

一种高 Mo 强化 Ni₃Al 基单晶高温合金凝固特性的研究进展

艾 诚¹, 李树索², 周 健², 宫声凯², 刘 林³, 宋绪丁¹

(1. 长安大学, 陕西 西安 710064)

(2. 北京航空航天大学, 北京 100191)

(3. 西北工业大学 凝固技术国家重点实验室, 陕西 西安 710072)

摘 要: 与传统 Ni 基单晶高温合金相比, 高 Mo 强化 Ni₃Al 基单晶高温合金具有富 Al 和富 Mo 的成分特征, 即该合金具有低密度的优势。本文总结了该合金的凝固特性, 并发现高 Al 的成分特征显著提高了平均液相扩散系数, 即 Ni₃Al 基单晶高温合金的平均液相扩散系数为 10⁻⁸ m²/s 数量级, 比 Ni 基单晶高温合金高 1~2 个数量级。同时, 高 Al 和高 Mo 的成分特征决定了合金具有枝晶间初生 γ' 相和富 Mo 相的末期凝固行为, 这与 Ni 基单晶高温合金的枝晶间析出物 (γ/γ' 共晶和 γ' 相) 明显不同, 但高 Al 和高 Mo 的成分特征对凝固特征温度的影响较小。Mo 在凝固时显著偏析于未凝固的液相, 该偏析行为将降低高 Mo 强化单晶高温合金的雀斑形成倾向。合金凝固特性的研究将为单晶制备工艺与工程应用奠定基础。

关键词: 高 Mo 强化; Ni₃Al 基单晶高温合金; 平均液相扩散系数; 末期凝固行为; 显微偏析

中图分类号: TG146.1⁺5

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)11-3556-08

Ni 基高温合金是先进航空发动机中重要的热端部件用材料^[1,2], 而单晶高温合金则是高性能单晶涡轮叶片的首选材料^[1]。同时, 单晶高温合金的凝固特性与铸态组织控制、单晶制备的成功率、铸态缺陷形成倾向、固溶处理制度以及组织稳定性密切相关^[1,3]。因此, 研究单晶高温合金的凝固特性可为合金的工程应用奠定坚实的基础。为不断提高单晶高温合金的承温能力, 先进的 Ni 基单晶高温合金加入了大量的难熔元素 (尤其是 Re), 但 Re 的大量添加导致了合金密度和成本的大幅度提高^[3-5]。同时, 超高温下 γ' 相的显著回溶将导致 Ni 基单晶高温合金难以在超高温条件下 (≥ 1150 °C) 服役^[6-8], 例如二代 Ni 基单晶高温合金 CMSX-4 合金在 1200 °C/75 MPa 下的蠕变寿命仅为 23 h^[6], 而四代 Ni 基单晶高温合金 MC-NG 在 1200 °C/100 MPa 下的蠕变寿命仅为 15 h^[7]。P. Caron^[8]研究了 γ' 相体积分数对几种 Ni 基单晶高温合金 1150 °C 超高温蠕变性能的影响。结果表明, γ' 相回溶后残余的体积分数越高, 合金 1150 °C 的蠕变性能越高, 即 γ' 相的超高温组织稳定性成为决定单晶高温合金超高温蠕变性能 (≥ 1150 °C) 的关键因素。

近期的研究表明, 由于合金成分富 Al (最显著的 γ' 相形成元素), Ni₃Al 基单晶高温合金中 γ' 相的超高温组

织稳定性 (≥ 1150 °C) 远高于传统 Ni 基单晶高温合金^[9], 因此, Ni₃Al 基单晶高温合金 IC32 的超高温持久性能 (1200 °C/80MPa 的持久寿命大于 100 h) 远高于传统 Ni 基单晶高温合金^[9]。同时值得注意的是, 纯 W、纯 Mo 和纯 Ni 的密度分别为 19.25、10.28 和 8.90 g/cm³。因此, 以 Mo 代 W 能显著降低合金的密度。值得注意的是, 美国国家航空航天局近年来研发了一种低密度的高 Mo 强化 Ni 基单晶高温合金, 与传统高 W 强化合金相比, 该新型高 Mo 强化合金在具有低密度优势的同时, 仍保持优异的蠕变性能^[10]。综上所述, 与传统 Ni 基单晶高温合金相比, 高 Al 和高 Mo 的成分特征使得高 Mo 强化 Ni₃Al 基单晶高温合金有望兼具力学性能优异与低密度的优势。蒋立武^[11]和赵海根^[12]分别研究了高 Mo 强化 Ni₃Al 基单晶高温合金 IC6SX 和 IC21。结果表明, 这 2 种合金均具有较高的高温持久性能和较好的组织稳定性。

本文针对一种高 Mo 强化的二代 Ni₃Al 基单晶高温合金的凝固特性, 综述了该合金的凝固特征温度、液相扩散系数、显微偏析行为与凝固路径, 并与传统 Ni 基单晶高温合金的凝固特性进行了对比研究。

1 单晶试棒的制备与铸态组织

收稿日期: 2016-11-15

基金项目: 国家自然科学基金 (51371014, 51571008)

作者简介: 艾 诚, 男, 1989 年生, 博士, 讲师, 长安大学材料科学与工程学院, 陕西 西安 710064, 电话: 029-82337340, E-mail: aicheng@chd.edu.cn

高 Mo 强化二代 Ni₃Al 基单晶高温合金的成分为：Ni-7.8Al-10.5Mo-2Cr-3Ta-1.5Re (质量分数，%)^[13]。定向凝固设备采用液态金属冷却，温度梯度约为 170 °C/cm，抽拉速率为 1、10、50、100、200 和 300 μm/s (本研究中统称 SC1- SC300 样品)，单晶试棒的直径为 9 mm^[13,14]。图 1 给出了合金铸态的横截面光学显微镜照片^[14]。由图可知，随着抽拉速率的提高，合金的铸态组织逐渐由平界面 (1 μm/s) 向胞晶 (10 μm/s) 和枝晶 (50~300 μm/s) 组织演变。成分过冷的理论表明^[15]，随着抽拉速率的提高，固液界面逐渐出现过冷，进而破坏了固液界面的稳定性，铸态组织逐渐发生平-胞-枝的转变。

