熔体处理对 DD426 单晶高温合金 凝固组织的影响

黄亚奇¹,张 $金^2$,刘 $栋^3$,郑 $伟^1$,申 $健^1$,王 k^1 ,谢 \mathcal{L}^1 ,卢玉章¹

(1. 中国科学院金属研究所 师昌绪先进材料创新中心,辽宁沈阳 110016;

2. 中国机械总院集团沈阳铸造研究所有限公司高端装备铸造技术全国重点实验室, 辽宁沈阳 110022;

3.中国航发贵阳发动机设计研究所,贵州贵阳 550081)

摘要:通过不同熔体处理工艺制备第一代单晶高温合金DD426,结合差热分析和JMatPro模拟 计算确定合金的凝固路径以及凝固特征温度,采用扫描电子显微镜观察不同工艺制备样品的 微观组织,并借助X射线三维断层扫描技术表征样品中的显微孔洞。结果表明,随着熔体处 理温度的升高,结晶温度区间先降低后增加,一次/二次枝晶间先降低后增加;碳化物的形貌 主要取决于合金成分(碳元素和碳化物形成元素)和凝固条件(生长空间和生长时间);合 金中显微孔洞的尺寸、数量、分布受到枝晶间距和碳化物含量和形态的影响。

关键词: 金属材料; 单晶高温合金; 熔体处理; 碳化物; 显微孔洞

作者简介:

黄亚奇(1992-), 男, 助 理研究员,博士生,研究 方向为单晶高温合金设计 与制备工艺优化。

诵讯作者:

卢玉章, 男, 研究员, 博士 生。E-mail: yzlu@imr.ac.cn

中图分类号: TG132.3 文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2024)

08-1073-10

基金项目:

哈尔滨工业大学金属精密热 加工国家级重点实验室项目 (JCKYS2022603C008): 国家重点研发计划项目 (2021YFB3702900、 2021YFA1600603、 2022YFB3705000); 辽 宁省科学技术计划项目 (2022JH2/101300226) 。 收稿日期:

2023-12-13 收到初稿, 2024-02-15 收到修订稿。

镍基单晶高温合金由于具有优异的组织稳定性和高温服役性能,是制造先进航 空发动机核心热端部件(如涡轮叶片等)的重要材料。近年来,随着发动机推重比 以及涡轮进口温度的不断提高,要求单晶叶片具有更高的承温能力,更多难熔元素 被添加到高温合金中,合金化程度越来越高,加重元素偏析,诱发更多有害相和凝 固缺陷[1-4]。因此,在成分优化的同时,寻求工艺的改进也尤为迫切。在熔炼工艺上 采取熔体处理对改善合金组织具有重要作用[5-6]。

高温熔体处理,是将合金熔体加热至临界温度(一般情况下比液相线温度高 $200~400~^{\circ}$ $^{\circ}$ $^{\circ}$ $^{\circ}$,保温适当时间后,迅速降温至浇注温度,再进行浇注或定向凝 固^[9-11]。利用合金熔体的遗传效应,将高温熔体的结构保留到低温熔体中,最终遗传 到凝固组织中,从而实现在不改变合金成分的情况下,改善合金组织和性能[12-17]。 研究表明,熔体处理温度较低时,高温合金熔体中存在Ni、AI型以及MC碳化物型的 中程有序原子团簇,彼此相互作用;随着熔体温度升高(达到第1个熔体结构转变温 度 T_{an1}),Ni $_{3}$ AI型中程有序原子集团的稳定性降低,转变成短程有序原子集团,MC 碳化物和其他难熔质点减小甚至消失; 当熔体温度进一步升高(达到第2个熔体结构 转变温度 T_{an2}),多元原子集团遭到破坏,熔体结构和成分变得更加均匀,直到成为 无序结构(类气态)。随后,熔体在降温过程中,Ni、Al型中程有序原子集团将重新 出现,但是其结构与成分均发生变化;而MC碳化物型原子集团形核困难甚至不再出 现,从而将影响合金的凝固过程以及凝固组织[18-19]。

熔体处理后,单晶高温合金的凝固组织会发生变化,如枝晶间距^[20-21]、v'相^[8]、 共晶[22]、碳化物[5, 23-25]等,研究人员开展了大量研究。由于熔体高温处理减少或消 除了合金熔体中的异质形核核心,合金在随后的冷却过程中形核过冷度增大,临界 形核半径减小,合金的凝固驱动力显著增大,过冷熔体的形核率提高,凝固速率提 高,组织细化,降低枝晶间距[20-21]。熔体高温处理还使偏析程度减轻,共晶含量和 尺寸减小, γ'形貌更方整、分布弥散, 枝晶干与枝晶间γ'尺寸差别减小[5,8,19,22]。 此外,文献中普遍报道,熔体处理时,合金熔体中原子团簇不断溶解,减少了MC碳 化物非均匀形核核心,碳化物以(y+MC)共晶的方 式长大,呈汉字草书体形式; 随熔体处理温度升高, 汉字型碳化物逐渐变小、汉字"笔画"变细; 当熔体 处理温度进一步升高时,原子团簇溶解更充分,合金 结构更均匀,MC碳化物呈细小颗粒状均匀分布在枝 晶间^[23-27]。上述结果认为,碳化物形貌演化主要与碳化 物形核行为有关。然而,在单晶高温合金中,碳化物 的形貌演变是否遵循这一规律,以及相应的演化机理 并不完全清楚。另外,单晶高温合金在定向凝固过程 中,不可避免会产生显微孔洞,称为凝固孔或铸孔, 损伤单晶合金的疲劳性能[28]。关于熔体处理工艺对单 晶高温合金中显微孔洞的影响,目前尚无相关报道[29-30]。

