

单晶高温合金晶界缺陷研究进展

王 强¹, 何 歆², 黄子琳¹, 冯建文², 张 弓², 石 瑶¹, 曾佳敏¹, 袁 珂¹

(1. 中国航发湖南动力机械研究所, 湖南株洲 412002; 2. 中国民用航空适航审定中心, 北京 100000)

摘要: 晶界是一种单晶高温合金中须严格控制的缺陷, 但随单晶叶片结构的日益复杂, 单晶晶体生长愈加的困难, 完美单晶晶体获得的难度越来越大, 晶界缺陷产生的可能性越来越高, 因此开展单晶高温合金中晶界缺陷的研究已成为目前单晶研究工作的一个热点。本研究分析了单晶高温合金晶界缺陷产生的原因和控制难点, 总结了现有小角度晶界对合金性能影响的研究, 以及目前微量元素添加对提高合金晶界损伤容限的研究进展, 并对今后的研究方向提出了展望。

关键词: 单晶高温合金; 小角度晶界; 微量元素; 性能

镍基单晶高温合金由于其优异的综合性能, 已成为制造先进航空发动机涡轮叶片的关键材料^[1], 目前世界上先进航空发动机燃气叶片材料已大部分采用了单晶高温合金, 随材料承温能力的不断提升, 单晶高温合金也由最初的第一代不断发展, 目前已有第六代单晶合金见诸报道^[2]。

随着航空发动机设计制造水平的不断提高, 为提高发动机的性能, 其涡轮前沿温度越来越高, 单纯靠合金承温能力的提升来满足涡轮叶片承受愈加恶劣的工作环境难度不断加大, 因此通过叶片复杂气冷通道的设计来间接提高叶片的使用温度是目前发动机涡轮叶片设计的一条主要途径。现在涡轮叶片空心气冷通道结构也逐渐由简单结构气冷发展到复杂结构气冷和复合气膜冷却结构, 再到目前更为复杂的双层壁气冷叶片。由此也引发一个单晶晶体控制愈加棘手的问题, 即: 随单晶叶片形状设计更加复杂(截面突变部位逐渐增多, 叶片缘板、叶冠等部位的变截面尺寸逐渐加大), 会引起单晶叶片在定向凝固过程中温度场、溶质场和温度梯度不稳定, 凝固过程愈加复杂, 导致合金凝固枝晶生长难度日益加大^[3-4], 新核产生的可能性逐渐加大。同时随着单晶材料的发展, 合金中固溶强化元素Re、W、Mo等也逐渐增多, 由此合金凝固过程中的偏析问题愈加严重, 完美单晶合金叶片制备难度日益增加, 叶片中形成小角度晶界等晶体缺陷的趋势逐渐增加。目前单晶叶片生产过程中主要易产生的缺陷及产生部位如图1所示^[4], 因此, 开展单晶新核形成控制技术研究

作者简介:

王强(1978-), 男, 研究员, 主要从事航空发动机设计、适航认证以及材料应用研究工作。E-mail: 18073326879@189.cn

中图分类号: TG132.3⁺2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2024)12-1647-05

收稿日期:

2024-07-09 收到初稿,

2024-09-06 收到修订稿。

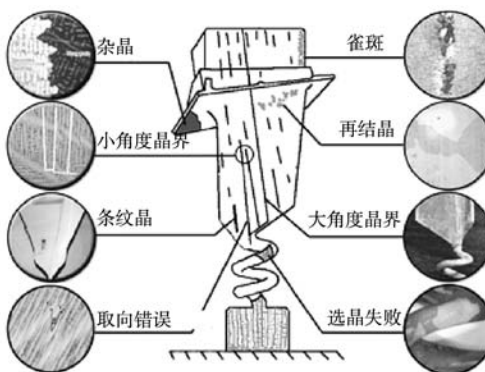


图1 单晶叶片不同部位易产生缺陷示意图

Fig. 1 Schematic of different solidification defects in single crystal turbine blade