2 凝固特征温度与平均液相扩散系数

单晶高温合金的凝固特征温度与显微偏析和铸造性能密切相关，表 1 给出了实验高 Mo 强化 Ni₃Al 基单晶高温合金和一代、二代与三代 Ni 基单晶高温合金的凝固特征温度 (液相线温度 T_L ，固相线温度 T_S 和结晶温

度区间 $\Delta T=T_L-T_S$)。由表 1 可知，一方面，随着难熔元素含量的提高，液相线温度和固相线温度基本按一代、二代和三代 Ni 基单晶高温合金依次增大；另一方面，实验高 Mo 强化 Ni₃Al 基单晶高温合金和 Ni 基单晶高温合金的凝固特征温度接近，即高 Al 和高 Mo 的成分特征对凝固特征温度的影响较小。

定向凝固时单晶高温合金的一次枝晶间距 (λ_d) 可以用 Kurz-Fisher 方程计算^[15]：

$$\lambda_d=4.3(ΓD_LΔT/k)^{0.25}G^{-0.5}V^{0.25} \quad (1)$$

式中， $Γ$ 为 Gibbs-Thomson 系数， D_L 为平均液相扩散系数， ΔT 为结晶温度区间， k 为溶质分凝系数， G 为温度梯度， V 为抽拉速率。其中，溶质分凝系数 (k) 可以用下式估算^[20]：

$$k=(T_{Ni}-T_L)/(T_{Ni}-T_S) \quad (2)$$

式中， T_{Ni} 为纯 Ni 的熔点。由 Kurz-Fisher 方程可知，对于同一成分的单晶高温合金，随着温度梯度和抽拉速率的提高，合金的一次枝晶间距得到显著细化。然而，对

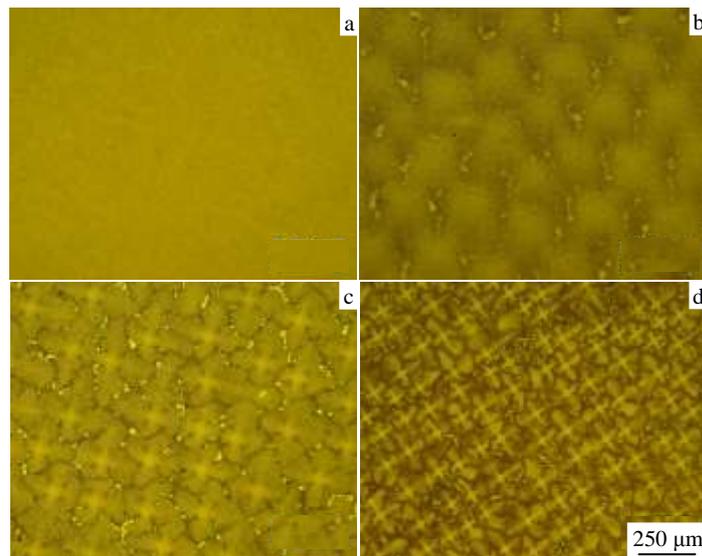


图 1 SC1、SC10、SC50 和 SC300 样品铸态组织的横截面 OM 照片

Fig.1 Optical microscopy images of cross-sectional microstructures of SC1 (a), SC10 (b), SC50 (c) and SC300 (d) samples^[14]

表 1 Ni₃Al 基单晶高温合金和 Ni 基单晶高温合金的凝固特征温度

Table 1 Solidification characteristic temperatures of different Ni₃Al and Ni based SC superalloys^[13,16-19]

Classification	Alloy	$T_L/°C$	$T_S/°C$	$\Delta T/°C$	Ref.
Mo-rich Ni ₃ Al based SC	This work	1378	1347	31	[13]
1st generation Ni based SC	AM3	1364	1323	41	[16]
	DD3	1356	1321	35	[17]
2nd generation Ni based SC	CMSX-4	1387	1347	40	[18]
	Alloy B	1406	1355	51	[19]
3rd generation Ni based SC	CMSX-10	1403	1371	32	[18]
	Alloy D	1407	1362	45	[19]

于不同成分的单晶高温合金，其平均液相扩散系数 D_L 不尽相同，即合金成分也将影响一次枝晶间距。同时，平均液相扩散系数是定向凝固过程中重要的物理参量，可广泛应用于枝晶生长^[21]、显微偏析^[22]和雀斑形成倾向^[22]等凝固行为的模拟。因此，有必要研究合金元素对平均液相扩散系数的影响，但目前单晶高温合金的平均液相扩散系数多为经验值，例如 SRR99 ($D_L=1.3 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ ^[23])、CMSX-2 ($D_L=3.6 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ ^[22])、PWA1484 ($D_L=2 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ ^[24])、CMSX-4 ($D_L=3.6 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ ^[18])、 $D_L=1 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ ^[25]) 和 Rene N5 ($D_L=5 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ ^[26])。

表 2 给出了实验 Ni₃Al 基单晶高温合金和一代、二代与三代 Ni 基单晶高温合金的一次枝晶间距、温度梯度、抽拉速率和溶质凝固系数^[13]。值得注意的是,由于一次胞晶间距不符合 Kurz-Fisher 模型,因此表 2 中未给出单晶高温合金的一次胞晶间距及其相应的温度梯度和抽拉速率。单晶高温合金的平均液相扩散系数可以用以下方法进行计算,对式(1)两边取对数可得:

$$\ln \lambda_d = \ln 4.3 + 0.25 \ln(\Gamma \Delta T/k) + 0.25 \ln D_L - 0.5 \ln G - 0.25 \ln V \quad (3)$$

