

原子密排程度对单晶高温合金组织的影响

辛庭圳¹ 冯 丽² 刘贵群¹ 张小丽¹

(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)

摘 要 采用籽晶法制备了 SRR99 镍基单晶高温合金,研究最不密排(110)晶面、次密排(100)晶面和最密排(111)晶面的组织结构。结果发现,3 个晶面的枝晶形貌和 γ' 相形貌都明显不同,共晶组织和碳化物差异不明显。对于 3 个晶面的枝晶形貌,(100)晶面的枝晶为对称的“+”型,(110)晶面的枝晶为不对称的“+”型,(111)晶面的枝晶为对称的“×”型。对于 3 个晶面的一次枝晶间距,(110)与(111)晶面的一次枝晶间距小于(100)晶面的。对于 3 个晶面的 γ' 相形貌,(100)晶面的 γ' 相为不规则的立方体,(110)晶面的 γ' 相为不规则的三棱柱,(111)晶面的 γ' 相为不规则的三棱锥。

关键词 单晶高温合金;枝晶; γ' 相;共晶组织;碳化物

中图分类号 TG132.3⁺2;TG115.21

文献标志码 A

DOI:10.15980/j.tzzz.2023.011.020

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Effects of Atomic Density on Microstructures of Single Crystal Superalloy

Xin Tingzhen¹, Feng Li², Liu Guiqun¹, Zhang Xiaoli¹

(1.College of Material Science and Engineering, North Minzu University; 2.Electrical Engineering, Shengyang Polytechnic College)

Abstract: The SRR99 Ni-based single crystal superalloy was prepared by seeding method. The microstructures of crystal planes with the least atomic density (110), secondary atomic density (100) and the most atomic density (111) were investigated. The results indicate that the morphologies of dendrite and γ' phase are obviously different, while there is no obvious difference between the eutectic structure and carbide of crystal planes. The dendrite morphology of (100) crystal plane is symmetrical “+” shape, while that of (110) crystal plane is asymmetric “+” shape, and that of (111) crystal plane is symmetrical “×” shape. The primary dendrite spacing of (110) and (111) crystal planes are less than that of (100) crystal planes. The γ' phase of (100) crystal plane is irregular cubic, that of (110) crystal plane is irregular triangular prism, and that of (111) crystal plane is irregular triangular pyramid.

Key Words: Single Crystal Superalloy, Dendrite, γ' Phase, Eutectic Structure, Carbide

高温合金是一种可以在 600 ℃ 以上服役并承受一定应力条件的合金,具有良好的抗腐蚀性和优异的高温性能,可分为铁基、钴基和镍基高温合金。其中镍基高温合金占比约为 40%,在航空航天工业上应用广泛,主要应用于国防工业,如航空发动机和导弹等^[1-5]。

镍基单晶高温合金一般采用定向凝固技术制备。在凝固过程中,由于结晶潜热的作用,固液界面温度升高而出现负温度梯度,因此液相处于过冷状态,大量枝晶在液相中开始生长,一些二次枝晶在枝晶轴上生成。通过对枝晶的研究,可得到合金的一次枝晶间距。一次枝晶间距反应了枝晶排列的紧密程度,对材料性能影响

明显^[6-8]。对面心立方(FCC)结构的镍基单晶高温合金来说,沿<001>生长的取向是择优生长方向,也是生长速度最快的取向。晶体生长方向为<001>取向时,弹性模量最小,抗高温蠕变性能优良。所以,在生产镍基单晶高温合金时一般会沿着<001>晶向生长^[9-12]。

单晶材料具有各向异性,不同晶面和晶向的原子密排程度不同。到目前为止,关于镍基单晶高温合金原子密排程度的研究报道较少。因此,本研究采用籽晶法制备 SRR99 镍基单晶高温合金,研究最不密排(110)晶面、次密排(100)晶面和最密排(111)晶面的组织结构,分析 SRR99 单晶高温合金不同原子密排程度的组织变化,

收稿日期:2022-11-22;修改稿收到日期:2022-12-16

基金项目: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)

第一作者简介:辛庭圳,男,1997 年出生,硕士研究生,银川(750021),E-mail:xtz1818@outlook.com

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:辛庭圳,冯丽,刘贵群,等. 原子密排程度对单晶高温合金组织的影响[J]. 特种铸造及有色合金,2023,43(11):1 550-1 554.