究和小角度晶界损伤容限影响因素研究已成为当前单晶合金研究的热点。

1 单晶晶界缺陷的成因

随着单晶叶片结构的日益复杂,单晶晶体生长过程受到的影响因素越来越多,叶片中诸如:小角度晶界(LAB)和大角度晶界(HAB)等晶体缺陷控制难度增加。对于单晶叶片生产过程叶身中易产生的小角度晶界,研究一般认为是由于凝固过程固液界面位置温度梯度方向和铸件主枝晶干生长方向之间偏离角度逐渐增大造成的^[5];而对于单晶叶片中较大变截面部位易产生的大角度晶界问题,研究一般认为是由于定向凝固过程合金真实的液相等温线不是一条平直线,而是存在一定的曲率半径(图2),因此容易造成定向凝固过程的局部过冷,在叶片变截面远端部位枝晶横向生长无法到达,从而导致新核的产生^[6-7]。

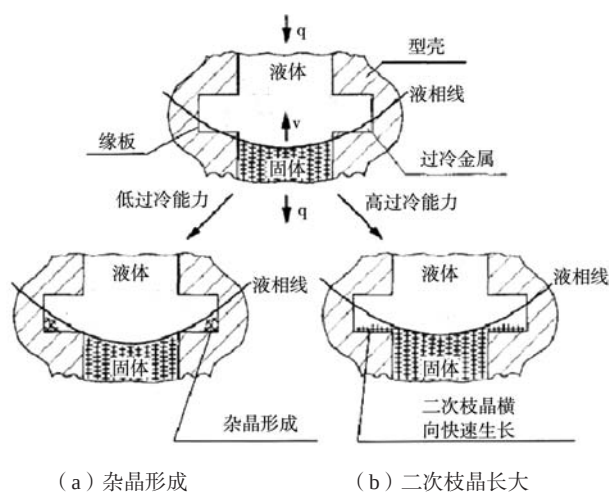


图2 过冷能力决定的合金液相等温线曲率变化将导致合金的杂晶形成或二次枝晶长大

Fig. 2 Depending on the undercool capacity of the given alloy a macroscopic concave curvature of the liquidus isotherm can cause the formation of stray grains or result in fast lateral growth of secondary dendrites

国内外目前已对单晶高温合金的定向凝固工艺进行了大量研究,探索出了一些精确控制枝晶稳定生长的方法,减少单晶叶片中新核产生和长大的可能,但事实表明,单纯从工艺上实现晶界角度的精确控制难度很大,凝固过程中新核的产生长大很难完全避免。这主要是因为:单晶涡轮工作叶片的几何形状愈加复杂,叶片截面突变(缘板和叶冠部位)会造成型壳的几何形状也随着变化,致使定向凝固时辐射挡板与型壳的间隙不断变化,导致凝固时固液界面的曲率波动,枝晶尖端的温度场和溶质场也会出现不同,极易导致枝晶取向的偏差^[2, 8-10]。对于工业燃气涡轮

(IGT)叶片,由于体积增大,比表面积减小,定向凝固时的散热效率降低,在定向凝固过程中,温度梯度会不断降低或者温度梯度矢量方向会发生改变,容易导致枝晶生长方向发生偏离。

2 小角度晶界对性能影响研究现状

小角度晶界作为单晶合金中的一种晶体缺陷,一直被广泛关注,一般把相邻晶界的位向角度差小于 10° 的晶粒边界称为小角度晶界,在单晶高温合金涡轮叶片质量控制领域,单晶叶片的小角度晶界一般要求不得大于 6° 。对于小角度晶界对合金的影响,研究人员已进行了大量的研究探讨,Peralta P等人^[11]研究认为:晶界两侧原子排列的不连续性和角度差是晶界的重要特征,这种差别的存在引起双晶体的塑性变形存在很大的不均匀性。曹亮等人^[10]研究认为:在均匀拉应力下,双晶体的内应力和应变分布有明显的不均匀性,并且这种差异与晶体角度差有关,随晶体角度差的增大,试样在晶界处萌生裂纹并扩展的倾向越大,对试样持久寿命影响愈加显著。