式(3)可以变为:

$$y = x + b \quad (4)$$

式中, $y = \ln \lambda_d$, $x = -0.5 \ln G - 0.25 \ln V$ 和 $b = \ln 4.3 + 0.25 \ln(\Gamma \Delta T/k) + 0.25 \ln D_L$ 。然后,对 λ_d 与 G 和 V 之间的关系进行线性拟合,可以得到 b ,进而可以计算平均液相扩散系数 (D_L)。

表 2 Ni₃Al 基单晶高温合金和 Ni 基单晶高温合金的一次枝晶间距 (λ_d)、温度梯度 (G)、抽拉速率 (V) 和平衡分配系数 (k)

Table 2 Primary dendrite arm spacing (λ_d), temperature gradient (G), withdrawal rate (V) and equilibrium segregation coefficient (k) of different Ni₃Al and Ni based SC superalloys^[13,27-32]

Classification	Alloy	$\lambda_d/\mu\text{m}$	$G/\text{K cm}^{-1}$	$V/\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	k	Ref.
Mo-rich Ni ₃ Al based SC	This work	164~217	170	50~300	0.71	[13]
1st generation Ni based SC	AM3	51~116	360	50~600	0.69	[27]
	DD3	186~291	45	30~200	0.74	[28]
2nd generation Ni based SC	CMSX-4	227~315	30~60	19~41	0.63	[29]
	Alloy B	61~103	250	50~500	0.49	[30]
3rd generation Ni based SC	CMSX-10	188~390	20	14~97	0.62	[31]
	Alloy D	46~88	250	50~500	0.51	[32]

图 2 给出了一代、二代与三代 Ni 基单晶高温合金和 Ni₃Al 基单晶高温合金的平均液相扩散系数^[13]。如图所示,大部分 Ni 基单晶高温合金的平均液相扩散系数为 $10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ 数量级,与文献中给出的平均液相扩散系数具

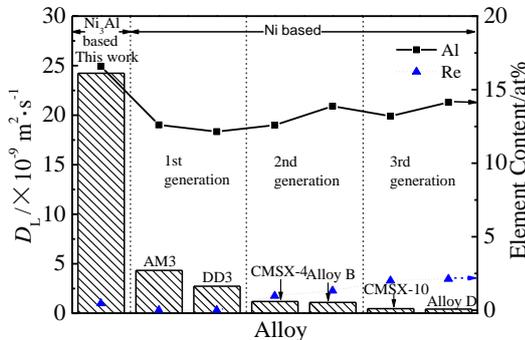


图 2 Ni₃Al 基和 Ni 基单晶高温合金的平均液相扩散系数 (D_L)、Al 和 Re 含量

Fig.2 Average liquid diffusion coefficients (D_L), Al and Re contents of different Ni₃Al and Ni based single crystal superalloys^[13]

有相同的数量级^[18,22-26]。同时,先前的研究表明,Al 和 Re 元素在固态 Ni 中分别具有最高和最低的固相扩散系数^[33]。因此,这 2 个元素的含量应与平均液相扩散系数密切相关。图 2 中也给出了几种单晶高温合金的 Al 和 Re 含量(原子分数,%)。如图所示,对比不同代的 Ni 基单晶高温合金,可以发现随着 Re 含量的提高(一代 Ni 基单晶高温合金-三代 Ni 基单晶高温合金),平均液相扩散系数显著降低(从 $10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ 数量级降至 $10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ 数量级)。同时,与 Ni 基单晶高温合金相比, Ni₃Al 基单晶高温合金的具有更高的 Al 含量和平均液相扩散系数(高 1~2 个数量级),即达到 $10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ 数量级,表明随着 Al 含量的提高,平均液相扩散系数显著增大。

3 末期凝固行为与显微偏析

如第 1 节所述,SC10 样品为胞晶组织,而 SC50-SC300 样品为枝晶组织。图 3 给出了 SC10、SC50 和 SC300 样品胞晶间/枝晶间区域的背散射电子(BSE)图^[34]。由图可知,在所有样品的胞晶间/枝晶间区域中均发现了大块黑色相和独立的白色相,但是共晶状 γ 相/白色相仅在枝晶组织(SC50 和 SC300 样品)中发现。同时值得注意的是,实验 Ni₃Al 基单晶高温合金的枝晶间析出物与典型 Ni 基单晶高温合金的枝晶间析出物(γ/γ' 共晶和 γ' 相)^[35,36] 明显不同。

图 4 给出了 SC10 和 SC50 样品的电子探针(EPMA)面扫图,SC300 样品的 EPMA 线扫图,SC10、SC50 和 SC300 样品的 XRD 图谱^[34]。同时,EPMA 点分析表明,SC50 中大块黑色相富 Al,其平均成分为 73.94Ni-20.81Al-0.80Cr-2.57Mo-1.83Ta-0.05Re(原子分数,%) ,而独立的白色相富 Mo,其平均成分为 7.44Ni-0.28Al-2.44Cr-85.45Mo-0.30Ta-4.09Re(原子分数,%) ,其余样品中大块黑色相和独立的白色相的成分特征与 SC50 样品类似^[34]。结合图 5 和枝晶间相成分的特征可知,胞晶组织和枝晶组织中均含有 γ' 相(大块黑色相)和 α -Mo 相(独立的白色相),而另一种富 Mo 相—— γ/NiMo 共晶组织(如图 4b、图 4c、图 4d 和图 4e 所示)仅存在于枝晶组织中(SC50 和 SC300 样品)。