XIN T Z, FENG L, LIU G Q, et al. Effects of atomic density on microstructures of single crystal superalloy[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2023, 43(11):1 550-1 554.

旨在为镍基单晶合金的生产提供参考。

1 试验材料和方法

采用第 1 代镍基单晶高温合金 SRR99,其成分见表 1。

表 1 SRR99 合金的化学成分

Tab.1 Chemical composition of SRR99 alloy %							
ω_B							
Cr	Co	W	Al	Ti	Ta	C	Ni
8.4	5.0	9.5	5.5	2.1	2.8	0.015	余量

单晶高温合金制备方法有籽晶法和选晶法。选晶法是在晶粒竞争生长的基础上,利用选晶段的狭窄通道进行晶粒选择,最后只允许一个晶粒长成单晶。但是在生产特定取向的单晶铸件时,选晶法不能控制单晶的精确取向,所以选择籽晶法制备镍基单晶高温合金。

籽晶法是在型壳底端放置一块所需取向的单晶体,以消除最初状态下晶粒的随机形核。将预埋籽晶的型壳和母合金均加热到 1 600 ℃。母合金加热熔化后保温 5 min,然后将熔体浇入型壳中,浇注结束后保温 5 min。此时必须保证型壳底端籽晶发生部分熔化,即籽晶的底部不熔化,而籽晶的顶端必须熔化。最后以 1 mm/min 的抽拉速率匀速下拉型壳。待型壳冷却至室

温后敲碎,得到单晶试样。

由籽晶法制备的 SRR99 镍基单晶高温合金为长方体,用 YMT-8 型电火花线切割机将试样切割得到(100)、(110)和(111)晶面的 10 mm×10 mm×10 mm 的小立方体。采用 ZEISS AXIO Vert.A1 型光学显微镜观察晶面的枝晶组织,金相腐蚀液采用 80 mL 的浓 HCl+5 mL 的浓 H₂SO₄+20 g 的 CuSO₄+100 mL 的 H₂O 的混合溶液。采用 ZEISS Sigma500 扫描电镜观察不同晶面的 γ' 相、碳化物和共晶组织。

2 试验结果及分析

2.1 枝晶组织

图 1 为 SRR99 镍基单晶高温合金 3 个晶面的枝晶形貌。对比发现,3 个晶面的枝晶形貌明显不同。(100)晶面中枝晶是对称的“+”状,中心部分为[100]晶向的一次枝晶轴,4 个对称方向的枝晶为二次枝晶臂,见图 1a。(110)晶面试样是在(100)试样的基础上旋转 45°用线切割制备的,金相组织为“+”字状,见图 1b。(111)晶面试样是在(110)晶面试样的基础上再次旋转 45°后进行切割得到,枝晶形貌为对称的“×”状,见图 1c。在图 1 中,相邻枝晶之间的黑色区域为枝

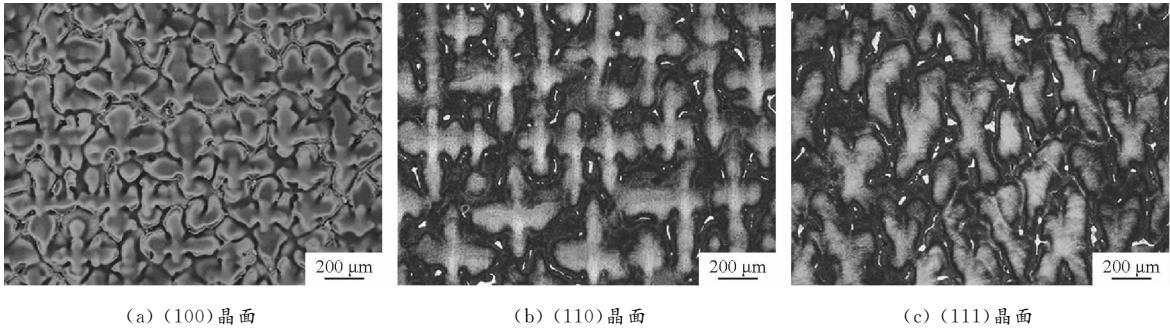


图 1 SRR99 镍基单晶高温合金 3 个晶面的枝晶组织

Fig.1 Dendrite structures of different crystal planes of SRR99 Ni-base superalloy

