

高温梯度定向凝固振荡性微观结构的特征和形成机制^①

魏朋义 傅恒志

(西北工业大学凝固技术国家重点实验室, 西安 710072)

毛协民

(上海工业大学)

王祖锦

(厦门林德叉车总厂)

摘 要 利用新型高温梯度($G_L = 256 \sim 1\,300\text{ K/cm}$)定向凝固装置,研究了籽晶法制备含细亚结构的镍基高温合金 DD3 单晶及二元模型合金 $\text{Al-0.85\% Cu}$ 晶体生长过程的组织演化与选择特征中的非稳态组织特性,特别是定向胞状振荡性微观结构的组织特征及其与定向凝固工艺条件的关系,并将其与在晶体生长透明有机物模拟装置-Jackson 温度平台(G_L 可达 150 K/cm)上原位观察到的 CBr_4 定向生长结果相对比,从而分析其形成机制,探索有效控制和利用该现象的工艺途径。

关键词 镍基高温合金单晶 高温梯度定向凝固 亚微观结构振荡

高温合金单晶涡轮叶片的使用是 80 年代以来航空发动机发展的重大技术之一^[1]。定向凝固技术制备单晶的关键在于提高界面前沿的温度梯度,严格控制固液界面的位置,确保组织的完善性、均匀性和致密性等。三十多年来,定向凝固技术的温度梯度已提高了近一个数量级,这既可使单晶叶片制备时的定向抽拉速度和实际的生产效率提高,又可明显提高高温合金的使用性能^[2-4]。但在常规定向凝固工艺条件下,随着制备叶片的定向凝固温度梯度的提高,定向凝固过程各阶段,特别是初始过渡过程的微观组织演化常易呈现明显的非稳态特性,或者说晶体生长易于失稳,这就限制了高温梯度定向凝固技术应用潜力的发挥。有效控制该类组织演化特征是高梯度定向凝固技术实用化的必要条件之一。但长期以来,人们对定向凝固过程组织形成与演化等方面的研究主要集中于定向凝固达到(准)稳定态后的持续阶段^[5],而对系统在稳态建立前的初始过渡阶段等具有非稳态组织演化的过程研究较少^[6-8],

更不用说有效控制和利用。事实上,这些特征对定向凝固组织的形成和选择,如单晶成功引晶有较大的影响^[9],因此有必要研究凝固过程的具体非稳态特性。我们研制成的区熔液态金属冷却法(ZMLMC)和 LMC 高梯度多功能定向凝固装置,使高温合金定向凝固时温度梯度 G_L 达到 $256 \sim 1\,300\text{ K/cm}$ ^[2, 3, 9-11],这些技术为进行高温梯度单晶定向凝固过程非稳态组织演化行为的研究提供了可靠的工艺条件。本文拟利用该技术条件研究籽晶法制备镍基高温合金单晶时晶体生长的非稳态组织演化与选择特征及其与定向凝固工艺的关系,并结合有机物模拟同类结果,分析其形成本质与控制条件。

1 实验技术

选用航空材料研究所研制的新型镍基单晶高温合金 DD3 为母合金^[12],用真空感应充氩炉熔注成 $d\,7.2\text{ mm} \times 180\text{ mm}$ 试棒,采用籽晶

法制备成 $d\ 7.0\text{ mm}$ 棒状单晶, 所用定向凝固技术与装置原理及基本功能见文献[2, 3], 籽晶为 DD3 合金单晶棒, 其取向为 $[001]$, 尺寸为 $d\ 7.0\text{ mm} \times 20\text{ mm}$ 。实验选用超薄壁 (0.4 mm) 高纯 (99.9%) Al_2O_3 管为坩埚。定向生长界面前沿液相中温度梯度控制在 $500\sim 1\ 200\text{ K/cm}$ 范围内, 真空室真空度为 10^{-3} Pa , 熔体过热度为 $80\sim 180\text{ }^\circ\text{C}$, 籽晶重熔长度为 $10\sim 16\text{ mm}$, 抽拉速率 $1.2\sim 250\ \mu\text{m/s}$, 可获得不同界面形态生长的单晶。对所得单晶进行常规宏、微观组织观察及定量处理, 实际抽拉长度为 $40\sim 80\text{ mm}$ 不等。在研究单晶亚结构非稳态演化行为时, 系统起动升速着重采用常规瞬间升速与恒加速升速两类模式, 为对比同时采用了 $\text{Al-0.85\% Cu}$ 和化学纯 CuBr_4 系材料进行定向凝固试验, DD3 合金和部分铝铜合金采用 ZMLMC 装置。有机物模拟定向凝固实验采用 Jackson 型温度梯度平台原位观察装置, 具体见文献[5]。铝铜合金定向凝固用坩埚为高纯石墨。实际抽拉速度被提高到约 $1\ 200\ \mu\text{m/s}$ 。所得试样按标准金相技术制备金相试片, 用定量金相(截线法)技术研究合金的微观组织, 确定单晶亚结构定量特征及其与工艺条件的关

