

温度梯度对籽晶法制备镍基单晶高温合金DD6凝固组织的影响

刘晓功¹, 饶洋¹, 刘培元², 张辉², 胡松松³

(1. 北京航空材料研究院 先进高温结构材料重点实验室, 北京 100095; 2. 中国人民解放军陆军装备部航空军事代表局 驻北京地区航空军事代表室, 北京 100095; 3. 湘潭大学 材料科学与工程学院, 湖南湘潭 411105)

摘要: 采用液态金属定向凝固试验研究了温度梯度对籽晶法制备镍基单晶高温合金DD6凝固组织的影响规律。结果表明: 温度梯度约为50 °C/cm的情况下, 定向凝固过程中籽晶段可分为完全熔化区、糊状区、热影响区和原始组织区。将温度梯度提高到200 °C/cm, 可以缩小糊状区和热影响区范围, 提高热影响区元素的均匀化程度。高温温度梯度可以消除籽晶原始组织对一次枝晶间距的影响, 抑制籽晶回熔区杂晶的形成。

关键词: 镍基单晶高温合金; 籽晶; 温度梯度; 凝固组织; 凝固缺陷

镍基单晶高温合金具有优异的高温综合性能, 是航空发动机涡轮叶片的首选材料^[1]。随着对航空发动机性能要求的不断提高, 涡轮前进口温度不断增加, 单晶涡轮叶片向薄壁、多孔结构发展, 以增强气冷效果, 导致叶片的服役性能对单晶取向的敏感性也日益增强^[2]。岳珠峰等研究表明, 精确控制单晶叶片的二次取向可以显著提高其蠕变寿命^[3-4]。王莉等也发现二次取向为<010>时, 热疲劳裂纹萌生及扩展速度都明显小于二次取向为<011>方向的情形^[5]。精确控制单晶叶片的晶体取向, 已成为提高其服役性能的主要手段之一。

定向凝固熔模铸造, 结合选晶或籽晶技术, 是制备单晶叶片的主要方法^[2]。选晶法是利用大量晶粒在选晶器中竞争生长获得单晶, 通过优化选晶器结构、尺寸和定向凝固工艺参数, 可以将单晶的一次取向控制在偏离叶片轴向15度以内^[6-7]。但由于选晶机理的限制, 此方法不能精确控制单晶叶片的二次取向。籽晶法是指在型壳底部安装特定取向的籽晶, 浇注后籽晶发生部分熔化, 形成回熔区, 熔体在未熔籽晶上外延生长获得单晶, 通过选用合适的籽晶可以精确控制单晶铸件在三维方向上的晶体取向^[8]。杂晶等凝固缺陷易在籽晶回熔区形成, 导致籽晶法制备单晶失败^[9-10], 限制了此方法的广泛应用。

温度梯度是定向凝固过程中最主要的工艺参数之一, 对镍基单晶高温合金组织及凝固缺陷形成的影响已有深入的研究^[11-14]。提高温度梯度可以降低镍基单晶高温合金的一次枝晶间距, 减小枝晶干与枝晶间的元素偏析, 细化初生碳化物的尺寸, 降低铸态孔的体积分数和尺度等^[13-15], 有效抑制雀斑和杂晶缺陷的形成^[16], 对取向偏离缺陷也有一定的抑制效果^[17-18], 有效提高镍基单晶高温合金的持久性能、低周与高周疲劳性能^[14]。李双明等人研究了高温温度梯度下籽晶法制备单晶过程中过渡区的组织演化特征, 发现初始过渡区存在平一胞一枝组织结构, 过渡区的凝固过程影响到了最终获得的凝固组织^[19]。然而, 温度梯度对籽晶法制备镍基单晶高温合金的影响规律还不十分清楚。

本文研究了温度梯度对籽晶法制备镍基单晶高温合金的影响, 重点分析籽晶回熔区和定向凝固初期的凝固组织与缺陷, 为优化籽晶法制备镍基单晶高温合金提供一定的参考。

作者简介:

刘晓功(1979-), 男, 硕士, 工程师, 主要研究方向为高温合金和精密铸造。电话: 18511085305, E-mail: 18511085305@163.com

通讯作者:

