

[文章编号] 1004-0609(2002)04-0764-05

晶体取向对镍基单晶高温合金铸态组织和偏析的影响^①

刘金来, 金涛, 张静华, 胡壮麒

(中国科学院金属研究所, 沈阳 110016)

[摘要] 用光学显微镜观察了沿[001], [011]和[111]方向生长的镍基单晶高温合金的枝晶形态。结果表明, 以枝晶界面生长的单晶中生长方向完全由择优取向〈001〉决定, [001]方向中形成平行于轴向的枝晶, [011]和[111]方向中由于不同取向的枝晶交错生长, 形成多种位向的亚晶界。在垂直于枝晶方向的{001}面内测定的一次枝晶间距, 按[001]→[011]→[111]次序增大。用电子探针测定了不同取向中合金元素的偏析比, Al, Co, W 的偏析情况不受晶体取向影响, Ti 和 Cr 的偏析比按[001]→[011]→[111]的顺序减小, Ta 和 Mo 的偏析程度无确切变化规律。各元素在不同取向中偏析的变化是由元素的扩散能力和枝晶空间构形共同决定的。

[关键词] 高温合金; 晶体取向; 枝晶; 偏析

[中图分类号] TG 249

[文献标识码] A

燃气轮机的工作温度不断提高的趋势, 使涡轮叶片材料由等轴晶逐渐发展到定向柱晶直至单晶, 但这只是一种名义上的单晶体, 其中包含了第二相, 枝晶等大量的亚结构因素, 这些亚结构对材料的力学性能产生显著的影响, 因而不同晶体取向的区别不仅包括晶体学方面的差异, 更具有组织方面的不同。由高温熔体生长单晶的定向凝固过程是单晶合金组织形成的基础环节, 所以众多研究者就铸态组织和晶体取向的关系做了不少工作。刘志义^[1]等研究了不同取向在拉速改变时凝固界面形态转变的规律, 何国^[2]等根据固液界面局部热量平衡分析, 建立了非对称枝晶一次臂间距理论模型, 导出了一次枝晶间距与偏离角的关系, 但对更具实际意义的[011]及[111]取向未做深入讨论。很多作者^[3~7]就元素偏析在理论和实验方面进行了大量研究, 但多集中于凝固条件等外在因素的影响, 而晶体取向对元素偏析影响的报道尚不多见。作者对比研究了一种镍基单晶高温合金沿[001], [011]和[111]方向生长时的铸态组织特征及合金元素的偏析情况。

1 实验

所用材料为一种无铈第二代镍基单晶高温合金, [001]取向用选晶法制取, [001]单晶棒用反射劳厄法定向后, 切成沿[011]和[111]方向的圆柱,

以此为籽晶长成对应取向的单晶棒。切取[001]试样的端面 and (100) 纵剖面, 制成金相试样后, 在 Leica 光学显微镜上观察其枝晶形态。对于[011]试样, 观察其端面、(100) 纵剖面和(010) 斜截面。对于[111]试样则观察其端面和(100), (010) 2 个斜截面。分别在垂直于枝晶生长方向的{100}面内测定其枝晶间距。用 CABE BAX-MICRO 型电子探针测定枝晶干和对应枝晶间的各元素的含量, 其偏析程度用偏析比(枝晶间浓度/枝晶干浓度)表示。

2 实验结果

3 种取向的单晶在不同截面内的枝晶形态如图 1 所示。可知所有取向中的枝晶均沿择优方向〈001〉生长, [001]取向的一次枝晶沿试样轴向平行排列, 由于[011]和[111]取向分别有 2 个和 3 个等价的择优取向, 它们之间的互相制约及影响导致枝晶的空间构型比较复杂, 在垂直于枝晶生长的平面内可以看到枝晶的形状和排列特征不同于[001]取向。在此平面内, [011]取向的枝晶常沿一条直线定向排列, [111]取向的二次枝晶呈不对称生长状态, 某 2 个相邻的分枝比较发达, 而另 2 个分枝则相对萎缩。3 种晶体取向在垂直于枝晶生长方向的平面内的一次枝晶间距 λ 按下式计算:

$$\lambda = \sqrt{S/n} \times 1.0746 \quad (1)$$

式中 S 为所选面积, n 为枝晶个数。

① [收稿日期] 2001-07-17; [修订日期] 2001-12-12

[作者简介] 刘金来(1973-), 男, 博士研究生。

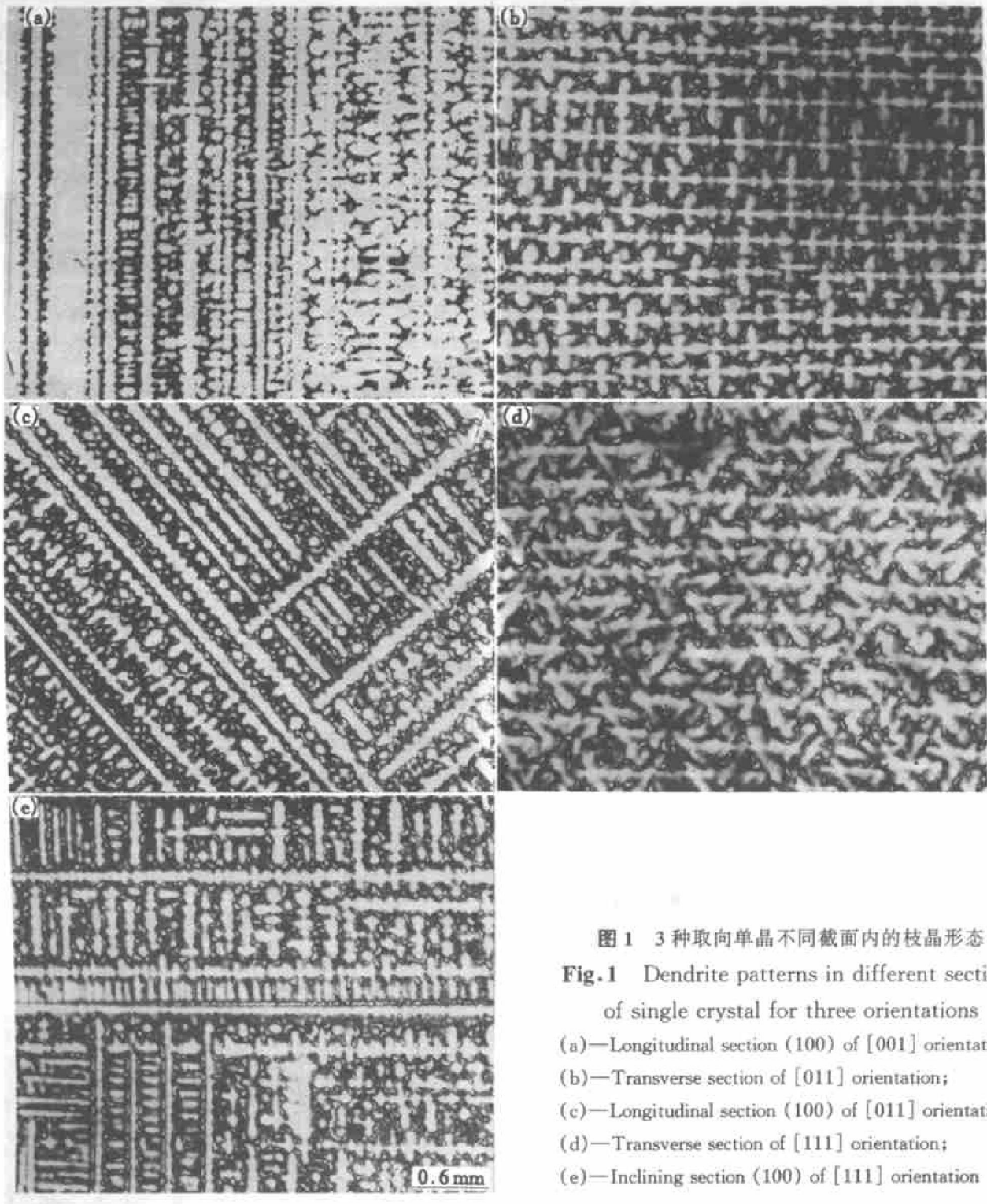


图 1 3 种取向单晶不同截面内的枝晶形态
Fig.1 Dendrite patterns in different sections
of single crystal for three orientations
(a)—Longitudinal section (100) of [001] orientation;
(b)—Transverse section of [011] orientation;
(c)—Longitudinal section (100) of [011] orientation;
(d)—Transverse section of [111] orientation;
(e)—Inclining section (100) of [111] orientation

测量结果分别为 326. 2, 340. 6 和 362. 7 μm , 即按 $[001] \rightarrow [011] \rightarrow [111]$ 的顺序依次增大(如图 2 所示)。

由于凝固过程中溶质元素的重新分配导致其在枝晶干和枝晶间的浓度不同, 即产生了显微偏析。利用电子探针测定的各元素偏析情况见图 3。由图可知, Ti, Cr, Ta, Mo 为正偏析元素, 同时晶体取向对其分布产生显著影响, W 为负偏析元素且几乎与晶体取向无关, 而 Al, Co 的偏析比接近于 1 也不随晶体取向变化。

3 分析与讨论

各取向试样的组织观察表明, 单晶高温合金以枝晶界面生长时, 其生长方向完全由择优的 $\langle 001 \rangle$ 取向决定, 与热流方向无关, 但枝晶的生长形态却受局部散热条件影响。 $[001]$ 取向形成平行排列的一次枝晶, 在端面内可看到枝晶排列规则, 二次分枝较短且端部膨大, 这是因为 $[001]$ 取向横向温度梯度较小。 $[011]$ 可沿 2 个方向长成一次枝晶, 因为