研究人员还对单晶合金小角度晶界对力学性能的影响进行了研究,研究结果表明:小角度晶界的出现会对单晶高温合金的力学性能有所影响^[12-21]。秦健朝等人^[15]研究了小角度晶界对DD5单晶合金 760°C 拉伸性能的影响,认为在小角度晶界不大于 14.8° 范围内合金性能拉伸性能稳定;赵金乾等人^[12]研究了小角度晶界对DD5单晶合金不同温度拉伸性能的影响,研究认为,在小角度晶界不大于 9° 时合金拉伸性能稳定。研究人员还对小角度晶界对合金蠕变行为的影响进行了系统的研究,试验结果表明,存在小角度晶界的单晶高温合金在不同温度下的蠕变行为存在明显差异^[17-21]。在低温和高应力条件下晶界是位错运动的障碍,小角度晶界的存在对蠕变性能无恶化影响;在高温蠕变时,晶界迁移率和扩散率较高,晶界处易产生胞状再结晶组织^[22],进而显著降低合金的蠕变性能。在对RenéN4, CMSX-3和RR2072等合金研究时发现,双晶合金中晶界角度大于一定角度后,合金的持久性能会急剧下降,最后甚至接近0^[23-24]。因此,随着叶片工作温度的提高,小角度晶界缺陷更容易成为单晶高温合金的薄弱环节,严重影响单晶叶片的服役安全。

小角度晶界对单晶高温合金的性能影响的下降程度与小角度晶界的角度有关,实际生产中小角度晶界若对单晶合金性能降低不明显时是可以接受的^[23, 25-26]。在国内外单晶涡轮叶片冶金验收技术条件制定过程中,考虑到小角度晶界的取向差小于一定角度时,合金力学性能不会显著下降;同时考虑到发动机工作过程中,涡轮叶片缘板部位工作温度较低,所承受的离心

力相对较小,通常会人为定义小角度晶界角度接受容限和缘板杂晶尺度接受容限,以降低叶片制作成本,提高合格率,目前单晶叶片容许的小角度晶界一般控制在 6° 以内。

3 微量元素添加改善小角度晶界损伤容限研究

对于单晶合金小角度晶界的控制,国内外已通过定向凝固工艺的优化,开展了大量的研究探讨,并已取得一定的成果。但国外大量研究也充分表明^[23, 25, 27-30]:通过工艺优化和完全控制凝固过程中新核的形成,其成本和难度极高;提高叶片合格率和降低成本的最为有效的方法是引入C、B和Hf等微量晶界强化元素,提高叶片的晶界缺陷角度容限;同时微量元素的添加还有助于改善控制凝固过程元素偏析,减少小角度晶界产生的可能。

美国GE公司研究发现,在其第一代单晶高温合金RenéN4中添加0.004 wt%B、0.05 wt%C和0.15 wt%Hf后,合金的小角度晶界容限可由 6° 提高到 12° ,同时该公司的第二代单晶高温合金RenéN5和第三代单晶高温合金RenéN6均添加了微量元素,以提高小角度晶界的容限^[31]。Harris等人^[28]研究发现:在合金RenéN4(无C和B)中存在 $8^\circ\sim 10^\circ$ 小角度晶界时,982℃蠕变性能迅速恶化,而通过添加微量C、B元素,RenéN4的小角度晶界为 $15^\circ\sim 20^\circ$ 时,蠕变性能才显著降低。Shah等人^[30]研究发现:当PWA1483合金的晶界角度超过 10° 时,蠕变强度急剧降低,而添加0.008 wt%B、0.07 wt%C和0.5 wt%Hf的改进型PWA1483合金小角度晶界增加至 25° 时,蠕变性能仍未显著降低, PWA1483合金760℃和982℃条件下100 h蠕变断裂应力与晶界角度的关系见图3^[25]。改进型PWA1483合金性能相对于原PWA1483,中温有明显改善,高温基本相当,没有明显衰减,其871℃和982℃条件下100 h蠕变断裂强度比较见图4^[25],合金持久寿命下降程度并不明显。