胡松松, 男, 讲师, 博士, 硕士生导师。E-mail: hu12030@qq.com

中图分类号: TG146.2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2022)

04-0415-05

基金项目:

湖南省科技创新计划(2021RC2088)。

收稿日期:

2021-11-05 收到初稿,

2022-01-12 收到修订稿。

1 试验材料与方法

所用材料为第二代单晶高温合金DD6，其名义成分（质量分数，%）为：Cr4.3，Co9.0，Mo2.0，W8.0，Ta7.5，Re2.0，Hf0.1，Al5.6，Nb0.5，Ni余量。首先采用选晶法制备出单晶试棒，定向切割出尺寸为 $\Phi 7\text{ mm} \times 30\text{ mm}$ 的 $\langle 001 \rangle$ 取向的圆柱形单晶作为籽晶，使用前对籽晶表面进行打磨去除氧化层。采用液态金属冷却定向凝固炉制备单晶，将籽晶和母合金棒（ $\Phi 7\text{ mm} \times 70\text{ mm}$ ）放入刚玉管（内径 $\Phi 7\text{ mm}$ 、高110 mm、壁厚1 mm）作为型壳置于定向凝固抽拉杆上，调整抽拉杆位置使籽晶一半位于定向凝固炉的冷区，另一半位于热区，抽真空至 $3 \times 10^{-2}\text{ Pa}$ 以下后，将炉体加热到1 550 $^{\circ}\text{C}$ ，保温20 min确保母合金完全融合且籽晶区组织达到稳态，之后以100 $\mu\text{m/s}$ 的速度将型壳拉入冷区。前期试验结果表明，定向凝固过程中使用Ga-In-Sn液态金属冷却可以形成约200 $^{\circ}\text{C/cm}$ 的高温梯度，不使用液态金属冷却形成约50 $^{\circ}\text{C/cm}$ 的低温度梯度，实现温度梯度的变化。使用液态金属冷却时，开始加热前籽晶底部位于液态金属液面以下，确保籽晶法制备单晶过程中籽晶回熔区形成高的温度梯度。

定向凝固后，截取籽晶不同位置处横截面和纵截面样品，经标准金相处理，用14% $\text{HNO}_3 + 28\% \text{HF} + 58\% \text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ 的腐蚀剂进行微观腐蚀，利用DM-4000M型光学显微镜（OM）进行显微组织的观察，采用面积法（见式1）计算一次枝晶间距。

