DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2020.04.002

抽拉速率对定向凝固镍基高温合金组织和偏析的影响

梅自寒,强军锋,余竹焕,刘蓓蕾,费祯宝
(西安科技大学 材料科学与工程学院,陕西 西安 710054)

摘　要:研究了抽拉速率对一种定向凝固镍基高温合金组织与偏析的影响。结果表明,随着抽拉速率的增加,固液界面由平界面向胞状,再到粗枝状,最后到细枝状的演变过程,枝晶不断细化;一次和二次枝晶间距不断变小,γ'相形貌越来越呈规则的立方体,γ'尺寸逐渐变小。元素偏析程度先增大后减小,并在 100 μm/s 时到达峰值;共晶和碳化物尺寸均随着抽拉速率的增大而变小,碳化物和共晶体积分数随抽拉速率增大而增大。

关键词:定向凝固;抽拉速率;高温合金;组织;偏析

中图分类号:TG132.3; TG113　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1000-8365(2020)04-0313-06

Effect of Drawing Rate on Microstructure and Segregation of Directionally Solidified Nickel-based Superalloy

MEI Zihan, QIANG Junfeng, YU Zhuhuan, LIU Beilei, FEI Zhenbao
(School of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China)

Abstract: The effect of drawing rate on microstructure and segregation of a directionally solidified nickel-based superalloy was studied. The results show that with the increase of the drawing rate, the solid-liquid interface changes from the flat boundary to the cellular, then to the coarse dendritic and finally to the fine dendritic. The spacing between primary and secondary dendrites is getting smaller and smaller, and the γ' phase morphology is becoming more and more regular cube, and the size of γ' is getting smaller and smaller. The degree of element segregation first increases and then decreases, and reaches the peak at 100 μm/s. The eutectic and carbide sizes decrease with the increase of the drawing rate, and the volume fraction of carbide and eutectic integrals increase with the increase of the drawing rate.

Key words: directional solidification; drawing rate; superalloy; microstructure; segregation

镍基高温合金在高温下具有优异的综合力学性能,在航空、航天等领域有着广泛而重要的应用。随着航空发动机技术的快速发展,对航空发动机用高温合金整体结构件的需求日益增加。与此对应,也对航空发动机中铸造高温合金部件的材料、凝固和成型技术、组织和性能提出了更高的要求[1-4]。众所周知,镍基高温合金的性能是由合金成分、母合金的熔炼工艺、定向凝固工艺和热处理工艺决定的。在定向凝固工艺中,液固界面温度梯度和晶体生长速率是控制铸态组织、影响铸件最终性能的两个关键因素[5-9]。因此,研究抽拉速率对镍基高温合金组织的影响具有重要意义。本文采用镓铟合金液作为冷却介质的 LMC(Liquid Metal Cooling)定向凝固制备工艺,研究不同抽拉速率对一种镍基高温合金铸态组织和偏析的影响,并探讨了元素偏析对共晶组织和碳化物的影响。

1　实验方法

实验合金为北京钢铁研究总院提供的一种第一代镍基高温合金,其成分 w (%)为 7.82Cr-5.34Co-2.25Mo-4.88W-3.49Ta-1.94Ti-6.02Al-0.006C,其余为 Ni。试棒的 LMC 定向凝固在以镓铟合金液作为冷却介质的电阻加热定向凝固炉中进行,整个凝固过程均在氩气气氛保护下进行。试棒的尺寸为 ϕ4 mm×70 mm。实验过程中所采用抽拉速率分别为 1、3、10、50、100、200、500 μm/s.

样品打磨抛光后蚀刻,所用腐蚀液为体积比为 1:2:3 的盐酸:氢氟酸:甘油混合液 240 mL。采用光学

收稿日期:2020-02-17
基金项目:西安科技大学优秀青年科技基金项目(2018YQ2-12),凝固技术国家重点实验室开放课题(SKLSP201846),陕西省留学人员科技活动择优资助项目(2018047)
作者简介:梅自寒(1994)-,重庆人,学士.研究方向:镍基高温合金.电话:13983643119
通讯作者:余竹焕(1978-),女,陕西西安人,博士,副教授.研究方向:镍基单晶高温合金.电话:13891948502,E-mail:yzh0709qyy@xust.edu.cn

显微镜(Leica DM4000M)和扫描电子显微镜(Hitachi S4800)对铸态组织进行了观察。采用电子探针(EPMA JEOL JXA-8100)对试样进行了成分测定。枝晶间距和体积分数等数据是通过使用 Image-pro plus 软件对拍摄图像进行测量和计算获得。