晶间区域,枝晶间的亮白色区域为共晶组织^[8]。

镍基单晶高温合金原子排列方式为面心立方结构,不同晶面的原子密度 ρ 计算公式为:

$$\rho = \frac{n}{S} \tag{1}$$

式中, n 为每个晶格平面的原子数; S 为晶格平面面积。

立方晶系晶格常数为 5.0,经计算,(100)、(110)及(111)晶面的原子密度分别为 8.0×10^{14} 、 5.66×10^{14} 、 9.2×10^{14} 个/cm²。因此,在镍基单晶高温合金中,最密排面为(111)晶面,(100)晶面次之,(110)晶面原子排列最为稀疏。

不同晶面的一次枝晶间距不同。何国等^[13]对一次枝晶间距 λ_1 与晶体取向关系建立了数学模型:

$$\lambda_1 = 2\zeta(\theta_0) (\pi\Delta T_h)^{0.5} \left(\frac{\Gamma D}{k\Delta T_0}\right)^{0.25} G^{-0.5} v^{-0.25} \tag{2}$$

式中, Γ 为 Gibbs-Thomson 系数; k 为溶质分配系数; θ_0 为枝晶生长方向与宏观定向凝固方向; T 为温度; D 为溶质扩散系数; G 为温度梯度; v 为定向凝固速率。

在本试验中(100)晶面的 $\theta_0 = 0$, (110)和(111)的 θ_0 为 45°即 $\pi/4$ 。将得到的数据代入式(2)可得:

$$\lambda_1 = \zeta(\theta_0) \eta G^{-0.5} v^{-0.25} \tag{3}$$

式中, $\eta = 2(\pi\Delta T_h)^{0.5} \left(\frac{\Gamma D}{k\Delta T_0}\right)^{0.25}$ 为常数,同一试样在制造过程中温度梯度 D 与定向凝固速率 v 是一定的,因此,计算 $\zeta(\theta_0)$ 的大小变化即为 λ_1 的大小变化。

$\zeta(\theta_0)$ 的定义为:

$$\zeta(\theta_0) = \left(1 - \frac{\sqrt{10}}{5} \tan \theta_0\right)^{0.5} (\cos \theta_0)^{-0.25} \quad (4)$$

经计算, $\zeta(0) = 1$, $\zeta(\pi/4) \approx 0.606\ 25$, $\zeta(0) > \zeta(\pi/4)$, 即 $\lambda_{10} > \lambda_1(\pi/4)$, 这说明(110)与(111)的晶面间距小于(100)晶面间距。同一试样中共晶体积一定, 即在面积相同的情况下, (110)晶面和(111)晶面中表现

出的共晶数量少于(100)晶面的共晶数量。

2.2 γ/γ' 相形貌

图2为SRR99镍基单晶高温合金3个晶面的 γ/γ' 组织, 图中白灰色网格状的区域为基体 γ 相, 黑色凹陷的区域为 γ' 相。可以看出, 3个晶面的 γ' 相形貌明显不同, (100)晶面的 γ' 相为不规则的立方体。(110)晶

