C 对镍基单晶高温合金 DD90 凝固组织的影响

余竹焕,郭 浩,屈联莹,翟娅楠

(西安科技大学, 陕西 西安 710054)

摘 要:研究了不同含量 C 对镍基单晶高温合金 DD90 凝固组织的影响。结果表明:随着 C 含量的增加,一次枝晶间 距逐渐增大,凝固范围逐步扩大。随着 C 含量的增加,合金中碳化物数量逐渐增加。碳化物形貌从块状变为汉字体状, 最后连接成复杂的骨架状。随着 C 含量的增加, y/y'共晶体积分数减少,粗大的初生相 y'减少。C 的添加增大了 Al 的偏 析,减弱了 Re、Mo、W 的偏析。

关键词:DD90 镍基单晶高温合金;碳化物; γ/γ/共晶; 偏析

中图法分类号: TG146.1⁺⁵ 文献标识码: A 文章编号: 1002-185X(2017)07-1862-07

单晶高温合金在涡轮发动机叶片应用中的高性能 表现,使其成为一种重要的材料。极高的热强度以及 抗氧化性, 使它在航空发动机和路基燃气涡轮发动机 领域中广泛应用^[1,2]。单晶高温合金的铸态组织是决定 其使用性能的重要因素之一^[3],而合金的铸态组织又 与其化学成分密切相关。镍基单晶高温合金是近几十 年来在少数国家中采用单晶技术生产的新型材料,该 材料用做航空发动机叶片,可显著提高发动机的工作 温度和发动机功率,对航空工业产品的更新换代具有 重要的意义。而 C 元素历来被看作是晶界强化元素, 易降低合金初熔温度^[4]。由于单晶合金没有晶界,而 且要求宽的热处理窗口,故在最初发展的商用单晶合 金中是"完全去除"这几个元素的。但近年来研究[5] 逐渐发现, C 对单晶合金也产生有益的影响。C 的加 入有利于净化合金液,改善合金的抗腐蚀性能,有利 于降低合金缩孔体积分数。但是针对不同成分的镍基 单晶高温合金来说,C含量的不同对其微观组织形貌、 微观偏析的影响是有差别的。有研究^[6]认为,不同的 抽拉速率对 v'的组织形貌以及共晶的演变有影响作 用。Z. H. Yu 等^[7]认为,对于第1代合金 AM3,微量 C 的加入将会在枝晶间产生富含 Ta 元素, 多种形貌 的 MC 型碳化物的产生,并且碳化物形貌从针状、块 状、片状再到节点的汉字体状转变。然而,碳化物的 生长规律并未被揭示。DD90 作为我国第 3 代含铼单 晶高温合金,对其组织、性能进行研究,优化单晶 凝固工艺参数,挖掘其潜力,对我国航空工业的发展

具有极大的促进作用。Q. Hu, G. Liu 等^[8,9]在对元素在 定向凝固过程中偏析现象的研究中,发现 C 对 Re 元 素偏析有着显著影响,而对其他元素的影响则并不 明显。

目前有关加 C 的研究多集中在对非平衡凝固组织的研究上,关于 C 对平衡分凝系数的影响研究较少。因此,有必要深入研究 C 对平衡分凝系数的影响。为了改善合金的性能,深入的了解 C 在单晶高温合金的作用。本工作以先进镍基单晶高温合金 DD90 为研究对象,通过添加不同含量的 C,探究 C 对 DD90 镍基单晶高温合金凝固组织、碳化物和共晶形貌以及元素偏析的影响。

1 实 验

实验所采用的合金为先进镍基单晶高温合金 DD90,其化学成分如表1所示。在双区电阻加热液态 金属冷却定向凝固炉上,进行不同C含量合金的重熔 及定向凝固,型壳加热温度为1650 ℃,抽拉速为100 µm/s,制备成 Φ12 mm×80 mm 的单晶试样。对不同 含C量的合金进行熔融重铸,抽拉制成样品。将铸态 试样进行线切割、磨平、抛光,然后用 HNO₃+HF+ C₃H₈O₃(体积比为1:2:3)的溶液对样品进行表面腐蚀, 以揭示其微观组织。为了全方位揭示碳化物的形貌, 对试样进行了深腐蚀,所采用的腐蚀液为浓度75% HCl 溶液和纯 H₂O₂,按体积比为7:3 配制而成。