系。宏、微观腐蚀剂分别为: $\text{H}_2\text{O}:\text{HCl}:\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}=21\text{ ml}:14\text{ ml}:8\text{ g}$ 和 $\text{H}_2\text{O}:\text{HCl}:\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}=105\text{ ml}:17\text{ ml}:87\text{ g}$ 。

2 实验结果

2.1 DD3 合金低速凝固的振荡性结构特征

实验发现, 当合金宏观组织为单晶, 且以低凝固速度平界面或胞状为单晶亚结构生长时, 容易出现振荡性生长微观结构, 其典型微观组织特征如图 1 所示, 该类结构特征的定量统计结果和凝固工艺条件对应关系如表 1 所示。从中可以看出: (1) DD3 合金单晶亚结构振荡性生长易发生于由籽晶重熔区单晶引晶的初始凝固阶段, 且主要存在于凝固界面为平面和胞状时。在 $G_L=700\sim 1\ 000\text{ K/cm}$, $V=1.6\sim 18\ \mu\text{m/s}$ 时, 典型微观特征见图 1(a)、(b)、(c)。(2) DD3 单晶亚结构振荡表现为微、宏观结构的不完全周期性振荡。从统计平均角度来说, 各类结构振荡的振幅 H 、振荡频率 f 和持续影响的区域的长度 L 与定向凝固工艺参数 G_L 、 V 有较密切的关系。具体表现为: 在一定 G_L 、凝固界面形态和抽拉速度范围内, 对于平

表 1 高梯度定向凝固亚微观结构振荡特征统计与相应的定向凝固工艺条件

合金	凝固冷速 $G \cdot V$ / $[(\text{K} \cdot \text{cm}^{-1}) \cdot (\mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1})]$	生长界面 因子 ϵ	平均胞间距 / μm	振荡频率 f/Hz	振荡幅度 $H/\mu\text{m}$	影响范围 / mm	单晶生长 能力/ mm
DD3单晶 高温 合金	700×2.1	0.90	—	6.4~10.2	100~140	0.6~35	10.3
	700×6.5	0.89	86	6.0~7.3	120~170	20	13
	700×10.6	0.70	54	12.3~19.6	48~90	20	4.5
	700×18	0.90	52	3.5~4.0	280~400	4.5	20
	700×26	0.89	49	—	—	—	36
	700×50	0.85	40	—	—	—	50
	$1\ 000 \times 7.2$	0.80	47	6.5~10.0	88~150	4.0~9.0	9.8
	$1\ 300 \times 11.2$	0.94	32	1.0	∞	0	40
铝-0.85%铜	250×10.2	0.98	70	1.8~2.5	520~1\ 080	—	—
	250×800	0.96	35	3.5~5.2	180~310	—	—
	700×200	0.89	20	3.5~5.0	200~408	—	—
	$700 \times 1\ 000$	0.84	13	2.0~3.4	300~500	—	—
CB r_4	70×750	0.99	18	3.2~5.6	108~129	局部	—
CB r_4 -X	48×29	0.99	39	2.4~3.2	327~400	局部	—

