, 导致在小于 78 K 的过冷度范围内, 枝晶生长主要受溶质扩散控制。当过冷度大于 78 K 时, 晶体生长速度的增长使 K 明显偏离平衡分配系数 K_0 (式(3)), 溶质截留效应也逐渐明显起来, 因此过冷度的继续增长会导致 ΔT_c 和 C_t^* 的减小(图 6, 7), 说明在大于 78 K 过

冷度范围内, 溶质扩散对枝晶生长的作用减弱, ΔT_k 开始大于 ΔT_c , 因此在 78—153 K 过冷度范围内, 热扩散取代溶质扩散对枝晶生长起主要作用. 不同于 30—78 K 过冷度范围内的凝固组织, 该过冷度范围内的枝晶组织并未发生熟化. 因为随过冷度的增大, 再辉放出的潜热大多被过冷液相吸收, 再辉度明显降低^[3]. 同时, 高的生长速度使枝晶偏析减小, 故熟化过程所必须的温度和溶质条件被大大削弱, 因此于中等过冷度范围内形成高度细密的枝晶组织.

2.5 大过冷度范围内的准球状晶

重复实验表明, 当过冷度达到 153 K 时, DD3 高温合金的凝固组织发生突变, 开始形成第二类粒状晶组织, 特别是在 180 K 以上过冷度时, 组织由完全粒化的准球状晶构成, 局部组织有孪晶出现, 且晶界平直, 大致成六边形, 如图 4e 所示.

BCT 模型计算结果前已述及, 当过冷度大于 153 K 时, 凝固速度突增, 溶质截留效应更加明显, K 趋近于 1(图 7, 式 3). 如图 6 所示, ΔT_k 和 ΔT_i 远大于 ΔT_c . 因此, 在大于 153 K 的过冷度范围内, 除去热流扩散对枝晶生长的控制作用, 由于枝晶尖端固液界面动力学因素而导致的原子碰撞也对其产生一定影响, 而溶质扩散已不产生任何影响. 另外, 在该过冷度范围内再辉度将会更小^[9], 凝固时间很短, 因此第二类粒化同固相重熔、枝晶熟化没有关系. 众所周知, 过冷熔体凝固过程中, 生长速度越大, 组织中的点、线、面缺陷越多^[13], 大量溶质的截留、因晶格畸变而产生的巨大能量以缺陷形式存在于晶粒内部, 液-固相变中枝晶各部位不均匀收缩必将引起固相内应变能的骤然升高, 同时快速凝固阶段形成的细小枝晶骨架间高速流动的熔体冲刷细小枝晶也必将产生一定的应力, 共同促使枝晶变形、断裂、引起细化. 而在随后的慢速凝固和冷却过程中, 碎断枝晶在应变能的作用下, 通过再结晶过程使晶粒进一步细化, 形成第二类粒状晶.

3 结论

(1) 利用复合熔盐与循环过热相结合的净化方法, 使 10—15 g DD3 单晶高温合金获得了 210 K 大过冷度.

(2) DD3 单晶高温合金可发生定向凝固的过冷度范围在 78—153 K 之间.

(3) 在 0—210 K 过冷度范围内, DD3 单晶高温组织凝固组织发生三次形态转变: 临界过冷度大于 30 K 且小于 78 K 时, 组织从粗大树枝晶转变为第一类粒状晶. 第一类粒化的发生是由于枝晶的熟化与重熔; 临界过冷度为 78 K 时, 凝固组织从第一类粒状晶转变为高度发达的细枝晶; 临界过冷度为 180 K 时, 凝固组织由细枝晶转变为第二类粒状晶. 第二类粒化则是在应力作用下枝晶发生碎断及其在应变能作用下发生再结晶的结果.

参考文献

- [1] Kattamis T Z, Skolianis S. In: Steel S, Warlimont H. eds. *Proc 5th Int Conf on Met Rapidly Quenched Metals*, Amsterdam: Elsevier Science Publishers, 1985: 51
- [2] Sahm P R, Tones H, Adam C M. *Science and Technology of the Undercooled Melt*. Martinus: Nijhoff Publishers, 1986: 81
- [3] WEI B, Yang G C, ZHOU Y H. *Acta Metall Mater*, 1990; 38A: 59
- [4] Li J F, Liu Y C, Yang G C, Zhou Y H. *J Cryst Growth*, 1998; 192: 462
- [5] Wu Y, Piccone T J, Shiohara Y, Fleming M C. *Metall Trans*, 1987; 18A: 915
- [6] Yang G C, Li D L, Zhou Y H. *Cast Metal*, 1991; 4: 9
- [7] Nagraj S, Kulkarni, Kyung Tae Hong. *Metall Mater Trans*, 1998; 29A: 2221
- [8] Lux B, Haour G, Mollard T. *Acta Metall*, 1981; 35: 1235
- [9] Stanesud J, Sahm P R, Schadlich-Stubenrauch J, Ludwig A. *40th Annual Technical Meeting: Investment Casting Institute*. 1992, Las Vegas, 1992; 29: 1
- [10] Ludwig A, Wanger I A, Laakmann J, Sahm P R. *Mater Sci Eng*, 1994; 178A: 299
- [11] Wanger I A, Sahm P R. *The Minerals Metals Materials Society*, 1996: 497
- [12] Du W, *Ph.D Dissertation*, Northwestern Polytechnical University, 1998
(杜伟, 西北工业大学博士学位论文)
- [13] Guo X F. *Ph.D Dissertation*, Northwestern Polytechnical University, 1999
(郭学峰, 西北工业大学博士学位论文)
- [14] Herlach D M. *Mater Sci Eng*, 1994; R12: 177
- [15] Aziz M J. *Acta Metall Mater*, 1996; 27A: 671
- [16] Chakravorty S, West D R F. *J Mat Sci*, 1984; 19: 3574
- [17] Machlin E S, Shao J. *Metall Trans*, 1978; 9A: 5610
- [18] Barth M, Wei B, Herlach D M, Feuerbacher B. *Mater Sci Eng*, 1994; 178A: 305