本文通过不同熔体处理工艺制备单晶高温合金 DD426,结合差热分析和JMatPro模拟确定合金的凝固 路径以及凝固特征温度,采用金相显微镜、扫描电子 显微镜、电子探针等表征不同工艺制备样品的微观组 织,并借助X射线三维断层扫描技术观察样品中的显微 孔洞,比较不同熔体处理工艺对单晶合金枝晶间距的 影响,分析碳化物含量和形态的演化行为及机理,揭 示不同熔体处理工艺对单晶高温合金中显微孔洞的影 响机制。

试验材料与方法 1

试验所用材料为第一代单晶高温合金DD426, 其名义成分(质量分数)为: C 0.15%、Cr 5.0%、Co 8.0% \ W 11.0% \ Mo 1.0% \ Nb 1.0% \ A1 6.0% \ Ti 1.0%、Hf 0.1%、B 0.01%, Ni余量。通过液态金属冷 却定向凝固工艺(Liquid Metal Cooling, LMC)制备单 晶高温合金试棒。设置4组不同对比试验,熔体处理工 艺(熔体处理温度/保温时间)分别为1 520 ℃/5 min、 1 600 ℃/5 min、1 650 ℃/5 min、1 600 ℃/10 min。本文 中采用的熔体处理方法为热速处理法,合金锭经过熔 体处理之后,降低至浇注温度进行浇注。其他工艺参 数相同,上区温度为1500℃,下区温度为1520℃, 浇注温度为1 550 ℃,抽拉速率为9 mm/min。定向凝固 完成后,去除型壳,采用线切割将单晶试棒从模组上 切割下来,然后从单晶试棒上切取样品。

通过差示扫描量热仪(DSC NETZSCH 404C) 确定不同熔体处理工艺样品的凝固特征温度。DSC (热流率)样品的尺寸为 Φ 4 mm×2 mm, 质量约为 180~210 mg。结合模拟软件JMatPro, 计算合金在定向 凝固过程中的凝固路径以及凝固特征温度,并与DSC 试验结果对比。使用硫酸铜混合溶液(25 g CuSO₄+50 mL HCL+100 mL H₂O) 对样品进行腐蚀。利用Axio Vert2000MAT光学显微镜、带有能谱仪(EDS)的 S-3400N钨灯丝扫描电子显微镜和JEOL JSM-5800扫描

电镜观察样品的显微组织,并对析出相成分进行定性 分析。借助于Image Tool软件测量不同熔体处理工艺样 品的一次枝晶间距礼(Primary dendrite arm spacing, PDAS)和二次枝晶间距礼。(Secondary dendrite arm spacing, SDAS)。采用1610电子探针对不同工艺制 备样品的枝晶轴和枝晶间区域的成分进行测量,计算 元素偏析系数 $K_i = C^i_{dendritic}/C^i_{interdendritic}$ 。借助X射线三维断 层扫描技术(X-ray computed tomography, XCT)表征 不同熔体处理工艺样品中显微孔洞的三维形貌。XCT 试验样品的长、宽均约1~1.5 mm, 高约10 mm。使用 Xradia Versa XRM-500透射XCT系统对样品进行扫描, 所有数据都采用分析软件Avizo fire 7.1进行处理。考虑到 理想球体的表面积(S=1)最小,因此将形状因子(孔 最短边/最长边[31])大于1.0的孔视为噪声。在这种情况 下, 定量分析中仅计入等效直径超过3 μm的孔, 以提 高结果的准确性。

2 试验结果

2.1 凝固路径和凝固特征温度

高温合金微观组织由不同的相组成,合金在加热 和冷却过程中,当达到不同的特定温度时,会产生不 同相变,并伴随着相应的吸热和放热等热效应行为。 本文中经过不同熔体处理工艺样品的差热分析结果如 图1所示。在合金的加热曲线中(见图1a、c、e、g), 左侧有一个小吸热峰,其对应的温度一般认为是 γ/γ' 共晶开始熔化的温度。对比看出, 1 520 ℃/5 min 和1 650 $\mathbb{C}/5$ min工艺样品的 γ/γ 共晶熔化温度较为接 近,分别为1 346.8 ℃和1 345.3 ℃,而1 600 ℃/6 min和 1 600 ℃/10 min工艺样品的 γ / γ ′共晶熔化温度较为接 近,分别为1 341.5 ℃和1 340.5 ℃。右侧有一个主吸热 峰,对应的温度是合金的液相线温度 $T_{\rm L}$ 。1 520 ℃/5 min 工艺样品的液相线温度 T_L 为1 396.1 $^{\circ}$ C,而其他三个工 艺样品的液相线温度7.均在1400℃左右。

在合金的冷却曲线中(见图1b、d、f、h),有多 个放热峰,为确定各个放热峰所对应的相析出行为, 需要明确合金在定向凝固过程中的凝固路径。根据 JMatPro的计算结果,近似得出合金在定向凝固过程中 各析出相的摩尔分数以及对应的析出温度,如图2所 示。计算结果显示,合金液相线温度约1 390~1 400 ℃, 与图1的DSC试验结果接近。随着温度降低,从液相中 开始析出 γ 相,随后从液相中析出碳化物,导致液相 的摩尔分数显著降低。随着温度的进一步降低, γ'相 开始缓慢地从γ相析出、γ相的摩尔分数逐渐降低。 基于上述结果, DSC冷却曲线(见图1b、d、f、h)中 有两个主放热峰,右侧放热峰对应的温度为γ相析出 温度 T_{γ} ,左侧放热峰对应的温度为碳化物析出温度 T_{c} 。