2 结果与讨论

2.1 抽拉速率对固液界面形貌及枝晶间距的影响

不同抽拉速率条件下镍基高温合金定向凝固过程中的固液界面形貌如图 1 所示。从图 1 可以看到,随着抽拉速率的增大,凝固界面形态经历了从平界面到胞状再到粗枝晶状最后到细枝晶状发展的演变规律。凝固过程中界面形态选择与演化是一个涉及传热、传质、动量传输及界面动力学和毛细作用耦合作用的复杂过程[10-12]。界面形态主要受界面温度场和溶质场的控制。抽拉速率(合金的凝固速率)直接决定了凝固时的过冷度。定向凝固过程中成分过冷产生条件可以用式(1)进行估算[13,14]:

$$\frac{G}{V} \leqslant \frac{\Delta T_0}{D_L} \tag{1}$$

式中,G 为固液相温度梯度,V 是冷却速率,ΔT_0 为结晶温度间隔,D_L 是液相的扩散系数。凝固界面的形态直接与抽拉速率相关联。由式(1)可以看到,抽拉速率越大时,合金在结晶时界面成分过冷越来越大,导致热扩散和质扩散的驱动力提高,加剧了界面扰动,从而导致了凝固界面形态由胞状向树枝状的转变。

不同抽拉速率下实验合金横截面组织如图 2 所示。可以看到,随着抽拉速率的增大,十字花样逐渐明显清晰,枝晶组织逐渐细化。测量了一次枝晶间距和二次枝晶间距,并用非线性回归曲线拟合,结果如图 3。抽拉速率 V 与一次枝晶间距 λ_1 和二次枝晶间距 λ_2 的关系如式(2)和(3)。

$$\lambda_1=288V^{-0.16} \tag{2}$$

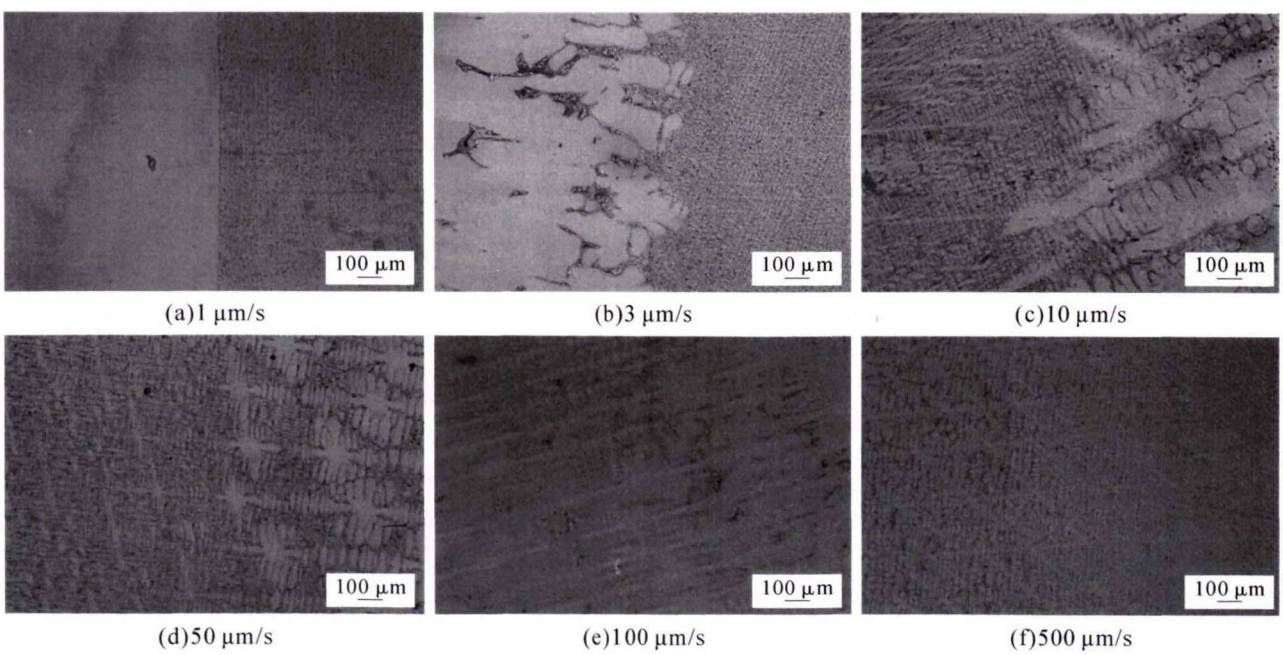
$$\lambda_2=88V^{-0.25} \tag{3}$$

在定向凝固过程中,由于凝固界面前沿的溶质富集产生过冷,致晶核形成并以枝晶的形式生长。随着抽拉速率的增大,界面前成分过冷度增大,枝晶半径变小、尖端变得锋利,因此溶质原子在单位时间内更容易移动,有利于原子的扩散。此外,抽拉速率的增加导致固溶体的散热能力增强,使得枝晶臂析出结晶潜热的影响区域变小,导致 λ_1 和 λ_2 变小。