$$\lambda_1 = \left(\frac{A}{n_1} \right)^{0.5} \quad (1)$$

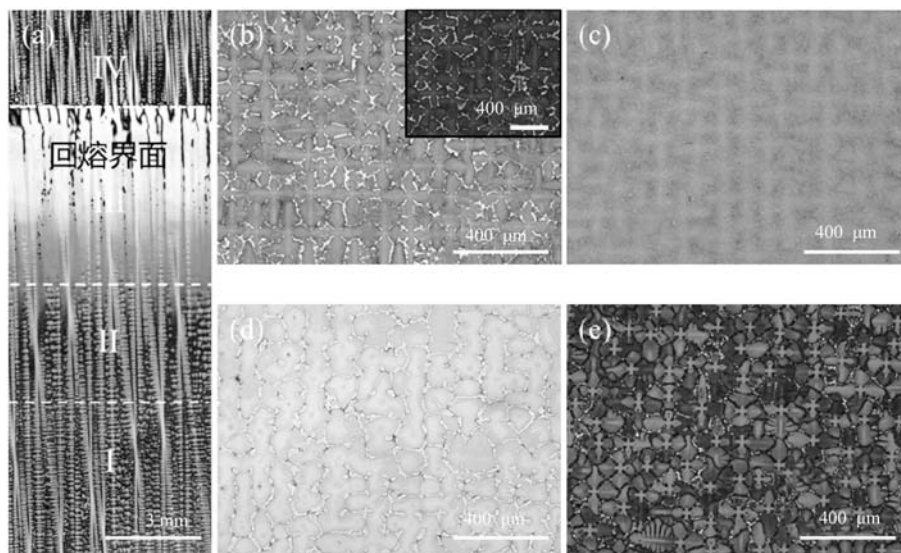
式中： A 为横截面面积； n_1 为枝晶数目。

2 试验结果

图1所示为低温度梯度下定向凝固后籽晶段显微组织。根据纵截面（图1a）显微组织特征可以将籽晶分为四个区域：①原始组织区Ⅰ，此区域靠近籽晶底部，单晶制备过程中一直保持在较低温度，显微组织相比使用前（图1b插图）没有明显变化，枝晶间依然存在大量的 $(\gamma + \gamma')$ 共晶，如图1b所示；②热影响区Ⅱ，此区域位于原始组织区之上，且界线不明显。保温阶段处于相对较高的温度，合金元素具有较高的扩散系数，因此枝晶间的共晶已完全或部分溶解，元素偏析减轻，如图1c所示。③糊状区Ⅲ，此区域在保温阶段处于液相线和固相线温度之间，与热影响区以初熔组织形成位置为界线。糊状区顶部重新凝固形成大量的 $(\gamma + \gamma')$ 共晶，如图1d所示。④完全熔化区Ⅳ，此区域在保温阶段后期完全处于液相，与糊状区以回熔界面为界线。定向凝固后重新形成典型的柱状晶组织，枝晶间形成少量的 $(\gamma + \gamma')$ 共晶，如图1e所示。

图2所示为高温梯度下定向凝固后籽晶段显微组织，插图为籽晶原始组织。可以看出，定向凝固初始阶段经历了平一胞一枝晶的转变。完全熔化区Ⅳ直接与热影响区Ⅱ相连，糊状区Ⅲ基本被完全抑制。同时，热影响区Ⅱ上部的典型显微组织中已看不到枝晶形态，如图2b所示，热影响区Ⅱ下部的典型显微组织与低温度梯度的类似，如图2c所示，表明热影响区整体的元素均匀化程度相比低温度梯度时已显著提高。

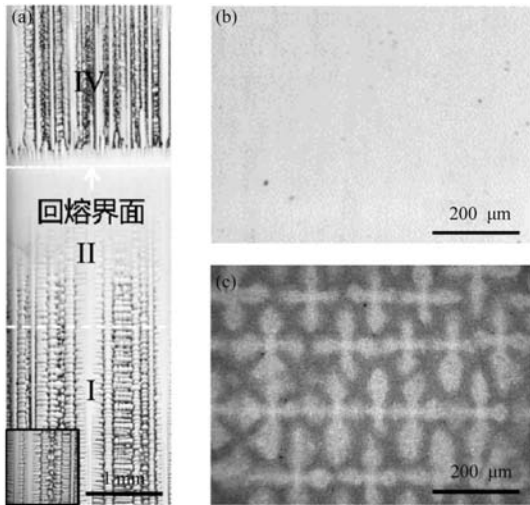
定向凝固过程中随着温度梯度的提高，晶体的平均一次枝晶间距降低^[14]。单晶的一次枝晶间距不但受合金成分与定向凝固工艺参数的控制，还与达到当



(a) 籽晶纵截面；(b) 原始组织区；(c) 热影响区；(d) 糊状区；(e) 完全熔化区

图1 定向凝固后籽晶段显微组织 ($G=50\text{ }^{\circ}\text{C/cm}$)

Fig. 1 Microstructures of seed after directional solidification ($G=50\text{ }^{\circ}\text{C/cm}$)



(a) 籽晶纵截面热影响区；(b) 上部典型横截面；
(c) 下部典型横截面

图2 定向凝固后籽晶段显微组织 ($G=200\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{cm}$)

Fig. 2 Microstructures of seed after directional solidification
($G=200\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{cm}$)

前凝固状态的过程相关，表现出一次枝晶间距选择的“历史相关性”^[20]。统计回熔界面以上3 mm处的平均一次枝晶间距，结果如图3所示。可以看到在低温度梯度下增加籽晶的原始一次枝晶间距，单晶初始凝固阶段的一次枝晶间距也增大，表现出一次枝晶间距选择的历史相关性。在高温梯度下，单晶初始凝固阶段的一次枝晶间距则基本不受籽晶原始一次枝晶间距的影响。

