

CMSX-2 单晶高温合金高梯度定向凝固下 过渡区的组织演化特征 *

李双明 杜 炜 张 军 李金山 刘 林 傅恒志

(西北工业大学凝固技术国家重点实验室, 西安 710072)

摘 要 用高温度梯度定向凝固装置研究了 CMSX-2 单晶高温合金初始过渡区的组织演化特征, 获得了不同条件下过渡区单晶高温合金的平 - 胞 - 枝组织结构, 以及相应的一次胞枝晶间距大小, 发现初始过渡区的凝固过程影响到最终获得的凝固组织. 采用的匀加速抽拉方式有利于提高单晶的引晶率和单晶凝固组织的完整性.

关键词 高温度梯度, 定向凝固, 镍基单晶合金

中图法分类号 TG132.32, TG113.12 文献标识码 A 文章编号 0412-1961(2002)11-1195-04

SOLIDIFIED MICROSTRUCTURE EVOLUTION OF A TRANSITIONAL ZONE IN CMSX-2 SINGLE CRYSTAL SUPERALLOY UNDER HIGH-TEMPERATURE GRADIENT DIRECTIONAL SOLIDIFICATION

LI Shuangming, DU Wei, ZHANG Jun, LI Jinshan, LIU Lin, FU Hengzhi

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

Correspondent: LI Shuangming, associate professor, Tel: (029)8492227, E-mail: lsm@nwpu.edu.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (No. 59995440) and Aeronautical

Science Foundation of China (No. 01G53038)

Manuscript received 2002-04-17, in revised form 2002-07-27

ABSTRACT The behavior of interface morphology evolution of a transitional zone in CMSX-2 single crystal superalloy was investigated by using high-temperature gradient directional solidification apparatus. The results show that various solidified microstructures, such as planar, cellular and dendrite structure, and primary spacing arm of cellular and dendrite structures have been obtained with different transitional solidification processings. In addition, the accelerating model of drawing rate is favorable to successfully improve single crystal growth and microstructure integrity.

KEY WORDS high-temperature gradient, directional solidification, Ni-base single crystal alloy

凝固界面是液固相变的一个决定性环节, 其在凝固过程中所表现出的特性会最终影响获得的固相结构、组织和缺陷. 在定向凝固过程中, 控制液固界面形态演化关键参数主要有温度梯度、凝固速率和合金的成分以及熔体的状态, 但是最终获得的凝固组织不仅与控制参数有关, 还与凝固过程密切相连, 有明显的历史相关性^[1-3]. 由于每一个定向凝固系统, 在达到稳态之前都要经历一个非稳态过程, 不同的非稳态演化过程就可能最终导致不同的定向凝

固组织, 因此, 控制初始过渡区非稳态区凝固界面形态演化就显得十分重要, 尤其是利用高梯度和超高梯度定向凝固工艺来制备具有超细柱晶组织的定向凝固过程, 生长速率快, 起始阶段的非稳态演化非常剧烈. 另外在单晶生长过程中, 初始生长的非稳态过程还决定了引晶的成功率和后续单晶持续生长的组织完整性, 因此开展单晶高温合金定向凝固过渡区的非稳态凝固界面组织演化的研究有着十分重要的意义.

本文利用高梯度定向凝固设备, 采用不同的加载速度方式, 对初始过渡区单晶生长的凝固界面形态演化特征进行了研究, 以望通过对该阶段的研究, 能够认识和利用凝固过程非稳态组织演化现象, 对高速单晶生长初始阶段进行控制, 来获得高质量的单晶高温合金组织.

* 国家自然科学基金 59995440 和航空基金 01G53038 资助项目

收到初稿日期: 2002-04-17, 收到修改稿日期: 2002-07-27

作者简介: 李双明, 男, 1971 年生, 副教授, 博士

1 实验方法

实验用的 CMSX-2 单晶高温合金的化学成分 (质量分数, %) 为: Al 5.6, Ti 0.9, Cr 8, Mo 0.6, W 8, Ta 5.8, Co 4.6, Ni 余量. CMSX-2 母合金的液相线为 1370 °C, 共晶线温度为 1325 °C, 结晶温度间隔为 45 °C.