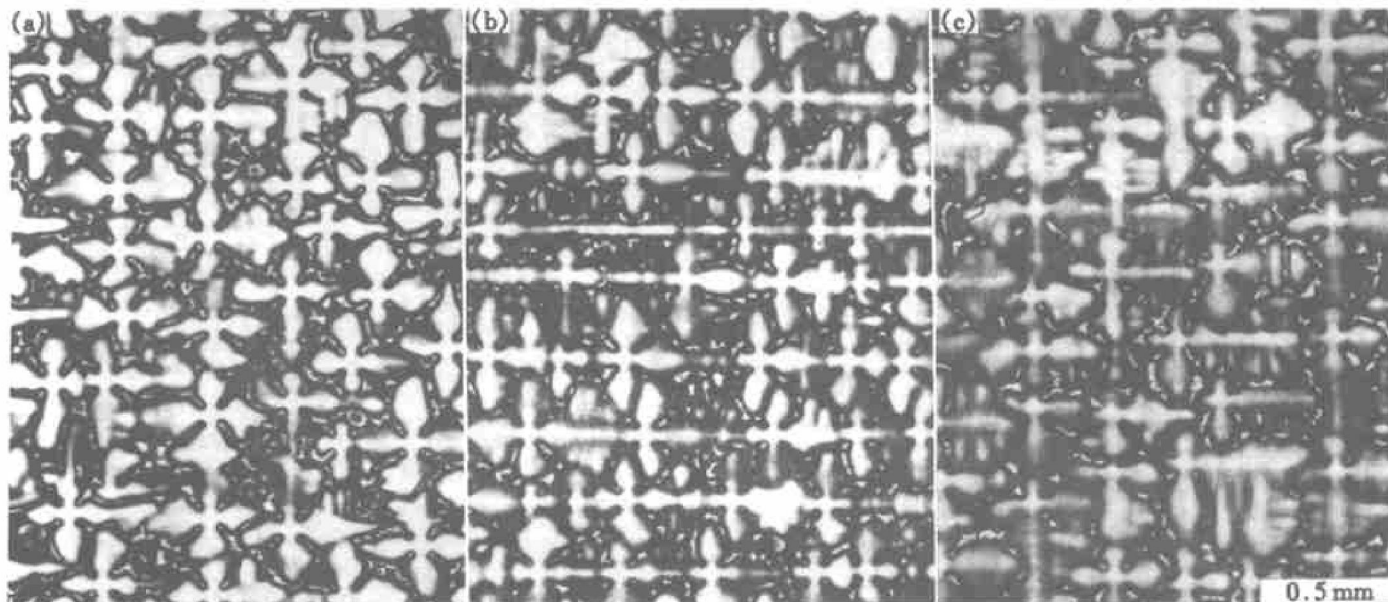


图 2 3 种晶体取向的一次枝晶间距

Fig. 2 Primary dendrite spacings of three orientations

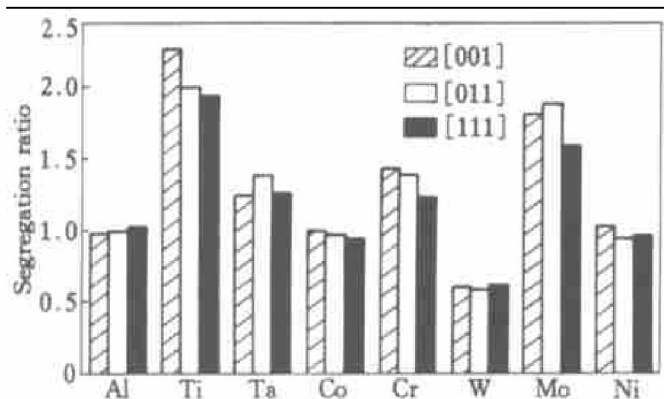
(a) $[-001]$ orientation; (b) $[-011]$ orientation; (c) $[-111]$ orientation

图 3 3 种取向中各合金元素的偏析比

Fig. 3 Segregation ratios of each element in three orientations

这 2 个 $\langle 001 \rangle$ 取向都与温度梯度成 45° 角, 有相同的散热条件。在实际的生长过程中, 这 2 个方向的枝晶可随机地形成 3 种几何关系: 1) 一种方向的枝晶占主导地位, 贯穿整个试样; 2) 2 个取向的枝晶互相背离; 3) 2 个取向的枝晶接触汇合。但任何情形中, 2 种枝晶都互相依存, 一种枝晶的发展是以另一枝晶的二次分枝的形式进行的。