● 试验研究 Experimental Research ●
DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2021.03.001

单晶高温合金中条纹晶缺陷形成原因研究

赵运兴[1],马德新[1],魏剑辉[1],徐维台[1],李重行[1],徐福泽[1],皮立波[1],王 富[2]
(1.深圳万泽中南研究院,广东 深圳 518045;2.西安交通大学 机电工程学院,陕西 西安 710049)

摘 要:采用1种第3代单晶高温合金WZ30的返回料合金锭浇注了单晶试棒,发现铸件表面产生严重的条纹晶缺陷。检查结果显示,条纹晶均起源于为丝状或絮状的氧化物夹杂。经过能谱分析,发现该氧化物主要由氧元素和铝元素组成,为氧化铝夹杂。对浇注所用的母合金锭进行了取样分析,结果发现了相同成分和形貌的夹杂物,表明本实验铸件表面的条纹晶是由母合金中氧化铝夹杂引起。这些氧化夹杂在熔化时成为液态浮渣,浇注时以絮状形态随金属液进入模壳型腔,依附在模壳内壁上。在定向凝固过程中,这些夹杂嵌入生长的枝晶干,使其强度大幅降低,在各种应力作用下发生断裂和偏转而成为条纹晶晶粒。

关键词:单晶高温合金;条纹晶;微观组织;氧化夹杂
中图分类号:TG146; TG113 **文献标识码**:A **文章编号**:1000-8365(2021)03-0163-05

Study on the Formation of Sliver Crystal Defect in Single Crystal Superalloy

ZHAO Yunxing[1], MA Dexin[1], WEI Jianhui[1], XU Weitai[1], LI Zhongxing[1], XU Fuze[1], PI Libo[1], WANG Fu[2]
(1. Wedge Central South Research Institute, Shenzhen 518045, China; 2. School of Mechanic and Electronic Engineering, Xi'an Jiao Tong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: A third generation single crystal superalloy (WZ30) was used to pour single crystal test bar in the returned alloy ingot. There were serious stripe defects on the surface of the castings, which originated from filamentous or flocculent oxide inclusions. The sliver defects on the surface of the parent alloy ingot and the castings were analyzed by EDS spectrum anakysis. The results show that the streaks on the surface of the casting are caused by alumina inclusions in the parent alloy. Oxidation inclusions become liquid scum during melting, and enter the mold cavity with metal liquid in flocculent form during pouring, and attach to the inner wall of the mold shell. In the process of directional solidification, these inclusions embedde in the dendritic stem, which greatly reduce the strength of the dendritic stem. Under the action of various stresses, these inclusions fracture and deflect into sliver grains.

Key words: single crystal superalloy; sliver; microstructure; oxide inclusion

高温合金由于其优异的高温性能,广泛应用于航空发动机涡轮叶片的制备。特别是单晶叶片由于组织的高度均匀化和晶体取向的高度一致性,达到了力学性能的最佳化[1-4]。但是在高温合金单晶叶片的生产过程中,会产生各种晶粒缺陷,例如杂晶[4-6]、雀斑[7-9]、条纹晶(条带晶)[10-15]和再结晶[16-18]等,影响到叶片铸件的单晶完整性。相对于其它晶粒缺陷,到目前为止关于条纹晶的研究还比较少。Carney等[10]认为条纹晶是单晶中某个枝晶的晶体取向发生了一定的偏离,一般发生在铸件截面缩小的位置;史振学等[11]在实验中观察到条纹晶的一次枝晶与合金基体的一次枝晶方向平行,条纹的宽度随单晶的生长过程没有变化,与小角度晶界有明显不同的特征;Aveson等[12]认为条纹晶是小到中等角度的晶向偏离缺陷,沿着铸件的垂直轴向延伸。张健等[13]对条纹晶横截面和纵截面形貌观察发现,大部分条纹晶晶粒与基体枝晶之间存在着既旋转又倾斜的取向差,此外还发现条纹晶总是容易从发散界面产生。对于条纹晶的起因则认为是枝晶的变形,诱发枝晶变形的因素可能与铸件内部的缺陷如夹杂有关。条纹晶形成后,在随后的定向凝固中取向几乎不发生变化,绝大多数条纹晶与基体间的取向差始终保持不变。马德新等[14-15]对第二代单晶高温合金叶片铸件中的各种条纹晶缺陷进行了考察和总结,指出条纹晶一般是起源于氧化物夹杂或型壳粘连的表面缺陷;并对条纹晶形成机理进行了分析,指出条纹晶是铸