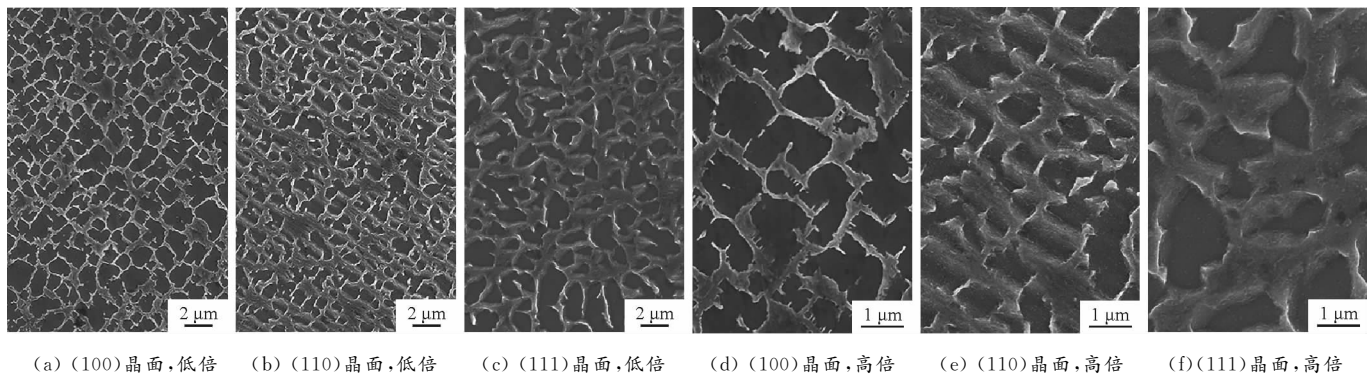


图2 SRR99 镍基单晶高温合金 3 个晶面的 γ/γ' 高倍组织

Fig.2 γ/γ' phases of different crystal planes of SRR99 Ni-base superalloy

面的 γ' 相为不规则的三棱柱。同理, 由于(111)晶面试样是在(110)晶面试样的基础上旋转 45° 切割而来, 所以(111)晶面的 γ' 相为不规则的三棱锥。3个不同晶面的 γ' 相均不规则, 这是因为试样均为铸态。

镍基单晶高温合金通常由无序的面心立方结构的 γ 相和有序的 $L1_2$ 结构的 γ' 相组成。 γ' 相是通过多种固溶元素强化之后的相^[13]。镍基单晶高温合金具有优异的强度和蠕变性能。大部分材料的强度随着温度的上升而降低, 但是在单轴拉伸过程中 γ' 相表现出相反的温度依赖性^[15-19], 这是由于超位错运动引起的。将 γ' 晶格中的断层恢复到其正确原始状态所需的 Burgers 矢量是 γ 相中单个位错的两倍, 因为位错必需成对在 γ' 相中移动, 与平面断层形成相关的能量势垒称为反相边界(APB)。位错和成对位错分别称为“超部分”和“超位错”。与 $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Nb})$ 中的室温相比, 在峰值温度约为1 000 K时, 通过单轴压缩测量的解析剪切应力增加了4倍以上。这种反常行为是由超位错从 $\{111\}$ 平面到

$\{100\}$ 平面(APB 能量较低)的热激活交叉滑移引起的, 这是一种称为 Kear-Wilsdorf(KW)锁定的自陷机制。因此, γ' 相相反的温度依赖性为镍基高温合金的关键强化机制之一^[14]。

2.3 共晶组织形貌

图3为SRR99镍基单晶高温合金3个晶面的共晶组织。在定向凝固过程中, 枝晶先凝固, 枝晶间后凝固。在铸态SRR99镍基单晶高温合金的凝固过程中, γ 和 γ' 在后凝固的枝晶间共同结晶形成共晶, 见图3中的黑色区域。共晶组织是由大量的黑色 γ' 相和内部少量的灰色 γ 相组成的^[15-19]。

凝固末期在枝晶间会形成共晶。3个晶面的共晶组织形貌无明显差异。该合金中的共晶组织降低了合金的稳定性, 会导致热裂产生。热裂敏感性与共晶特性密切相关, 反映了枝晶的凝固过程、偏析行为和聚结行为^[20]。单一因素, 如 γ/γ' 共晶的尺寸或体积分数, 不足以评估共晶特性对热裂敏感性的影响。

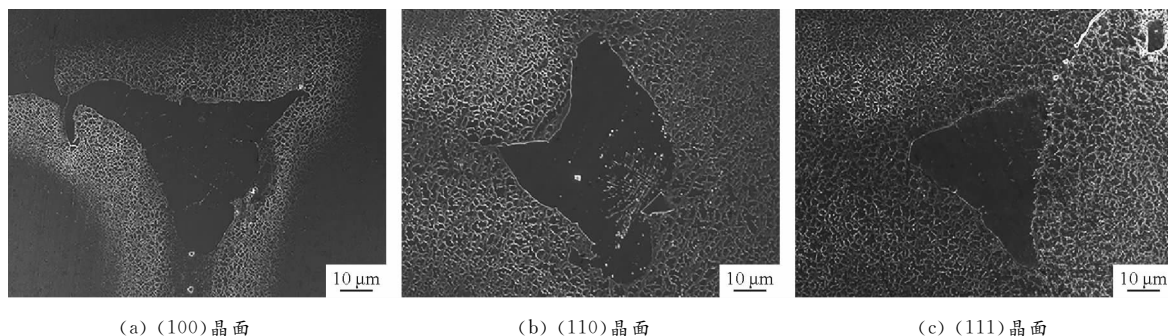


图3 SRR99 镍基单晶高温合金 3 个晶面的共晶组织

Fig.3 Eutectic structures of different crystal planes of SRR99 Ni-base superalloy