图 5a 给出了实验合金的比热(C_p , JMatPro 计算)与温度的关系^[34]。由图可知,曲线中存在 3 个峰,分别代表了富 Mo 相的、 γ' 相和 γ 相的熔解。图 5b 给出了实验合金的固相体积分数(f_s)的计算结果^[34],如图 5a 和图 5b 所示,合金的凝固分为以下 3 个阶段:(1) $L_1 \rightarrow \gamma$ 相($f_s=0\sim 0.77$);(2) $L_2 \rightarrow \gamma'$ phase ($f_s=0.77\sim 0.95$);(3) $L_3 \rightarrow \text{Mo-rich phase}$ ($f_s>0.95$)。实验合金发生这种凝固行为的原因是合金元素在凝固过程中严重的显微偏析导致的,图 5c 和图 5d 中给出了 Al、Ta、Mo 和 Cr 元素在凝固过

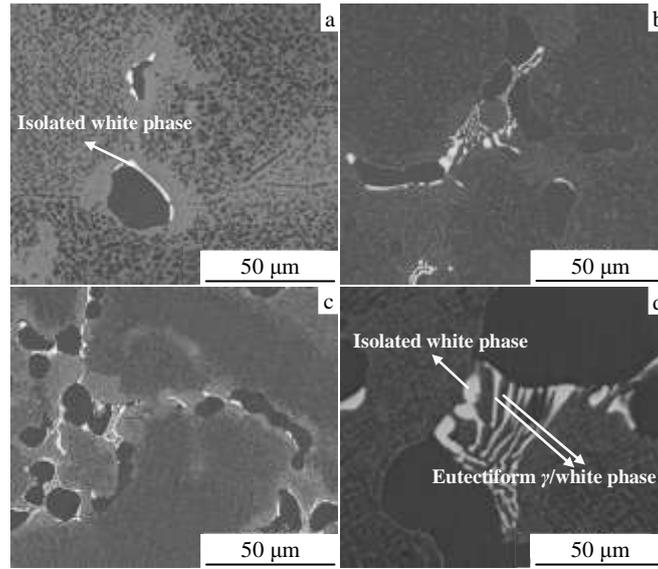


图 3 铸态组织的 BSE 图

Fig.3 BSE images of as-cast microstructure in SC10 sample (a), SC50 sample (b), and SC300 sample (c, d)^[34]

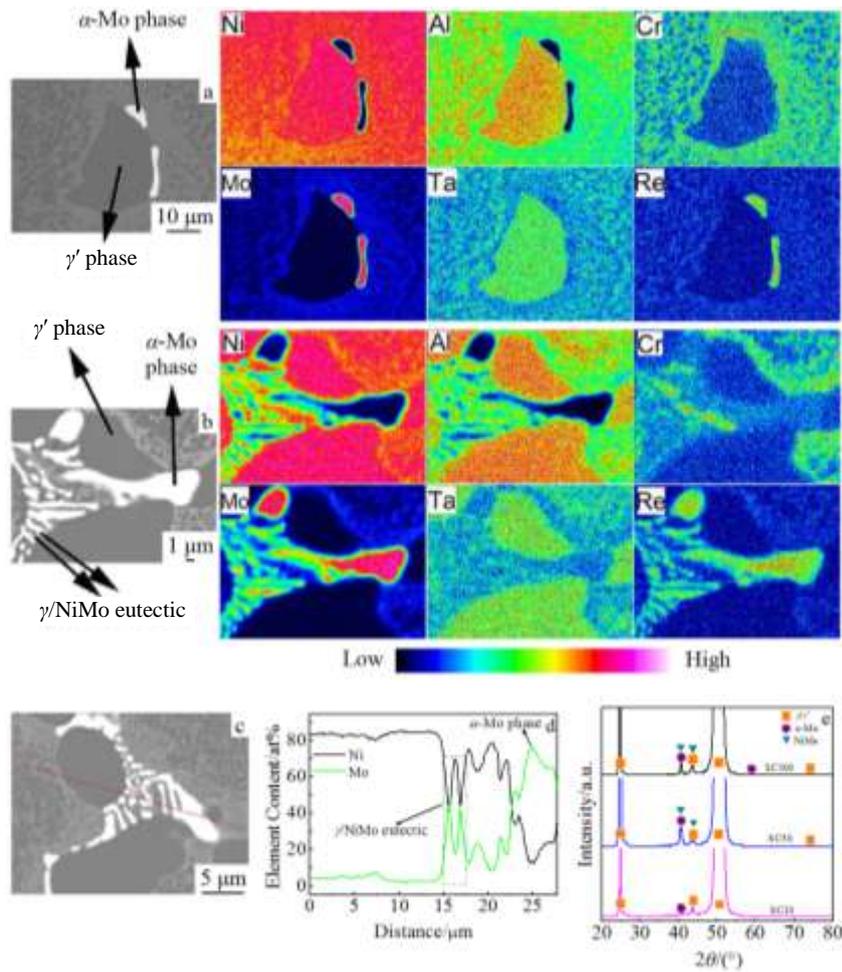


图 4 SC10 样品胞晶间区域及 SC50 样品枝晶间区域的 EPMA 面扫图，SC300 样品枝晶间区域的 EPMA 线扫结果及 SC10、SC50 和 SC300 样品的 XRD 图谱

Fig.4 EPMA map scanning of inter cellular region in SC10 sample (a); EPMA map scanning of interdendritic region in SC50 sample (b); EPMA line scanning of interdendritic region in SC300 sample (c, d); XRD patterns of SC10, SC50 and SC300 samples (e)^[34]