$\epsilon = 1 - h/R$ 表示晶体生长界面的宏观平直程度, h 为轴线上生长界面向固相的下凹尺度, R 为试样半径。

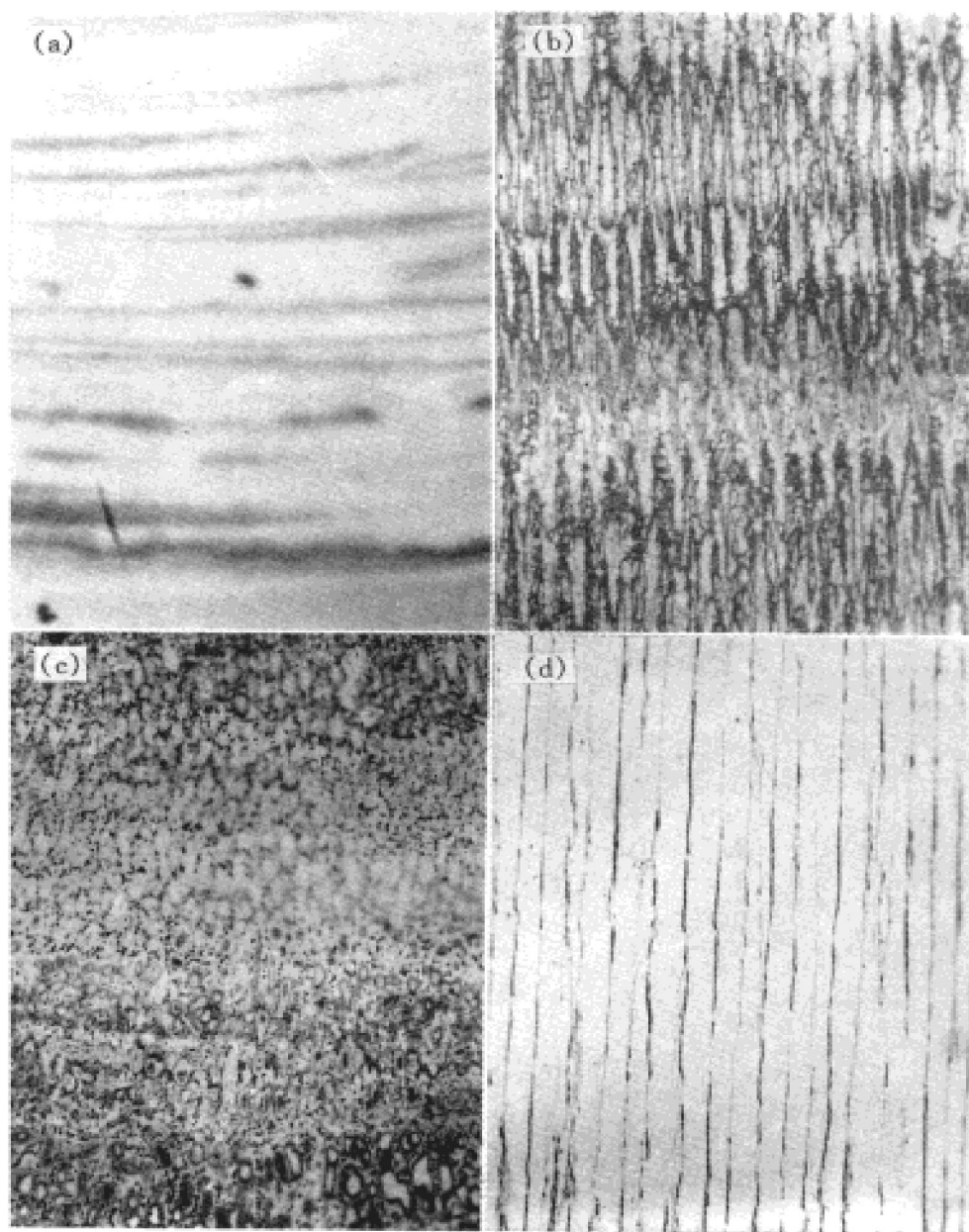


图1 典型 DD3 合金单晶亚结构振荡特征与定向凝固工艺条件

(a) — $G_L = 700 \text{ K/cm}$, $V = 1.6 \mu\text{m/s}$, $\times 20$; (b) — $G_L = 700 \text{ K/cm}$, $V = 6.5 \mu\text{m/s}$, $\times 20$;

(c) — $G_L = 700 \text{ K/cm}$, $V = 26 \mu\text{m/s}$, $\times 20$; (d) — $G_L = 1300 \text{ K/cm}$, $V = 11.2 \mu\text{m/s}$, $\times 80$

界面生长的单晶其亚结构振荡振幅随抽拉速度增加而减少, 振荡频率相应增加, 影响区域长度有所增加。而对于以胞状亚结构生长的单晶, 其振荡的幅度先随 V 值增加到 $10 \mu\text{m/s}$ 左右而增加, 再随 V 值继续增加而有所减少, 而影响区域的长度变化不大。在 V 值一定时, G_L 增加可使振荡性结构的振幅减少, 影响区域长度减少, 甚至使凝固微观组织稳定化, 即不发生振荡性组织现象, 见图 1(d)。(3) DD3 单晶亚结构的振荡还与晶体生长界面低的平直程度, 即低的 ϵ 值有关, 且随 ϵ 值降低振荡