定向凝固过程中熔体在未熔籽晶上外延生长形成单晶，定向凝固初期杂晶等凝固缺陷易在回熔界面附近形成，导致单晶制备失败。分别统计了十个不同温度梯度下籽晶回熔界面附近凝固缺陷形成的情况，结果发现在低温度梯度下3个样品形成了杂晶缺陷，显著高于高温梯度下的0个。图4所示为低温度梯度下回熔界面处纵截面组织，杂晶的典型形貌如图中黑色方

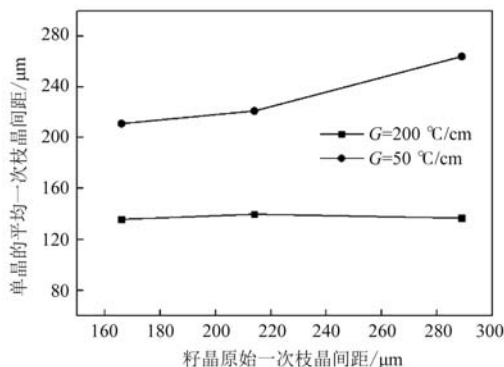


图3 温度梯度对单晶初始凝固阶段一次枝晶间距的影响
Fig. 3 Effect of temperature gradient on primary dendrite
spacing at initial solidification stage

框所示。对可以看到杂晶的晶体取向明显偏离籽晶，其起始位置略低于回熔界面。

3 讨论

籽晶法提出伊始，籽晶高度在毫米级，熔体浇注后籽晶顶端发生一定程度的回熔，定向凝固过程中籽晶回熔区存在大量的破碎枝晶易促使杂晶等凝固缺陷的形成，导致单晶制备失败^[21]。Salkeld等发现，将籽晶回熔比（即籽晶熔化部分的占比）限定在0.33~0.67之间可以提高籽晶法制备单晶的成功率^[22]。为此，籽晶的高度由几毫米逐渐转变为目标常用的几厘米，使熔体浇注前籽晶已发生明显的回熔，以消除熔体浇注对籽晶回熔的影响，提高单晶制备成功率。因此，定向凝固开始前籽晶段已形成稳定的回熔，回熔界面将完全融化区与糊状区（部分回熔区）分开。定向凝固前，回熔界面以下籽晶段温度自合金液相线温度逐渐降低，受此影响形成了糊状区、热影响区和原始组织区三个稳定的区域，如图1所示。热影响区在加热和保温阶段所处温度相对较高，合金元素有较高的热扩散系数，因此枝晶间（ $\gamma+\gamma'$ ）共晶溶解，元素均匀化程度提高。

定向凝固初始阶段，熔体在未熔籽晶上外延生长形成单晶，因此籽晶回熔界面以下糊状区的组织特征是单晶制备的关键之一。低温度梯度下，回熔界面以下为糊状区。由于籽晶原始组织主要由枝晶和枝晶间的（ $\gamma+\gamma'$ ）共晶组成，籽晶在加热和保温阶段枝晶间的（ $\gamma+\gamma'$ ）共晶首先熔化，其次为枝晶间区域，最后为枝晶干区域。因此，糊状区的未熔枝晶干形成了如图1d所示的孤岛状，定向凝固后被重新形成的（ $\gamma+\gamma'$ ）共晶包围。高温梯度下，回熔界面到籽晶原始组织区的距离减小，籽晶回熔界面以下直接为热影响区，且元素的均匀化程度提高，糊状区被完全压缩。Qin等人研究Ni-W二元合金作为籽晶制备单晶高温合金时也发现回熔界面以下为热影响区^[23]。这主要是

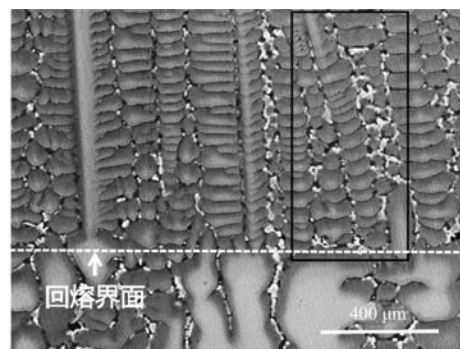


图4 籽晶回熔界面处纵截面显微组织
Fig. 4 Longitudinal microstructure at re-melt back region of seeding