收稿日期:2020-12-18
基金项目:国家自然科学基金项目(91860103);发动机高温合金材料与部件研发技术国家地方联合工程研究中心(深圳)(SZDRC 20181000)
作者简介:赵运兴(1988—),湖南邵阳人,硕士,工程师.主要从事铸造高温合金材料及工艺方面的工作.
电话:15673119949,Email: zyxcsu@163.com
通讯作者:马德新(1955—),山东泰安人,博士,教授.主要从事铸造高温合金材料及工艺方面的工作.
电话:15011165241,Email: madexin@csu.edu.cn

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

件表面单个枝晶主干在糊状区内被撕裂而与根部失去连接,发生了一定程度的偏转。但断裂的枝晶因受到周围枝晶的支撑,因此晶向偏差一般不会太大。

本文作者对1种第3代单晶高温合金的试棒和叶片铸件中的条纹晶缺陷进行了观察研究,对其形成原因进行分析,主要目的是确认夹杂对条纹晶产生所起的作用。

1 试验材料与方法

作为第3代单晶高温合金的WZ30[19]已经被用于生产单晶叶片,其化学成分列于表1。采用的合金料是将报废叶片铸件和浇冒系统进行重熔制备的铸锭。采用氧化铝作为粉料和砂料制成陶瓷型壳,每个型壳浇注16根直径为15 mm的试棒。用型号为VIM-IC/DS/SC的真空定向凝固炉进行熔化、浇注和单晶凝固。型壳预热温度和浇注温度均为1 550 ℃,抽拉速率为3 mm/min。定向凝固完成后,脱去型壳,切除浇冒系统,将试棒铸件表面清理干净,用硫酸铜腐蚀液进行宏观腐蚀,检查试棒的单晶完整性,对发现有条纹晶缺陷的试棒做进一步的检测。

表1 第3代单晶高温合金WZ30的化学成分 w(%)
Tab.1 Chemical constituents of the third generation single crystal WZ30 superalloy

Cr	Co	W	Mo	Al	Ti	Ta	Re	Nb	Ni
3.50	6.00	6.50	0.40	5.80	0.15	8.00	4.95	0.10	Bal.

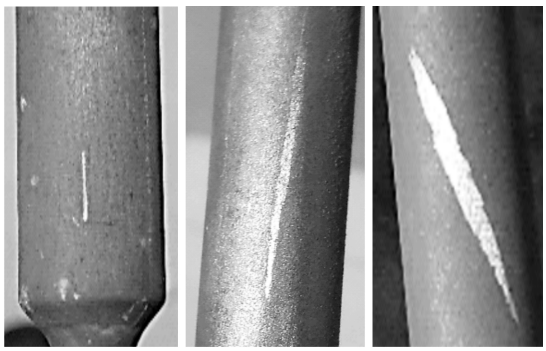
为了观察条纹晶的金相组织,从试棒铸件中切割出带有条纹晶晶粒的样品,注意保留条纹晶的起始位置。对各样品表面的条纹晶部位进行研磨、抛光和腐蚀。利用型号为EP-1200A的体视显微镜,观察条纹晶缺陷的宏观形貌。采用NIKON MM-400光学显微镜(OM)观察条纹晶的金相组织,重点检验条纹晶起源处的形貌。采用FEI Quanta 650 FEG扫描电镜(SEM)和EDS,对条纹晶起源处的微观组织和相关成分进行检测分析。

采用电火花线切割机在所用母合金锭的中心和外表面位置各切取1个直径为15 mm,厚度为5 mm的样品。镶样后进行研磨、抛光和腐蚀。利用上述检测仪器对母合金样品相关部位的组织和成分进行观察和分析。