研究表明,当 γ/γ' 共晶体积分数较大时,凝固温度范围较宽,偏析严重。较大的 γ/γ' 共晶尺寸是成分偏析和枝晶聚集不良的结果。Ti元素也被认为促进了大型孤立的残液池的形成,导致枝晶的不良聚结^[21]。

因此,定义了共晶影响因子(E)来标定共晶特性对铸态高温合金热裂的影响:

$$E = S_e \cdot V_e \quad (5)$$

式中, S_e 为共晶的平均尺寸; V_e 为共晶的体积分数。 E 值与热裂敏感性一致^[22]。而从前面得到(110)晶面和

(111)晶面的共晶组织数量少于(100)晶面的结论来看,(110)晶面和(111)晶面的热裂性优于(100)晶面。

2.4 碳化物形貌

图4为SRR99镍基单晶高温合金3个晶面的碳化物形貌。可以看出,合金中的碳化物呈汉字状。镍基单晶高温合金中可能出现的碳化物类型有富含Ta和Ti的MC型碳化物,富含W的 M_6C 型碳化物和富含Cr的 $M_{23}C_6$ 型碳化物。对碳化物进行能谱成分分析,结果见图5。可以看出,铸态SRR99镍基单晶高温合

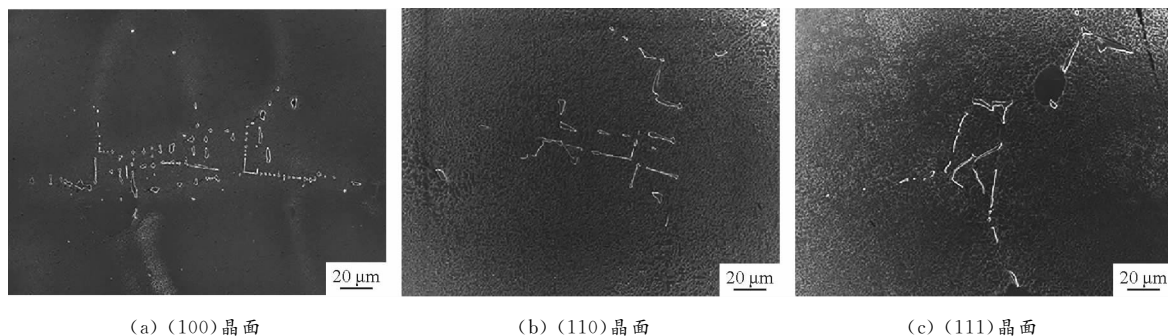


图4 SRR99镍基单晶高温合金3个晶面的碳化物组织

Fig.4 Carbide structures of different crystal planes of SRR99 Ni-base superalloy

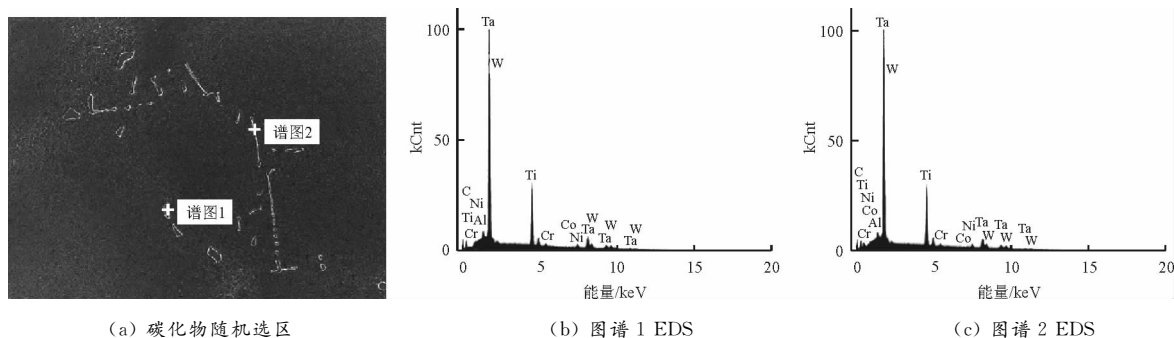


图5 碳化物的成分能谱图

Fig.5 EDS results of carbides

金中碳化物为MC型碳化物^[23]。

在早期的镍基单晶高温合金中不添加C元素,所以一般不会出现碳化物。但是随着技术的发展及添加合金元素的成分变化,添加少量晶界强化元素C能使单晶高温合金中重新析出碳化物。研究发现,铸态组织中会存在针状、球状、块状及汉字状的碳化物组织^[20]。当C含量增大时,碳化物的体积分数增大而共晶组织的体积分数减小,碳化物的尺寸也随之增大^[24-28]。

3 结 论

(1)SRR99镍基单晶高温合金不同晶面原子密排程度不同,最密排面为(111)晶面,最不密排面为(110)晶面,次密排面为(100)晶面。

(2)SRR99镍基单晶高温合金的原子密排程度对一次枝晶间距有影响,(110)与(111)晶面的一次枝晶间

距小于(100)晶面。原子密排程度对SRR99镍基单晶高温合金的枝晶形貌有明显影响,(100)晶面的枝晶为全对称的“+”型,(110)晶面的枝晶为轴对称的“+”型,(111)晶面的枝晶为对称的“×”型。

(3)原子密排程度对SRR99镍基单晶高温合金的 γ' 相形貌有明显影响。(100)晶面的 γ' 相为不规则的立方体。(110)晶面的 γ' 相为不规则的三棱柱,(111)晶面的 γ' 相为不规则的三棱锥。原子密排程度对共晶组织并无明显影响,但是(100)晶面的共晶数量多于(110)晶面和(111)晶面。

(4)SRR99镍基单晶高温合金的原子密排程度对碳化物并无明显影响,3个晶面的碳化物形貌均为汉字状,且都是MC型碳化物。

参 考 文 献