使用光学显微镜(DM-4000M, Leica, Germany)

收稿日期: 2016-07-15

基金项目: 国家自然科学基金项目(51201130, 51171151 和 51331005); 国家重点基础研究发展计划("973"计划)(2010CB610406); 陕西省重点科技创新团队(2014KCT-04)

作者简介:余竹焕,女,1978年生,博士,副教授,西安科技大学材料科学与工程学院,陕西西安 710054,电话: 029-85587373, E-mail: yzh0709qyy@xust.edu.cn

表 1 4 种试样的化学成分

Table 1 Chem	ical compos	ition of the f	our samples	(1~4)(0/%)
Samples	1	2	3	4
С	0.0	0.040	0.085	0.130
Co	12.0	11.9	12.0	11.8
Cr	5.05	4.95	5.04	4.94
W	6.00	5.80	6.03	5.77
Mo	1.03	1.01	1.01	1.01
Re	5.08	4.96	5.18	4.87
Al	5.99	6.03	6.05	5.99
Та	8.14	7.96	8.18	7.85
Hf	0.09	0.08	0.08	0.07
Ni	Bal.	Bal.	Bal.	Bal.

放大 50 倍后观察一次枝晶、二次枝晶组织。然后采用 扫描电镜(SEM)观察显微组织,先采用 BSD 镜头在 10000×下获取清晰图片,在 2000×视野中寻找碳化物、 共晶组织,分别观察 10000×、5000×、2000×、500× 下的组织形貌。在 2000×找枝晶组织,分别在枝晶干 和枝晶间选点,在 50000×和 100000×下采用 Inlens 镜 头观察 y'相样貌,并拍高倍照片。

为了获取平-固液界面,试样在定向凝固感应炉 中,以2μm/s的抽拉速率抽拉并冷淬处理制备而成。 在固液界面处,至少20个测定点位被选取。而定量成 分的测定,用到了EPMA(JXA-8000,JEOL,Japan) 对合金进行定点测量取平均值的方法来分析合金元素 的偏析行为。

用背散射图像定量分析碳化物和共晶所占的体积 分数。采用 ImageJ2x 图像分析软件对一次枝晶间距、 碳化物和共晶所占体积分数进行了定量分析。图 1 分 别为对一次枝晶间距、碳化物、共晶测量示意图。图 1a 中线段 AB、AC、AD 等的长度为一次枝晶间距。 根据图片尺寸比例,通过面积法估算,公式为^[10]:

λ ₁ =	$\left(\frac{A}{n}\right)^{0.5}$	(1)

其中, A 为视场面积, n 为视场中枝晶的数目。为了测量精确,采用了多次测量求平均值,其结果在表 2

中给出。图 1b 和 1c 中测量出黄线圈定区域 a、b、c、 d 等的面积,再用比面积法算出所占比例。

2 实验结果

2.1 C 对枝晶结构的影响

图 1 为 DD90 合金的 OM 照片。从图 1 可知, 4 种合金成分的微观组织分为枝晶干和枝晶间 2 个区 域,铸态微观组织由初生 y、y'相、碳化物和 y/y'共晶 构成,其中碳化物和 y/y'共晶主要存在于枝晶间区域。 在图 2b 中,除了以上组织外,在枝晶间有少量块状碳 化物析出。随着 C 含量的增加,发现在枝晶间存在更 多的碳化物。并且随着 C 含量的增加,二次枝晶和三 次枝晶生长更加"旺盛",如图 2b、2c、2d 所示。说 明,不同碳 C 含量对各种合金元素的偏析行为影响是 不同的。

由一次枝晶间距的表达式[11]:

$$\lambda = A' G^{-\frac{1}{2}} V^{-\frac{1}{4}} \Delta T_{s}^{\frac{1}{4}}$$
(2)

