

特约专栏

高温合金定向凝固技术研究进展

刘 林, 张 军, 沈 军, 黄太文, 傅恒志

(西北工业大学, 陕西 西安 710072)

摘 要: 首先回顾了定向凝固的发展历史, 重点分析了液态金属冷却定向凝固的技术特点。总结了高温度梯度下制备的定向凝固法单晶高温合金在组织和性能方面的研究现状, 结合作者在本科领域的研究, 着重分析了定向凝固温度梯度、凝固速率、晶体取向、熔体超温处理、熔体对流控制对组织和性能的作用规律和机制, 认为高温度梯度定向凝固是细化组织、减少缺陷、提高合金性能的重要途径。最后展望了高温合金定向凝固的发展趋势。

关键词: 定向凝固; 高温合金; 凝固组织; 持久性能

中图分类号: TG111.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2010)07-0001-09

Advances in Directional Solidification Techniques of Superalloys

LIU Lin, ZHANG Jun, SHEN Jun, HUANG Taiwen, FU Hengzhi
(Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: This paper first reviews the history of the development of directional solidification, focusing on analysis of liquid metal cooled directional solidification characteristics. We summarize solidification microstructure and mechanical properties of selected directionally solidified and single crystal superalloy prepared under high thermal directional solidification with author's research features in this field. The effects of thermal gradient, solidification rate, crystal orientation, melt-superheating and melt convection on the microstructure and mechanical properties of superalloys were analyzed. We conclude that the high thermal gradient directional solidification is an important way to refine the microstructure, reduce defects, and improve performance of superalloys. Finally, the future trends directional solidification of superalloys was prospected.

Key words: directional solidification; superalloys; solidification microstructure; stress rupture properties

1 前 言

定向凝固是一种强制性凝固过程。典型的定向凝固方法由 Bridgman 发明^[1], 其原理为由隔热层将装置的上部加热区和下部冷却区隔开而形成沿铸件轴向形成一维温度梯度, 铸件在上部被熔化和过热, 下部进行强制冷却, 凝固界面位于隔热挡板附近, 通过向下抽拉实现单向排列的凝固组织。

定向凝固技术在工业和高技术领域具有非常重要和广泛的应用。它被用来生产磁性材料、航空和地面燃机涡轮叶片、自生复合材料以及各种功能晶体。定向凝固技术具有代表性的成就是燃气轮机叶片材料的制备, 目前先进的

涡轮喷气发动机的涡轮前进口温度已达 1 950 K, 几乎所有的商用和军用先进发动机均使用定向凝固法单晶涡轮和导向叶片。为了保证发挥材料的性能潜力, 要求叶片材料的凝固组织具有择优生长的 <001> 晶向与轴向热流方向一致; 同时具有细化的凝固组织、低的枝晶偏析, 并尽可能不出现凝固缺陷和有害相。国内外大量研究表明^[2-5], 提高定向凝固过程中固-液界面前沿的温度梯度并很好地控制界面位置, 是实现上述两个目标的重要途径。高温度梯度定向凝固可以允许在更高的生长速率下实现定向凝固, 因而还极大地提高了叶片制备的效率。目前制备叶片主要采用传统的高速凝固法(High Rate Solidification, HRS), 该技术已经相当成熟, 具有设备结构简单, 工艺稳定等优点, 特别适合制备航空发动机叶片等小型铸件。

近年来, 新型单晶高温合金中添加大量难熔元素带来了结晶温度间隔增大、偏析加剧等问题。另外, 随着大尺寸工业燃气轮机(IGT)叶片制备的发展, 暴露出 HRS 技术的固有缺陷, 即温度梯度低且随凝固过程的进

收稿日期: 2009-12-09

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50771081, 50827102, 50931004); 科技部 973 计划项目(2006CB605202, 2010CB631202); 科技部 863 计划项目(2007AA03Z552)

通信作者: 刘 林, 男, 1956 年生, 教授, 博士生导师

行很快下降,使 IGT 叶片制备在传统的 HRS 定向凝固设备上难以实现^[6]。可见,高梯度定向凝固方法及相应制备装置的研究,是先进航空发动机和工业燃气轮机单晶高温合金制备的核心技术,也是近年来航空发动机热端部件制备技术竞争的热点。