程度有所加剧。振荡组织的尺度与亚结构的平均一次间距关系不十分明显。(4) 单晶亚结构振荡现象的产生使单晶持续生长的能力减弱。可见, 控制单晶亚结构振荡是确保该技术条件下制备优质单晶的必要条件。

2.2 模型合金中的定向凝固亚结构振荡现象

在铝铜和 CBr₄ 材料的定向凝固中发现, 胞状结构振荡可发生于两个凝固速度范围内, 其一属于低速凝固范围, 其二属于亚快速凝固范围, 即分别对应于低速凝固时的由平界面生长向胞状界面生长方式的转化初期和完成树枝

生长向细胞状生长的转化后的胞状生长阶段或者说细胞状生长阶段。此外,有机物中的结构振荡影响尺度常小于金属合金中的相应值,即多限于局部。典型组织如图 2 所示。

3 分析

凝固过程的微观结构振荡现象属于凝固的非稳态组织演化行为,受多种因素控制,且各关系的复杂程度高,因而难以靠有限的实验和现有的凝固理论来圆满解释。对本实验所得定向凝固结构振荡一般可作如下解释:实际定向凝固界面的形态取决于合金热力学特性和凝固动力学条件,在凝固冷速从接近零开始逐渐增

加时,定向凝固界面会发生由平界面向胞状、树枝状、细树枝或细柱晶、细胞状、平面状等不同层次的形态转化^[13, 14]。这些转化在非平衡凝固条件,特别是各转化发生的临界凝固条件下,常难以实现完全稳定的组织演化或光滑的过渡,会出现不同的中介性和特殊性组织特征。本实验所观察到的胞状等结构振荡正是凝固界面生长形态由平面向胞状转化初期、或细柱状向细胞状、或细胞状向平界面生长转化的不同非稳态凝固行为,其中也包含了胞状结构一次间距通过胞晶尖端开裂或融合方式^[5]进行的自组织行为。各振荡现象随冷速增加先加重后又减弱取决于两方面作用的综合。其一,凝固界面前沿温度梯度的提高有利于凝固界面