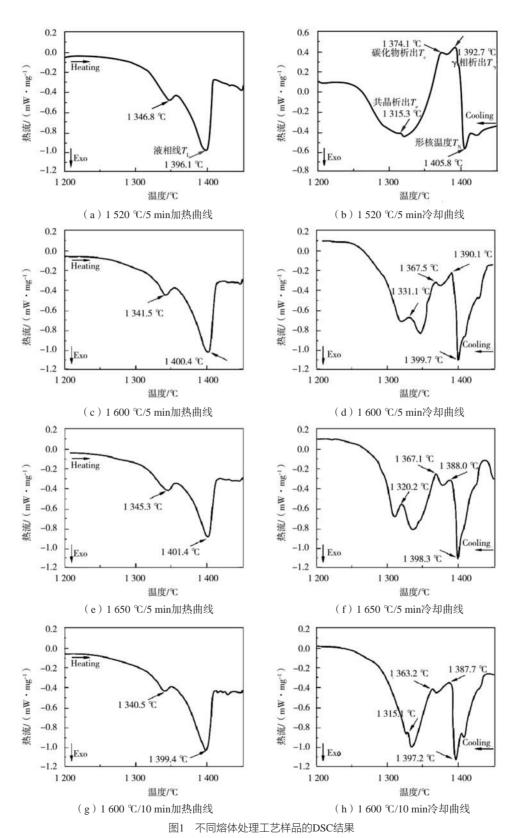


Fig. 1 DSC results of the specimens prepared by different melt treatment processes

四种工艺制备的样品中, γ 相析出温度以及碳化物析出温度均逐渐降低。主吸热峰右底侧的拐点对应温度为开始形核温度 $T_{\rm N}$,不同工艺样品中形核温度也在逐

渐降低。冷却曲线最左边有个小吸热峰,其对应的温度为 γ/γ' 共晶析出温度 T_e ,不同工艺样品中 γ/γ' 共晶析出温度在一定范围内波动。

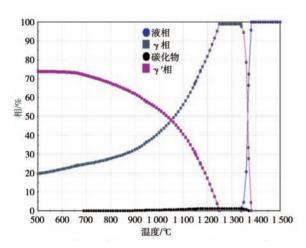


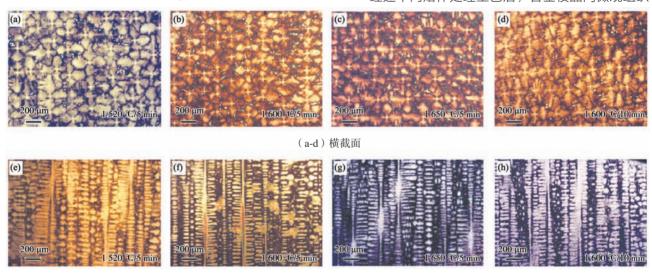
图2 JMatPro软件计算DD426合金的定向凝固过程 Fig. 2 Mole fraction of the phases during directional solidification in DD426 calculated by JMatPro

2.2 枝晶形貌

经过不同熔体处理工艺后,合金的铸态枝晶组织如图3所示,相应的一次和二次枝晶间距如图4所示。当熔体处理时间为5 min,随着熔体处理温度的增加(1 520 $^{\circ}$ C $^{\circ}$ 1 600 $^{\circ}$ C $^{\circ}$ 1 650 $^{\circ}$ C),合金组织先细化而后发生粗化,如图3a-c和图3e-g所示。当熔体处理工艺为1 600 $^{\circ}$ C/5 min时,组织最细化,一次和二次枝晶间距分别约为204.1 $^{\circ}$ μm和37.3 $^{\circ}$ μm(图4)。在熔体处理温度为1 600 $^{\circ}$ C时,将熔体处理时间由5 min延长至10 min,组织相对有所粗化(图3b和3d,以及图3f和3h),一次和二次枝晶间距分别增加至218.2 $^{\circ}$ μm和44.1 $^{\circ}$ μm。

2.3 枝晶间显微组织

经过不同熔体处理工艺后,合金枝晶间微观组织



(e-h) 纵截面

(a, e) 1520 ℃/5 min; (b, f) 1600 ℃/5 min; (c, g) 1650 ℃/5 min; (d, h) 1600 ℃/10 min 图3 不同熔体处理工艺样品的枝晶形貌

Fig. 3 Dendrite microstructures of the specimens prepared by different melt treatment processes

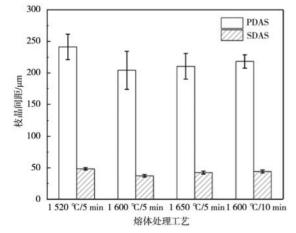
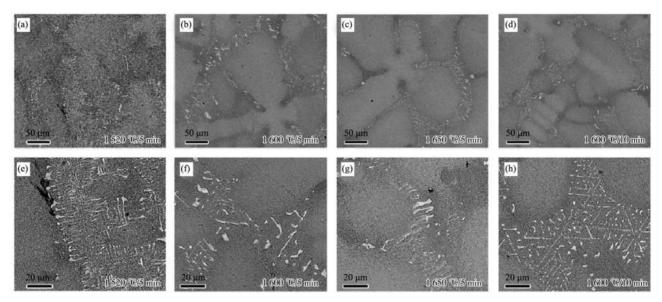


图4 不同熔体处理工艺样品的一次和二次枝晶间距 Fig. 4 PDAS and SDAS of the specimens prepared by different melt treatment processes