2 试验结果及讨论

2.1 条纹晶缺陷检测分析

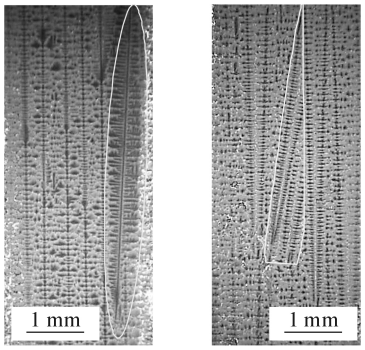
在浇注的16根试棒铸件中,发现所有试棒表面均出现了一条甚至多条条纹晶缺陷,说明出现缺陷的程度比较严重。这主要是因为使用重熔旧料所致,此前采用新料浇注的铸件中出现条纹晶的机率要小得多。图1为几例铸件表面条纹晶的典型照片。图1(a)中的条纹晶比较短小,属于轻微的表面晶粒缺陷。相比之下,图1(b)中的条纹晶比较长。而图1(c)中的条纹晶则较宽,而且与试棒的轴向有较大的角度偏差,其原因在于此试棒基体枝晶就已经向同方向偏斜。总之,条纹晶作为铸件表面细直的条状晶粒缺陷,具有明显的起点和终点,其晶粒走向与铸件基体的枝晶生长方向基本一致,角度偏差较小。条纹晶一般宽度很小,从不到一毫米到几毫米,长度则在十到几十毫米,但有时会贯穿整个铸件。



(a)短小条纹 (b)长条纹 (c)宽条纹

图1 试棒表面出现的几例典型条纹晶缺陷
Fig.1 Several typical sliver crystal defects appeared on the surface of the test bar

采用线切割机切取了多个带有条纹晶缺陷的试棒样品,沿纵截面方向对样品表面进行打磨、抛光及腐蚀,采用体视显微镜对试棒表层下条纹晶的宏观形貌进行了观察分析。图2(a)所示为一条窄而长的条纹晶晶粒(图中用椭圆圈出),实际上只由1个柱状枝晶组成。此柱状枝晶从某一起点开始,与基体的枝晶束发生分离,但角度偏离很小,基本还是沿垂直方向向上生长,因而生长距离较长。图2(b)中所示的条纹晶晶粒则由多个柱状枝晶组成(图中用多边形圈出),也是在一个明显的起点与基体枝晶束发生分离。但由于角度偏离较大(十几度),生长方向偏离



