

镍基单晶高温合金一次枝晶间距的统计研究

刘贵群¹ 冯 丽² 王贺明¹ 马飞亚¹ 张小丽¹ 杨彦红³

(1.北方民族大学材料科学与工程学院; 2.沈阳职业技术学院电气工程学院; 3.中国科学院金属研究所)

摘 要 采用籽晶法制备了 3 种[001]取向的镍基单晶高温合金。通过正方形估算法和直接测量法统计了合金不同凝固高度的一次枝晶间距。该方案消除了晶界和晶体学取向对一次枝晶间距的影响。随着凝固高度升高,3 种合金的一次枝晶平均间距逐渐增大。两种统计方法的一次枝晶平均间距相近,说明两种方法的精度均较高。此外,3 种合金的一次枝晶间距在较大的范围内变化,且呈正态分布。3 种合金的一次枝晶间距上限是下限的 5.4~8.5 倍。

关键词 定向凝固;籽晶法;单晶高温合金;一次枝晶间距

中图分类号 TG244 **文献标志码** A

DOI:10.15980/j.tzzz.2021.02.005

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Statistics on the Primary Dendrite Spacing of Ni-based Single Crystal Super Alloys

Liu Guiqun¹, Feng Li², Wang Heming¹, Ma Feiya¹, Zhang Xiaoli¹, Yang Yanhong³

(1.College of Material Science and Engineering,North Minzu University; 2.Electrical Engineering, Shengyang Polytechnic College; 3.Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences)

Abstract: Three generation single crystal superalloys (SRR99, DD32 and DD90) were designed by the combination of directional solidification technology and seeding method. The primary dendrite spacings were calculated by the direct measurement method and the square calculation method. The effects of grain boundary and crystallographic orientation on the primary dendrite spacing were eliminated. The average primary dendrite spacings of three superalloys are increased gradually with the increase of solidification heights, and the ones counted by two methods are similar, confirming the accuracy of the two methods. Moreover, the primary dendrite spacings of the superalloys is varied in a large range and present a normal distribution. The upper limit of the primary dendrite spacing is 5.4~8.5 times higher than the lower limit.

Key Words: Directional Solidification, Seeding Method, Single Crystal Superalloy, Primary Dendrite Spacing

在凝固过程中人为控制热流的传递方向,使已凝固的固体和未凝固的熔体之间建立唯一方向的热流传递,确保凝固方向与热流的传递方向平行且相反,熔体沿着与热流传递方向相反的方向进行凝固,这种凝固称为定向凝固^[1]。由于结晶潜热的释放,固液界面前沿的温度升高,导致该区域的液相过冷,具有负的温度梯度。在负的温度梯度下,固液界面很难以平面状存在而会形成许多伸向液相的凸起(一次枝晶顶端),同时在一次枝晶轴的周围可能会长出对称的短二次枝晶臂^[2]。当温度梯度确定时,随着凝固速率减小,树枝晶组织的生长可能被抑制,枝晶组织将转变成胞状或平面状。一次枝晶间距 λ_1 是定向凝固中枝晶组织的最主要特征参数之一。在凝固过程中,一次枝晶间距决定着组织中的微观

偏析、次生相和亚结构,进而对材料的性能起着重要性的影响^[1,3]。由于没有晶界,镍基单晶高温合金表现出优异的高温性能,导致其成为航空发动机涡轮叶片的首选材料^[4~9]。镍基单晶高温合金是立方晶体结构,在进行定向凝固时,其凝固组织呈对称的“十”字形枝晶,该组织直接影响高温合金的热处理工艺和高温力学性能^[6]。

先前的研究建立了合金特性、凝固参数与一次枝晶间距之间的关系,同时也建立了枝晶组织表征参数的理论模型^[10~16]。但是有研究发现,在一定的凝固条件下晶体材料的一次枝晶间距在较宽的容许范围内变化,在容许范围内一次枝晶间距与晶体材料的凝固历史有关^[13,17~20]。此外,HUNT J D 等^[13,21]认为,一次枝晶间