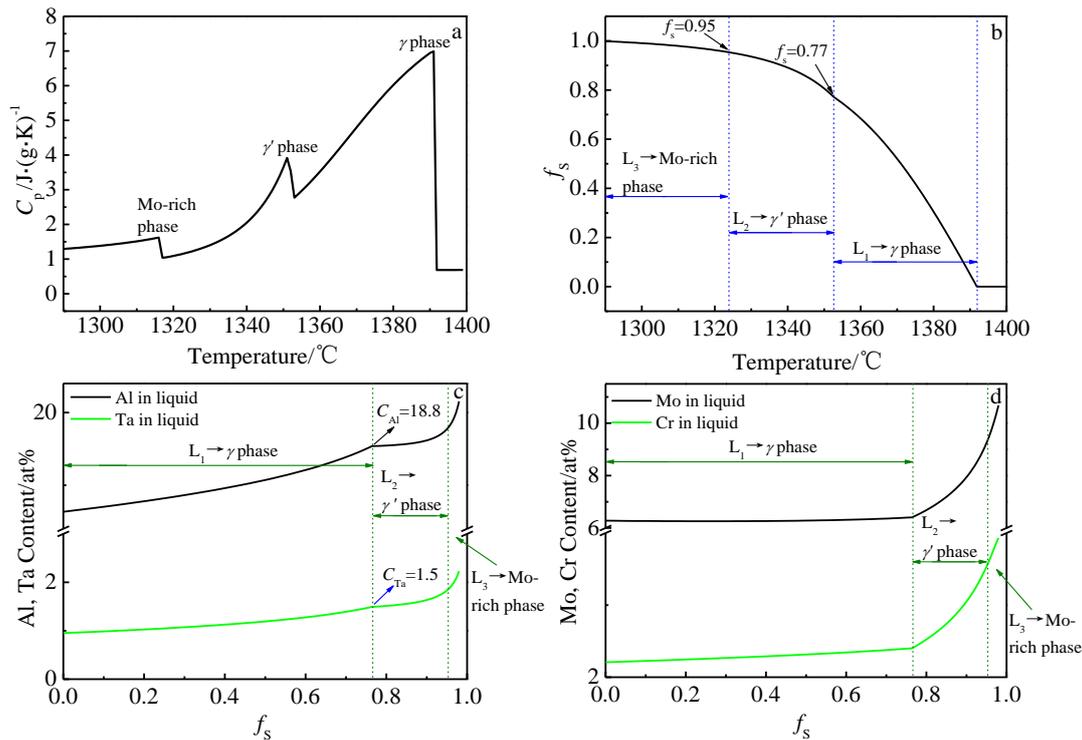


图 5 凝固时比热 (C_p) 的计算值, 凝固时固相体积分数 (f_s) 的计算值及凝固时液相中合金元素含量的计算值

Fig.5 Calculated specific heat (C_p) (a); calculated solid fraction (f_s) (b); calculated element contents of liquid phase during solidification (c, d)^[34]

程中显微偏析行为的 JMatPro 计算结果^[34]。如图所示, 在凝固初期, Al 和 Ta 逐渐偏析于未凝固液相, 导致了枝晶间富 Al 和 Ta 的 γ' 相的形成 ($f_s=0.77$), 同时, 由于 Mo 在凝固过程中也显著偏析于未凝固的液相, 导致凝固末期枝晶间富 Mo 相的形成。此外, Cr 和 Mo 在凝固过程中具有类似的偏析行为, 因此铸态组织的胞晶间/枝晶间区域也是富 Cr 的 (如图 4a 和图 4b 所示)。

尽管 Ni 基单晶高温合金中 γ' 相形成元素 (Al、Ta 和 Ti) 也在凝固过程中向未凝固的液相偏析^[37,38], 但是在本文研究的 Ni₃Al 基单晶高温合金和另一种 Ni₃Al 基单晶高温合金 IC6SX^[39] 中均未发现 Ni 基单晶高温合金中常见的枝晶间 γ/γ' 共晶组织^[35,36], 这是由于 Ni₃Al 基单晶高温合金具有更高的 Al 含量, 且 Al 是最强烈的 γ' 相形成元素。对于 Ni 基单晶高温合金, Al 含量较低 (5%~6.5%, 质量分数)^[1], 导致在凝固末期部分残余液相的成分位于 γ 相和 γ' 相双相区。然而对于富 Al (7.5%~8.0%, 质量分数) 的 Ni₃Al 基单晶高温合金, 其凝固末期残余液相具有较高的 Al 含量, 即超过了 γ 相和 γ' 相双相区, 达到了 γ' 相单相区。如图 5c 所示, 如果将合金考虑成 Ni-Al 伪二元体系, 当 $f_s=0.77$ 时, Al 含量和 Ta 含量之和为 20.3% (原子分数), 考虑到 Cr 和 Mo 元素在 γ' 相中也有一定的固溶度^[40], 残余液相的成分与 Ni-Al 二元相图中的 γ' 相成分非常接近^[41]。值得

注意的是, JMatPro 的计算结果并未揭示高 Mo 强化 Ni₃Al 基单晶高温合金的铸态枝晶组织中有 2 种富 Mo 相, 这表明了多元合金凝固的复杂性。但这种凝固行为可以用 Ni-Mo 二元相图解释 (如图 6 所示)^[42]: 一方面, 实验合金的 Mo 含量超过了初生 γ 相的固溶度, 导致 Mo 偏析于未凝固液相, 即凝固末期枝晶间残余液相 Mo 含量较高; 另一方面, Mo 在 γ' 相中的固溶度较低^[40], 因此枝晶间 γ' 相的凝固进一步加剧了残余液相中 Mo 的富集, 进而导致 γ' 相凝固后形成了 Mo 含量很高的 α -Mo 相。同时, 在 Mo 含量很高的 α -Mo 相析出后, 枝晶间的残余液相中的 Mo 含量降低, 进而导致贫 Mo 的 γ/NiMo 共晶相的形成 (如图 6 所示)。与枝晶组织相比, 胞晶组织的凝固行为更接近平衡态, 因此在 γ' 相凝固后, 胞晶间残余液相的体积分数较少, 导致在 α -Mo 相析出后凝固就已经结束。因此, 在实验可见的尺度内, 对于胞晶组织 (SC10 样品), 其凝固路径是: $L \rightarrow L_1 + \gamma \rightarrow L_2 + \gamma' + \gamma \rightarrow \alpha\text{-Mo} + \gamma' + \gamma$, 而对于枝晶组织 (SC50-SC300 样品), 其凝固路径是: $L \rightarrow L_1 + \gamma \rightarrow L_2 + \gamma' + \gamma \rightarrow L_3 + \alpha\text{-Mo} + \gamma' + \gamma \rightarrow \gamma/\text{NiMo}_{\text{Eutectic}} + \alpha\text{-Mo} + \gamma' + \gamma$ 。