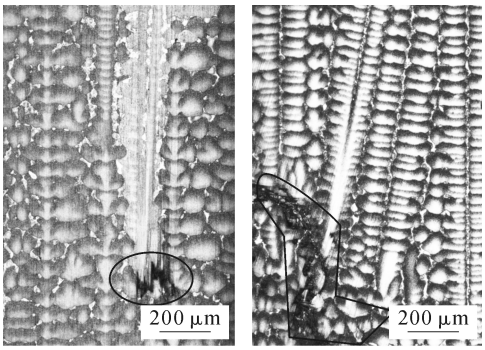
(a)1个柱状枝晶 (b)多个柱状枝晶

图2 试棒表层的条纹晶组织
Fig.2 The sliver crystal structure on the surface of the test bar

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

了垂直方向也就是温度梯度方向，因而生长距离不长，很快就被周围生长条件更好的基体枝晶所淘汰。

为了进一步对试棒表面的条纹晶缺陷形成原因进行分析，采用金相显微镜对图 2 中的两条条纹晶的起源处进行了放大观察，结果如图 3。



(a)小尺寸氧化夹杂　(b)大尺寸氧化夹杂

图 3 图 2 中两个条纹晶起源处的氧化夹杂

Fig.3 Oxide inclusions at the origin of two fringe crystals in Fig. 2

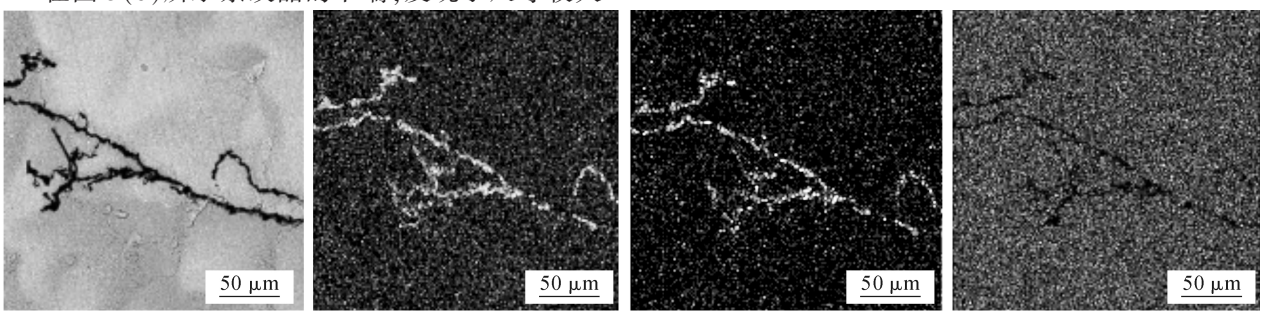
从图 3(a)可以看到，在条纹晶下端，存在一团较小的夹杂物（图中用椭圆圈出），将一个枝晶截断，成为该条纹晶的起源。被截断的枝晶会继续生长，形成窄而长的条纹晶晶粒。有的条纹晶在生长过程中会发展出新的枝晶干，造成晶粒的粗化，如图 1(c)，但绝大部分的条纹晶都是从一个枝晶的断裂开始。

在图 3(b)所示条纹晶的下端，发现了尺寸较大的不规则絮状夹杂(图中用多边形圈出)，将基体中相邻的几个枝晶同时截断，被截断的枝晶发生了明显的偏斜，生成粗大的条纹晶粒。这种多个枝晶同时断裂和偏转的情况很少见到，只有在夹杂尺寸特别大时才会出现。

采用 SEM-EDS 对单晶试棒样品表面条纹晶起源处的夹杂进行了微观形貌观察及成分面扫描。图 4(a)所示为图 3(a)中的条纹晶起源处夹杂的 SEM 图，从图中可以看到，该夹杂物在样品纵截面上被截成不规则弯曲的线条形貌，而它在立体空间中应为薄膜状形态。只有一定面积的薄膜状而不是细丝状的夹杂物才能将生长的柱状树枝晶拦腰截断，并使其改变生长方向。

EDS 面扫描分析结果显示，夹杂物中 Al 和 O 元素明显富集(图 4b 和 4c)，而主元素 Ni(图 4d)和其它合金元素严重贫化，表明该夹杂物主要为氧化铝夹杂。

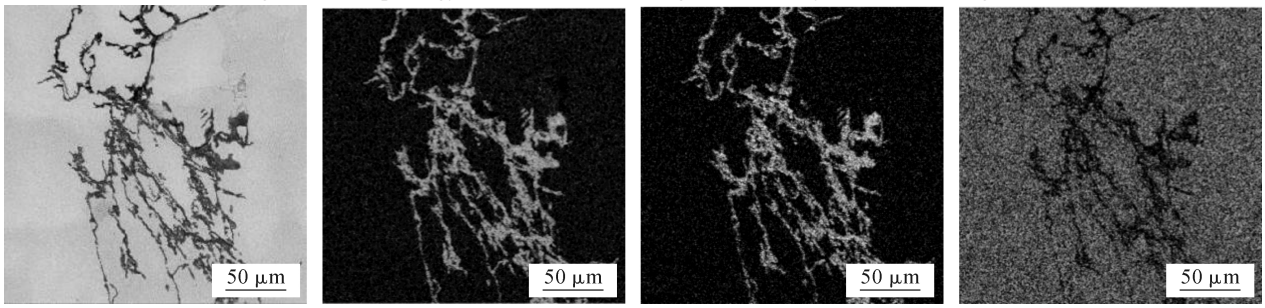
图 5(a)所示为图 3(b)中条纹晶起源处夹杂物的 SEM 微观形貌图。从该纵截面图中可以看到，夹杂物为大团的丝絮状，而它在立体空间中应为多个薄膜组成花瓣状形态。这种总面积很大的夹杂物，能将若干个柱状枝晶同时截断，形成粗大的条纹晶晶粒。EDS 的检测结果与图 4 相同，显示该夹杂物主要为氧化铝夹杂，主要由 Al 和 O 元素组成（图 5b 和 5c），没有检测测到基体元素 Ni(图 4d)和其它合金元素。