在与枝晶生长方向垂直的截面内可观察到有些枝晶连接成一条直线, 这说明在同一区域 2 种枝晶可获得等同的发展机会, 可能互相交错生长, 也可能一个方向的枝晶被另一方向的遮蔽。在 $[111]$ 单晶中, 3 个 $\langle 001 \rangle$ 方向均可生长为一次枝晶, $\{100\}$ 斜截面内可看到不

对称的二次枝晶, 这是因为朝向温度梯度方向的分枝有与一次枝晶相近的有利散热条件, 所以比较发达, 而相反方向的二次枝晶则较短小。因此, $[111]$ 单晶的 3 个方向的枝晶可形成比 $[011]$ 中更复杂的 3 维笼状结构。

虽然单晶高温合金中消除了所有晶界, 但枝晶作为生长的亚单元, 由于成分的不均匀和温度场的波动, 不可避免地存在微小的取向差, 当它们相遇时便形成了亚晶界^[8], 在 $[011]$ 和 $[111]$ 取向中, 当互相垂直的枝晶相遇时, 形成取向差更大、情况更复杂的亚晶界。因为 $[001]$ 中的亚晶界通常与轴向平行, 而另外 2 个取向既可形成平行于轴向又可形成倾斜于轴向的亚晶界。尤其倾斜亚晶界会对材料的力学性能产生不利影响, 可能抵消掉 $[011]$ 和 $[111]$ 方向在某些性能中的晶体学优势。