2.2 抽拉速率对 γ' 相的影响

合金中部分 γ' 相的组织形貌如图 4 所示。可以看到,随着抽拉速率的增大,不论是在枝晶干还是枝晶间,γ' 的形态都由不规则几何体状逐渐演变呈规则立方体状,并且 γ' 的尺寸不断变小。对比枝晶干和枝晶间,发现枝晶间 γ' 相尺寸相较于枝晶干的在形态上更加不规整,尺寸上要更加粗大;但随着抽拉速率的增加,两者的尺寸差别呈先增加后减小的趋势,如图 5 所示。

镍基高温合金的显微组织主要由 γ 相基体和从连续的 γ 相基体中析出的 γ' 相沉淀组成。γ' 相分为初生 γ' 相和二次 γ' 相[15],其中初生 γ' 相是枝晶间残余液相的溶质元素成分达到共晶成分时发生共晶反应 $L\rightarrow(\gamma+\gamma')$ 生成的,二次 γ' 相是由共析反应 $\gamma_1\rightarrow$

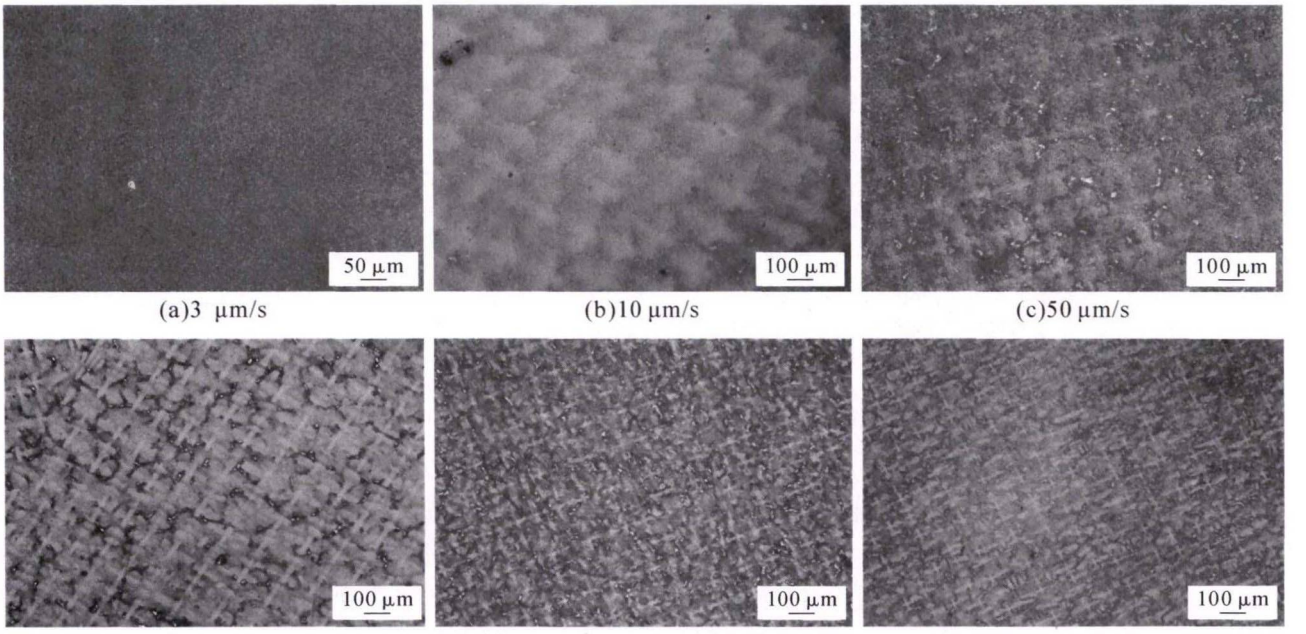


(a)1 μm/s (b)3 μm/s (c)10 μm/s

(d)50 μm/s (e)100 μm/s (f)500 μm/s

图 1 不同抽拉速率下试样固-液界面形貌

Fig.1 Morphology of solid-liquid interface under different drawing rates

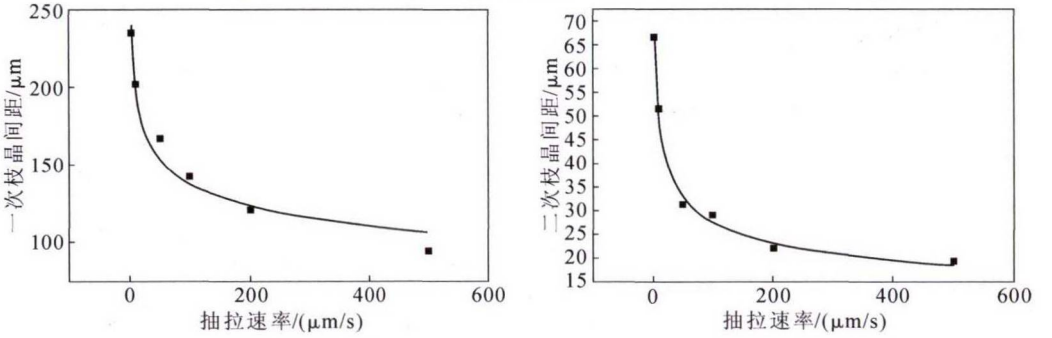


(a)3 μm/s　(b)10 μm/s　(c)50 μm/s