实验用的母合金事先在真空感应炉中进行重熔, 并浇注成直径 7 mm×70 mm 的母合金棒, 然后打磨去皮. 籽晶采用螺旋选晶法在工业单晶炉上制成 20 mm×40 mm×100 mm 的大块 CMSX-2 单晶. 所制得的大块单晶两个端面磨成金相面后, 用 33% H_2O_2 +67% HCl 腐蚀剂进行腐蚀, 并进行宏观检验, 以确保所用的籽晶上无杂晶等缺陷. 采用 Laue 背反射法测定籽晶的取向表明, 所有籽晶的 [001] 取向与生长方向的偏差均在 10 °C 之内. 然后将大块单晶线切割成直径 6.9 mm×20 mm 的圆柱棒, 切时保证圆柱棒的轴线和大块单晶的生长方向完全相同.

实验是在自制的高温度梯度 LMC 定向凝固设备上进行的^[4], 所用的重熔坩埚为 99.9% 纯度的刚玉 (Al_2O_3), 尺寸为直径 7 mm(内径)×100 mm, 壁厚为 0.5 mm. 将籽晶和母合金棒装入坩埚内, 用耐火材料封好. 真空度抽至 0.5 Pa 以上, 通电加热至预定温度 1600 °C, 保温 15 min, 通过改变抽拉速率可以获得平面、胞状、粗枝和细枝的单晶棒, 界面前沿的温度梯度 G 大约为 250 K/cm. 对所制得每一根试棒, 都经过 33% H_2O_2 +67% HCl 腐蚀, 考察凝固界面形态演化, 并检查是否有杂晶等缺陷存在.

2 单晶起始生长阶段的组织演化特征

单晶生长的起始阶段是单晶生长速率的建立过程, 系统的生长速率由零增至外加抽拉速率 V . 系统经历非稳态组织演化达到新的稳定状态. 亚快速定向凝固生长单晶高温合金时, 由于单晶高温合金组织的非稳态演化过程无法象透明有机物模型合金那样进行直接观察, 但是由于非稳态过程对组织影响很显著, 如外加抽拉速率变化时, 凝固组织也产生相应的改变, 因此可以通过对凝固组织的观察来研究单晶高温合金定向凝固组织的非稳态演化过程.

单晶生长过程中, 随凝固速率的增加, 凝固界面经历平界面-胞晶-枝晶的转变过程, 起始阶段的长度取决于凝固系统的冷却能力及凝固速率由零外加到抽拉速率的加速度. 对于瞬时启动方式来说, 系统的加速度非常大, 在材料内禀特性的驱动下, 经历很短的过渡生长就可以达到所施加的生长速率, 但由于导热能力的限制, 凝固界面移动将滞后于外加的抽拉速率, 由于外加速度 V 一经施加就保持恒定, 凝固界面以加速度推进直至与外加的抽拉速率保持一致. 对于加速启动方式, 凝固系统经历无数中间过程而达到稳态生长阶段, 过渡区相对于瞬时启动方式较长. 表 1 是不同条件下实验获得的单晶生长初始过渡区的组织特征.

图 1 是利用籽晶法生长 CMSX-2 单晶高温合金起始阶段的组织特征. 籽晶未重熔段的固相与液相界面在保温过程中达到平衡状态, 固液界面处固相一侧在高温下经溶质扩散过程达到了均匀状态, 并与液相保持平衡. 单晶生长开始后, 这种平衡被破坏, 固液界面发生平-胞-枝的转变. 过渡区的组织形态取决于外加抽拉速率 V 、凝固界面实际推进速率 V_i 、以及平-胞转变的速率 V_{pc} 、胞-枝转变的速率 V_{cd} . 其中平-胞转变速率 $V_{pc} = (G_L D_L) / \Delta T_0$, 可由成分过冷判据给出, 胞-枝转变速率可由下式进行计算^[5]: $V_{cd} = (G_L D_L) / (k \Delta T_0)$; 式中 G_L 表示液相的温度梯度, D_L 液相的扩散系数, ΔT_0 合金的结晶间隔, k 溶质分配系数.

导致界面失稳的速率, 取决于材料的成分和其凝固条件.

(1) $V < V_{pc}$, $V \approx V_i$, 凝固以平界面凝固, 处于近平衡条件.

(2) $V_{pc} < V < V_{cd}$, 刚开始时界面凝固速率 $V_i < V$, 随凝固速率加速推进, 界面凝固速率 V_i 逐渐接近 V_{pc} , 并超过 V_{pc} , 此时凝固界面会发生胞状转变, 最终凝固速率达到外界所施加的抽拉速率 V . 因此在此过程中初始阶段的凝固界面速率组织应包括平界面和胞状界面.

