

# 镍基单晶高温合金籽晶氧化对凝固过程的影响

杨 帅<sup>1</sup>, 郑素杰<sup>1</sup>, 陈 昊<sup>2</sup>

(1. 中国航发北京航空材料研究院, 北京 100095; 2. 空军装备部驻北京地区第六军事代表室, 北京 101300)

**摘要:** 采用工业级定向凝固炉研究了籽晶法制备单晶过程中籽晶顶端氧化层结构及对凝固缺陷形成的影响。结果表明, 籽晶顶端氧化层主要为 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{NiO}$ ; 氧化层隔离了熔融籽晶与浇注的合金, 导致定向凝固过程中在氧化层处形成了小角度晶界、杂晶等凝固缺陷。

**关键词:** 镍基单晶高温合金; 定向凝固; 籽晶; 氧化; 凝固缺陷

镍基单晶高温合金具有优异的高温力学性能, 是制备航空发动机和地面燃气轮机叶片用的主要材料<sup>[1-2]</sup>。镍基单晶高温合金的力学性能具有显著的各向异性,  $\langle 001 \rangle$ 方向的弹性模量最小, 此方向的蠕变和疲劳综合性能最优, 单晶叶片制备过程中通常要求 $\langle 001 \rangle$ 方向与最大应力方向一致<sup>[3]</sup>。随着叶片结构逐渐由实心向空心、双层壁结构发展, 单晶的二次取向对叶片服役寿命的影响日益受到关注<sup>[4-5]</sup>。岳珠峰等研究了二次取向对单晶涡轮叶片寿命的影响, 结果发现在额定载荷作用下叶片的等效力相差可达到20%, 蠕变寿命最大相差5.5倍<sup>[6]</sup>。因此, 严格控制单晶取向可以降低叶片寿命的分散性。

熔模铸造定向凝固, 结合选晶技术或者籽晶技术, 是制备单晶叶片的主要方法。选晶法的原理是利用大量晶粒的竞争生长获得 $\langle 001 \rangle$ 取向的单晶, 不能控制叶片的二次取向<sup>[7]</sup>。籽晶技术则是通过熔融合金在未熔籽晶上外延生长获得单晶, 能够精确控制单晶的三维取向<sup>[8]</sup>。但定向凝固过程中籽晶回熔界面容易形成杂晶, 导致单晶制备失败。为了解决籽晶回熔区杂晶形成的问题, 研究者提出了优化籽晶回熔比例<sup>[9]</sup>、籽晶选晶方法<sup>[10]</sup>、设置热阻<sup>[11]</sup>或外加强静磁场<sup>[12]</sup>、变速抽拉<sup>[13]</sup>、籽晶预埋入型壳<sup>[14]</sup>等多种方法提高籽晶法制备单晶的成功率。胡松松等提出了一种在模壳籽晶段内预埋入刚玉管的方法, 抑制了籽晶回熔区杂晶的形成, 并重复使用籽晶制备单晶, 降低了籽晶法制备单晶的成本<sup>[15]</sup>。

采用工业级定向凝固炉制备单晶叶片时, 炉体内真空度通常在 $10^{-1}$  Pa量级以上。J.Jung等研究氧气分压对镍基单晶高温合金氧化影响时发现, 减小氧分压到 $2 \times 10^{-4}$  Pa时合金表面依然会形成一定厚度的氧化层<sup>[16]</sup>, 单晶制备过程中籽晶顶端将不可避免地发生氧化。现有研究表明, 合金中氧化物夹杂会促进晶体形核、条纹晶缺陷的形成<sup>[17-18]</sup>。因此, 有必要研究单晶制备过程中籽晶顶端氧化及对凝固过程的影响, 为工业生产中优化籽晶法制备单晶工艺提供一定的理论与试验支持。

## 1 试验方法

所用材料为第二代单晶高温合金DD6, 其名义成分为: Cr4.3, Co9.0, Mo2.0, W8.0, Ta7.5, Re2.0, Hf0.1, Al5.6, Nb0.5, Ni余量。采用3D打印的方式制备铸件蜡模, 从单晶试棒上切取尺寸为 $1 \text{ mm} \times 1 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$ 的正方体单晶作为籽晶。将制备好的籽晶插入蜡模扩展区, 如图1所示, 之后按照标准制壳工艺获得型壳。采用工业级定向凝固炉实现定向凝固, 温度梯度约为 $35 \text{ }^\circ\text{C}/\text{cm}$ , 单晶制备过程中真空度约为 $0.67 \text{ Pa}$ 。定向凝固过程中, 将型壳温度加热到 $1520 \text{ }^\circ\text{C}$ , 保温 $5 \text{ min}$ , 之后将熔融合金