(d)100 μm/s　(e)200 μm/s　(f)500 μm/s

图 2 不同抽拉速率下试样横截面的枝晶形貌

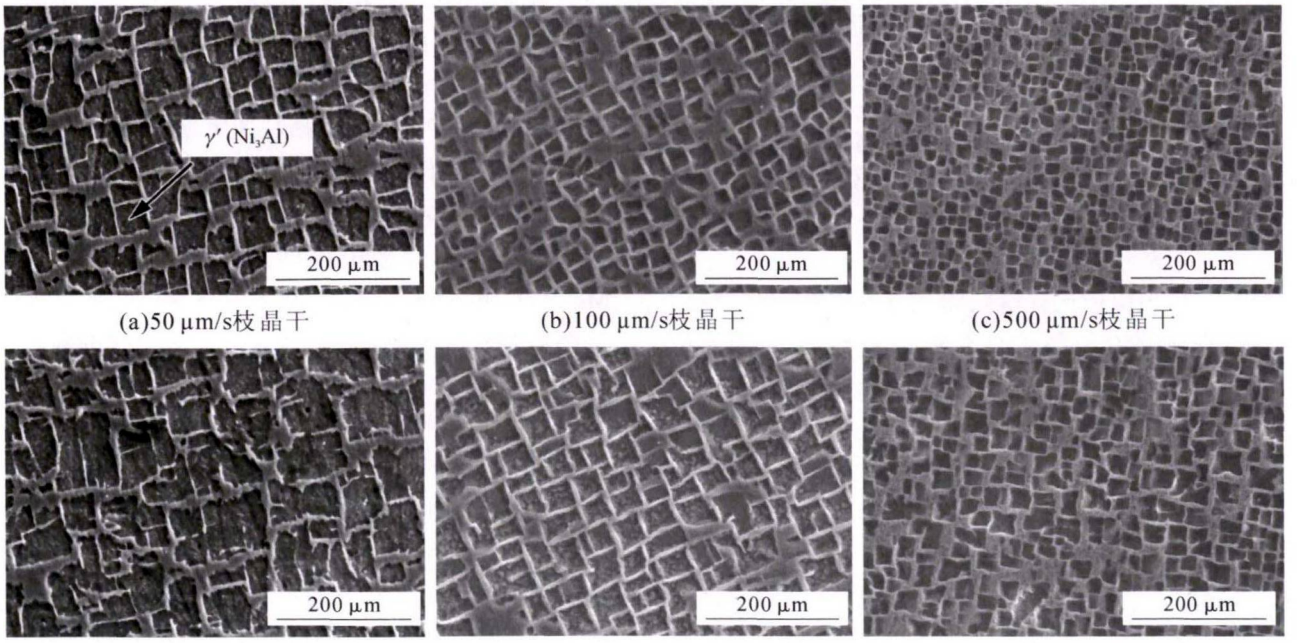
Fig.2 Dendritic morphology on cross-section under different drawing rates



(a) 一次枝晶间距　(b) 二次枝晶间距

图 3 抽拉速率和枝晶间距的关系

Fig.3 Relationship between drawing rate and dendrite spacing



(a)50 μm/s枝晶干　(b)100 μm/s枝晶干　(c)500 μm/s枝晶干

(d)50 μm/s枝晶间　(e)100 μm/s枝晶间　(f)500 μm/s枝晶间

图 4 不同抽拉速率下的枝晶干和枝晶间 γ′相形貌

Fig.4 Morphology of γ′ phase between dendrites and dendrites at different drawing rates

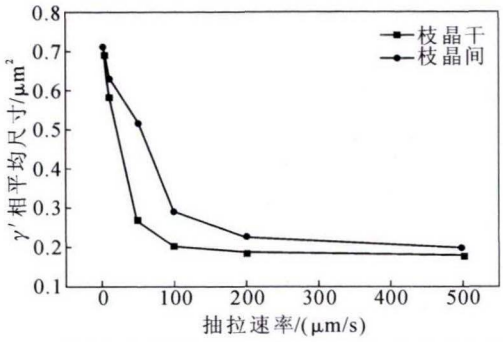


图 5 枝晶干和枝晶间 γ′相平均尺寸和抽拉速率的关系
Fig.5 Relationship between average size of γ′ phase and withdraw rate between dendrites