表 1 单晶高温合金生长初始过渡区的组织特征

Table 1 Solidified microstructure of single crystal superalloy in a transitional zone

Model of withdrawal starting	G_L $K \cdot cm^{-1}$	V $\mu m \cdot s^{-1}$	Solidified morphology	Average primary spacing, μm	
Normal (CMSX-2)	250	1.05	P	-	
		2.5	P-C	185	
		3.14	P-C	205	
		10	P-C-D	245	
		100	P-C-D	102	
Normal (DD3)	700 ^[6]	600	P-C-D	49	
		2.1	P	-	
		6.5	P-C	86	
		10.6	P-C	54	
		18	P-C	52	
		26	P-C	49	
$a_v = constant (>0)$ (CMSX-2)	250	50	P-C	40	
		1000 ^[6]	7.2	P-C	47
		11.2	P-C	32	
$a_v = constant (>0)$ (CMSX-2)	250	0-50	P-C-D	123	
		0-200	P-C-D	85	

Note: G_L —temperature gradient; a_v —withdrawal acceleration; P—planar interface; C—cellular interface; D—dendritic interface

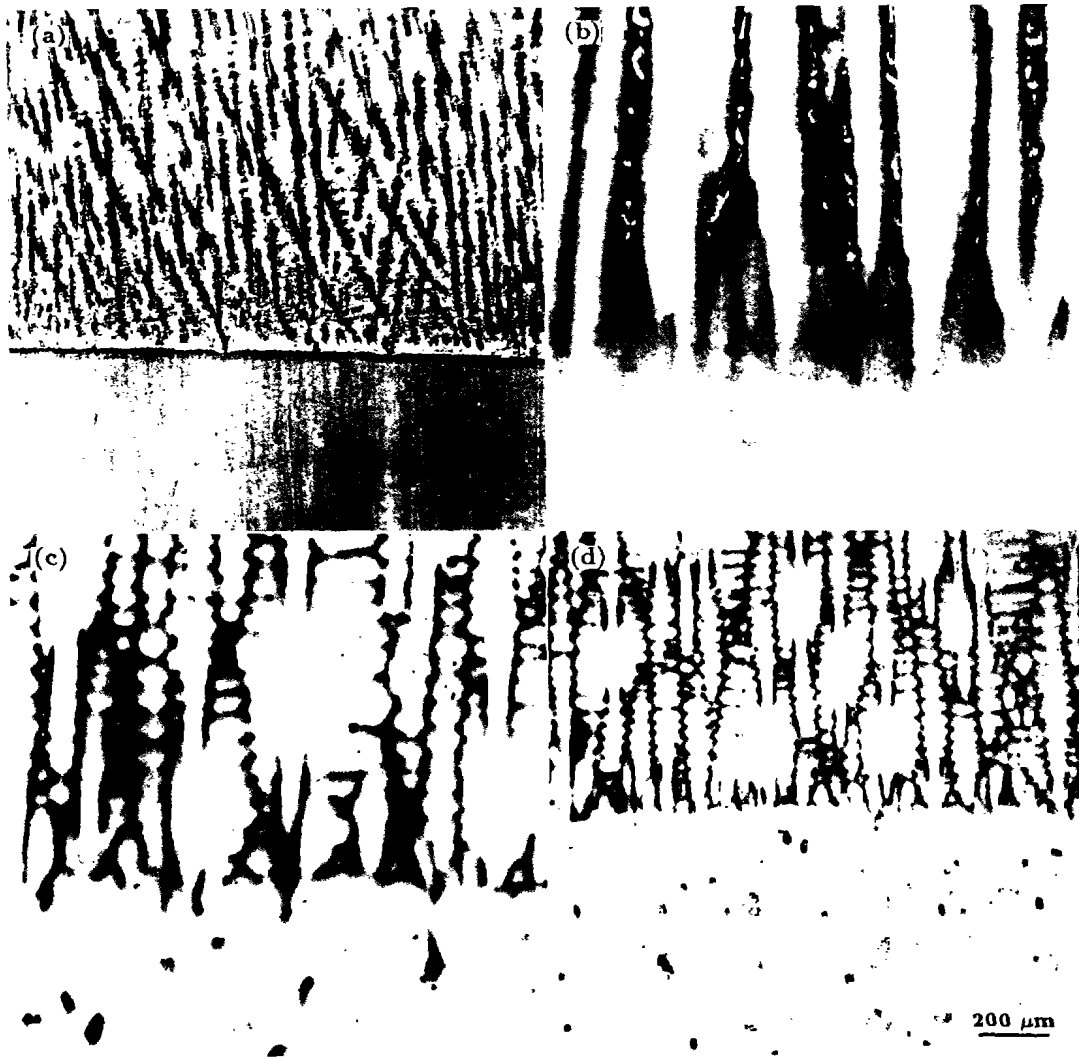


图 1 籽晶法生长 CMSX-2 单晶高温合金起始阶段的组织特征 ($G_L=250$ K/cm)

Fig.1 Solidified microstructure characteristics of CMSX-2 single crystal superalloy by using seed technique at different solidification rates with $G_L=250$ K/cm in a transitional zone