在基础研究领域,定向凝固是研究金属凝固和晶体生长的基本手段之一。定向凝固的冷却速率可以由 10^{-4} K/s 到 10^4 K/s,因此可以制备从接近平衡到远离平衡的超细和亚稳态组织,在此过程中所产生的一系列凝固现象,一直是材料学家研究的重要领域。从某种意义上讲,凝固和晶体生长理论的发展以及新材料的研制,取决于定向凝固技术的发展水平。

本文回顾了定向凝固技术的发展,评述了定向凝固参数、合金熔体状态等对定向凝固法单晶高温合金组织和性能的影响规律,提出了高温梯度定向凝固技术和凝固组织控制的发展方向。

2 定向凝固技术的发展历程和特点

自从 20 世纪 60 年代以来,高温合金的发展极大地促进了定向凝固技术的进步。早期的发热铸型法^[7]由于不能获得稳定的凝固组织已经很少使用。功率降低法^[8]使用多组加热元件自下而上逐步切断功率以实现定向凝固,但由于切断功率只能分组进行,铸件轴向的凝固组织仍然不能很好地控制,特别是很难得到均匀一致的定向组织。

Bridgman 方法利用了铸型移出技术,这种相对高速率的凝固技术始于 20 世纪 70 年代^[9],现已发展成更先进的沸腾床(流态床)法,液态金属冷却法等定向凝固技术(图 1)。HRS 能充分利用各种类型的辐射挡板来隔离炉子的冷热区,从而有效地提高了温度梯度。这些挡板采用固定在铸形热发生器下面的碳基材料挡板或是水冷挡板环的形式。

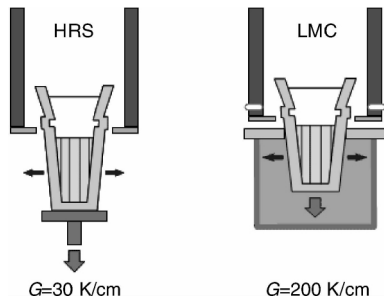


图 1 Bridgman 高速凝固法(HRS)(a)和液态金属冷却法(LMC)(b)定向凝固示意图

Fig. 1 Schematic diagram of Bridgman HRS (a) and LMC (b) directional solidification process

Bridgman 方法在凝固开始的时候,主要通过铸件把热传导到水冷板产生冷却。然而,随着铸件的拉出,其传热效果很快降低。这是因为大多数高温合金的导热能力低,铸件的散热逐渐依靠真空中模壳向水冷炉壳的辐射散热,由此导致凝固前沿的温度梯度逐渐降低。Carter 等人^[10]通过对 CMSX-4 合金定向凝固的实际测试表明,激冷板附近的温度梯度可达 200 K/cm 以上,而距离 25 cm 的叶片端部则降为 20 K/cm。相应地,冷却速率从 2 K/s 降为 0.2 K/s,如图 2 所示。为了保持稳定的凝固界面,抽出速度必须降低,否则由于成分过冷就会形成等轴晶。低的抽拉速率还导致了雀斑和晶粒偏离预期的择优生长方向,增加了废品率。降低抽拉速度也导致了生产周期的延长,引起铸模和金属反应以及铸模蠕变以致破裂。另外使用多组铸模,常常因为辐射散热的不对称导致固液界面倾斜而使上述问题更加突出。

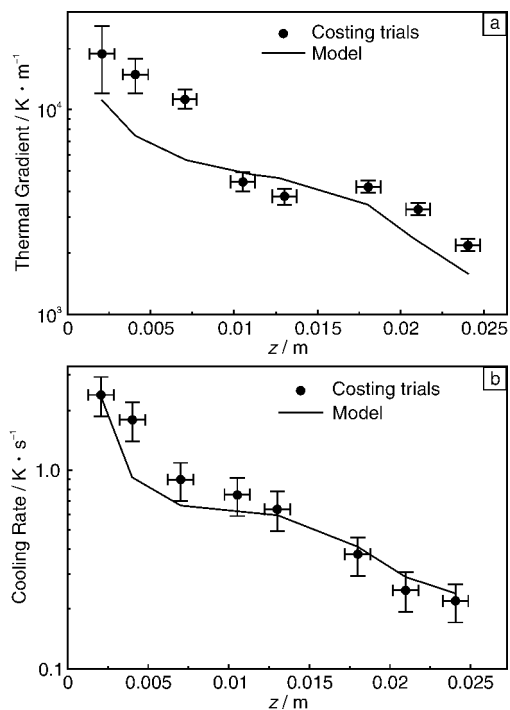


图 2 温度梯度 G (a)和冷却速率 dT/dt (b)随凝固距离的变化

Fig. 2 Variation of thermal gradient (a) and cooling rate dT/dt (b) with solidification distance