收稿日期:2020-09-15;修改稿收到日期:2020-10-23
基金项目:国家自然科学基金资助项目(51701210);宁夏回族自治区重点研发计划资助项目(2019BDE03016);第四批“宁夏青年科技人才托举工程资助项目”(TJGC2019048);大学生创新训练计划资助项目(S2020-11407-007)
第一作者简介:刘贵群,男,1982 年出生,讲师,银川(750021),E-mail:gqliu10b@alum.imr.ac.cn
通信作者:张小丽,女,1984 年出生,讲师,银川(750021),E-mail:xlzhang@alum.imr.ac.cn
引用格式:刘贵群,冯丽,王贺明,等. 镍基单晶高温合金一次枝晶间距的统计研究[J]. 特种铸造及有色合金,2021,41(2):153-157.
LIU G Q, FENG L, WANG H M, et al. Statistics on the primary dendrite spacing of Ni-based single crystal super alloys[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2021, 41(2):153-157.

距或胞晶间距的上限是其下限的 2 倍。然而 HUANG W D 等^[17]发现一次枝晶间距的上限比其下限远大于两倍,但是没有明确指出上限是下限的几倍。此外,很多试验是以多晶材料为研究对象,晶界的存在和晶体学取向影响一次枝晶间距的测量。因此有必要排除晶界和晶体学取向差异,进一步研究一次枝晶间距。

一次枝晶间距 λ_1 是指最邻近的两个枝晶的枝晶干(枝晶轴)之间的垂直距离,因此直接测量最邻近的两个枝晶间的一次枝晶间距是最准确的方法,但工作量较大。在晶体材料中,“十”字形的枝晶近似按照正方形的结构排列,也就是一个枝晶处于最邻近的 4 个枝晶排列的正方形的中心,因此可以根据正方形估算法统计晶体材料的平均一次枝晶间距,该方法操作简单、工作量小。本课题以 3 代镍基高温合金(第 1 代 SRR99、第 2 代 DD32 和第 3 代 DD90)为研究对象,通过籽晶法制备 [001] 单晶试样,采用以上两种方法来对比分析统计方法对一次枝晶间距的影响,从而获得效率和精度高的统计方法。

1 试验方法

试验的 3 种镍基单晶高温合金成分见表 1。为了保证籽晶和单晶试样的化学成分一致,3 种单晶试样所用籽晶与浇注合金成分一致。

表 1 3 种高温合金的名义化学成分

合金	kinds of superalloys									%
	Cr	Co	Mo	Re	ω_B				C	
					W	Al	Ti	Ta		Ni
SRR99	8.4	5.0	—	—	9.5	5.5	2.1	2.8	0.015	余量
DD32	5	9	1	4.2	9	6	—	3.9	—	余量
DD90	5	12	1	5	6	6	—	8	—	余量

为了排除晶体学取向和晶界对晶体材料一次枝晶间距研究的影响,在定向凝固技术的基础上,采用籽晶法制备 3 代镍基单晶高温合金。试验籽晶的一次取向与 [001] 取向的偏差小于 2°(籽晶的所有一次枝晶轴平行于试样轴向), [100] 或 [010] 取向垂直或平行于试样边缘。籽晶尺寸均为 8 mm×8 mm×18 mm,单晶试样尺寸均为 10 mm×10 mm×300 mm。

凝固试验在快速水冷定向凝固炉中进行。首先将底部预埋 0°籽晶的陶瓷型壳加热到 1 600 ℃并保温,保证籽晶顶端发生部分熔化而籽晶底端不发生熔化;同时将所需的镍基高温合金加热到 1 600 ℃并保温 5 min;随后将高温合金熔体浇入型壳中;然后将型壳保温 5 min,使熔体达到平衡状态;最后以 6 mm/min 的速度将型壳匀速下拉;待凝固结束且型壳冷却至室温后,敲碎型壳得到单晶试样。

选取表面没有缺陷的单晶试样进行宏观腐蚀。用线切割切取距水冷盘(籽晶底部)不同距离的横截面试样,距离分别取 50、150 和 250 mm,然后制取金相试样。金相腐蚀液采用 HCl(80 mL)+H₂SO₄(5 mL)+CuSO₄(20 g)+H₂O(100 mL)的混合溶液。用 Leica DM2700M 型光学显微镜观察枝晶组织。为减小试验误差,直接测量法和正方形估算法使用相同的金相照片。