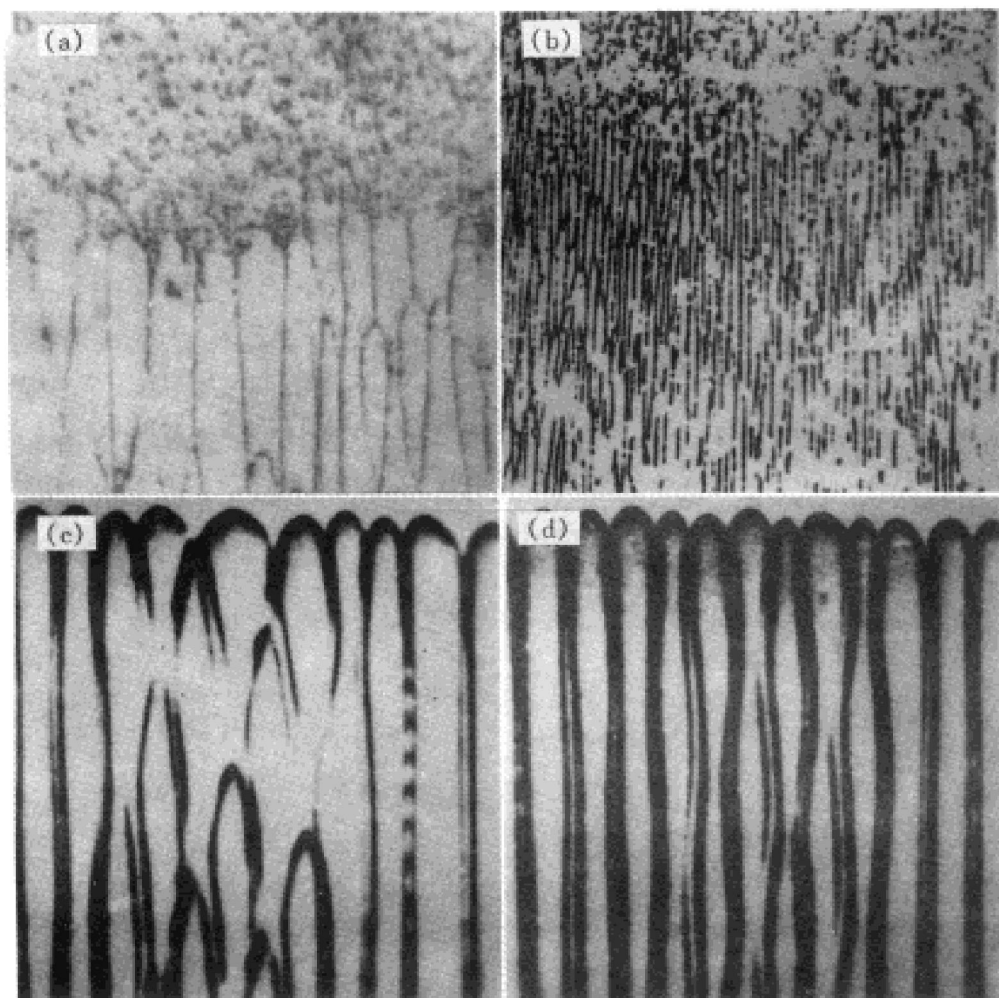


图 2 铝铜合金((a)、(b))和 CBr₄ 基材料((c)、(d))定向凝固亚结构振荡特征
(a) $-G_L = 250 \text{ K/cm}$, $V = 10.2 \mu\text{m/s}$, $\times 50$; (b) $-G_L = 700 \text{ K/cm}$, $V = 1000 \mu\text{m/s}$, $\times 50$;
(c) $-G_L = 48 \text{ K/cm}$, $V = 29 \mu\text{m/s}$, $\times 100$; (d) $-G_L = 70 \text{ K/cm}$, $V = 750 \mu\text{m/s}$, $\times 250$

稳定性的提高,从而有利于快速抑制非稳态凝固现象持续的作用;其二,定向凝固初始阶段等凝固过程的非稳化倾向和程度随预定工艺参数如抽拉速度、温度梯度的提高而加剧,致使结构振荡等非稳态自组织现象易于发生,如平界面生长时振荡结构会随温度梯度和抽拉速度的提高而在一定工艺条件下有所加剧。此外,受控于材料特性和不同凝固段凝固本质的不同,定向凝固过程发生不同结构振荡,这反映为界面形态、振荡特征、溶质和温度场的不同。本试验所观察到的振荡特征不一致性也正反映了这类规律。微观结构的振荡必然影响宏观结构的形成,结构振荡不符合优质定向凝固或单晶生长对整个凝固过程高度稳定的严格要求,降低单晶的形成能力。

参考文献

- 1 Gell M, Duhal D N, Gupta D K *et al.* J of Metals, 1987, (6): 11.
- 2 李建国等. 材料科学进展, 1991, 5(6): 461.
- 3 李建国等. 机械工程学报, 1992, 28: 34.
- 4 郭喜平. 西北工业大学博士学位论文, 1991.
- 5 王祖锦. 西北工业大学博士学位论文, 1994.
- 6 傅恒志, 王祖锦. 材料研究学报, 待发表.
- 7 Huang Weidong *et al.* J Cryst Growth, 1990, 100: 26– 30.
- 8 Caroli B *et al.* J Cryst Growth, 1993, 132: 377– 388.
- 9 魏朋义. 材料研究学报(待发表).
- 10 刘志义, 魏朋义, 傅恒志. 中国有色金属学报(待发表).
- 11 Zimmermann Martin *et al.* Phy Rev B, 1990, 42(1): 833.
- 12 沈跃飞. 西北工业大学硕士学位论文, 1993.
- 13 傅恒志. 见: 全国首届相变会议特邀报告, 1993.
- 14 Miroshnichenko I S. J Cryst Growth, 1979, 11, 344.

FEATURE AND FORMATION MECHANISM OF DS OSCILLATION SUBMICROSTRUCTURE WITH HIGHER SOLIDIFIED INTERFACE TEMPERATURE GRADIENT

Wei Pengyi, Fu Hengzhi

State Key Laboratory of Solidification Processing,

Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072

Mao Xiemin

Shanghai Technical University

Wang Zujin

Xiamen Linde Fork-lift Truck Factory

ABSTRACT Non-steady state microstructure selection and evolution in crystal growth of Ni-base DD3 single crystal superalloy and Al-0.85% Cu, with 'seeding' technique and new directional solidification(DS) technique and equipment ($G_L = 256 \sim 1300 \text{ K/cm}$), was investigated comparing with that of organic simulation material of CBr₄ with special Jackson type temperature platue. Feature and relationship with process condition oscillation cellular sub-microstructure in different materials at different cooling rates were experimentally observed and analysed.

key word Ni-base single crystal alloy high temperature gradient directional solidification sub-microstructural oscillation

(编辑 彭超群)