(a)SEM夹杂物形貌　(b)Al元素　(c)O元素　(d)Ni元素

图 4 图 3a 中条纹晶缺陷起源处的夹杂物形貌

Fig.4 The morphology of inclusions at the origin of sliver crystal defects in Fig. 3a



(a)SEM夹杂物形貌　(b)Al元素　(c)O元素　(d)Ni元素

图 5 图 3b 中中条纹晶缺陷起源处的夹杂物形貌

Fig.5 The morphology of inclusions at the origin of sliver crystal defects in Fig. 3b

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

对所有单晶试棒样品表面条纹晶缺陷的检测及分析结果表明，条纹晶起源处均存在氧化铝夹杂。小尺寸的夹杂将基体中单个枝晶截断，而大团的夹杂可同时截断基体中多个枝晶。这些被截断的枝晶在凝固收缩等应力的作用下，发生一定角度的偏斜和扭转，与基体的晶向产生或大或小的偏离，成为条纹晶缺陷。

2.2 母合金检测分析

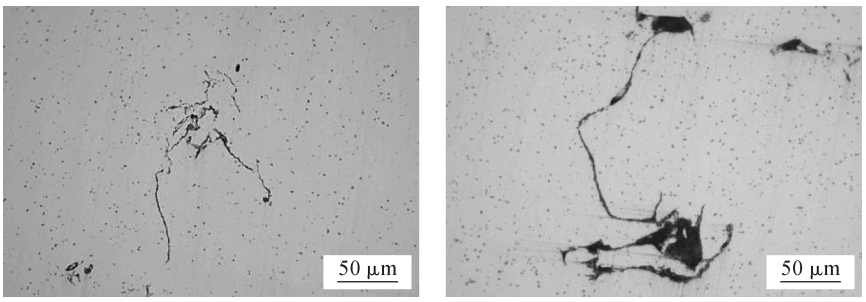
在本实验中，采用重熔旧合金料浇注单晶试棒，一炉16根试棒均发现了条纹晶缺陷。经上述对试棒表面条纹晶缺陷的检测和分析后发现，试棒表面条纹晶缺陷为氧化铝夹杂引起。一般情况下，高温合金铸件中的氧化物夹杂有三种来源，一是母合金锭中本身带有的夹杂，二是熔炼时坩埚引起的夹杂，三是陶瓷模壳中原有的夹杂。由于此前在同样的坩埚和模壳条件下，采用新合金料浇注出的铸件中，条纹晶缺陷并不严重，所以本实验中发现的氧化铝夹杂只可能来源于所用的旧合金料。

在所采用合金锭的中心和边缘部位分别切取了样品，经金相观察，在每个样品中均发现了多处夹杂。合金锭中心夹杂的数量相对较少，典型形态为较细的丝絮状，如图6(a)。图6(b)为合金锭边缘部位样品中夹杂的典型形态，可见边缘部位夹杂比较粗大。在合金锭的浇注过程中，浇入的合金液受到金属模的激冷，外表面区域快速凝固，金属液中的氧化夹杂被就地固定。而合金锭的中心部位冷却很慢，能在较长时间内保持液体状态，部分氧化夹杂能够上浮到铸锭的顶部而使金属液得到一定程度净化，所以在合金锭中心没有观察到粗大的氧化夹杂。

为确定母合金样品中的夹杂物是否也为氧化铝夹杂，采用EDS进行了成分分析。图7所示为合金锭中某一夹杂物的局部放大(图7a)和EDS成分面扫描图(图7b-7d)。结果发现，该夹杂物主要由O和Al元素组成，没有Ni(图7d)和其它元素出现。由此可见，母合金中的夹杂物与试棒表面条纹晶起源处的氧化物夹杂不仅形态相似，组成元素也一致，都是氧化铝夹杂。