在 Image-Pro Plus 软件中打开枝晶组织图片,直接测量最邻近两个枝晶的一次枝晶间距,测量 700~1 000 组不同相邻枝晶的一次枝晶间距。将每张枝晶组织图片的所有一次枝晶间距取平均值即为单晶试样的平均一次枝晶间距。

在镍基单晶高温合金的定向凝固过程中,“十”字形的枝晶近似按照正方形的结构排列,也就是一个枝晶处于最邻近的 4 个枝晶排列的正方形的中心。正方形估算法的原理如下:首先拍摄不同位置的多张横截面金相图片,然后统计每张图片中一次枝晶的数量 N ,并且根据标尺长度计算每张图片的实际面积 S ,最后根据 $\lambda_1 = (S/N)^{0.5}$ 计算一次枝晶间距的平均值。正方形估算法虽然操作简单,但是只能统计平均一次枝晶间距,不能统计真实的一次枝晶间距。

2 试验结果与分析

2.1 单晶的枝晶形貌

SRR99 镍基单晶高温合金不同凝固高度的铸态横截面枝晶形貌见图 1。可以看出,枝晶形貌都呈对称的“十”字形,枝晶的二次枝晶臂方向基本一致。由于镍基高温合金是立方晶体结构,因此枝晶的一次枝晶干(枝晶轴)是 [001] 晶向,属于凝固速率最快的方向。此外,枝晶的二次枝晶臂的 4 个方向是 [100]、[010]、 $\bar{1}00$ 和

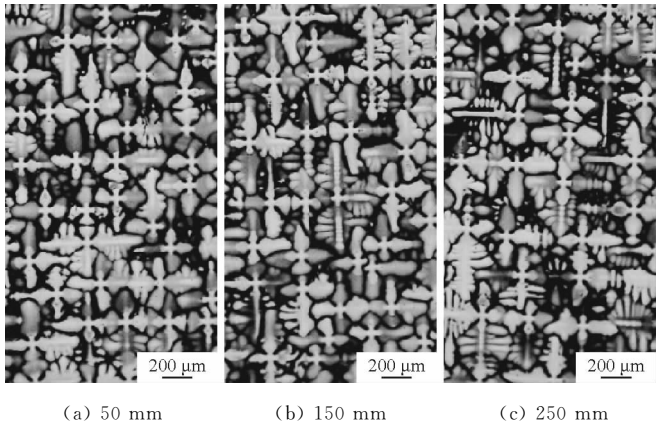


图 1 SRR99 单晶高温合金不同凝固高度的铸态横截面枝晶形貌
Fig.1 The as-cast cross-section dendrite morphology of SRR99 single crystal superalloy at different solidification heights

[010]晶向。通过对比 50、150 和 250 mm 凝固高度的横截面枝晶组织,发现随着凝固高度增加,横向生长的 3 次枝晶臂越来越发达。此外,通过对比 3 代单晶高温合金的横截面组织,发现 3 代单晶高温合金的枝晶形貌均为规则的“十”字形。

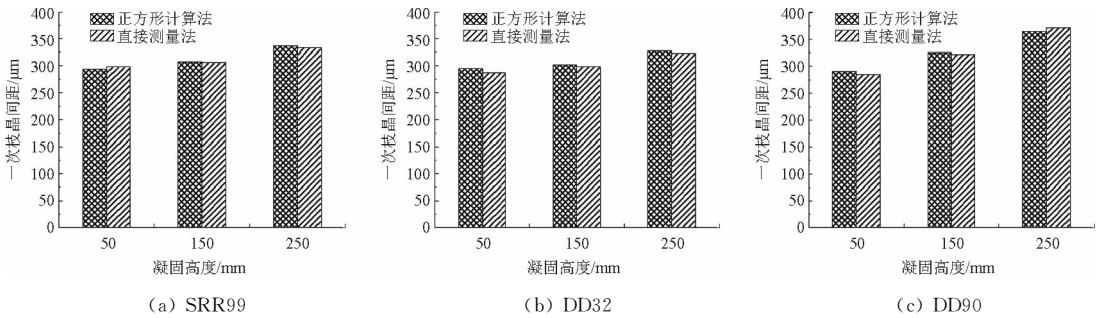


图 2 3 种单晶高温合金的平均一次枝晶间距
Fig.2 Average primary dendrite spacings of the three single grain super alloys