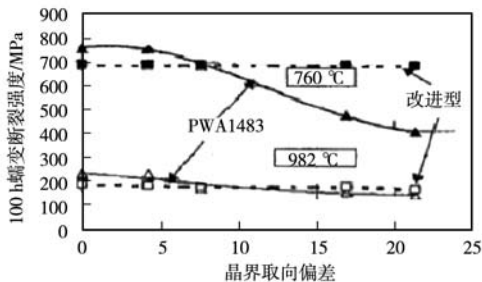


图3 PWA1483和改进型PWA1483合金760℃和982℃条件下100 h蠕变断裂强度与晶界角度的关系

Fig. 3 Stress for 100 h rupture versus grain boundary misorientation at 760℃ and 982℃ for PWA1483 and modified

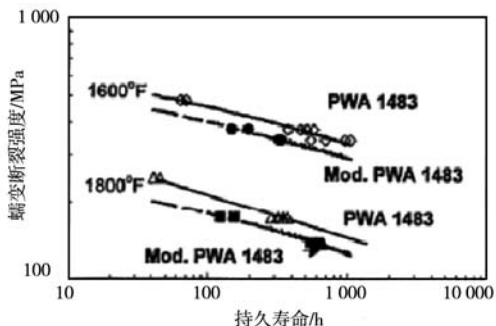


图4 PWA1483和改进型PWA1483合金在871℃和982℃条件下100h蠕变断裂强度比较

Fig. 4 Effect of HAB on 871℃ & 982℃ creep-rupture life of PWA1483 vs. mod.PWA1483

Cannnon-Muskegon公司开发的CMSX-486合金加入了0.07 wt%B、0.15 wt%C和1.2 wt%Hf,合金小角度晶界的强度显著提高,合金允许存在的小角度晶界增加到 18° ^[32], CMSX-486和RenéN4合金982℃/207 MPa持久寿命与晶界角度的关系如图5所示^[22]。

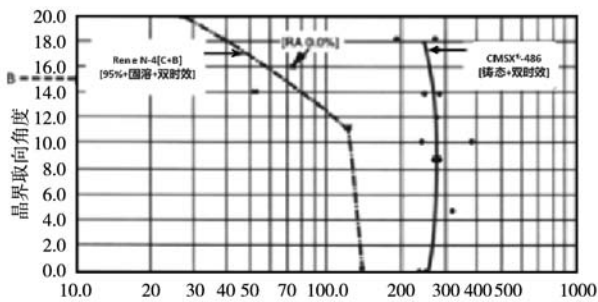


图5 CMSX-486和RenéN4合金持久寿命与晶界角度的关系(982℃/207 MPa)

Fig. 5 CMSX-486 and RenéN4 rupture life vs. LAB/HAB misorientation (982℃/207 MPa)

现有研究结果表明:一般航空发动机单晶叶片的小角度晶界角度容限为 6° ^[23],微量元素C、B和Hf的加入可将单晶高温合金对小角度晶界的容限显著提高 10° 以上^[23, 28, 32]。同时,虽然一些研究认为微量元素的添加可以提高小角度晶界角度容限,但其作用机理还存在较大争议,Chen等人^[26]认为C、B和Hf共同加入促进RR2072合金晶界处析出碳化物(MC 及 $M_{23}C_6$),晶界碳化物在晶界的细小弥散分布,阻碍晶界滑移,显著提高950℃/210 MPa的蠕变性能;而Alam等人^[33]认为B、P和C在晶界的偏聚会降低晶界自由能,进而提高晶界结合力。因此,通过微量元素添加改善小角度晶界的损伤容限,提高单晶叶片中晶界缺陷的接纳度,有望成为今后一段时间内单晶涡轮叶片研究的重点,在目前三、四和五代单晶高温合金的研究过程中一般都添加少量的Hf等微量元素以解决高代次单晶高温合

金大量难溶元素的添加对单晶完整性控制带来的不利影响。

4 单晶叶片晶界缺陷控制技术展望

涡轮叶片的大型化和结构复杂化是今后航空发动机及地面燃机叶片设计发展的主要方向,单晶叶片晶界类晶体缺陷的控制难度也会随之逐渐加大;同时随着单晶高温合金的发展,合金中W、Mo、Re等难溶元素添加量越来越多,也严重影响着单晶晶体的控制难度。因此,须针对单晶涡轮叶片中的晶界缺陷开展进