(a) $1.05 \mu\text{m/s}$ (b) $10 \mu\text{m/s}$ (c) $50 \mu\text{m/s}$ (d) $600 \mu\text{m/s}$

(3) $V > V_{cd}$, 凝固组织最终会以枝晶凝固, 并在整个过渡区中发生平 - 胞 - 枝晶的转变, 因此凝固组织应该有平界面、胞晶和枝晶组织。

对于瞬时启动方式, 当凝固系统一定时, 抽拉速率越大, 则过渡阶段的加速度也越大, 界面推进的加速度也越大, 初始过渡区的长度则越小。对于加速启动过程, 是一个将瞬时过渡区放大的过程, 尤其是加速度比较小的时候。虽然凝固系统经历比较长的过渡阶段, 凝固组织的变化应该是逐渐变化的, 如图 2a 所示, 但是也会发生凝固组织突变的过程, 如图 2b 所示, 对这种突变的过渡区组织形态转变目前尚不能得到很好的解释, 需要进一步的研究。

3 起始阶段对引晶成功率和完整性生长的影响

在单晶生长起始阶段, 由于凝固系统状态不断地在发生改变, 凝固组织也相应地不断进行调整。当采用籽晶法

制备单晶时, 该阶段将完成籽晶向新的单晶生长过渡, 是单晶形成和生长的过渡阶段, 对单晶引晶成功率和完整性生长有着十分重要的影响。

对于亚快速凝固制备单晶高温合金过程中, 外加抽拉速率大, 凝固形态的传热传质现象会产生较大的波动, 从而导致杂晶的产生, 破坏单晶生长的完整性。实验发现单晶生长合格率与初始启动方式、抽拉速率、温度梯度有关。

当凝固界面温度梯度一定时, 对于瞬时启动方式, 随凝固速率的提高, 单晶的合格率降低。主要是速率较高时, 导热条件的限制不仅使凝固界面的移动明显滞后于抽拉速率的变化, 而且凝固生长界面在宏观上还明显凹向固相, 随凝固速率的继续提高, 界面弯曲程度会继续增大, 此时凝固界面的温度梯度将不再与试样轴线方向一致, 界面上将存在与轴线方向垂直的横向温度梯度, 它将会导致横向散热, 在生长的单晶中产生杂晶, 破坏晶体生长的完整性。