综上所述，本实验中单晶试棒表面形成的大量条纹晶缺陷为来源于母合金锭中的氧化铝夹杂引起。坩埚中的母合金被感应熔化后，铸锭中的氧化夹杂也熔化成液态，作为浮渣漂浮在合金溶液表面。坩埚在倾转浇注时，浮渣随着合金溶液一起注入模壳的浇口杯，然后流入模壳型腔中。虽然在浇口杯底部预置了陶瓷过滤网，但这对于液态的浮渣夹杂基本起不到阻挡作用。在激烈的流动过程中，这些液态夹杂从成片的浮渣形态被搅碎成絮膜状，在进入型腔后大多附着在模壳内壁上。

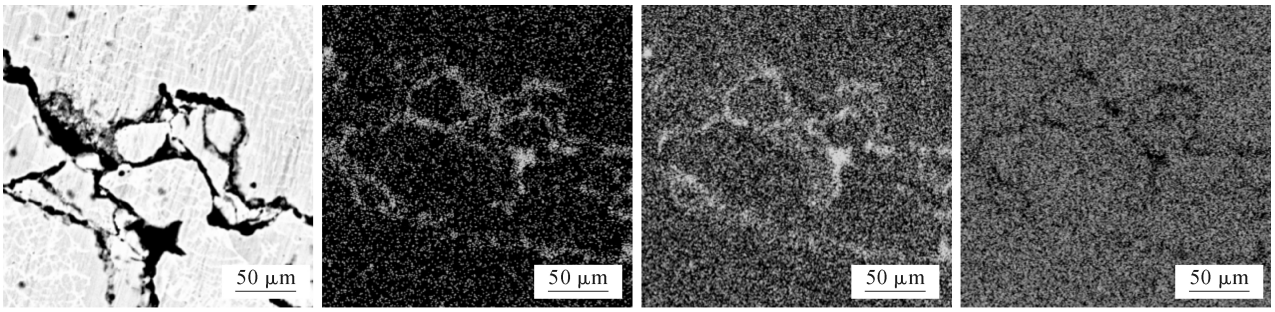
每个柱状枝晶在糊状区的生长过程可分为两个阶段。首先是一个相对粗大的枝晶干(也称为一次枝晶臂)的纵向连续生长，形成支撑枝晶组织的长轴主



(a)中心　　(b)边缘

图6 母合金锭夹杂物的金相照片

Fig.6 Metallographic photograph of inclusions in parent alloy ingots



(a)SEM夹杂物形貌　(b)Al元素　(c)O元素　(d)Ni元素

图7 母合金锭中夹杂物及成分分布

Fig.7 Inclusion and composition distribution in master alloy ingot

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

干，长度可贯穿整个铸件。然后是无数个相对细小的枝晶臂（也称为二次枝晶臂）的横向生长，生长距离一般为几百微米，填充枝晶干之间的剩余空间。在铸件的定向凝固过程中，当枝晶生长遇到依附在模壳内壁的氧化夹杂时，这些夹杂会嵌入表面的枝晶组织。若夹杂处在枝晶之间，只会影响到局部几个枝晶臂的生长，不会影响到其它枝晶臂和整个枝晶干的生长。若夹杂正好嵌入了枝晶干，将其部分或者完全截断，就会使整个枝晶干的强度大幅降低甚至完全丧失。而在高温合金定向凝固过程中，特别是在糊状区内，伴随着凝固收缩会产生各种应力。在这种应力的作用下，被氧化物截断的枝晶干就会被折断，发生一定程度的偏斜或者扭转，并沿偏离方向继续生长，从而形成条纹晶晶粒。条纹晶晶粒由于与基体产生了一定的晶体取向偏差，偏离了最佳的生长方向，一般在生长一段距离后会被基体枝晶淘汰，形成具有明显起源和终点的细条形晶粒缺陷。有的条纹晶在生长过程中，横向枝晶臂上会长出新的纵向枝晶臂，并发展为新的枝晶干，造成条纹晶晶粒的粗化，但绝大部分的条纹晶都是从一个枝晶的断裂开始。而如果氧化夹杂尺寸较大，同时截断了相邻的多个枝晶干，则从一开始就会产生较为粗大的条纹晶缺陷，如图 2(b)和图 3(b)。