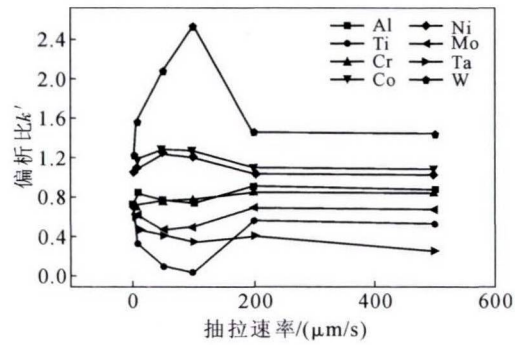


图 6 不同抽拉速率下各元素的偏析比
Fig.6 Segregation ratio of elements at different drawing rates

(γ_2+γ')生成的[16]。在较低的抽拉速率下,冷却速率比较小,溶质的过饱和度和 γ 固溶体的过冷度比较小,形核比较少,γ′相有充足的时间长大;随着抽拉速率的增大,冷却速率在不断的增大,γ′相开始析出的温度降低,导致了 γ 固溶体的过冷度增大,使 γ′相的形核率增加[17]。同时过冷度的增大导致扩散变慢,使 γ′相的生长速率降低,最终导致抽拉速率较大时,γ′相的数量增大且尺寸减小。

在极低的抽拉速率下,原子扩散时间充分,元素偏析几乎不存在,因此枝晶干和枝晶间的溶质浓度几乎没有区别。当抽拉速率变大时,由于元素偏析的作用,在枝晶间富集了大量的 Al、Ti 和 Ta 等 γ′相形成元素,造成在枝晶间的溶质过饱和度比枝晶干处的过饱和度大,使枝晶间 γ′相形核较早且长大速率较快。因此造成枝晶间的 γ′相尺寸大于枝晶干处的 γ′相尺寸。当抽拉速率较大时,枝晶偏析受到抑制,枝晶间和枝晶干处的成分差别较小,故随着凝固速率的增大,枝晶干 γ′相与枝晶间 γ′相尺寸的差别逐渐减小。

2.3 抽拉速率对偏析的影响

镍基高温合金中合金元素的偏析程度可以用枝晶干与枝晶间元素含量之比来表示[18]:

$$k'=\frac{C_{枝晶干}}{C_{枝晶间}} \tag{4}$$

式中,k'称为偏析比,$C_{枝晶干}$是元素在枝晶干的含量,$C_{枝晶间}$是元素在枝晶间的含量。偏析比 k'大于 1 的元素富集于枝晶干,为负偏析元素;反之为正偏析元素富集于枝晶间。

图 6 为不同抽拉速率下元素的偏析比。可以看到,Al、Mo、Cr、Ti、Ta 为正偏析元素,Co 和 W 为负偏析元素,且 W 的偏析程度是最严重的。随着抽拉速率的增大,元素整体偏析程度呈先变高后变低的趋势。在 100 μm/s 的抽拉速率下达到最大偏析峰值,在抽拉速率超过 200 μm/s 后偏析趋于平稳。

合金在凝固过程中液-固间的溶质再分配是偏析产生的根本原因。组分偏析的程度主要取决于溶质原子的扩散程度。在低抽拉速率下,合金元素的偏析行为随凝固过程中溶质分布而发生近似变化。固相扩散过程中的溶质分布如式(5)所示[19]:

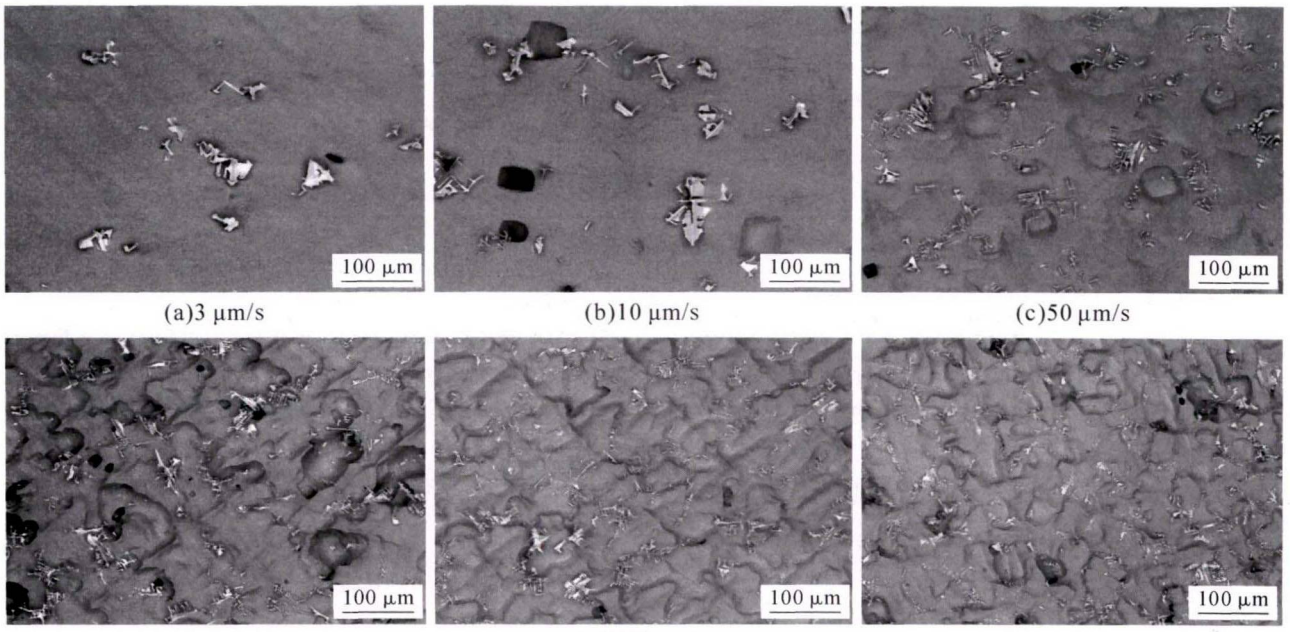
$$C_S=k_0C_0\left(1-\frac{f_S}{1+\alpha k}\right)^{k_0-1} \tag{5}$$

其中,$\alpha=\frac{4D_St_f}{\lambda^2}$。式中,$C_s$ 是液固界面溶质浓度,C_0 是液相的溶质浓度,k_0 是溶质的平衡分配系数,f_s 是固相体积分数,α 是无量纲的溶质扩散因子,D_s 是固相中的溶质的扩散系数,t_f 是合金的凝固时间,λ 是枝晶间距。

因此,偏析取决于合金元素的扩散系数、扩散距离和局部凝固时间。当冷却速率较低时,溶质的分配系数接近常数,组分偏析的程度主要取决于溶质原子在固溶体中的扩散所产生的均质效应[20]。扩散时间越长,原子迁移距离越长。此外,抽拉速率的增大会使枝晶间距变小,扩散距离减小,均匀化扩散效果增大,偏析程度减小。溶质元素的扩散时间在抽拉速率较低时起主导作用,在抽拉速率较高时扩散距离下降起主要作用。因此在抽拉速率增加的过程中,偏析程度先高后低并最终趋于平稳。

2.4 抽拉速率对碳化物和 γ/γ′共晶的影响

镍基高温合金中可能出现的碳化物类型有 MC、M_6C 和 $M_{23}C_6$,铸态合金中通常析出的碳化物类型为 MC 型[21]。不同抽拉速率下合金中的碳化物形貌如图 7 所示。可以看出,随着抽拉速率的提高,碳化物尺寸越来越小,体积分数越来越大。如图 8 所示,在低速率下(小于 100 μm/s),碳化物体积分数随抽拉速率增加明显;在高速率下,碳化物体积分数随抽拉速率的增加并无明显变化。这种变化规律与偏析情况相对应。在低速率下,随着抽拉速率的提升,Ta、Ti 等碳化物形成元素富集于枝晶间,有利于碳化物的形成;而高抽拉速率下偏析减缓,使碳化物生长受到限制。并且随着抽拉速率的增大,枝晶间距