作者简介:

杨 帅 (1987-), 女, 工程师, 研究方向为单晶高温合金。电话: 13301379589, E-mail: 524802676@qq.com

中图分类号: TG132.3<sup>+</sup>2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977 (2021) 07-819-04

收稿日期:

2021-03-15 收到初稿,

2021-04-14 收到修订稿。

加热到1 520 ℃后浇入型壳,再次保温5 min,随后以3 mm/min的速度将型壳从定向凝固炉热区拉到冷区。待抽拉完成后冷却5 min之后取出试样,在震动装置上震去型壳,得到铸件。

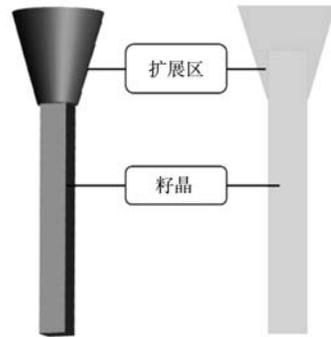
取出铸件后,沿扩展区域顶端横向切开,将超声波清洗后放入SEM中观察扩展区与籽晶接触位置的宏观形貌,并使用EDS分析籽晶和扩展区接触位置的元素分布特征。之后,将扩展区沿纵向切开,经标准的金相处理,并采用硝酸、氢氟酸和甘油按照1:2:4的比例配置的混合液进行化学腐蚀,采用DM-4000M型光学显微镜(OM)观察显微组织。

## 2 试验结果

震去型壳后,籽晶沿扩展区断开,如图2所示。可以看到,籽晶处存在明显的断裂区,这可能是由于尺寸较小的籽晶在震动台上受到周围型壳的作用断裂导致的。同时需要注意的是,籽晶与扩展区接触的位置呈现分层现象,表明定向凝固过程中籽晶与浇注到型壳内的熔融合金没有完全融合。

为了明确单晶制备过程中籽晶与浇注的熔融合金没有完全融合的原因,选取图2中白色方框位置采用EDS分析了籽晶与扩展区接触部位的合金元素分布情况。分别在籽晶表面和扩展区表面的特征位置进行了点分析,能谱结果如图3b、c所示。表明籽晶和扩展区表面都存在Ni、O、Al、Cr、Zr等元素,EDS测定两点位置处的合金元素及含量按照原子分数列在表1。表明籽晶与扩展区表面都存在明显的以 $Al_2O_3$ 和NiO为主的氧化层。