高温梯度下糊状区温度区间（液固相线温度区间 ΔT ）与温度梯度（ G ）的比值显著减小导致的，同时也促使热影响区范围缩小。

低温度梯度下籽晶糊状区依然保留着未熔枝晶干，如图1所示，定向凝固开始后熔体是在枝晶干上外延生长的，因此籽晶的原始一次枝晶间距会影响新凝固晶体的一次枝晶间距大小。在高温梯度下籽晶回熔区的糊状区则被完全抑制，回熔界面呈现出平界面特征，如图2所示，定向凝固初始阶段界面失稳，凝固组织经历平一胞一枝晶转变，新晶体的一次枝晶间距大小由凝固参数（温度梯度和凝固速率）决定，与籽晶的原始一次枝晶间距无关。

定向凝固过程中杂晶等缺陷的形成将导致单晶制备失败，本研究只在低温度梯度下发现回熔界面以下存在杂晶缺陷。杂晶形成机制主要有异质形核、枝晶破碎和枝晶变形三种^[8-10, 24]。异质形核主要发生于样品表面或平台边角处，籽晶内部杂晶异质形核发生的概

率较低。Stanford等发现，籽晶回熔后立即进行淬火可以在回熔界面附近发现破碎枝晶^[8]。本研究籽晶经过长时间（20 min）的保温后再定向凝固，能够保证回熔界面处破碎枝晶完全溶解。Hu等发现糊状区孤岛状的未熔枝晶干易发生变形，形成与图4相似的杂晶缺陷，是回熔界面附近杂晶形成的主要原因^[24]。

4 结论

（1）低温度梯度（50 °C/cm）下定向凝固过程中籽晶段可分为原始组织区、热影响区、糊状区和完全液相区，籽晶回熔界面处有杂晶缺陷形成。

（2）高温梯度（200 °C/cm）下籽晶段糊状区和热影响区缩小，热影响区元素均匀性提高，抑制杂晶缺陷在回熔界面附近形成。

（3）将温度梯度从50 °C/cm提高到200 °C/cm可以抑制籽晶原始一次枝晶间距对新凝固晶体一次枝晶间距的影响。

参考文献:

- [1] 胡壮麒, 刘丽荣, 金涛, 等. 镍基单晶高温合金的发展 [J]. 航空发动机, 2005, 31 (3): 1-7.
- [2] 傅恒志, 郭景杰, 刘林, 等. 先进材料定向凝固 [M]. 北京: 科学出版社, 2008.
- [3] 岳珠峰, 尹泽勇, 杨治国. 晶体取向对航空发动机单晶叶片结构强度和蠕变寿命的影响 [J]. 航空发动机, 1997 (4): 32-34.
- [4] 岳珠峰, 吕震宙, 杨治国, 等. 晶体取向的偏差和随机性对镍基单晶叶片强度与蠕变寿命的影响 [J]. 航空动力学报, 2003, 18 (4): 477-480.
- [5] 王莉, 周忠娇, 姜卫国, 等. 第二取向对镍基单晶高温合金DD33热疲劳性能的影响 [J]. 材料研究学报, 2014, 28 (9): 663-667.
- [6] DAI H J, D'SOUZA N, DONG H B. Grain selection in spiral selectors during investment casting of single-crystal turbine blades: Part I. experimental investigation [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2011, 42 (11): 3430-3438.
- [7] 郑启, 侯桂臣, 田为民, 等. 单晶高温合金的选晶行为 [J]. 中国有色金属学报, 2001, 11 (2): 176-178.
- [8] STANFORD N, DJAKOVIC A, SHOLLOCK B A, et al. Seeding of single crystal superalloys-role of seed melt-back on casting defects [J]. Scripta Materialia, 2004, 50 (1): 159-163.
- [9] LI Y F, LIU L, HUANG T W, et al. Process analysis of seeding-grain selection and its effect on stray grain and orientation control [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 657: 341-347.
- [10] D'SOUZA N, JENNINGS P A, YANG X L, et al. B.Seeding of single-crystal superalloys-role of constitutional undercooling and primary dendrite orientation on stray-grain nucleation and growth [J]. Metallurgical&Materials Transactions B, 2005, 36 (5): 657-666.
- [11] STANFORD A, SHOLLOCK B, MCLEAN M, et al. Defect grains in the melt-back region of CMSX-4 single crystal seeds [C]// Superalloys, 2004: 719-726.
- [12] 刘刚, 刘林, 赵新宝, 等. 一种镍基单晶高温合金的高梯度定向凝固组织及枝晶偏析 [J]. 金属学报, 2010, 46: 77-83.
- [13] 乐献刚, 彭志江, 邹建波, 等. 隔热挡板厚度对DD6单晶高温合金凝固组织的影响 [J]. 特种铸造及有色合金, 2014, 34 (3): 309-313.
- [14] 刘林, 孙德建, 黄太文, 等. 高梯度定向凝固技术及其在高温合金制备中的应用 [J]. 金属学报, 2018, 54 (5): 615-626.
- [15] BRUNDIDGE C L, VAN DRASEK D, WANG B, et al. Structure refinement by a liquid metal cooling solidification process for single-crystal nickel-base superalloys [J]. Metallurgical & Materials Transactions A, 2012, 43: 965-976.
- [16] LI Y F, LIU L, HUANG T W, et al. Simulation of stray grain formation in Ni-base single crystal turbine blades fabricated by HRS and LMC techniques [J]. China Foundry, 2017, 14 (2): 75-79.
- [17] D'SOUZA N, ARDKANI M G, MCLEAN M, et al. Directional and singlecrystal solidification of Ni-base superalloys: Part I.The role of curved isotherms on grain selection [J]. Metallurgical & Materials Transactions A, 2000, 31: 2877-2886.
- [18] POLLOCK T M, MURPHY W H. The breakdown of single-crystal solidification in high refractory nickel-base alloys [J]. Metallurgical & Materials Transactions A, 1996, 27: 1081-1094.