高温合金,随着凝固高度增加,平均一次枝晶间距都略微增大,但凝固后期平均一次枝晶间距的增大比凝固早期的更明显。

由图 2 还可发现,随着凝固高度增加,直接测量法平均一次枝晶间距的变化规律与正方形统计估算的结果一致,并且不同合金的平均一次枝晶间距变化趋势与正方形估算法也一致。

对比正方形统计估算法和直接测量法平均一次枝晶间距可知,两种方法统计结果误差较小,验证了正方形估算法的较高准确度及可行性。

图 3 为 3 代单晶高温合金在不同凝固高度时的平均一次枝晶间距统计结果。可以看出,随着凝固高度增加,3 种单晶高温合金的平均一次枝晶间距明显增大。特别是在凝固后期,平均一次枝晶间距的增大速率明显快于凝固早期的。另外,DD90 高温合金在凝固早期和后期的平均一次枝晶间距都快速增大,而 SRR99 高温合金和 DD32 高温合金在凝固早期和后期的平均一次

2.2 一次枝晶间距的统计

正方形计算枝晶间距时采用放大 15 倍的金相照片来统计,统计结果显示不同型号单晶高温合金在不同凝固高度时的截面内金相照片中的枝晶数量为 400~600 个,平均一次枝晶间距统计结果见图 2。对于 3 代单晶

枝晶间距都增大缓慢。

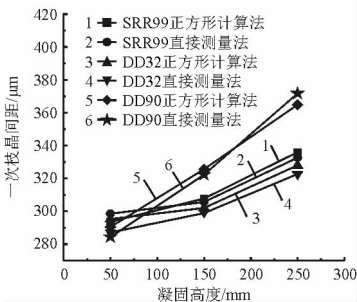


图 3 3 代单晶高温合金在不同凝固高度的平均一次枝晶间距统计结果

Fig.3 Statistics of average primary dendrite spacings of three generation superalloys at different solidification heights

图 4 为 DD32 高温合金在不同凝固高度截面的一次枝晶间距统计结果。可以发现一次枝晶间距在 100~600 μm 之间波动。另外,还发现 SRR99 和 DD90 高温合金的一次枝晶间距变化规律与 DD32 高温合金的一致。

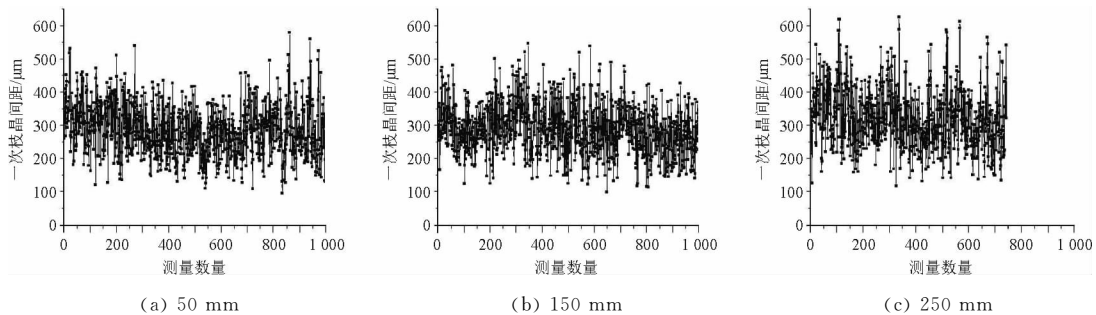


图 4 采用直接测量法统计的 DD32 高温合金不同凝固高度截面的一次枝晶间距

Fig.4 The primary dendrite spacings of DD32 superalloy at different solidification distance calculated by direct measurement method