在枝晶生长方向与热流平行的情况中, 即 $[001]$ 取向单晶中, 许多研究者^[9~11] 在扩散场分析的基础上, 进行了大量物理和数学简化后建立了不同的一次枝晶间距模型, 但都表明此情况下其值 λ_{001} 与凝固参数的关系满足下式:

$$\lambda_{001} = k G_0^{-0.5} v_0^{-0.25} \quad (2)$$

式中 G_0 为试验系统的温度梯度, v_0 为枝晶与热流方向一致时的生长速度, k 为与材料有关的常数。

这与很多实验事实相符合。根据此理论模型, 当一次枝晶与热流成 θ 角时, 假设偏离角的作用仅

在于改变了有效温度梯度和枝晶生长速度, 则 $G = G_0 \cos \theta$, $v = v_0 / \cos \theta$, 代入(2)式得

$$\lambda = k G_0^{-0.5} v_0^{-0.25} \cos^{-0.25} \theta$$

即

$$\lambda = \lambda_{001} \cos^{-0.25} \theta \quad (3)$$

将[011]和[111]取向中一次枝晶和热流的偏离角余弦 $1/\sqrt{2}$, $1/\sqrt{3}$ 代入(3)式得

$$\lambda_{011} = 1.09 \lambda_{001}$$

$$\lambda_{111} = 1.15 \lambda_{001}$$

可知一次枝晶间距按[001] $\rightarrow$ [011] $\rightarrow$ [111]的顺序增大, 且与实验数据相符合。

凝固过程中的成分偏析取决于有效分配系数和凝固后的扩散均匀化作用^[12]。对于同一种元素, 由于分配系数不变, 因而只由扩散过程决定。在凝固条件相同的情况下, 扩散时间一样, 各取向的差异仅在于枝晶间距和构型的变化引起的扩散距离和路径的不同。W 为高熔点难扩散元素, 对晶体取向产生的变化不敏感, 所以偏析比相等, 而 Al, Co 2 种元素可能由于溶质再分配不显著或扩散能力强, 各取向的偏析比都约等于 1, Ti, Cr 为正偏析元素, 且偏析程度按[001] $\rightarrow$ [011] $\rightarrow$ [111]次序减小, 虽然[011]和[111]取向的枝晶间距有所增大, 但由于枝晶的交错生长, 导致扩散的路径增多, 均匀化速率加快, 因而偏析程度降低。Ta 和 Mo 的偏析比无明显变化规律, Ta 在[011]中偏析程度比在另外 2 个取向中高, Mo 在[111]中的偏析程度比另外 2 个取向中低, 这可能是由于枝晶间距增大和扩散路径增多 2 种起相反作用的因素互相竞争产生的复杂结果。

4 结论

1) 以枝晶界面生长的[001], [011]和[111]单晶的枝晶生长方向完全由择优方向<001>决定, 其中, [011]和[111]取向中沿不同方向的枝晶相遇时可形成多种位向的亚晶界。

2) 3 个取向中的一次枝晶间距按[001] $\rightarrow$ [011] $\rightarrow$ [111]次序增大。

3) W, Al, Co 的偏析比与取向无关, Ti, Cr 的偏析程度按[001] $\rightarrow$ [011] $\rightarrow$ [111]次序降低, Ta 和 Mo 的偏析情况受取向影响但无明确变化规律。

[REFERENCES]

[1] 刘志义, 傅恒志. DD8 镍基单晶高温合金定向凝固界

面形态的晶体取向及抽拉方式效应 [J]. 稀有材料与工程, 1997, 26(5): 13- 17.

LIU Zhi-yi, FU Heng-zhi. Effects of crystal orientation and pulling rate on the liquid-solid interface morphology in the directional solidification of DD8 nickel base superalloy [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 1997, 26(5): 13- 17.

[2] 何 国, 李建国, 毛协民, 等. 晶体取向对单晶高温合金一次枝晶间距的影响 [J]. 金属学报, 1995, 31(7): 309- 314.

HE Guo, LI Jian-guo, MAO Xie-min, et al. Influence of crystal orientation on the primary dendrite arm spacing of a single crystal superalloy [J]. Acta Metall Sinica, 1995, 31(7): 309- 314.

[3] Aziz M J. Model for solute redistribution during rapid solidification [J]. Journal of Applied Physics, 1982, 53(2): 1158- 1168.