单晶高温合金凝固过程中的显微偏析程度可以用偏析比 (k_m) 表示为:

$$k_m = w_{DC} / w_{ID} \quad (5)$$

式中, w_{DC} 是枝晶干/胞晶干中心区域的成分 (质量分数),

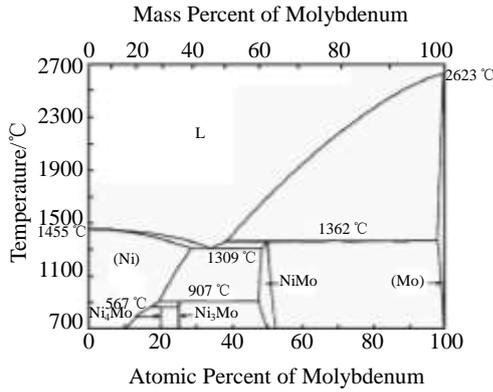


图 6 Ni-Mo 二元相图

Fig.6 Binary phase diagram of Ni-Mo^[42]

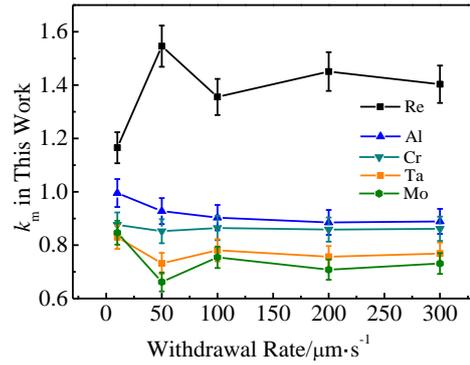


图 7 抽拉速率对合金元素显微偏析行为 (k_m) 的影响

Fig.7 Influence of withdrawal rate on microsegregation behavior (k_m) of alloying elements^[14]

%)， w_{ID} 是枝晶间/胞晶间区域的成分 (质量分数，%)。 $k_m > 1$ 表明该合金元素偏析于枝晶干/胞晶干，而 $k_m < 1$ 表明该合金元素偏析于枝晶间/胞晶间。图 7 给出了抽拉速率对实验显微偏析行为 (k_m) 的影响^[14]。如图所示，Re 显著偏析与枝晶干区域，而 Al、Mo、Ta 和 Cr 则偏析于枝晶间区域。其中，Re 具有最严重的枝晶干偏析，这与其他含 Re 的 Ni 基单晶高温合金的研究结果相同^[30-32,43-45]。然而，本研究中 Mo 具有最严重的枝晶间偏析，这与典型的 Ni 基单晶高温合金不同，典型的 Ni 基单晶高温合金一般 Ta (不含 Ti 的合金) 或 Ti (含 Ti 的合金) 是最严重的枝晶间偏析元素^[27,30-32,43-45]。同时，对于 Mo 含量较低的单晶高温合金 (CMSX-10^[31]，AM3^[27] 和 DD3^[17])，Mo 一般偏析于枝晶干或显微偏析程度较低。这是由于这些含 Mo 的单晶高温合金的 Mo 含量较低 (<4%，质量分数)，而本文研究的 Ni₃Al 基单晶高温合金的 Mo 含量较高 (10.5%，质量分数)，超过了 Mo 在初生 γ 相中的固溶度 (考虑到 γ 相中还需要固溶其他合金元素 Al、Cr、Ta 和 Re)。因此，在凝固过程中 Mo 逐渐在未凝固的液相中富集，导致 Mo 成为最强烈的枝晶间偏析元素。

在本研究中，随着抽拉速率的提高 (如图 7 所示)，显微偏析的程度先升高后降低，这与其他利用高温度梯度的液态金属冷却法制备的单晶高温合金的结果是一致的^[27,32]。其原因可能是固相反扩散作用导致的，即随着抽拉速率的提高，显微偏析的程度取决于扩散距离 ($\lambda_1/2$ ， λ_1 为一次枝晶/胞晶间距) 的降低和扩散时间 ($\Delta T/GV$ ， ΔT 为结晶温度区间， G 为温度梯度， V 为抽拉速率) 的降低之间的竞争作用^[27,32,46]。在低抽拉速率范围内，扩散时间的影响更大，而在高抽拉速率范围内，扩散距离的影响更大。

4 雀斑的形成倾向

T. M. Pollock 的研究结果表明^[47,48]，由于 Re 和 W

等高密度元素在定向凝固时显著偏析于已凝固的固相 (枝晶干区域)，导致枝晶间合金液中重元素的含量显著降低，造成枝晶间液相“密度反转”。即在凝固时，由于枝晶间液相密度较低，当密度差引起的浮力足够克服液态金属的摩擦力时，将在糊状区内形成热溶质对流，而这种金属液的异常对流可能引起枝晶的熔断，进而导致雀斑的形成。而 Ta 则在凝固时的偏析行为与 Re 和 W 相反，即偏析于枝晶间残余液相，且 Ta 的密度高于 Ni，因此，Ta 的添加降低了雀斑的形成倾向^[47,48]。