- [19] 李双明, 杜炜, 张军, 等. 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 [J]. 金属学报, 2002, 38: 1195-1198.
- [20] 丁国陆, 林鑫, 黄卫东, 等. 定向凝固一次枝晶间距的历史相关性 [J]. 金属学报, 1995, 31 (10): 469-474.
- [21] PETROV D A, TUMANOV A T. Device for making single-crystal products: 4015657 [P]. 1977-04-05.
- [22] SAKLELD R W, ANDERSON N P, GIAMEI A F. Control of seed melt-back during directional solidification of metals: 4412577 [P]. 1980-11-01.
- [23] QIN J R, YANG W C, QU P F, et al. Microstructure on remelting interface of Ni-W heterogeneous seed in preparing Ni-based single crystal superalloys [J]. Journal of Materials Research and Technology, 2021, 12: 264-270.
- [24] HU S S, LIU L, YANG W C, et al. Inhibition of stray grains at melt-back region for re-using seed to prepare Ni-based single crystal superalloys [J]. Progress in Natural Science: Materials International, 2019, 29: 582-586.

Effect of Temperature Gradient on Solidification Microstructure of Seeding Preparation Process for Ni-Based Single Crystal Superalloy DD6

LIU Xiao-gong¹, RAO Yang¹, LIU Pei-yuan², ZHANG Hui², HU Song-song³

(1. Science and Technology on Advanced High Temperature Structural Materials Laboratory, Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China; 2. Aviation Military Representative Office of Military Aviation Bureau of the Army Equipment Department in Beijing, Beijing 100095, China; 3. School of Materials Science and Engineering, Xiangtan University, Xiangtan 411105, Hunan, China)

Abstract:

The influence of temperature gradient on solidification microstructure of the Ni-based single crystal superalloy DD6 prepared by the seeding preparation process was investigated. A liquid metal cooling directional solidification furnace was used to prepare the seeding samples. The results show that the seed can be divided into completely melted zone, mushy zone, heat-affected zone, and original microstructure zone at temperature gradient of 50 °C /cm. With the increase of the temperature gradient to 200 °C /cm, the range of the mushy zone and the heat-affected zone became narrow, and the homogeneity of elements in the heat-affected zone was markedly improved. The influence of original microstructure on the primary dendrite space of new grain disappeared at high temperature gradient, and the formation of stray grain was eliminated.

Key words:

Ni-based single crystal superalloy; seeding; temperature gradient; solidification microstructure; solidification defect