DD32 单晶高温合金在不同凝固高度截面的一次枝晶间距出现概率见图 5。可以看出,合金在不同凝固高度的一次枝晶间距分布在 100~600 μm 范围内,呈

现正态分布。由统计结果还发现,SRR99 和 DD90 高温合金的一次枝晶间距概率分布也与 DD32 高温合金的一致,并且都呈正态分布。

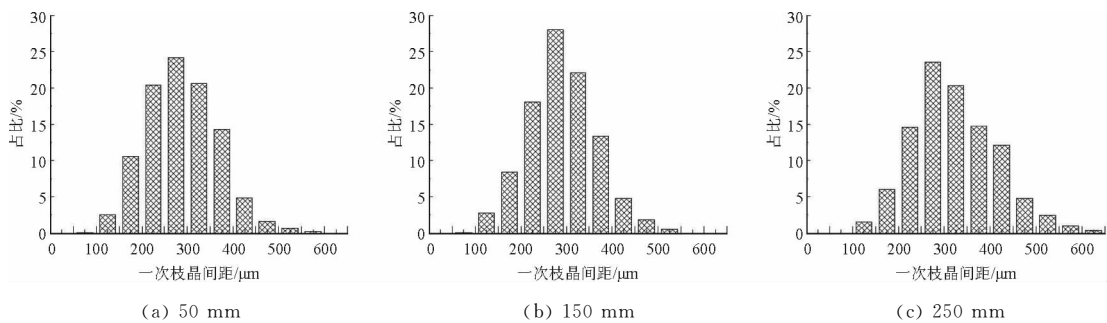


图 5 直接测量法统计的 DD32 高温合金不同凝固高度的一次枝晶间距分布概率
Fig.5 The distribution probability of primary dendrite spacing of DD32 superalloy at different solidification heights calculated by direct measurement

2.3 一次枝晶间距的容许范围

采用直接测量法测得的 3 种合金的一次枝晶间距的下限和上限见表 2。发现 3 种高温合金的一次枝晶间距在不同凝固高度时截面的一次枝晶间距上限和下限的差距较大。SRR99 高温合金在凝固高度为 50、150 和 250 mm 的一次枝晶间距上限是下限的 6.3、7.1 和 5.4 倍；DD32 高温合金的是 6.1、5.6 和 5.4 倍；DD90 高温合金的是 6.9、8.5 和 6.8 倍。这与有关研究认为的上限和下限相差一倍不符^[17,21]，本试验的 3 代单晶高温合金的一次枝晶间距上限是下限的 5.4~8.5 倍。在定向凝固过程中，由于枝晶的生长存在消失和重新分枝的现象，因此一次枝晶间距并不是一个确定的值，而是允许在一定的范围内变化。

表 2 3 种高温合金采用直接测量法统计的一次枝晶间距

Tab.2 The primary dendrite spacings of three superalloys calculated by direct measurement μm

合金	凝固高度 50 mm			凝固高度 150 mm			凝固高度 250 mm		
	下限	上限	上/下限比	下限	上限	上/下限比	下限	上限	上/下限比
SRR99	96	607	6.3	83	588	7.1	115	623	5.4
DD32	95	579	6.1	97	547	5.6	116	625	5.4
DD90	98	676	6.9	80	679	8.5	102	694	6.8

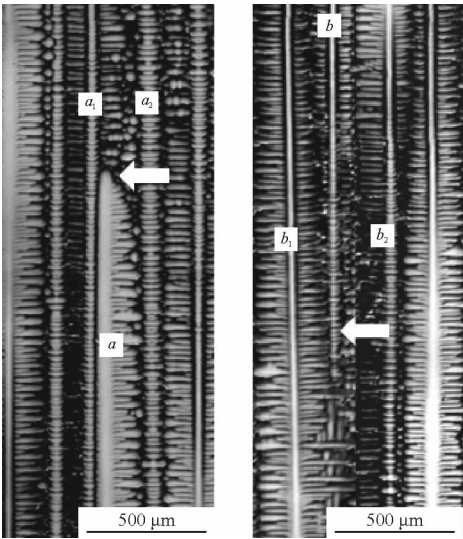
由于枝晶的生长形态及其特征尺寸(一次枝晶间距 λ_1)主要是由凝固过程中的传热、传质和对流决定，因此定向凝固的一次枝晶间距也是由生长速率和温度梯度控制的。一次枝晶间距 λ_1 的经典理论模型^[10~12,22,23] 关系式为：