图 8 给出了 JMatPro 计算的实验高 Mo 强化 Ni₃Al 基单晶高温合金和高 W 强化的 Ni 基单晶高温合金 CMSX-2 (一代单晶高温合金) 和 CMSX-4 (二代单晶高温合金) 凝固过程中 Mo 和 W 元素的显微偏析行为。由图 8 可知，对于高 W 合金，W 在凝固时偏析于已凝

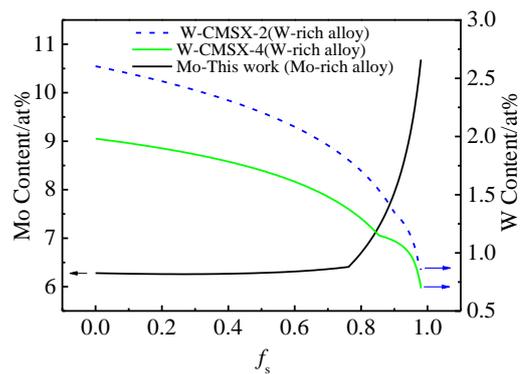


图 8 实验高 Mo 强化 Ni₃Al 基单晶高温合金和高 W 强化 Ni 基单晶高温合金凝固时 Mo 和 W 元素在液相中的含量 (JMatPro 计算值)

Fig.8 Calculated element contents of Mo and W in liquid phase during solidification of experimental Mo-rich Ni₃Al based single crystal superalloy and traditional W-rich Ni based single crystal superalloy (calculated by JMatPro)

固的固相（枝晶干区域）；而对于高 Mo 合金，Mo 在凝固时偏析于未凝固的液相（枝晶间区域），同时，实验结果^[27,30-32,34,43-45]与计算结果符合的很好。

如前所述，含 Re 的单晶高温合金凝固时 Re 显著偏析于已凝固的固相^[31,32,34,43-45]，导致枝晶间残余液相密度的显著降低，增大了雀斑的形成倾向。因此，对于高 W 含 Re 的单晶高温合金，W 的偏析行为（偏析于已凝固的固相）进一步加剧了枝晶间合金液密度的降低倾向，即增大了雀斑的形成倾向。而对于高 Mo 含 Re 的实验单晶高温合金，Mo 的偏析行为（偏析于未凝固的液相）则减缓了枝晶间液相密度的降低倾向，进而降低了雀斑的形成倾向。

5 结 语

与传统高 W 强化 Ni 基单晶高温合金相比，高 Mo 强化 Ni₃Al 基单晶高温合金的成分特征为富 Al 和富 Mo，因此该新型合金具有低密度的优势，本文综述了该新型合金的凝固特性，主要结论如下：

1) 研究了抽拉速率对 Ni₃Al 基单晶高温合金显微组织的影响，并基于 Kurz-Fisher 模型计算了一系列典型单晶高温合金的平均液相扩散系数。随着抽拉速率的提高，合金的铸态组织发生了平-胞-枝转变。同时，Al 元素显著提高了单晶高温合金的平均液相扩散系数，即与 Ni 基单晶高温合金相比，富 Al 的 Ni₃Al 基单晶高温合金的平均液相扩散系数为 10⁻⁸ m²/s 数量级，比 Ni 基单晶高温合金的平均液相扩散系数高 1~2 个数量级；而随着 Re 元素含量的提高，单晶高温合金的平均液相扩散系数显著降低。高 Al 和高 Mo 的成分特征对凝固特征温度的影响较小。

2) 高 Mo 强化 Ni₃Al 基单晶高温合金凝固末期的残余液相富 Al 和 Mo，且实验合金的 Al 和 Mo 含量较高，导致枝晶间/胞晶间 γ' 相和富 Mo 相的形成，这与 Ni 基单晶高温合金的枝晶间析出物（ γ/γ' 共晶和 γ' 相）明显不同。同时，实验合金的枝晶间有 2 种富 Mo 相（ α -Mo 相和 γ -NiMo 共晶），而胞晶间仅有一种富 Mo 相（ α -Mo 相），这可能是由于枝晶组织在凝固末期具有更多的残余液相导致的。凝固时固相反扩散的存在导致随着抽拉速率的提高，合金元素的显微偏析程度先升高后降低。

3) 定向凝固时，高 W 强化 Ni 基单晶高温合金中的 W 元素偏析于已凝固的固相，增大了雀斑的形成倾向；而实验高 Mo 强化 Ni₃Al 基单晶高温合金中的 Mo 元素偏析于未凝固的液相，降低了雀斑的形成倾向。

参考文献 References

[1] Reed R C. *The Superalloys: Fundamentals and Applications*[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2008

- [2] Zheng L, Schmitz G, Meng Y *et al.* *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*[J], 2012, 37(3): 181
- [3] Zhang Jun(张 军), Huang Taiwen(黄太文), Liu Lin(刘 林) *et al.* *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2015, 51(10): 1163
- [4] Hu Zhuangqi(胡壮麒), Liu Lirong(刘丽荣), Jin Tao(金 涛) *et al.* *Aeroengine*(航空发动机)[J], 2005, 31(3): 1
- [5] Luo Yushi(骆宇时), Zhao Yunsong(赵云松), Yang Shuai(杨 帅) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2016, 45(7): 1719
- [6] Reed R C, Matan N, Cox D C *et al.* *Acta Materialia*[J], 1999, 47(12): 3367
- [7] Argence D, Vemault C, Desvallces Y *et al.* *Superalloys 2000*[C], Warrendale, PA: TMS, 2000
- [8] Caron P. *Superalloys 2000*[C]. Warrendale, PA: TMS, 2000
- [9] Ru Y, Ai C, Li S S *et al.* *Materials Research Innovations*[J], 2015, 19(S4): S214
- [10] MacKay R A, Gabb T P, Smialek J L *et al.* *JOM*[J], 2010, 62(1): 48
- [11] Jiang Liwu(蒋立武). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Beijing: Beihang University, 2010
- [12] Zhao Haigen(赵海根), Li Shusuo(李树索), Pei Yanlinig(裴延玲) *et al.* *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2015, 51(10): 1279
- [13] Ai C, Li S S, Zhang H *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2014, 592: 164
- [14] Ai C, Zhou J, Li S S *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2016, 660: 159
- [15] Kurz W, Fisher D J. *Fundamentals of Solidification, Fourth Revised Edition*[M]. Switzerland: Trans Tech Publications Ltd., 1998
- [16] Zhao Xinbao(赵新宝). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University, 2010
- [17] Gao Sifeng(高斯峰). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University, 2013
- [18] Wagner A, Shollock B A, McLean M *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2004, 374(1-2): 270
- [19] Liu Gang(刘 刚). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University, 2012
- [20] Ma D X. *Metallurgical and Materials Transactions B*[J], 2001, 32(6): 1212
- [21] Wang W, Lee P D, McLean M. *Acta Materialia*[J], 2003, 51(10): 2971
- [22] Schneider M C, Gu J P, Beckermann C *et al.* *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 1997, 28(7): 1517
- [23] Ma D X, Sahm P R. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 1998, 29(3): 1113
- [24] Li L C. *Thesis for Doctorate*[D]. Alabama: Auburn University, 2002