3　结论

（1）在采用 WZ30 合金返回料锭浇注的单晶试棒表面均产生了严重的条纹晶缺陷。

（2）条纹晶缺陷起源处均存在氧化铝夹杂，呈絮膜状形态。小尺寸和大尺寸的夹杂分别造成单个和多个枝晶的断裂，形成细窄或粗大的条纹晶晶粒。

（3）在所采用的母合金锭样品中也发现了氧化夹杂，其形态和成分与试棒铸件中条纹晶起源处的夹杂完全一致。

（4）经分析，试棒表面的条纹晶缺陷由来源于母合金锭的氧化铝夹杂引起，这些夹杂在充型过程中依附于模壳内壁，在定向凝固过程中嵌入铸件表面的枝晶干，使其发生断裂和偏转，从而形成与基体晶向偏离的条纹晶晶粒。

参考文献：

[1] 陈荣章. 定向凝固和单晶高温合金及涡轮叶片的发展 [J]. 材料工程，1991(2): 21-25.

[2] 陈荣章，王罗宝，李建华. 铸造高温合金发展的回顾与展望[J]. 航空材料学报，2000，20(1): 55-61.

[3] 刘林. 高温合金精密铸造技术研究进展 [J]. 铸造，2012，61(11): 1273-1285.

[4] 马德新. 高温合金叶片单晶凝固技术新发展 [J]. 金属学报，2015，51(10): 1179-1190.

[5] 张小丽，周亦胄，金涛，等. 镍基单晶高温合金杂晶形成倾向性的研究[J]. 金属学报，2012，48(10): 1229-1236.

[6] 马德新，王富，孙洪元. 高温合金单晶铸件中杂晶缺陷的实验研究[J]. 铸造，2019，66 (6): 558-556.

[7] GIAMEI A F, KEAR B H. On the nature of freckles in nickel base superalloys [J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 1970, 1: 2185-2192.

[8] AUBURTIN P, WANG T, COCKCROFT S L. Freckle formation and freckle criterion in superalloy castings [J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2000, 31B: 801-811.

[9] 马德新. 定向凝固的复杂形状高温合金铸件中的雀斑形成[J]. 金属学报，2016，52(4): 426-436.

[10] CARNEY C A, BEECH J. The origin of sliver defects in single crystal turbine blades [A]. Solidification Processing [C]//London: Institute of Metals, 1987: 33-39.

[11] 史振学，刘世忠，李嘉荣. 单晶高温合金定向凝固过程中条带的形成机制[J]. 热加工工艺，2013，42(13): 31-33.

[12] AVEDON J W, TENANT P A, FOSS B J, et al. On the origin of sliver defect in single crystal investment castings [J]. Acta Materialia, 2013, 61: 5162-5171.

[13] 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.

[14] 马德新，王富，孙洪元，等. 高温合金单晶铸件中条纹晶缺陷的实验研究[J]. 铸造，2019，66 (6): 567-573.

[15] 马德新，王富，徐维台，等. 高温合金单晶铸件中条纹晶的形成机制[J]. 金属学报，2019，56(3): 301-310.

[16] PORTER A J, RALPH B. The recrystallization of nickel-base superalloys[J]. Journal of Materials Science, 1981, 16(3): 707-713.

[17] 卫平，李嘉荣，钟振纲. 一种镍基单晶高温合金的表面再结晶研究[J]. 材料工程，2001(10): 5-8.

[18] 陶春虎，张卫方，施惠基，等. 定向凝固高温合金的再结晶[M]. 北京：国防工业出版社，2007.

[19] 熊江英，张建庭，龙安平. 单晶高温合金、热端部件及设备：CN 109797433 A[P]. 2019.

欢迎到当地邮政局(所)订阅 2021 年《铸造技术》杂志

国内邮发代号：52-64　　国外发行号：M855　　国内定价：25 元/本　　海外定价：25 美元/本

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net