[1] 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): 1 077-1 094.

[2] MURAKUMO T, KOBAYASHI T, KOIZUMI Y, et al. Creep behaviour of Ni-base single-crystal superalloys with various γ' volume fraction[J]. Acta Materialia, 2004, 52: 3 737-3 744.

[3] MIGNANELLI P M, JONES N G, PICKERING E J, et al. Gamma-gamma prime-gamma double prime dual-superlattice superalloys[J]. Scripta Materialia, 2017, 136: 136-140.

[4] 贾志宏, 景文祥, 鲁远勇, 等. 连续式固溶处理 DD5 镍基单晶高温合金[J]. 特种铸造及有色合金, 2022, 42(9): 1 133-1 137.

[5] 王树森, 孟杰, 王亮, 等. γ 对含铈镍基单晶高温合金抗氧化行为的影响[J]. 特种铸造及有色合金, 2022, 42(5): 594-597.

[6] 张小丽, 冯丽, 杨彦红. 二次枝晶取向对镍基高温合金晶粒竞争生长行为的影响[J]. 金属学报, 2020, 56(7): 969-978.

[7] 张小丽, 杨亚楠, 刘贵群. 定向凝固法制备单晶高温合金一次枝晶间距研究[J]. 铸造技术, 2018, 39(1): 21-24.

[8] ZHANG X L, XIN T Z, YUE S S. Statistical study primary-dendrite spacings in single-crystal superalloys[J]. Materials and Technology, 2021, 55(1): 149-153.

[9] LI C H, WEI C, ZHANG R L, et al. Effects of directional solidification parameters and crystal selector on microstructure of single crystal of Ni-base superalloys[J]. Journal of Central South University, 2018, 25(1): 1-8.

[10] TIAN S G, LI Q Y, SU Y, et al. Microstructure evolution and FEM analysis of a [111] oriented single-crystal nickel-based superalloy during tensile creep[J]. Applied Physics, 2015, 118(4): 1 407-1 417.

[11] 徐莽, 张相龙, 耿小奇, 等. 定向凝固镍基单晶高温合金螺旋选晶过程显微组织与晶体的生长[J]. 特种铸造及有色合金, 2021, 41(7): 831-836.