如图5所示,主要包括碳化物和显微孔洞,以及少量共晶。通过EDS分析合金中碳化物主要含有W、Mo和Nb等元素,故在枝晶间呈现亮白色。由于DD426合金中含碳量相对其他单晶高温合金较高,因此可以在枝晶间观察到大量碳化物的产生。当熔体处理时间为5 min,随着熔体处理温度增加($1520 \, \mathbb{C} \! \to \! 1600 \, \mathbb{C} \! \to \! 1650 \, \mathbb{C}$),碳化物形貌发生明显变化。 $1520 \, \mathbb{C} \! \to \! 1600 \, \mathbb{C} \! \to \! 1650 \, \mathbb{C}$),碳化物形貌发生明显变化。 $1520 \, \mathbb{C} \! \to \! 1600 \, \mathbb{C} \! \to \! 1650 \, \mathbb{C}$),碳化物形貌发生明显变化。 $1520 \, \mathbb{C} \! \to \! 1650 \, \mathbb$



(a, e) 1520 °C/5 min; (b, f) 1600 °C/5 min; (c, g) 1650 °C/5 min; (d, h) 1600 °C/10 min 图5 不同熔体处理工艺样品的微观组织

Fig. 5 Micrographs of the specimens prepared by different melt treatment processes

积分数的统计结果显示,随着熔体处理温度增加,碳 化物体积分数呈下降趋势,如图6所示。当熔体处理 温度为1 600 ℃时,将熔体处理时间由5 min延长至 10 min,碳化物的形貌变化不大(图5f和5h),碳化物 体积分数相对有所降低(图6)。

对不同熔体处理工艺样品进行XCT表征,结果如 图7所示,可以直观显示出,样品中显微孔洞的尺寸、 数量以及分布位置等三维信息。当熔体处理温度 由1 520 ℃(图7a)提升至1 600 ℃(图7b)时,显微 孔洞的数量显著减少。熔体处理温度增加到1 650 ℃ 时,显微孔洞的数量也相对降低(图7c)。尺寸分布 结果显示(图8),随着熔体处理温度升高(1520 $^{\circ}$ C→ 1 600 ℃→1 650 ℃) , 大孔 (>30 μm) 、中孔 (15~ 30 μm)、小孔(<15 μm)的数量均在减少。当熔体处

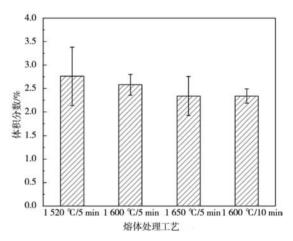
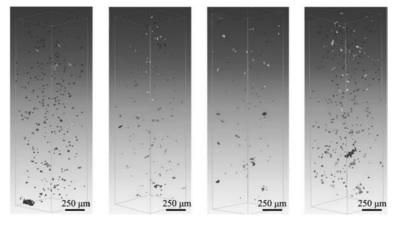


图6 不同熔体处理工艺样品的碳化物体积分数 Fig. 6 Volume fractions of the carbides in the specimens prepared by different melt treatment processes



(a) $1.520 \, \text{C/5} \, \text{min}$ (b) $1.600 \, \text{C/5} \, \text{min}$ (c) $1.650 \, \text{C/5} \, \text{min}$ (d) $1.600 \, \text{C/10} \, \text{min}$ 图7 不同熔体处理工艺样品中显微孔洞的三维形貌

Fig. 7 Three-dimensional morphologies of the micro-pores in the specimens prepared by different melt treatment processes

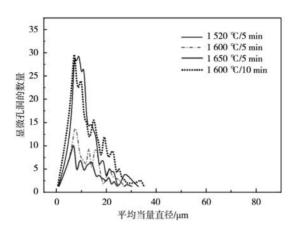


图8 不同熔体处理工艺样品中显微孔洞的尺寸分布
Fig. 8 Size distributions of the micro-pores in the specimens prepared by different melt treatment processes

理温度为1 600 ℃时,将熔体处理时间由5 min延长至10 min,显微孔洞的数量相对显著增加(对比图7b和7d)。另外,从图8中还能看出,1 600 ℃/10 min样品与1 520 ℃/5 min样品对比,中大孔数量相对较多,小孔数量少,显微孔洞总数量差不多。但1 520 ℃/5 min样品中最大孔的尺寸最大,约80 μm左右。1 600 ℃/5 min、1 650 ℃/5 min和1 600 ℃/10 min样品中最大孔的尺寸依次为32 μm、31 μm和57 μm。

3 分析讨论

3.1 熔体处理对枝晶间距的影响

合金的凝固界面形态主要取决于固液界面前沿液相中的温度梯度 G_L 以及凝固速率R。单晶高温合金在定向凝固过程中,由于具有较高的温度梯度 G_L 以及凝固速率R,呈现典型的枝晶形貌特征。一次枝晶间距和二次枝晶间距是描述单晶合金组织的重要参数,枝晶间

距越小,组织越细化,对合金性能提升越大。

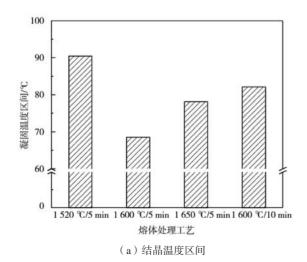
高温合金中一次枝晶间距[5]满足通式:

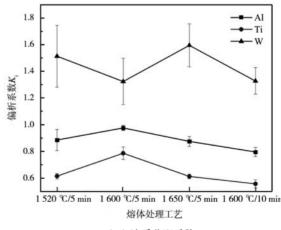
$$\lambda_1 = 4.3 \left(\frac{\Delta T' D_L \Gamma}{\overline{k}} \right)^{1/4} G_L^{1/2} V^{1/4}$$
 (1)