(a)3 μm/s　(b)10 μm/s　(c)50 μm/s

(d)100 μm/s　(e)200 μm/s　(f)500 μm/s

图 7 不同抽拉速率下碳化物形貌

Fig.7 Carbide morphology under different withdraw rates

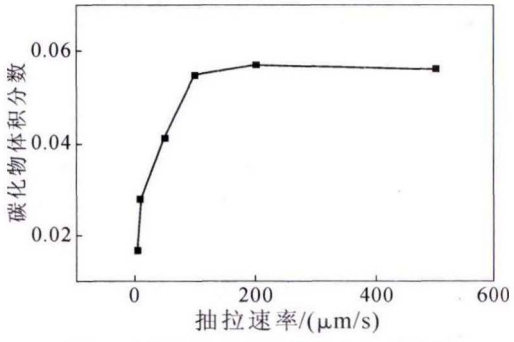


图 8 不同抽拉速率下碳化物体积分数

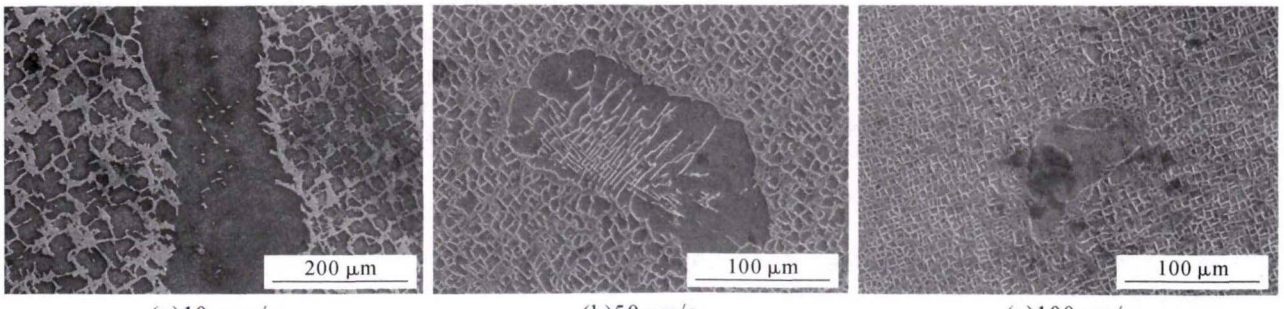
Fig.8 Carbide volume fraction under different withdraw rates

缩小，故碳化物的生长空间受限，这也是使得碳化物尺寸变小的原因。

此外，MC 型碳化物为 TiC、TaC 等化合物[22]。随着抽拉速率的增加，元素偏析先加剧后减缓，偏析导致 MC 型碳化物有很好的生长条件，由此容易长出分支。因此随抽拉速率的提升，碳化物的形态逐渐演变的复杂化。在抽拉速率较大时，由于元素偏析程度的减缓限制了碳化物的析出，因此碳化物的体积分数随抽拉速率加快先剧烈增加再逐渐减缓，转折点正好对应出现偏析峰值的 100 μm/s。

图 9 和图 10 分别为不同抽拉速率下的合金典型共晶形貌和体积分数 / 抽拉速率曲线。可以看出，随着抽拉速率的增大，共晶尺寸逐渐变小，体积分数逐渐增加，并且体积分数随抽拉速率几乎呈线性正相关。

碳化物中的金属元素一般为 Ta、Ti、Nb 等，而共晶中的 γ' 相是一种以 Ni_3Al 为基的金属间化合物，Al、Ti、Nb 和 Ta 等 γ' 相形成元素在 γ' 相中有较大的溶解度。凝固开始后，Ta 和 Ti 元素与 C 元素结合形成碳化物，在糊状区内形成的碳化物使剩余液相中 Ta 和 Ti 含量减少[23]。与碳化物类似，共晶尺寸的减少是由于枝晶间距的变小导致的。而对于体积分数，虽然由于抽拉速率的增加使得枝晶间共晶形成元素 Ta 和 Ti 的偏析呈先加剧后减缓的趋势，但 MC 型碳化物的急剧增加消耗了共晶形成元素，因



(a)10 μm/s　(b)50 μm/s　(c)100 μm/s

图 9 不同抽拉速率下的 γ/γ' 共晶形貌

Fig.9 Morphology of γ/γ' eutectic at different withdraw rates

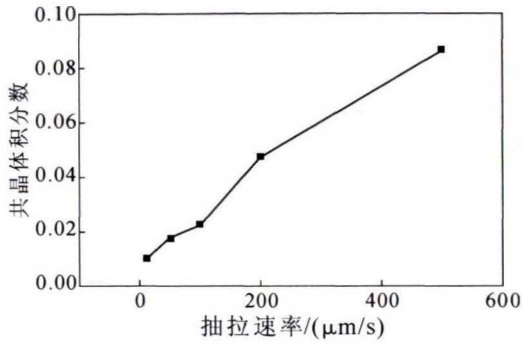


图 10 抽拉速率和共晶体积分数的关系

Fig.10 Relationship between withdraw rate and eutectic volume fraction

此在 100 μm/s 的偏析峰值处并不见共晶的体积分数有大幅度的增长，因此随着抽拉速率的增大，共晶的体积分数整体上平缓上升。

3 结论

(1)随着抽拉速率的增大，镍基高温合金的凝固界面形态呈从平面状到胞状再到粗枝状最后到细枝状发展的演变规律，枝晶十字花样逐渐明显清晰，枝晶组织逐渐细化，一次和二次枝晶间距均变小。

(2)随着抽拉速率的增大，枝晶干和是枝晶间的 γ' 相尺寸均不断变小，形态逐渐演变得规则化并呈立方体状。枝晶间 γ' 相相较于枝晶干在形态上更加不规整，尺寸上更加粗大；但随着抽拉速率的提高，两者的尺寸差别呈先增大后减小的趋势。