式中,A'为常数;由于样品制备过程一致,所以G和 V的值是一样的;ΔT_s=kΔT₀是成分等于枝晶生长部位 固体成分的合金的凝固范围。因此,一次枝晶间距只 与合金的凝固范围成正比。

应用 ImageJ2x 图像分析软件进一步对一次枝晶 间距测量得出,不同含碳量的一次枝晶间距,见表 2。 可以得出,随着 C 含量的增加,一次枝晶间距有逐渐

表 2 不同 C 含量下一次枝晶间距 Table 2 Value of primary dendrite arm spacing (PDAS) with different contents of carbon

Carbon content, ω /%	PDAS/µm		
0.0	252.8482		
0.04	265.757		
0.085	292.6343		
0.13	273.7472		



图 1 测量过程示意图

Fig.1 Schematic diagram of measurement processing: (a) primary dendrite arm spacing, (b) carbide, and (c) eutectic



图 2 不同 C 含量试样的光学显微组织



增大趋势,并在含 C 量为 0.085%处,有个极大值。根据一次枝晶间距与合金凝固范围的关系可得, C 含量的增加,促进合金凝固范围的扩大。这与相关研究^[12]结果一致。

由金属凝固理论可知,凝固范围的扩大,有利于 固液界面前沿过冷度的增大。在大的过冷度下,凝固 过程中,枝晶就更加有利于长大。这样有利于二次枝 晶、三次枝晶的成长,如图 2c。同时,凝固区间扩大, 就越有利于固液界面处各种合金元素在固体和液体间 相互扩散,元素的扩散又会造成各个元素在固体和液 体中分布的不均匀,即造成偏析现象。

2.2 C 对碳化物形貌的影响

图 3 为不同 C 含量中碳化物的 SEM 照片。由图 可知,随着 C 含量的增加,合金中碳化物呈现出不同





Fig.3 Morphologies and distribution of carbide in alloys with different carbon contents: (a, d) 0.04%; (b) 0.085%; (c, e) 0.13%

的形貌特征。图 3a 中, C 含量为 0.04%, 有核状、杆 状碳化物析出; C 含量增加到 0.085%时, 析出尺寸较 大的块状碳化物, 汉字体状碳化物, 如图 3b 所示。图 3c 为含碳量 0.13%, 可以看到大量的汉字体状碳化物 与大块的块状碳化物, 交织连接形成尺寸更大的骨架 状碳化物。图 3d 和 3e 为低倍下 C 含量分别为 0.04% 和 0.13% SEM 照片。相比而言, 图 3e 中碳化物的分 布更广、更多。对于不同 C 含量合金, 碳化物析出位 置是不一样的,碳化物所表现的形态特征也有所不同。 如 C 含量为 0.085%时仅有汉字体状碳化物产生, 当 C 含量为 0.13%时, 碳化物呈现形貌更加复杂、繁多, 并且在枝晶干中也有析出。

因为 C 原子的半径较小,所以它主要存在于面心 立方结构的八面体间隙中。镍基高温合金的 y 相是面 心立方结构, C 在其中有固溶度,但固溶度较小。当 C 的加入量大于合金的固溶能力时就会形成碳化物。 碳化物是在凝固过程中固相体积分数达到 70%时形成 的^[13],一般以块状、汉字体状和骨架状形态存在。当 含 C 量较低时,碳化物体积很小,导致它所占平面区 域就很小。在整个凝固系统中,应变能和界面能交互 作用决定沉淀相的形貌特点。当含 C 量更高一点时, 汉字体状碳化物开始出现。随着 C 含量的增加,虽然 汉字体状碳化物占据更大的空间,但是两相之间的不 同晶体取向会降低单位界面能和单位应变能。因此, 在大量的碳化物形成时,相对于块状碳化物来说,汉 字体状碳化物的形成需要更低的自由能^[14]。