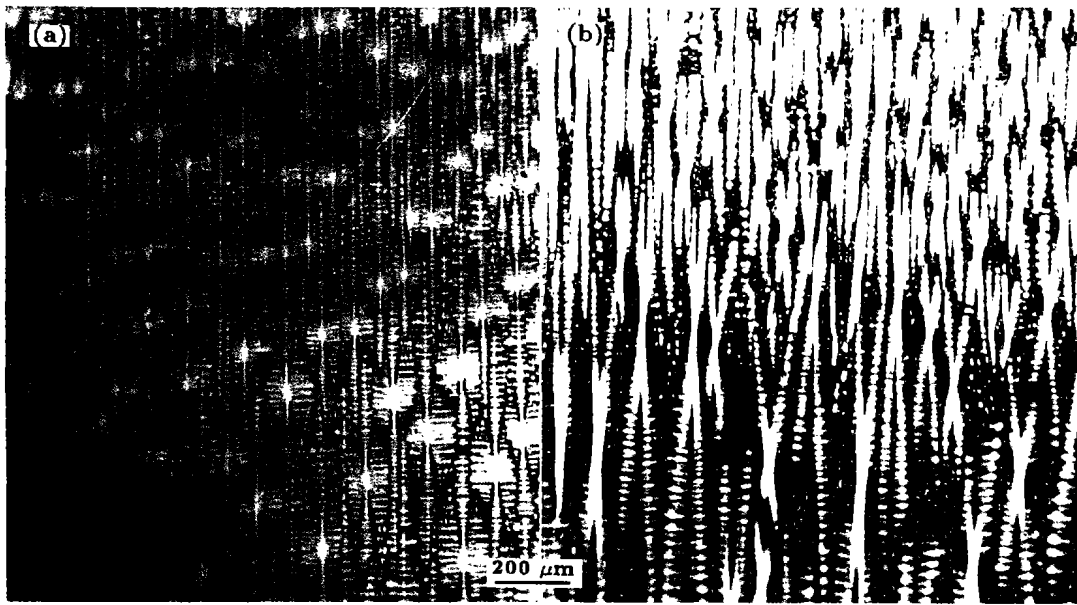


图2 CMSX-2 单晶高温合金加速生长起始阶段的组织演变

Fig.2 Growth microstructures of CMSX-2 single crystal superalloy at accelerating solidification rates with $G_L=250$ K/cm in a transitional zone

(a) $V=0-50$ $\mu\text{m/s}$ (b) $V=0-200$ $\mu\text{m/s}$

因此在凝固界面温度梯度一定时, 存在一个临界的生长速率 V^* [7], 当 $V < V^*$ 平和近平界面生长, 不会产生杂晶, 而当 $V > V^*$, 获得的是弯曲非平直固液界面, 热流不再是垂直的单向热流, 这种非平直固液界面就容易产生小角度晶界、亚晶界以及显微疏松等单晶高温合金凝固组织缺陷, 而当温度梯度越大时, 说明定向凝固时固相的冷却能力越强, 则固液界面越平直, V^* 会取值也越大, 产生杂晶的倾向也就越小. 如果采用均加速引晶过程, 凝固过程是一个逐渐加载方式, 而不是瞬时全部加载方式, 因此凝固过程比瞬时加载方式有更长的过渡阶段, 凝固组织的变化也没有瞬时加载非稳态演化剧烈, 凝固组织突变发生概率小, 实验研究中获得的均加速抽拉速度下的引晶成功率也大于瞬时启动的抽拉方式. 因此要提高单晶高温合金引晶的成功率和晶体生长的完整性, 以获得好的单晶品质应该采取高的温度梯度、保持平直凝固界面的最大抽拉速率 V^* (细化单晶的亚微观结构) 以及合适的启动抽拉方式, 如均加速启动的抽拉过程工艺参数等.

4 结论

(1) 在高温度梯度定向凝固条件下, 获得了 CMSX-2 单晶高温合金初始过渡区的平 - 胞 - 枝凝固界面形态组

织结构.

(2) 均加速启动抽拉中, 定向凝固组织基本上是逐渐变化的, 但也会发生凝固组织突变的现象, 这种突变的过渡区组织形态转变尚有待于进一步的研究.

(3) 采用的均加速启动抽拉比瞬时启动抽拉方式更有利于单晶高温合金的引晶过程以及后续单晶组织生长的完整性.

参考文献

- [1] Warren J A, Langer J S. *Phys Rev E*, 1993; 47: 2702
- [2] Lu S Z, Hunt J D. *J Cryst Growth*, 1992; 123: 17
- [3] Hung W D, Geng X G, Zhou Y H. *J Cryst Growth*, 1993; 134: 105
- [4] Guo X P, Fu H Z, Sun J H. *Chin J Mater Res*, 1995; 9(3): 213
(郭喜平, 傅恒志, 孙家华. 材料研究学报, 1995; 9(3): 213)
- [5] Kurz W, Fisher D J. *Acta Metall*, 1981; 29: 11
- [6] Wei P Y, Fu H Z, Mao X M, Wang Z J. *Chin J Nonferrous Met*, 1997; 7(3): 127
(魏朋义, 傅恒志, 毛协民, 王祖锦. 中国有色金属学报, 1997; 7(3): 127)
- [7] He G, Mao X M, Fu H Z. *J Aero Mater*, 1995; 15(1): 9
(何国, 毛协民, 傅恒志. 航空材料学报, 1995; 15(1): 9)