[12] FAHAMSYSYH L H, NASHMI A H. Anisotropic oxidation resistance in a Ni-base single crystal superalloy[J]. International Journal of Electrochemical Science, 2015, 10(3): 2 183-2 193.

[13] 何国, 李建国, 毛协民, 等. 晶体取向对单晶高温合金一次枝晶间距的影响[J]. 金属学报, 1995(7): 309-314.

[14] JOVANA R, KENTA G, IKUMU W, et al. Temperature-dependent deformation behavior of γ and γ' single-phase nickel-based superalloys[J]. Materials Science and Engineering, 2021, A818: 1-8.

[15] KORTE S, STEARN R J, WHEELER J M, et al. High temperature microcompression and nanoindentation in vacuum[J]. Journal of Materials Research, 2012, 27(1): 167-176.

[16] BEAKE B D, HARRIS A J. Nanomechanics to 1 000 $^{\circ}\text{C}$ for high temperature mechanical properties of bulk materials and hard coatings[J]. Vacuum, 2018, 159: 17-28.

[17] POP D P, EZZ S S. Mechanical properties of Ni_3Al and nickel-base alloys with high volume fraction of γ' [J]. International Materials Review, 1984, 29: 136-167.

[18] LI S X, SMITH D J. Temperature and orientation dependence of elastic and yield properties of single crystal nickel base superalloy[J]. Materials Science and Technology, 2013, 11(12): 1 253-1 260.

[19] TAKEUCHI S, KURAMOTO E. Temperature and orientation de-

pendence of the yield stress in Ni_3Ga single crystals[J]. Acta Metallurgica, 1973, 21(4): 415-425.

[20] CHAUVET E, KONTIS P, JAGLE E A et al. Hot cracking mechanism affecting a non-weldable Ni-based superalloy produced by selective electron beam melting[J]. Acta Materialia, 2018, 142: 82-94.

[21] WANG Y L, HUANG Z H, ZHAO X H, et al. Effect of elements on hot tearing of directionally solidified Ni-Based superalloys[J]. Advanced Materials Research, 2011, 150: 975-978.

[22] ZHAO Z, DONG J X. Effect of eutectic characteristics on hot tearing of cast superalloys[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2019, 28(8): 4 707-4 717.

[23] 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[J]. 稀有金属材料与工程, 2017, 46(7): 1 862-1 868.

[24] YU Z H, LIU L, ZHANG J. Effect of carbon addition on carbide morphology of single crystal Ni-based superalloy[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2014, 24(2): 339-345.

[25] LIU L R, JIN T. Effect of carbon additions on the creep properties in a Ni-based single crystal superalloy[J]. Materials Science and Engineering, 2004, A385: 105-112.

[26] CUTLER E R, WASSON A J, FUCHS G E. Effect of minor alloying additions on the carbide morphology in single crystal Ni-base superalloy[J]. Scripta Materialia, 2008, 58: 146-149.

[27] SUN W R, LEE J H, SEO A M, CHOE S J. The eutectic characteristics of MC-type carbide precipitation in DS nickel-base superalloy[J]. Materials Science and Engineering, 1999, A271: 143-149.

[28] BALIKCI E, MIRSHAMS R A, RAMAN A. Fracture behavior of superalloy IN738LC with various precipitate microstructures[J]. Materials Science and Engineering, 1999, A265(1): 50-62.

(编辑: 刘晨辉)

2023 年 1~9 月我国冷室压铸机出口
增长 71.6% 至 604 台

根据海关数据统计, 2023 年 1~9 月, 我国冷室压铸机共计出口 604 台, 同比增长 71.6%。其中, 9 月出口 86 台, 环比下降 2.3%, 同比增长 120.5%。

2023 年 1~9 月同比出口情况

日期	出口量/台	金额/美元
2022 年 1~9 月	352	56 078 232
2023 年 1~9 月	604	85 873 383
同比增长	71.6%	53.1%

2023 年 9 月同比、环比出口情况

日期	出口量/台	金额/美元
2022 年 9 月	39	7 565 963
2023 年 8 月	88	16 980 977
同比增长	120.5%	88.2%
环比增长	-2.3%	-16.2%

(摘自压铸周刊)