2.3 C 对 y/y'共晶相组织的影响

图 4 为不同含 C 量 DD90 合金典型 y/y'共晶组织 的 SEM 照片。当含 C 量为 0.00%,共晶组织中含有占 据较大面积的 y'相,平面形貌为颗粒状、块状,如图 4a 所示。中等颗粒状 y'相实际是初生的 y'相。随着含 C 量的增加,共晶组织小而分散,但数量在减少,形 貌主要为葵花状。从图 4b,4c 可以看出:在共晶中 y 和 y' 2 组分分布比较均匀,形状和排列较规则,但都 含有大块状的 y'相。随着 C 含量的增加,大块状的初 生 y'相减少,并且在共晶边缘有碳化物析出。

共晶是在凝固过程中的最后阶段形成的,后于碳 化物的析出。碳化物和共晶是枝晶间液体凝固后的最 后产物。对于均匀的 Ni-Al-Ti 合金^[15], y/y'共晶组织的 转化是由于在达到一定温度从 y'相中分离出了 y 相, 即共晶的形成。同时又由于碳化物先形成,导致共晶 随着 C 含量的增加而减少。可见,碳化物的形成将抑 制共晶的产生,进而导致共晶尺寸和数量的减少,这 与相关研究结果一致^[16]。

2.4 C 对合金元素偏析的影响

对于多成分的高温合金而言,平衡凝固期间固液两 相中各个元素原子重新分布可以用平衡分配系数^[17-19] *k* 来表征:

$$k = \frac{c_{\rm s}}{c_{\rm l}} \tag{3}$$

其中, *c*_s和 *c*₁分别代表固相和液相中元素的含量。而 *k*>1 和 *k*<1 表明元素偏向固相或液相分布,即负偏析 或者正偏析。

图 5 为 C 对各个元素平衡分配系数的影响。由图 可知, Re、Mo、W 各元素易向固相中偏析(*k*>1)。 但是,各元素的偏析规律呈现出多样性:Re、Mo、W 元素在固相中偏析明显,当C含量为0.04%时,两元 素在固相中的含量达到拐点,随后急剧向固相中偏析。 对于上述几种元素而言,随着C含量的增加,总体在 固相中的含量增加;相对而言,Ta、Co、Cr、Ni元素 在固液相中分布比较均匀,可以看出*k*值随着C含量 的变化在单位一处上下波动,基本维持在"1.0"处。对 于 Al 元素来说,*k*<1,说明 Al 元素在液相中大量存 在,而固相中其含量较少。同时,当C含量达到0.04% 时,Al 元素向液相中偏析达到了最大值点,超过该点 Al 含量就会随着C含量的增加 Al 的分配系数从 0.9 下降到 0.85,朝着液相中偏析更加剧烈。对于新加入 的 Re 元素,随着C含量的增加,Re 的分配系数从开



图 4 不同含 C 量 DD90 合金的 y/y'共晶组织形貌

Fig.4 γ/γ' eutectic morphologies of alloy DD90 with different carbon contents: (a) 0.0%, (b) 0.04%, and (c) 0.085%





Fig.5 Ratio of average composition in solid phase and liquid phase in alloys

始的 1.18 上升到 C 含量为 0.13%时的 1.35, 趋于向固相偏析。

3 分析讨论

单晶高温合金杰出特性取决于沉淀物 y'的特殊分 布排列方式。y'相是与 y 基体相两相共格的面心立方结 构。其中, y'相中金属间化合物 Ni₃(Al,Ti)结构对高温 有抵抗作用。因此, y'相尺寸的研究, 对于改善合金 的机械性能具有重大意义。有研究^[6]得出抽拉速率影 响冷却速率,导致 y'形核过冷度较大、形核容易,大 量形核、长大时间短,而使 y'相细小、多并且形状规 则。在本研究中,由于母合金中基本不含 Ti 元素,所 以 y'相中多以 Ni₃Al 形式存在。图 5 中所示 Al 元素向 液相中扩散分布,在凝固过程中主要集中在枝干间, 枝晶间就大量富集 Al 元素,引起枝晶间 Al 含量过饱 和。由于枝晶干部分先凝固,便于 y'相形核,并大量 形核,形成尺寸较小的 y'相。对于 W、Cr 等在 y 相中 大量形成金属间化合物的元素而言, C 能促进其向固 相中偏析,益于 y 相生长, y'相依附 y 相形核也就容易, 造成 y'相形核多。然而由于偏析的原因 Al 元素大量存 在液相中, Al 元素来源广泛, 因此 y'相生长不受限制, y'相易于生长、长大,最终导致 y'相尺寸较大。为了进 一步印证 Al 元素在固液两侧的分布不均导致枝晶干 和枝晶间 y'相尺寸的差异。取试样中一组图观察分析 研究,并测量尺寸大小。图 6a 和 6b 分别为 C 含量为 0.085% 枝晶干和枝晶间的 y'相高倍 SEM 相。可以直观 地看出,枝晶干的 y'相的尺寸小于枝晶间 y'相的尺寸。 能够说明 Al 在 y'相生长过程中的作用。