式中: $\Delta T'$ 为合金的结晶温度区间, $D_{\rm L}$ 为溶质元素在液相中的扩散系数, Γ 为Gibbs-Thompson系数, \bar{k} 为平均溶质分配系数, $G_{\rm L}$ 为固液界面前沿液相中的温度梯度,V为抽拉速率。

结晶温度区间 $\Delta T'$ 指在平衡凝固条件下,多组元合金自结晶开始至结晶完毕的温度区间。本文中,根据DSC试验结果,单晶合金开始形核温度为 T_N ,共晶析出温度 T_c 为最后凝固温度,故 $\Delta T'=|T_N-T_c|$ 。根据图1相关数据计算不同工艺下样品的结晶温度区间,并统计在图9a中。结果显示,在相同保温时间下,随着熔体处理温度的升高,结晶温度区间先降低后增加,当1 600 $^{\circ}$ 保温时间延长时结晶温度区间增加。图9b为不同熔体处理工艺样品的溶质分配系数,从图中可以看出,随着熔体处理温度的升高,合金中的溶质分配系数近似先增加后降低。当1 600 $^{\circ}$ 保温时间延长时,合金中的溶质分配系数降低。

本文在定向凝固制备单晶合金时,均采用相同的温度梯度和抽拉速率,另外,不同工艺样品中溶质元素在液相中的扩散系数变化不大[5]。因此,一次枝晶间距主要取决于结晶温度区间 ΔT "和平均溶质分配系数 \overline{k} 。根据图9的结果,随着熔体处理温度的升高,结晶温度区间先降低后增加,溶质分配系数先增加后降低,从而使得一次枝晶间先降低后增加,1600 $^{\circ}$ C/5 min工艺制备合金中一次枝晶间距最小(图4),组织最细化。实际上,结晶温度区间是影响定向凝固糊状区的主要因素。结晶温度区间低的合金在定向凝固时,糊状区宽度更窄,温度梯度更高,凝固速率更快,可以





(b)溶质分配系数

图9 不同熔体处理工艺样品的结晶温度区间和溶质分配系数

Fig. 9 Solidification temperature region and solute partition coefficient of the specimens prepared by different melt treatment processes

获得更加细小的枝晶组织,缩短了溶质元素的扩展距 离,因此偏析减轻(图9b中,1600℃/5 min工艺制备 合金中轻元素AI、Ti和重元素W的偏析系数都在向1.0 靠近)。当保温时间延长至10 min时,结晶温度区间增 加,溶质分配系数下降,因此导致一次枝晶间距有所 增大。

单晶合金的二次枝晶间距计算公式为:

$$\lambda_2 = M t_f^3 \tag{2}$$

式中:M为与合金有关的常数; t_t 为局部冷却时间, $t_{\ell}=T_0/(G_1*V)$, T_0 为结晶温度区间。

本文在定向凝固制备单晶合金时,均采用相同的 温度梯度和抽拉速率。因此,二次枝晶间距主要取决 于结晶温度区间。随着熔体处理温度的升高,结晶温 度区间先降低后增加,局部凝固时间先减小后增加, 不同合金的枝晶二次枝晶间距先降低后增加。当1600℃ 保温时间延长时结晶温度区间增加,合金的枝晶二次 枝晶间距也有所增加。

3.2 熔体处理对碳化物的影响

镍基铸造高温合金中通常会加入Ti、Ta、W、 Nb、Mo等合金元素进行沉淀强化和固溶强化,另外还 会加入一定的C元素进行晶界强化。故在定向凝固过程 中,不可避免会从液相中直接析出碳化物,即一次碳 化物。常见的有MC型碳化物,其具有面心立方结构, 密度大,强度高,点阵常数较大。

晶体的凝固是通过形核和长大两个过程进行的, 碳化物的产生也是如此,它是由液相中一个初始碳化 物质点作为形核核心,不断长大而成。这种碳化物质 点在凝固初期就已经析出, 甚至在高于合金液相线温 度以上就存在, 其形状为规则的八面体。

3.2.1 熔体处理对碳化物含量的影响

合金中析出碳化物含量受到合金熔体中产生的碳 化物形核质点的数量影响。研究表明,在进行高温处 理时,由于热膨胀和热振动等效应会影响合金熔体内 部分子、原子团簇等的运动规律,使某些团簇结构发 生溶解或重组,从而改变合金熔体的内部结构。如合 金中的Ni₃Al 型中程有序原子集团的稳定性降低并转变 成短程有序原子集团,而MC碳化物和其他难熔质点 的尺寸减小甚至消失。随后高温熔体在降温过程中, Ni₃AI型有序原子集团将重新出现,但是其结构与成分 均发生了变化; 而MC型碳化物原子集团由于形核困难 不再出现。

从本文图1的DSC结果来看,合金中碳化物的析出 温度随着熔体处理温度的升高而逐渐降低,说明碳化 物的均匀形核越来越困难,因此引起碳化物的形核过 冷度增加。根据均匀形核中临界晶核半径r*与讨冷度 ΔT 的关系式:

$$r^* = \frac{2\sigma \cdot T_{\rm m}}{L_{\rm m} \cdot \Delta T} \tag{3}$$

式中: L...为熔化热,表示固相转变为液相时,体系向 环境吸热; T_m 为晶体的熔点; σ 为比表面能。一定温度 下, L_m 和 σ 为确定值。因此,临界晶核半径r*由过冷度 ΔT 决定,过冷度 ΔT 越大,临界晶核半径r*越小。也就 是说,随着熔体处理温度的升高,MC碳化物质点的尺 寸在逐渐减小。此时,尺寸大于临界晶核半径r*的MC 碳化物质点会不断长大,最终析出碳化物。而质点的 尺寸小于临界晶核半径**时,其长大会导致体系自由能 的增加, 故这种尺寸的MC碳化物质点不稳定, 难以长 大;此外,一些尺寸更小的碳化物质点甚至会熔化而 消失。这些都会导致最终析出碳化物的数量减少。因 此,随着熔体处理温度升高,碳化物体积分数呈下降 趋势,如图6所示。