一步的研究,以保证叶片的使用性能,减少单晶叶片晶体控制难度,提高合格率是未来单晶涡轮叶片制备技术研究发展的一个主要方向,其主要研究方向预计会着重于以下两个方面:

(1) 通过单晶凝固技术的发展,控制固液相线曲率变化,减小叶片过冷区,抑制新核形成长大的可能,提高获得完美单晶晶体的生产制造能力。

(2) 通过添加微量元素,增加晶界强度,提高小角度晶界的损伤容限。

参考文献:

- [1] GELL M, DUHL D N, GIAMEI A F. The development of single crystal superalloy turbine blades [C]//Superalloys. Metals Park, PA: TMS, 1980: 205-214.
- [2] KYOKO Kawagishi, YEH Anchou. Development of an oxidation-resistant high-strength sixth-generation single-crystal superalloy TMS-238 [C]//Superalloys, 2012: 189-195.
- [3] NEWELL M, DEVENDRA K, JENNINGS P A, et al. Role of dendrite branching and growth kinetics in the formation of low angle boundaries in Ni-base superalloys [J]. Materials Science and Engineering A, 2005, 412: 307-315.
- [4] ROSS E W, O' HARA K S. RenéN4: first generation single crystal turbine airfoil alloy with improved oxidation resistance, low angle boundary strength and superior time rupture strength [C]//Superalloys. Warrendale, PA: TMS, 1996: 19-25.
- [5] DRAGENEVSKI K, MULLIS A M, WALKER D J, et al. Mechanical deformation of dendrites by fluid flow during the solidification of undercooled melts [J]. Acta Material, 2002, 50 (14): 3743-3755.
- [6] LI Yafeng, LIU Lin, HUANG Taiwen, et al. The formation mechanism, influenceing factiprs and processing control of stray grains in nickel-based single-based single crystal superalloy [C]//Superalloy, 2016: 293.
- [7] MMEYER Tervehn, DEDECKE D, AETAL Upaul. Undercooling related casting defects in single crystal turbine blades [C]//Superalloys, 1996: 471-479.
- [8] REED R C. The superalloys fundamentals and applications. cambridge [M]. UK: New York: Cambridge University Press, 2006.
- [9] SOUZA N D, NEWELL M, DEVENDRA K, et al. Formation of low angle boundaries in Ni-based superalloys [J]. Materials Science and Engineering A, 2005: 413-414.
- [10] 曹亮,周亦胄,金涛,等.晶界角度对一种镍基双晶高温合金持久性能的影响 [J].金属学报,2014,50 (1): 11-18.
- [11] PERALTA P, SCHOBEL A, LAIRD C. The anisotropic elastic stress of the bicrystals [J]. Materials Science and Engineering, Ser A, 1993, 169 (1): 43-51.
- [12] SHI Z X, LI J R, LIU S Z, et al. Effect of LAB on the stress rupture properties and fracture characteristic of DD6 single crystal superalloy [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2012, 41: 962-966.
- [13] YANG W P, LI J R, LIU S Z, et al. Microstructures of low angle boundaries of a third generation single crystal superalloy DD9 [J]. Materials Science Forum, 2017, 4502: 413-421.
- [14] 郭苗苗,刘新宝,朱麟,等.基于EBSD技术的P91钢蠕变过程中小角度晶界演化行为表征 [J].材料导报,2018,32 (10): 1747-1751.
- [15] 秦健朝,崔仁杰,黄朝晖.小角度晶界对DD5镍基单晶高温合金中、高温条件下力学性能的影响 [J].材料工程,2020,48 (10): 114-122.
- [16] 赵金乾,李嘉荣,刘世忠,等.小角度晶界对单晶高温合金DD6拉伸性能的影响 [J].材料工程,2008 (8): 73-76.
- [17] HOLT R T, WALLACE W. Impurities and race elements in nickel-base superalloys [C]//International Metals Reviews, 1976, 21 (1): 1-24.
- [18] 胡壮麒,孙文儒.微量元素碘在铁镍基变形高温合金中的作用 [J].中国有色金属学报,2001,11 (6): 947-959.
- [19] KARLSSONY S, PERSSON C, PERSSON P. Metallographic approach to turbine blade life time prediction [J]. Material & Manufacturing Processes, 2009, 10 (5): 939-953.
- [20] KOUL A K, WALLACE W. Microstructural changes during long time service exposure of udimet 500 and nimonic115 [J]. Metallurgical & Materials Transactions A, 1983, 14 (1): 183-189.
- [21] TONG J Y, DING X F, WANG M L, et al. Evaluation of service of a serviced turbine blade made of GH4033 wrought superalloy [J]. Materials Science and Engineering: A, 2014, 618: 605-613.