图 7 为对 BSD 图中碳化物以及共晶所占面积比测 得 C 含量与碳化物、共晶体积分数的关系。由图 7 可 知,随着 C 含量的增加,铸态组织中的共晶数量减少,



图 6 DD90 合金 C 含量为 0.085%y'相组织形貌 Fig.6 y' morphologies of alloy DD90 with 0.085% C: (a) dendritic core and (b) interdendritic





Fig.7 Volume fraction of eutectic and carbide in the alloys with different carbon contents

而碳化物数量增加。可见,定量分析结果与上述 SEM 观察分析结果一致。凝固过程中 Ta 与 C 结合生成碳化物,在糊状区内的碳化物形成使剩余液体中的 Ta 含量减少,液体成分偏离共晶成分。因此,随着 C 含量的增加,碳化物逐渐增多,消耗了大量的共晶形成 元素 Ta,造成共晶含量减少。

考虑到逆向扩散,将 Scheil 公式修正后, BRODY 和 FLEMINGS 得出 B-F 模式^[17-20]:

$$c_{\rm s}/c_0 = k[1 - (1 - 2\alpha k)f_{\rm s}]^{\frac{k - 1}{1 - 2\alpha k}}$$
(4)

式中,k为分配系数, c_0 为合金原始成分, α 为傅里叶





Fig.8 Effect of carbon additions on segregation behavior of elements: (a) Al, (b) Re, (c) Mo, and (d) W

数, f_s为固相所占比例, c_s为固相中元素的含量。通 常情况下,傅里叶数取 0.01 用来描述凝固过程中有限 的逆向扩散。对比标准合金成分,C 含量的增加能够 促进 Al 元素的偏析,这与文献[8]的研究结果相似。

图 8 为应用公式(4)得出元素在凝固过程中的含量分布图。从图中可以得出,在凝固达到 70%左右时, Al元素在固相中含量发生了逆转,随着 C元素的增加, 固相中 Al 元素含量减少。即此时枝晶间的 y'相开始析 出。但是,对于 Re、Mo、W 元素的偏析有减弱作用, 而 Re、Mo两元素从凝固开始到固相占到 50%~60%时, 随着 C 元素的增加, Re、Mo 元素在固相中的含量减 少。而 W 元素则在整个冷却凝固过程中,含量都在降 低。由此可知,在定向凝固制备过程中,这些元素是 在枝晶干中富集的。

在本研究中随着 C 含量的增加, y'相的尺寸、共 晶、碳化物及偏析等因素的考虑,使得 C 含量为 0.04% 时合金中微观组织分布较为理想, y'强化相分布细密, 对合金的整体性能有促进作用。综合前面分析可知, y' 相作为有效的强化相, y'相形成的动力学特征与 y'相与 y 相晶格的匹配程度对 y'相的影响等因素有待进一步 研究。

4 结 论

1) 随着含 C 量的增加, 一次枝晶间距有逐渐增大

趋势,凝固范围逐步扩大,并且在含 C 量为 0.085%时 达到最大。

 2)随着C含量的增大,碳化物体积分数增多,共 晶数量减少。碳化物的析出消耗了共晶形成元素,共 晶含量减少。共晶中方块状的 y'组分减少。

3) 随着 C 含量的增加,碳化物形貌由块状、汉字体状向骨架状转变。

4) C 含量的不同,金属元素在凝固过程中的偏析 呈现不同的规律。随着 C 含量的增加,AI 元素在固体 中的偏析逐渐增加,促进 AI 的偏析行为;然而,随着 C 含量的增加,Re、Mo、W 元素则相液体中偏析减小, 并且 C 元素减弱了这一过程。