为了克服 HRS 技术定向凝固温度梯度低且不稳定的问题,研究者提出了多种新的技术,其出发点大都是加强对铸件已凝固部分的冷却。典型的有气冷法(GCC),流动床淬火法(FBQ),液态金属冷却法(LMC)等。瑞士 ABB 公司^[11]为发展 IGT 叶片制备的需要,利用 GCC 在辐射挡板下边借助高速惰性气体冷却铸件的凝固部分,其冷却效果为 HRS 技术的 2.5 倍,使单晶高温合金的一

次枝晶间距从 $450\text{ }\mu\text{m}$ 降为 $320\text{ }\mu\text{m}$ 。FBQ 法将铸件抽到利用惰性气体沸腾的固体颗粒的流动床容器中,使其周围的水冷夹层带走热量。日本东北大学 Nakagawa 等人^[12]对利用氧化锆粒子冷却 Rene80 合金的研究表明,FBQ 法的冷却效果与液态金属冷却基本相同。西北工业大学张丰收等^[13]利用固体粒子/惰性气体双相复合冷却,实现了强的冷却条件。图 3 是 K403 高温合金的固相粒子/惰性气体双相复合冷却曲线。由图 3 可见,对于高温合金 K403,在凝固初始阶段,沸腾床的冷却效果明显优于液态金属;当凝固时间超过 30 s 后,冷却效果略低于液态金属,但仍然比辐射冷却(HRS)快得多。而以液态金属(Al 或 Sn 液)为冷却介质的高温度梯度定向凝固技术(LMC)通过把铸模和铸件从炉内抽出浸没在低熔点的液态金属冷却剂容器里面进行散热。尽管这 3 种高梯度方法最终被证明都有提高温度梯度的效果,但 LMC 法有最长的实验历史,因而研究得更充分。

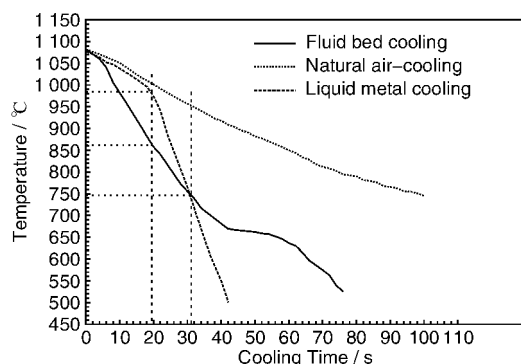


图3 K403 高温合金固体粒子/惰性气体双相复合冷却曲线

Fig. 3 Colling curves of dual-phases strengthening cooling by solid particles/inert gas for K403 superalloy

LMC 法通过铸模表面的对流比 HRS 法通过真空辐射散热显然更加有效(如图 1 所示)。LMC 的实验室研究成果及其优势已经被 Giamei 和 Tschinkel^[14]所总结。在 20 世纪 80 年代,液态金属冷却法主要使用 Al 液作为冷却介质,被前苏联采纳用来生产 Ni 基高温合金航空发动机零件^[15]。当获得定向结晶组织时,抽拉速度为 $15\sim 30\text{ mm/min}$,明显高于 HRS 技术的 $3\sim 6\text{ mm/min}$ 。自上世纪 90 年代以来,工业燃气涡轮(IGT)的发展促进了对大尺寸定向凝固法单晶叶片的需求,LMC 技术被用于研究和制备 IGT 叶片。由于叶片长达 $400\sim 600\text{ mm}$,体积增大,比表面积减小,降低了 HRS 定向凝固时的散热效率,致使温度梯度下降。更为重要的是,底部激冷板根本无法冷却长尺寸叶片的端部,导致轴向的温度梯度迅速降低而出现等轴晶。LMC 技术由于零件始终浸在液态金属中,冷却效果比较稳定,在很大程度上克服了