$$\lambda_1 = \frac{A_1}{G_T^{\frac{1}{2}} R^{\frac{1}{4}}}$$

式中， A_1 为常数； G_T 为温度梯度； R 为凝固速率。该模型将枝晶的轮廓简化为胞状。

经典的凝固理论认为，在一定的凝固条件下其相应的一次枝晶间距 λ_1 也是唯一的。但是近些年的试验研究发现，在枝晶或者胞晶的凝固过程中，如果温度梯度凝固速率条件不变，一次枝晶或者胞晶间距会有一个容

许的区间，在该区间内具体的数值是与凝固过程相关的^[13,17,20]。本课题的 3 代单晶高温合金的凝固参数(温度梯度和凝固速率)是一致的，而 3 种合金的一次枝晶间距的上限是下限的 5.4~8.5 倍。定向凝固单晶高温合金的枝晶生长是一个动态的调整过程。该动态调整过程中存在枝晶的消失与再生。众所周知，在定向凝固过程中，枝晶几乎不可能从试样的最底端一直生长到最顶端，凝固过程中一般会出现枝晶的消失或者枝晶发生再生的现象，见图 6。从图 6a 可以发现，由于枝晶 a_1 与 a_2 之间的间距很小，这时已没有足够的空间来满足枝晶 a 的生长，所以凝固过程中枝晶 a 会消失。相反在图 6b 中，因为枝晶 b_1 与 b_2 相距较远，所以 b_1 的二次枝晶能够分枝出一些新的枝晶。只不过 b_1 新分枝出的枝晶不一定能生长成一次枝晶而已，图 6b 箭头处枝晶 b 生长成了一个新的枝晶。正是因为凝固过程中一些枝晶的消失和再生，定向凝固过程中一次枝晶间距也会在一个较大的容许范围内动态调整。



(a) 枝晶消失 (b) 枝晶再生

图 6 定向凝固过程中枝晶的消失和再生
Fig.6 Disappearance and regeneration of dendrites in directional solidification

3 结 论

(1)在高温合金定向凝固过程中,如果凝固高度增大,3种单晶高温合金的平均一次枝晶间距也会相应增大;并且在定向凝固后期高代次的单晶高温合金的平均一次枝晶间距增大幅度明显大于其定向凝固前期。

(2)正方形统计估算法和直接测量法所得的3种单晶高温合金的平均一次枝晶间距差距不明显,精确度一致,但正方形统计估算法省时省力。3种单晶高温合金的一次枝晶间距在比较大的范围内随机分布,且都呈正态分布。