合金熔体由大量原子团簇组成, 彼此间交互作 用,每个团簇结构中的原子与临近原子形成一定的能 垒。对熔体进行高温处理时,合金熔体内部结构的改 变需要克服团簇结构中不同原子间形成的能垒,同时 需要一定的弛豫时间。因此, 当熔体处理温度为1600℃ 时,将熔体处理时间由5 min延长至10 min,熔体结构 和成分变得更加均匀,碳化物形核过冷度更大,故碳 化物形核质点的尺寸更小,消失的碳化物形核质点的 数量也更多,从而碳化物含量相对有所降低(图6)。

3.2.2 熔体处理对碳化物形态的影响

碳化物形核以后, 随之发生长大, 其长大的形貌 分布主要取决于合金成分(如碳元素含量)和凝固条 件,主要包括汉字体状、长条状或不规则块状。

晶体形核长大时,一方面,液相中原子由液态的 聚集状态转变为晶态的排列状态,使体系内的自由能 降低,这是相变的驱动力;另一方面,由于晶体生长 会构成新的表面,引起相界面能的增加,这是相变的 阻力。

本文合金中析出的碳化物主要为含有W、Ti的MC 型碳化物。从图9b中可以看出,随着熔体处理温度升 高,W元素的偏析系数先降低后增加,Al、Ti元素的偏 析系数先增加后降低。合金中W元素主要进入 y 基体 引起晶格畸变进行固溶强化,促进碳化物形成; AI、 Ti元素主要进入γ'相,形成Ni、(Al, Ti),另外少量 Ti元素也参与碳化物生长。当熔体处理温度为1600℃ 时,①W元素的偏析减轻,即W元素在枝晶间的含量增 加,由于W原子半径较大,故使碳化物和γ基体的晶 格常数增加; ②AI、Ti元素的偏析增加,即AI、Ti元素 在枝晶间的含量减少,因此使得 γ '相含量和晶格常数 减小,而少量Ti减少对碳化物影响不大。由于碳化物与 γ 基体和 γ '相之间为半共格界面,碳化物的晶格常数 相对较大(约0.41~0.47 nm),而 γ 基体和 γ '相的晶格常数较小(约0.35~0.37 nm)。因此,总的来说, 1~600~%条件下碳化物与 γ/γ '两相界面附近的弹性畸变程度会增加,使得界面的弹性应变能增加,从而增大了相变的阻力,不利于碳化物长大成为汉字体状。同时,枝晶细化会减小碳化物的生长空间,抑制骨架生长。结晶温度区间的减小,提高凝固速率,使生长时间缩短,也使汉字体状碳化物的生长会受到影响。 因此,1~600~%时,碳化物变成长条状和不规则块状。

当熔体处理温度提升至1 650 ℃时,从图9b中可以看出,W的偏析增加,在枝晶间含量减少,碳化物和 γ 相晶格常数减小;Al、Ti的偏析增加,在枝晶间含量增加, γ '相晶格常数增加,此时碳化物与 γ / γ '两相界面附近的弹性畸变程度降低,界面的弹性应变能降低,相变阻力减小,促进碳化物生长为汉字体状;此外,枝晶间距和结晶温度区间也相对增加,碳化物的生长空间和生长时间相应增加。从而在1 650 ℃条件下,碳化物又呈现汉字体状。

熔体处理温度为1 520 \mathbb{C} 时, \mathbb{W} 、AI、Ti元素等偏析行为与1 650 \mathbb{C} 下的偏析行为相似,且碳化物均为汉字体状,但对比可以看出,1 650 \mathbb{C} 下碳化物的骨架更细。这是由于1 650 \mathbb{C} /5min与1 520 \mathbb{C} /5min相比,枝晶间距和结晶温度区间更小,相应的生长空间和生长时间减少,从而导致骨架变细。

当熔体处理温度为1 600 $^{\circ}$ C时,将熔体处理时间由5 min延长至10 min,图9b的结果显示,W元素偏析进一步降低,枝晶间W元素含量相对1 600 $^{\circ}$ C/5 min时较多。碳化物与 $^{\gamma}$ 7次,M相界面附近的弹性畸变程度和界面的弹性应变能进一步增加,增大相变的阻力。尽管此时AI、Ti偏析减轻,枝晶间含量减少,但原子半径较小,W的影响仍然占主导。因此,1 600 $^{\circ}$ C/10 min条件下,碳化物也呈现长条状和不规则块状。

3.3 熔体处理对显微孔洞的影响

单晶铸件在定向凝固过程中,会形成典型的凝固枝晶组织。在凝固后期,当枝晶间的残余液体被已凝固的枝晶臂所包围时,凝固收缩得不到液体的有效补缩,在枝晶间区域形成细小分散的显微孔洞,即缩孔。近期,Plancher等^[32]通过4D同步辐射的方法原位观察了凝固过程中显微孔洞的形核和长大过程,提出了缩孔产生的两种机制:一是凝固早期阶段二次枝晶臂的桥接,二是凝固最后阶段枝晶间区域的液体补缩不足。因此,对缩孔尺寸、数量、分布等影响的主要因