(3)Al、Mo、Cr、Ti 和 Ta 为正偏析元素，Co 和 W 为负偏析元素，W 的偏析程度最严重。随着抽拉速率的增大，偏析整体上呈先变高后变低的趋势，在 100 μm/s 的抽拉速率下达到最大偏析峰值，在抽拉速率超过 200 μm/s 后趋于平稳。

(4)随着抽拉速率的提高，碳化物和共晶的尺寸越来越小，体积分数越来越大。碳化物在低速率下（小于 100 μm/s）体积分数随抽拉速率增加明显，高速率下体积分数随抽拉速率的增加并无明显变化。共晶体积分数随抽拉速率几乎呈线性正相关。

参考文献:

[1] 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.

[2] 倪莉，张军，王博，等. 镍基高温合金设计的研究进展[J]. 材料导报 A:综述篇，2014，28(2): 1-6.

[3] 张健，王莉，王栋，等. 镍基单晶高温合金的研发进展[J]. 金属学报，2019，55(9): 1077-1090.

[4] 孙阳辉，艾诚，张晓峰，等. 镍基单晶高温合金固溶处理制度的研究进展[J]. 材料导报，2019，33(11): 3630-3636.

[5] Zhao X, Liu L, Yu Z, et al. Influence of directional solidification variables on the microstructure and crystal orientation of AM3 under high thermal gradient[J]. Journal of Materials Science, 2010, 45(22): 6101-6107.

[6] Liu G, Liu L, Ai C, et al. Influence of withdrawal rate on the microstructure of Ni-base single-crystal superalloys containing Re and Ru [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2011, 509(19): 0-5872.

[7] Xuefeng Z, Guang C, Yaya F, et al. Effects of Elevated Withdrawal Rate on the Microstructure and Segregation Behavior of a Nickel-base Single Crystal Superalloy[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2017, 46(5): 1245-1250.

[8] 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): 6-17.

[9] Brundidge C L, Drasek D V, Wang B, et al. Structure Refinement by a Liquid Metal Cooling Solidification Process for Single-Crystal Nickel-Base Superalloys[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2012, 43(3): 965-976.

[10] 刘桐，骆良顺，张延宁，等. 定向凝固 Al-Y 合金组织演化规律及小平面相生长 II. Al—53%Y 包晶合金组织演化规律 [J]. 金属学报，2016，52(7): 866-874.

[11] 骆良顺，张宇民，苏彦庆，等. 包晶合金定向凝固过程中的对流效应及带状组织形成机制 I. 实验结果 [J]. 金属学报，2011，47(3): 275-283.

[12] 骆良顺，傅恒志，张宇民，等. 包晶合金定向凝固过程中的对流效应及带状组织形成机制 II. 理论分析 [J]. 金属学报，2011，47(3): 284-290.

[13] 官万兵，高玉来，翟启杰，等. 金属熔体微滴凝固过冷度的 DSC 研究[J]. 科学通报，2005(11): 84-86.

[14] Tiller W A, Jackson K A, Rutter J W, et al. The redistribution of solute atoms during the solidification of metals [J]. Acta Metallurgica, 1953, 1(4): 428-437.

[15] 郭喜平. 单晶高温合金的凝固界面形态与组织性能及蠕变断裂的关系[D]. 西安: 西北工业大学, 1992.

[16] 肖纪美. 合金相与相变[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1987.

[17] 周俊, 谢发勤. DZ125 高温合金熔体过冷度对 γ' 相的影响[J]. 铸造, 2016, 65(4): 28-31.

[18] Caldwell E C, Fela F J, Fuchs G E. The segregation of elements in high-refractory-content single-crystal nickel-based superalloys[J]. JOM, 56(9): 44-48.

[19] Ganesan S, Poirier D R. Solute redistribution in dendritic solidification with diffusion in the solid [J]. Journal of Crystal Growth, 1989, 97(3-4): 851-859.

[20] Aziz, M. J. Model for solute redistribution during rapid solidification[J]. Journal of Applied Physics, 1982, 53(2): 1.

[21] 余竹焕，郭浩，屈联莹，等. C 对镍基单晶高温合金 DD90 凝固组织的影响，稀有金属材料与工程，2017，46(7): 1862-1868.

[22] 余竹焕，刘林，赵新宝，等. 碳对镍基单晶高温合金 AM3 组织的影响. 稀有金属材料与工程. 2011，08: 1407-1411.

[23] 余竹焕，张洋，翟亚楠，等. C、B、Hf 在镍基高温合金中作用的研究进展，铸造，2017，66(10): 1076-1081.