- [22] WALSTON W S, SCHAFFER J C, MUPLY W H. A new type of microstructural instability in superalloys-SRZ [C]//Superalloys, 1996: 9–18.
- [23] HARRIS K, WAHL J B. Improved single crystal superalloys, CMSX-4® (SLS) [La+Y] and CMSX-486® [C]//Superalloys, 2004: 45–52.
- [24] CHEN Q Z, JONES C N, KNOWLES D M. The grain boundary microstructures of the base and modified RR 2072 bicrystal superalloys and their effects on the creep properties [J]. Materials Science & Engineering A, 2004, 385 (1): 402–418.
- [25] SHAH D M, CETEL A. Evaluation of PWA1483 for large single crystal IGT blade applications [C]//Pollock T M, Kissinger R D, Bowman R R, et al. Superalloys. Warrendale, PA: TMS, 2000: 295–304.
- [26] CHEN Q Z, JONE C N, KNOWLES D M. The grain boundary microstructures of the base and modified RR2072 bicrystal superalloys and their effects on the creep properties [J]. Materials Science and Engineering A, 2004, 385: 402–418.
- [27] STINVILLE J C, GALLUP K, POLLOCK T M. Transverse creep of nickel-Base superalloy bicrystals [J]. Metallurgical & Materials Transactions A, 2015, 46 (6): 2516–2529.
- [28] ROSS E W, O'HARA K S. RenéN4: A first generation single crystal turbine airfoil with improved oxidation resistance, low angle boundary strength and superior long time rupture strength [C]//Superalloys, 1996: 19–25.
- [29] TAMAKI H. Development of a low angle grain boundary resistant single crystal superalloy YH61 [C]//Superalloys, 2000: 757–766.
- [30] SHAH D M, CETEL A. Evaluation of PWA1483 for Large single crystal IGT Blade Applications [C]//Superalloys, 2000: 295–304.
- [31] DUHL D, SULLIVAN C. Some effects of hafnium additions on the mechanical proper-ties of a columnar-grained nickel-based superalloy [J]. Metals, 1971, 23 (7): 38–40.
- [32] SHAH D M, CETEL A. Evaluation of PWA1483 for Large single crystal IGT Blade Applications [C]//Superalloys, 2000: 295–304.
- [33] ALAM T, FELFER P J, CHATURVEDI M, et al. Segregation of B, P, and C in the Ni-based superalloy inconel718 [J]. Metallurgical and Materials Transactions, 2012, 43 (7): 183–2191.

Research Progress on Grain Boundary Defects of Single Crystal Superalloy

WANG Qiang¹, HE Xin², HUANG Zi-lin¹, FENG Jian-wen², ZHANG Gong², SHI Yao¹, ZENG Jia-min¹, YUAN Ke¹

(1. AECC Hunan Aviation Power Plant Research Institute, Zhuzhou 412002, Hunan, China; 2. Airworthiness Certification Center, CAAC, Beijing 100000, China)

Abstract:

With the increasing complexity of the turbine blade structure, the grain boundary defect becomes more and more difficult to control. Therefore, the study of grain boundary defects in single crystal superalloys has become a hot spot in the research of single crystal. In this paper, the causes of the grain boundary defects of single crystal superalloys are studied, and the influence of small angle grain boundary on the properties of alloys is summarized. Research progress on increasing the damage tolerance of alloy by adding trace elements are summarized, the future research direction is also proposed.

Key words:

single crystal superalloy; low angle boundary; trace element; property