(3)由于枝晶消失和枝晶再生的存在,定向凝固过程中的一次枝晶间距在一个较大的容许范围内动态调整。3种单晶高温合金的一次枝晶间距差距上限是下限的5.4~8.5倍。

参 考 文 献

- [1] KURZ W, FISHER D J. Fundamentals of Solidification (3rd edition)[M]. Aedermannsdorf: Trans. Tech. Publications, 1992.
- [2] 胡庚祥, 蔡珣, 戎咏华. 材料科学基础(第三版)[M]. 上海: 上海交通大学出版社, 2014.
- [3] FLEMINGS MC. Solidification Processing [M]. New York: McGraw-Hill, Inc, 1974.
- [4] REED R C. The Superalloys: Fundamentals and Applications[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2006.
- [5] SCHAFRIK R E, WALSTON S. Challenges for high temperature materials in the new millennium[A]. In Superalloys 2008[C]. TMS, Warrendale, PA, USA, 2008.
- [6] MCLEAN M. Directionally Solidified Materials for High Temperature Service[M]. London: The Metals Society, 1983.
- [7] SHALIN R E, SVETLOV I L, KACHANOV E B, et al. Single Crystals of Nickel Superalloys[M]. Moscow: Moshinostroeniye, 1997.
- [8] FULLAGAR K P L, BROOMFIELD R W, HULANDS M, et al. Aero engine test experience with CMSX-4 alloy single-crystal turbine blades[J]. ASME, 1996, 118: 380-388.
- [9] GOULETTE M J, SPILLING P D, ARTHEY R P. Cost effective single crystals[A]. In Superalloys 1984 TMS[C]. Warrendale, PA, USA, 1984.
- [10] HUNT J. D. Solidification and Casting of Metals[M]. London: The Metal Society, 1979.
- [11] KURZ W, FISHER D J. Dendrite growth at the limit of stability: Tip radius and spacing[J]. Acta Metallurgica, 1981, 29(1): 11-20.
- [12] TRIVEDI R. Interdendritic spacing: Part II. A comparison of theory and experiment[J]. Metallurgical and Materials Transactions, 1984, A15: 977-982.
- [13] HUNT J D, LU S Z. Numerical modeling of cellular/dendritic array growth: Spacing and structure predictions[J]. Metallurgical and Materials Transactions, 1996, A27: 611-623.

- [14] WARREN JAMES A, LANGER J S. Prediction of dendritic spacing in a directional-solidification experiment[J]. Physics Review, 1993, E47(4): 2 702-2 712.
- [15] ROCHA O L, SIQUEIRA C A, GARCIA A. Heat flow parameters affecting dendrite spacings during unsteady-state solidification of Sn-Pb and Al-Cu alloys[J]. Metallurgical and Materials Transactions, 2003, A34: 995-1 006.
- [16] GUNDUZ M, CADIRLI E. Directional solidification of aluminum-copper alloys[J]. Materials Science and Engineering, 2002, A327(2): 167-185.
- [17] HUANG W D, GENG X G, ZHOU Y H. Primary spacing selection of constrained dendritic growth [J]. Journal of Crystal Growth, 1993, 134(1-2): 105-115.
- [18] DING G L, HUANG W D, HUANG X, et al. On primary dendritic spacing during unidirectional solidification[J]. Acta Materialia. 1996, 44(9): 3 705-3 709.
- [19] HAN S H, TRIVEDI R. Primary spacing selection in directionally solidification alloys[J]. Acta Materialia, 1994, 42(1): 25-41.
- [20] LI L X, LIN X, WANG M, et al. Selection of primary dendritic spacing during directional solidification of Al-3.6Cu[J]. Foundry Technology, 2008, 29: 891-895.
- [21] LU S Z, HUNT J D, GILGIEN P, et al. Cellular and dendritic array growth in rapidly solidified Al-Fe and Al-Si alloys[J]. Acta Materialia, 1994, 42(5): 1 653-1 660.
- [22] AN G Y, LIN L X. Dendrite spacing in unidirectionally solidified Al-Cu alloy[J]. Journal of Crystal Growth, 1987, 80(2): 383-392.
- [23] MAKKONEN L. Primary dendrite spacing in constrained solidification[J]. Materials Science and Engineering, 1991, A148(1): 141-143.

(编辑:刘晨辉)

云海金属为新能源车提供镁合金材料与铸件

云海金属日前表示,公司在新能源产品方面主要是提供方向盘、仪表盘支架、座椅支架、下摆臂、防撞梁等部件的设计和推广应用,另外也提供新能源汽车电池的部件。公司目前给宁德时代提供电池端板、散热口琴管等产品,还在开发电池托盘等产品。

公司供应给特斯拉的产品主要分材料和制品两类,包括镁合金材料销售给下游客户,客户加工为产品再销售给特斯拉;镁合金制品主要是方向盘骨架,云海金属在其中为二级供应商;公司还间接供应微通道扁管和其他铝挤压件给特斯拉,提供的产品品种和数量都在持续增加。

此外,公司目前镁合金轮毂有一条试验产线。公司一直在从事汽车轻量化的业务。青阳项目公司已经注册完成,目前在办理项目审批手续。

(摘自压铸周刊)