素是枝晶间距和枝晶间析出相(主要是碳化物)。枝晶间距决定了流入枝晶间区域液相的含量以及大孔的尺寸,是主要影响因素;而枝晶间析出相的形貌、分布影响着已流入枝晶间区域液相的流动行为以及缩孔的数量、分布,是次要因素。研究表明,少量碳化物会利于补缩,而碳化物含量增加以及骨架状形貌则阻碍补缩。

1520℃时,由于结晶温度区间较大,导致一次/二次枝晶间距较大,枝晶臂不断生长粗化相互搭接后,形成的枝晶间区域也相对较大。在凝固后期,由于枝晶臂相互搭接阻碍液相流动,使得流入枝晶间区域的液相减少。同时,在枝晶间形成的汉字体状碳化物尺寸大、含量多,汉字体状碳化物的骨架也会相互搭接,从而进一步阻碍已流入枝晶间区域液相的流动,并将枝晶间区域液相分隔成大大小小不同的熔池。从而在较大的枝晶间区域,流入的较少的液相被重重分隔,形成了数量繁多的缩孔,并且大孔的尺寸也相对较大(图7a)。

1 600 ℃与1 520 ℃相比,由于结晶温度区间较小,一次/二次枝晶间距也相对较小,使得枝晶间区域面积减小。此外,枝晶间碳化物多为长条状或块状,尺寸小且含量降低,对枝晶间区域液相流动的影响减轻。因此,缩孔的尺寸大大降低,且不同尺寸缩孔的数量也相对减少(图8)。

1650 ℃与1600 ℃相比,一次/二次枝晶间距较为接近,从而形成的枝晶间区域相对接近,可认为单位枝晶间区域流入的液相近似相等。虽然此时枝晶间碳化物为汉字体状,但相对1520 ℃条件下其骨架更细,对枝晶间区域液相流动的阻碍效果介于长条状或块状碳化物(1600 ℃)以及粗大的汉字体状碳化物(1520 ℃)之间。此外,值得一提的是,由于烧损或碳化物形核质点的减少,1650 ℃下碳化物的含量比1600 ℃下更少(图6),这也相对减轻了阻碍作用。因此,1650 ℃下缩孔与1600 ℃近似,且尺寸、数量稍有降低。

当熔体处理温度为1 600 ℃时,将熔体处理时间由5 min延长至10 min,尽管枝晶间碳化物多为长条状或块状,且含量降低,对枝晶间区域液相流动的阻碍小。然而,由于结晶温度区间增加,一次枝晶间距相对增大,且二次枝晶间距与1 520 ℃/5 min下接近,故使得流入枝晶间区域的液相减少。因而,其缩孔的数量、尺寸显著增加,并与1 520 ℃/5 min下接近。

4 结论

(1)随着熔体处理温度的升高,结晶温度区间先降低后增加,溶质分配系数先增加后降低,从而使得一次/二次枝晶间先降低后增加。

- (2)碳化物的形貌主要取决于合金成分(碳元素 和碳化物形成元素)和凝固条件(生长空间和生长时 间)。
 - (3)合金中显微孔洞的尺寸、数量、分布受到枝 晶间距和碳化物含量和形态的影响。

参考文献:

- [1] REEDRC. The superalloys: fundamentals and applications [M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2006.
- [2] 张健,王莉,谢光,等. 镍基单晶高温合金的研发进展[J]. 金属学报,2023,59(9):1109-1124.
- [3] HUANG YO, SHEN J, WANG D, et al. Formation of sliver defect in Ni-based single crystal superalloy [J]. Metall. Mater. Trans. A, 2020, 51 (1): 99-103.
- [4] 张健,楼琅洪.铸造高温合金研发中的应用基础研究[J].金属学报,2018,54(11):1637-1652.
- [5] 王海锋. 熔体超温处理对第三代单晶高温合金凝固过程和组织的影响 [D]. 西安: 西北工业大学, 2018.
- [6] LIU L, HUANG T W, ZOU M M, et al. The effects of withdrawal and melt overheating histories on the microstructure of a nicked-based single crystal superalloy [C]. Superalloys, 2008: 287-293.
- [7] 余乾,肖程波,宋尽霞,等.熔体处理时间对铸态镍基高温合金K465组织和力学性能的影响[J].航空材料学报,2005,25(1):
- [8] 王震,李金国,赵乃仁,等. 熔体处理温度对镍基单晶高温合金熔体结构和凝固组织的影响 [J]. 金属学报,2002,38(9):920-
- [9] AL Kahtani S A, DOTY H W, SAMUEL F H. Combined effect of melt thermal treatment and solution heat treatment on eutectic Si particles in cast Al-Si alloys [J]. Int. J. Cast Metals Res., 2014, 27 (1): 38-48.
- [10] LIQL, XIATD, LANYF, et al. Effectsofmelt superheat treatment on microstructure and wear behaviors of hypereutectic Al-20Si alloy [J]. Mater Sci Technol, 2014, 30 (7): 835-841.
- [11] HAN G, LIU X F. Phase control and formation mechanism of Al-Mn-Fe inter metallic particles in Mg-Al-based alloys with FeCl₃ addition or melt superheating [J]. Acta Mater., 2016, 114: 54-66.
- [12] ZHANG J, LI B, ZOU M M, et al. Microstructure and stress rupture property of Ni-based monocrystal superalloy with melt superheating treatment [J]. J. Alloys Compd., $\,2009$ (484) : 753–756.
- [13] MU J, FU H M, ZHU Z W, et al. The effect of melt treatment on glass forming ability and thermal stability of Al-based amorphous alloy [J]. Adv. Eng. Mater., 2010, 12 (11): 1127-1130.
- [14] WANG C S, ZHANG J, LIU L, et al. Effect of melt superheating treatment on directional solidification interface morphology of multicomponent alloy [J]. J. Mater. Sci. Technol., 2011, 27 (7): 668-672.
- [15] WANG HF, SUHJ, ZHANG J, et al. Effect of melt thermal history on solidification behavior and microstructural characteristics of a third-generation Ni-based single crystal superalloy [J]. J. Alloys. Compd., 2016 (688): 430-437.
- [16] CUI HY, TANY, BAIRS, et al. Effect of melt superheat treatment on solidification behavior and microstructure of new Ni-Co based superalloy [J], J. Mater. Res. Technol., 2021, 15: 4970-4980.
- [17] PETROV D N, KOSENKOV O M, GORYUNOV A V, et al. Development of a resource-saving technology of production of a ZhS30-VI nickel superalloy using 100% waste [J]. Russian Metallurgy (Metally), 2022, 12: 1602-1615.
- [18] 张军,介子奇,黄太文,等.镍基铸造高温合金等轴晶凝固成形技术的研究和进展 [J]. 金属学报,2019,55(9):1145-1159.
- [19] 王海锋,苏海军,张军,等. 熔体超温处理温度对新型镍基单晶高温合金溶质分配行为的影响 [J]. 金属学报,2016,52(4): 419-
- [20] 邹敏明,张军,刘林,等.熔体超温处理对DD3镍基单晶高温合金凝固组织的影响[J].金属学报,2008,44(1):59-63.
- [21] 邹敏明,张军,刘林,等.熔体超温处理对DD3单晶高温合金二次枝晶间距的影响[J].金属学报,2008,44(2):155-158.
- [22] 王常帅,张军,邹敏明,等. DZ125合金熔体超温处理过程中的弛豫现象 [J]. 金属学报,2010,46(6):674-680
- [23] LIU L, ZHEN B L, BANER J A, et al. Effect of melt homogenization temperature on the cast structures of IN718LC superalloy [J]. Scr.
- [24] YIN FS, SUN XF, LIJG, et al. Effects of melt treatment on the cast structure of M963 superalloy [J]. Scr. Mater., 2003, 48: 425-429.
- [25] WANG C S, ZHANG J, LIU L, et al. Microstructure evolution of directionally solidified DZ125 superalloy with melt superheating treatment [J]. J. Alloys. Compd., 2010, 508: 440-445.
- [26] 王常帅,张军,刘林,等. DZ125定向凝固镍基高温合金组织与熔体超温处理时间的相关性 [J]. 稀有金属材料与工程,2011,40 (2): 307-310.
- [27] 王常帅,吴云胜,张丰之,等. 熔体超温处理对GH742返回料凝固组织和力学性能的影响 [J]. 稀有金属材料与工程,2022,51 (11): 4270–4278.
- [28] HUANG Y Q, WANG D, SHEN J, et al. Initiation of fatigue cracks in a single crystal nickel based superalloy at intermediate temperate [C]//

- Superalloys, 2020: 208-217.
- [29] JIE Z Q, ZHANG J, HUANG T W, et al. The influence of melt superheating treatment on the cast structure and stress rupture property of IN718C superalloy [J]. J. Alloys Compd., 2017, 706: 76–81.
- [30] HUANG T W, JIE Z Q, ZHANG J, et al. Grain refinement on microstructure and mechanical properties of IN718 superalloy [C]// Proceedings of the 9th International Symposium on Superalloy 718 & Derivatives: Energy, Aerospace, and Industrial Applications, 2018; 275–286.
- [31] BRUNDIDGE C L, POLLOCK T M. Processing to fatigue properties: benefits of high gradient casting for single crystal airfoils [C]// Superalloys, 2012: 379–385.
- [32] PLANCHER E, GRAVIER P, CHAUVET E, et al. Tracking pores during solidification of a Ni-based superalloy using 4D synchrotron microtomography [J]. Acta Mater., 2019, 181: 1–9.

Effect of Melt Treatment on Solidification Microstructures in DD426 Single Crystal Superalloy

HUANG Ya-qi¹, ZHANG Jin², LIU Dong³, ZHENG Wei¹, SHEN Jian¹, WANG Dong¹, XIE Guang¹, LU Yuzhang¹

(1. Shi-changxu Innovation Center for Advanced Materials, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, Liaoning, China; 2. Sate Key Laboratory of Advanced Equipment Casting Technology, Shenyang Foundry Research Institute Co., Ltd., China Academy of Machinery Science and Technology, Shenyang 110022, Liaoning, China; 3. AECC Guiyang Engine Design Research Institute, Guiyang 550081, Guizhou, China)

Abstract:

The first generation single crystal superalloy DD426 was prepared by different melt treatment processes. The solidification path and solidification characteristic temperature of the alloy were determined by combining differential thermal analysis and JMatPro simulation calculation. The microstructure of the samples prepared by different processes was observed by scanning electron microscopy, and the micro-pores in the samples were characterized by three-dimensional X-ray computed tomography. The results showed that with the increase of melt treatment temperature, the crystallization temperature decreased firstly and then increased, leading to the change of primary/secondary dendrite arm spacing. The morphology of carbides mainly depended on the alloy composition (carbon element and carbide forming element) and solidification conditions (growth space and time). The size, quantity and distribution of micro-pores in the alloy were affected by dendrite spacing, carbide content and morphology.

Key words:

metallic materials; single crystal superalloys; melt treatment; carbides; micro-pores