扩展区纵截面组织如图4所示。可以看到扩展区内部存在一条平直的物质,EDS分析表明为氧化层,



(a) 三维示意图 (b) 纵剖面示意图

图1 蜡模扩展区与籽晶连接示意图

Fig. 1 Schematic diagram of connection between expansion zone and seed

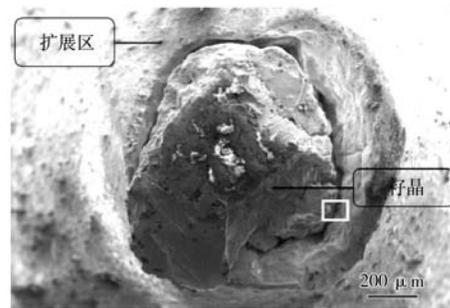


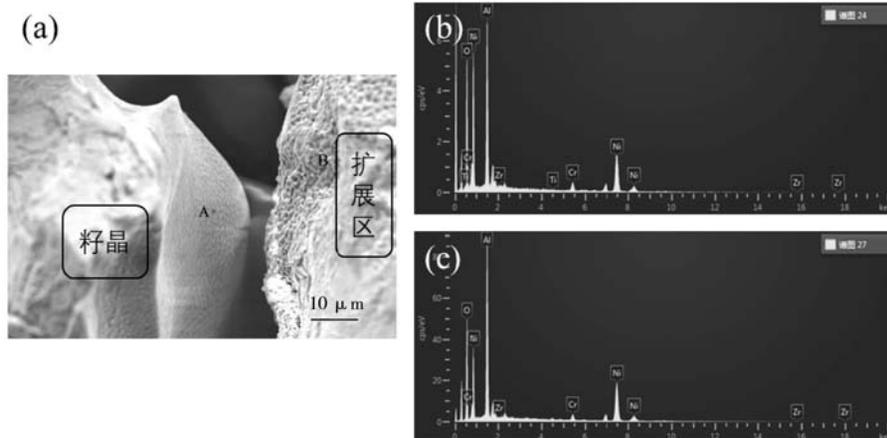
图2 扩展区与籽晶接触处SEM图

Fig. 2 SEM image of connection between expansion zone and seed

表1 EDS测定的含量大于1%的元素及其含量

Table 1 Elements above 1% determined by EDS at. %

测定点	O	Al	Ni	Zr	Cr
A	55.46	24.25	13.83	2.06	1.50
B	48.99	30.09	15.52	2.19	1.25



(a) EDS测定位置; (b) A点能谱图; (c) B点能谱图

图3 EDS点测定位置及相应的能谱图

Fig. 3 Measurement location and corresponding EDS spectrum

将凝固组织分为上下两个部分。氧化层下部枝晶排列规则，表明氧化层下部的凝固组织中没有晶体缺陷。没有观察到氧化层的左侧枝晶形态完全一致。靠近氧化层上侧存在横向扩展的长二次枝晶，随后枝晶沿纵向向上生长，在局部形成杂晶缺陷，如图中黑色方框所示。根据杂晶与基体晶粒的枝晶生长形态，可以确定杂晶与基体晶粒间存在一定的晶体取向关联性，表明杂晶是由于枝晶在氧化层上端扩展过程中晶体取向发生了一定程度的偏离形成的。同时，氧化层上方的其他枝晶与基体晶粒之间存在一定的取向偏离，形成了小角度晶界。这表明氧化层阻断了下方枝晶继续向上生长的空间，氧化层以上的凝固组织是枝晶横向扩展分化形成的。

### 3 结果分析与讨论

采用工业级定向凝固炉利用选晶法制备单晶叶片时，为了追求生产效率，合金熔炼浇注前真空度通常仅保持在0.67 Pa左右，熔炼过程中合金表面会形成氧化皮。高温熔炼低温浇注及适当的摇炉工艺使氧化皮破裂并粘附在熔炼坩埚壁上，保证了浇注到型壳内的合金具有较高的纯净度，以避免氧化皮引起凝固缺陷。采用籽晶法制备单晶叶片时，以上工艺虽然能够保证浇注的熔融合金具有较高的纯净度。但熔体浇注前籽晶顶端已处于型壳保温温度，经历了一段时间的高温低真空阶段，籽晶顶端不可避免地会发生一定程度的氧化。熔体浇注过程中氧化层在熔体对流过程中可发生破裂、变形，形成如图2所示的特征。破裂或变形的氧化层不能完全包裹熔融籽晶，因此定向凝固过程中熔体能够从氧化层破裂处沿籽晶外延生长，如图4所示。

单晶制备过程中籽晶顶端短时间内（通常小于1

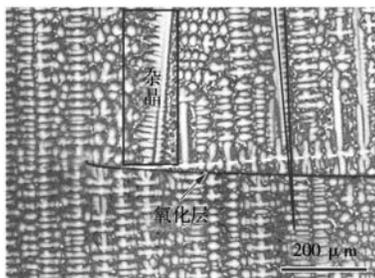


图4 扩展区纵截面微观组织

Fig. 4 Microstructure of longitudinal-section of expansion zone

小时)从室温升高到1 520 ℃，真空度基本维持在0.67 Pa附近，籽晶顶端经历短时高温低真空条件下的氧化过程。吴相彬等<sup>[18]</sup>研究了一种单晶高温合金的氧化行为，发现，随着氧化温度提高，氧化层厚度显著增加。J.Jung等<sup>[16]</sup>研究氧气分压对镍基单晶氧化行为的影响时发现当氧分压在 $2 \times 10^4$  Pa时形成多种成分的氧化层；但当氧分压降低到 $2 \times 10^4$  Pa时只形成具有保护性的连续 $Al_2O_3$ 型氧化层。可见氧化温度和氧分压是影响镍基单晶高温合金氧化行为非常重要的因素。然而，单晶制备过程中籽晶顶端氧化温度及氧分压条件下镍基单晶高温合金的氧化行为研究还没有引起应有的关注。熔体浇注后，籽晶顶端氧化层被熔体包裹，稳定氧化物类型受熔体中氧含量的控制。乔海滨等<sup>[19]</sup>采用Thermo-Calc热力学软件分析了DD6合金中稳定氧化物夹杂形成热力学条件，发现DD6单晶高温合金熔化和凝固过程中形成的氧化物夹杂主要是 $Al_2O_3$ 。本文EDS结果表明定向凝固后籽晶与扩展区结合处形成了 $Al_2O_3$ 和NiO两种氧化物。这是由于熔体浇注后只经过短时间（5 min）保温就抽拉到冷区，导致氧化层在熔体中没有足够时间转变为稳定氧化物。