HRS 法的缺点,因而得到充分的重视,特别是对于大尺寸叶片显示出明显的优越性。

工业规模 LMC 设备的温度梯度至少是使用传统 HRS 法的 3 倍。图 4 表示 PD 法、HRS 法和 LMC 法的典型温度梯度分别为:小于 20, $20\sim 40$, $80\sim 100\text{ }^{\circ}\text{C/cm}$, LMC 由于采用不同的冷却介质,其温度梯度还有更大的提高空间。在 LMC 技术中,作为冷却液的 Sn 比 Al 更有优势,因为它具有较低的熔点($232\text{ }^{\circ}\text{C}$),加之 Sn 比其他的冷却剂密度大,这允许一层薄的氧化铝颗粒在液态 Sn 的表面,作为炉子冷热区之间的隔热屏障。

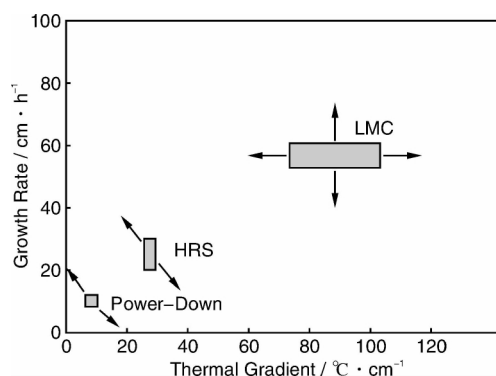


图4 各种定向凝固方法的生长速度与温度梯度关系的范围

Fig. 4 Range of effect of thermal gradient on growth rate for various directional solidification techniques

LMC 技术在近年来大型工业燃气轮机叶片的研制中受到高度重视,研究步伐明显加快。美国密西根大学与 GE 公司合作研制了温度梯度为 $150\sim 400\text{ K/cm}$ 的定向凝固中试设备^[2]。美国 Howmet 公司与橡树岭国家实验室合作,对比考察了高梯度定向凝固和常规定向凝固方法,但未公布温度梯度的大小^[16]。俄罗斯全俄航空材料研究院声称已实现温度梯度为 $200\sim 250\text{ K/cm}$ 的 LMC 法^[17],可使高温合金强度提高 $10\%\sim 15\%$,疲劳性能提高 $30\%\sim 40\%$ 。西北工业大学长期致力于高梯度定向凝固原理和方法的研究,通过局部强化加热、区熔-液态金属冷却(ZLMC)、优化辐射挡板设计等技术,研制了温度梯度为 $100\sim 1\,000\text{ K/cm}$ 的系列的定向凝固实验装置^[18-19],形成了以高梯度、亚快速定向凝固和制备超细化组织为主要特征的研究方向。中科院金属研究所于 2003 年研制出国内首台工程化 LMC 设备^[3],并成功制备了 200 mm 长的实心单晶高温合金叶片和 300 mm 长的定向凝固叶片。

提高温度梯度除了提供稳定的强化冷却源以外,提高加热温度是非常有效的方法。我们将 DD3 高温合金在 $100\text{ }\mu\text{m/s}$ 抽拉速率下进行定向凝固,测定了在不同试样加热温度下的温度梯度,发现将过热温度提高 $130\text{ }^{\circ}\text{C}$,

温度梯度增加了 2 倍之多, 见表 1。

表 1 DD3 合金加热温度对温度梯度的影响($\phi 7\text{ mm}$, $V=100\text{ }\mu\text{m/s}$)

Table 1 Thermal gradients with different heating temperatures for DD3 alloy

Heating temperature/ $^{\circ}\text{C}$	1 450	1 500	1 550	1 580
Thermal gradient/ $^{\circ}\text{C} \cdot \text{cm}^{-1}$	102	275	330	365