参考文献 References

- [1] Liu L R, Jin T, Zhao N R et al. Materials Science and Engineering[J], 2004, A385: 105
- [2] Liu L R, Jin T, Zhao N R et al. Material Letters[J], 2004, 58: 2290
- [3] Wang Huaming(王华明), Tang Yajun(唐亚俊), Zhang Jinhua (张静华) et al. Journal of Aeronautical Materials (航空材料 学报)[J], 1991, 11(1): 12
- [4] Liu Lirong(刘丽荣), Sun Xintao(孙新涛), Jin Tao(金 涛) et al.
 Foundry(铸 造)[J], 2007, 56(2): 635
- [5] Tin S. Candidate for Doctorate[D]. Michigan: University of

Michigan, 2001

- [6] Liu Weiwei(刘维维), Tang Dingzhong(唐定中). Journal of Materials Engineering(材料工程)[J], 2006(1): 16
- [7] Yu Z H, Liu L, Zhang J. Transactions of Nonferrous Metals Society of China[J], 2014, 24(2): 339
- [8] Hu Q, Liu L, Zhao X B et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China[J], 2013, 23: 3257
- [9] Liu G, Liu L, Zhao X B et al. Metallurgical and Materials Transactions[J], 2011, 42A: 2733
- [10] Hu Qin(胡 勤). *Thesis for Master*(硕士论文)[D]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University, 2013
- [11] Fu Hengzhi(傅恒志), Guo Jingjie(郭景杰), Liu Lin(刘林). Directional Solidification and Processing of Advanced Materials(先进材料定向凝固)[M]. Beijing: Science Press, 2008: 266
- [12] Du Wei(杜 炜). Thesis for Doctorate(博士论文)[D]. Xi'an:

Northwestern Polytechnical University, 1998

- [13] Hopgood A A, Martin J W. Mate Sci Eng[J], 1986, 82: 27
- [14] Liu L R, Jin T, Zhao N R et al. Material Letters[J], 2004, 58: 2290
- [15] Yan X F, Ma H P, Lu Y X et al. Journal of Iron and Steel Research[J], 2001, 13: 6
- [16] Sun Xintao(孙新涛). Thesis for Master(硕士论文)[D].
 Shenyang: Shenyang University of Technology, 2007
- [17] Cheng A, Gang L, Liu L et al. Rare Metal Materials and Engineering[J], 2012, 41(8): 1336
- [18] Yu Z H, Liu L, Zhao X B et al. China Foundry[J], 2010, 7: 352
- [19] Liu Gang, Liu Lin, Zhang Shengxia et al. Acta Metallurgica Sinica[J], 2012, 48(7): 845
- [20] Seo S M, Jeong H W, Ahn Y K et al. Materials Characterization[J], 2014, 89: 43

Effect of Carbon Content on the Solidification Microstructures in Nickel-base Single Crystal Superalloy DD90

Yu Zhuhuan, Guo Hao, Qu Lianying, Zhai Yanan

(Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China)

Abstract: The effect of carbon content on the solidification microstructure of single crystal superalloy DD90 was investigated. The results show that with the increase of C content the primary dendrite arm spacing increases, and the range of solidification temperature expands. Meanwhile, the carbides increase gradually in amount and their morphologies change from blocky shape to Chinese script-type, and then the Chinese scripts link together to form skeleton-like. With the increase of C content, the number of γ/γ' eutectic and coarse primary γ' phase decrease. C addition promotes the degree of segregation of Al, while reduces the degree of segregation of Re, Mo and W. **Key words:** nickel-based single crystal superalloy DD90; carbide; γ/γ' eutectic; segregation

Corresponding author: Yu Zhuhuan, Ph. D., Associate Professor, School of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, P. R. China, Tel: 0086-29-85587373, E-mail: yzh0709qyy@xust.edu.cn