[4] Boettinger W F, Shechtman D, Shaefer R J, et al. The effect of rapid solidification velocity on the microstructure of Ag-Cu alloys [J]. Metall Trans, 1985, 15A(1): 55- 67.

[5] 李建国, 储双杰, 刘忠元, 等. 中速定向凝固 K10 高温合金的组织 and 偏析的研究 [J]. 机械工程学报, 1992, 28(1): 34- 38.

LI Jian-guo, CHU Shuang-jie, LIU Zhong-yuan, et al. On morphologies and microsegregation of directionally solidified K10 superalloy at medium cooling condition [J]. Chinese Journal of Mechanical and Engineering, 1992, 28(1): 34- 38.

[6] 王华明, 唐亚俊, 张静华, 等. 凝固界面形态对单晶高温合金组织与溶质偏析的影响 [J]. 金属学报, 1991, 27(2): A92- 97.

WANG Hua-ming, TANG Ya-jun, ZHANG Jing-hua, et al. Effect of solidification interface morphologies on microstructure and solute segregation of a single crystal Ni-base superalloy [J]. Acta Metall Sinica, 1991, 27(2): A92- 97.

[7] 王华明, 唐亚俊, 张静华, 等. 凝固速度单晶高温合金组织与溶质再分配的影响 [J]. 航空材料学报, 1991, 27(1): 12- 18.

WANG Hua-ming, TANG Ya-jun, ZHANG Jing-hua, et al. Effect of solidification rate on the microstructure and solute redistribution of a single crystal nickel-base superalloy [J]. Journal of Aeronautical Materials, 1991, 27(1): 12- 18.

[8] Duhal D N. Superalloys II [M]. Sims C T, Stoloff N S, Hagel W C, ed. New York: John Wiley and Sons, 1987. 189- 214.

[9] Burden M H, Hunt J D. Cellular and dendritic growth

- [J]. J Cryst Growth, 1974, 22(2): 99– 108.
- [10] Trivedi R. Theory of dendritic growth during the directional solidification of binary alloys [J]. J Cryst Growth, 1980, 49(3): 219– 232.
- [11] Kurz W, Fisher D J. Dendrite growth at the limit of stability: tip radius and spacing [J]. Acta Metall, 1981, 29(1): 11– 20.
- [12] 顾林喻, 刘忠元, 史正兴. 高梯度快速定向凝固下高温合金 DZ22 的显微偏析 [J]. 中国有色金属学报, 1996, 6(2): 298– 301.
- GU Lin-yu, LIU Zhong-yuan, SHI Zheng-xing. Microsegregation of DZ22 superalloy under unidirectional solidification with high temperature gradient and rapid growth rate [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1996, 6(2): 298– 301.

Influence of crystal orientation on microstructure and segregation of Ni base single crystal superalloy

LIU Jin-lai, JIN Tao, ZHANG Jing-hua, HU Zhuang-qi
(Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Science,
Shenyang 110016, China)

[Abstract] The dendritic morphologies of a Ni base single crystal superalloy in [001], [011] and [111] orientations were observed by optic microscope. The results show that the dendrite direction is only determined by preferential $\langle 001 \rangle$ orientation. The primary dendrites parallel to the axis in [001] orientation. The subgrain boundary inclining to the axis is formed in [011] and [111] because of the crossing of dendrites in different directions. The primary dendrites spacing was measured in {001} plane normal to the dendrites growth direction. It increases in [001] $\rightarrow$ [011] $\rightarrow$ [111] order. The segregation of each element was determined by EDX method. The segregation of Al, Co and W is not influenced by crystal orientation, and the segregation ratios of Ti and Cr decrease in order of [001] $\rightarrow$ [011] $\rightarrow$ [111], while the segregation of Ta and Mo displays no obvious tendency. The change of segregation of alloying elements in different orientation is the result of joint effect of diffusion ability and dendrite configurations.

[Key words] superalloy; crystal orientation; dendrite; segregation

(编辑 陈爱华)