- [25] D'Souza N, Jennings P A, Yang X L *et al. Metallurgical and Materials Transactions B*[J], 2005, 36(5): 657
- [26] Sung P K, Poirier D R, Felicelli S D. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2001, 32(1): 202
- [27] Zhao X B, Liu L, Yu Z H *et al. Journal of Materials Science*[J], 2010, 45(22): 6101
- [28] Gao S F, Liu L, Xu Y K *et al. China Foundry*[J], 2012, 9(2): 159
- [29] D'Souza N, Ardakani M G, McLean M *et al. Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2000, 31(11): 2877
- [30] Liu Gang(刘 刚), Liu Lin(刘 林), Zhao Xinbao(赵新宝) *et al. Acta Metallurgica Sinica(金属学报)*[J], 2010, 46(1): 77
- [31] Wilson B C, Cutler E R, Fuchs G E. *Materials Science and Engineering A*[J], 2008, 479(1-2): 356
- [32] Liu G, Liu L, Ai C *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2011, 509(19): 5866
- [33] Karunaratne M S A, Cox D C, Carter P *et al. Superalloys 2000*[C]. Warrendale, PA: TMS, 2000
- [34] Ai C, Zhao X B, Liu L *et al. Journal of Alloys and Compounds* [J], 2015, 623: 362
- [35] D'Souza N, Dong H B. *Superalloys 2008*[C]. Warrendale, PA: TMS, 2008
- [36] Heckl A, Rettig R, Cenanovic S *et al. Journal of Crystal Growth* [J], 2010, 312(14): 2137
- [37] Ganesan M, Dye D, Lee P D. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2005, 36(8): 2191
- [38] Ma D X, Grafe U. *Materials Science and Engineering A*[J], 1999, 270(2): 339
- [39] Jiang Liwu(蒋立武), Li Shusuo(李树索), Qiu Zicheng(邱自成) *et al. Acta Metallurgica Sinica(金属学报)*[J], 2009, 45(5): 547
- [40] Ochiai S, Oya Y, Suzuki T. *Acta Metallurgica*[J], 1984, 32(2): 289
- [41] Okamoto H. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*[J], 2004, 25(4): 394
- [42] Okamoto H. *Journal of Phase Equilibria*[J], 1991, 12(6): 703
- [43] Feng Q, Carroll L J, Pollock T M. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2006, 37(6): 1949
- [44] Ganesan M, Dye D, Lee P D. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2005, 36(8): 2191
- [45] Hobbs R A, Tin S, Rae C M F. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2005, 36(10): 2761
- [46] Thirumalai A, Akhtar A, Reed R C. *Materials Science and Technology*[J], 2006, 22(1): 1
- [47] Pollock T M, Murphy W H, Goldman E H *et al. Superalloys 1992*[C]. Warrendale, PA: TMS, 1992
- [48] Pollock T M, Murphy W H. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 1996, 27(4): 1081

Research Development of Solidification Characteristics of a Mo-rich Ni₃Al Based Single Crystal Superalloy

Ai Cheng¹, Li Shusuo², Zhou Jian², Gong Shengkai², Liu Lin³, Song Xuding¹

(1. Chang'an University, Xi'an 710064, China)

(2. Beihang University, Beijing 100191, China)

(3. State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: As compared with traditional Ni based single crystal (SC) superalloy, the composition characteristic of Mo-rich Ni₃Al based SC superalloy is high Al and Mo contents, which indicate that this alloy has the advantage of low density. This work summarized the solidification characteristics of this alloy. Al was found to significantly increase the average liquid diffusion coefficient during solidification, and the liquid diffusion coefficients of Ni₃Al based SC superalloys were one to two orders of magnitude higher than those of Ni based SC superalloys, reaching 10⁻⁸ m²/s magnitude. Meanwhile, high Al and Mo contents in experimental alloy led to the solidification of interdendritic primary γ' phase and Mo-rich phase at the last stage of solidification, which was significantly different from the typical interdendritic precipitation of Ni based SC superalloy (γ/γ' eutectic and γ' phase). Moreover, the influence of high Al and Mo contents on solidification characteristic temperatures was little. Mo had the strongest tendency to segregate to interdendritic residual liquid phase during solidification of Mo-rich Ni₃Al based SC superalloy, and this microsegregation behavior can decrease the tendency of freckle formation. The investigation of solidification behavior of this Mo-rich Ni₃Al based SC superalloy will be beneficial for the preparation technique and industrial application for this newly developed SC superalloy.

Key words: Mo-rich; Ni₃Al based single crystal superalloy; average liquid diffusion coefficient; last stage solidification behavior; microsegregation behavior