定向凝固过程中，氧化层阻隔了熔体，导致熔体外延生长过程中在氧化层处被截断，氧化层上端熔体需要通过枝晶的横向扩展完成外延生长过程。因此，如图4所示，可以看到氧化层上端枝晶横向扩展形成的二次枝晶痕迹。同时，定向凝固过程中合金的收缩会导致枝晶间应力的存在。由于氧化层以上枝晶是侧向枝晶横向扩展形成的，与氧化层以下枝晶的生长存在一定的时间间隔，这将导致合金收缩特征与无氧化层处存在明显差异。因此，定向凝固后氧化层以上枝晶发生变形，形成小角度晶界，甚至杂晶缺陷。氧化层在熔体浇注过程也可能破碎上浮，形成氧化物夹杂。若这些氧化物夹杂不能够以足够高的速度上浮或者被型壳表面阻挡，则定向凝固过程中可导致条纹晶等凝固缺陷的形成<sup>[17]</sup>。

### 4 结论

(1) 单晶制备过程中籽晶顶端会形成一层以 $Al_2O_3$ 和NiO为主的氧化层，导致浇注溶体与熔融籽晶不能完全融合。

(2) 定向凝固过程中氧化层阻断了枝晶继续向上生长，氧化层上端熔体需要通过枝晶的横向扩展完成外延生长过程，形成小角度晶界、杂晶等凝固缺陷。

## 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] REED R C. The superalloys fundamentals and applications [M]. New York: Cambridge University Press, 2006: 135-139.
- [4] HAN J C, DUTTA S, EKKAD S. Gas turbine heat transfer and cooling technology [M]. Boca Raton: CRC Press, 2012, 1-3.
- [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] 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.
- [7] 王柠, 刘林, 高斯峰, 等. 镍基单晶高温合金螺旋选晶过程的数值模拟 [J]. 稀有金属材料工程, 2013, 42 (12): 2558-2562.
- [8] LI Y F, LIU L, HUANG T W, et al. The 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.
- [9] SALKELD R W, ANDERSON N P, GIAMEI A F. Control of seed melt-back during directional solidification of metals: US4412577 [P]. 1983-11-01.
- [10] STANFORD N, DJAKOVIC A, SHOLLOCK B, et al. Defect grains in the melt-back region of CMSX-4 single crystal seeds [C]// Superalloys 2004, 2004: 719-726.
- [11] XUAN W, LAN J, LIU H, et al. A method of stray grain suppression for single-crystal superalloy during seed melt-back [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2016, 47 (12): 5691-5697.
- [12] XUAN W D, LIU H, LI C J, et al. Effect of a high magnetic field on microstructures of Ni-based single crystal during seed melt-back [J]. Metallurgical & Materials Transactions B, 2016, 47: 828-833.
- [13] AI C, ZHOU J, ZHANG H, et al. Misorientation induced by withdrawal rate transition and its effect on intermediate temperature stress rupture properties of a Ni3Al based single crystal superalloy [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 637: 77-83.
- [14] 韩雅芳, 李树索, 蒋立武. 一种Ni基单晶高温合金采用籽晶制备的方法: 200710179683.1 [P]. 2012-12-07.
- [15] 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. Progress in Natural Science: Materials International. 2019, 29: 582-586.
- [16] JUNG J, SHOLLOCK B, YOO K B. Transient oxidation of a nickel-base superalloy with varying oxygen partial pressure [J]. Oxidation of Metals, 2016, 85: 221-229.
- [17] 马德新, 王富, 徐维台, 等. 高温合金单晶铸件中条纹晶形成机制的研究 [J]. 金属学报, 2020, 56 (3): 301-310.
- [18] 吴相彬. 镍基单晶高温合金/NiCoCrAlYTa涂层的抗高温氧化性能研究 [D]. 华南理工大学, 2014.
- [19] 乔海滨, 刘林, 赵新宝, 等. DD6单晶高温合金氧化物夹杂形成的热力学计算及分析 [J]. 材料工程, 2013 (7): 78-82, 96.

## Effect of Seed Oxidation on Solidification Process of Ni-Based Single Crystal Superalloy

YANG Shuai<sup>1</sup>, ZHENG Su-jie<sup>1</sup>, CHEN Hao<sup>2</sup>

(1. AECC Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China; 2. The Sixth Military Representative Office of the Air Force Equipment Department in Beijing, Beijing 101300, China)

### Abstract:

In this study, an industrial directional solidification furnace was used to study the structure of the oxidation of the seed and its effect on the formation of solidification defects in the Ni-based single crystal superalloys. The results show that the oxide layer on the top of the seed was mainly composed of  $Al_2O_3$  and NiO. The oxide layer isolated the molten seed from the cast alloy, resulting in the formation of the solidification defects, such as low-angle grain boundary, stray grain and so on, during the directional solidification process.

### Key words:

Ni-based single crystal superalloy; directional solidification; seed; oxidation; solidification defects