3 定向凝固高温合金的显微组织

3.1 温度梯度和凝固速率对单晶高温合金凝固组织的影响

作者利用双区电阻加热 - LMC 定向凝固方法, 在温度梯度为 238 K/cm 条件下, 研究了一种含 Re 的实验

单晶高温合金的凝固组织。图 5 是该合金采用不同抽拉速度所获得的显微组织, 从图看出, 在 $2\sim 500\text{ }\mu\text{m/s}$ 的抽拉速率范围内, 随着抽拉速率的增加, 分别得到了平界面 - 胞状 - 粗枝晶 - 细枝晶的凝固组织。当抽拉速率为 $3.3\text{ }\mu\text{m/s}$ 时, 就可以得到平界面的凝固组织, 而结晶温度间隔与本实验合金相近的 CMSX-10 合金, 在温度梯度 138 K/cm 的条件下, 当抽拉速率低于 $0.5\text{ }\mu\text{m/s}$ 时才能得到平界面^[20], 证明高温温度梯度显著提高了界面稳定性。当 $V=500\text{ }\mu\text{m/s}$ 时, 一次枝晶间距 λ_1 和二次枝晶间距 λ_2 分别减小到 $61.3\text{ }\mu\text{m}$ 和 $10.6\text{ }\mu\text{m}$, 见表 2。从表中还可以看出, 随着抽拉速率的增加, γ' 相被明显的细化, 且分布更加均匀, 抽拉速率为 $500\text{ }\mu\text{m/s}$ 时, 枝晶干 γ' 相尺寸减小到约 $0.04\text{ }\mu\text{m}$, γ' 相形态也发生了显著的改变, 逐渐由立方体形态向球形转变。

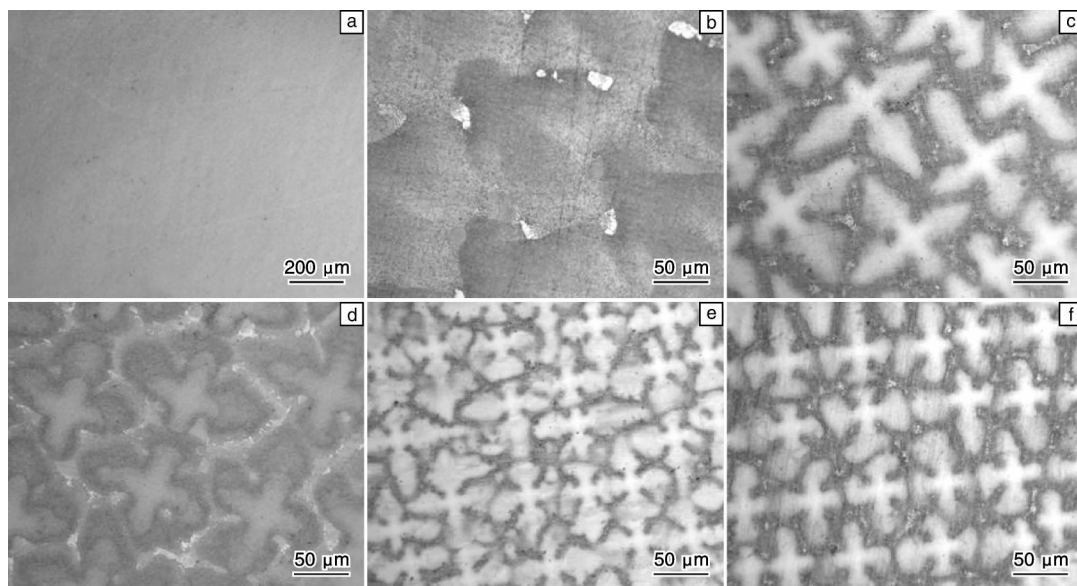


图 5 不同抽拉速率下, 含 Re 单晶高温合金凝固组织横截面枝晶形貌(温度梯度约为 238 K/cm)

Fig. 5 Transverse micrographs of rhenium contained single crystal superalloy at different withdrawal rate ($G=238\text{ K/cm}$):

(a) $2\text{ }\mu\text{m/s}$, (b) $10\text{ }\mu\text{m/s}$, (c) $50\text{ }\mu\text{m/s}$, (d) $100\text{ }\mu\text{m/s}$, (e) $200\text{ }\mu\text{m/s}$, and (f) $500\text{ }\mu\text{m/s}$

表 2 不同抽拉速率下, 含 Re 单晶高温合金一次枝晶间距、二次枝晶间距、共晶、 γ' 相的测试结果

Table 2 λ_1 , λ_2 , γ' , eutectic for rhenium containing single crystal superalloy at different withdrawal rate

V $/\mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	Interface morphology	λ_1 $/\mu\text{m}$	λ_2 $/\mu\text{m}$	Eutectic volume fraction /%	Average size of γ' $/\mu\text{m}$
3.3	Planar				0.40
10	Cell-dendrite	168.5	33.7	3.84	0.42
50	Dendrite	103.3	19.4	9.13	0.23
100	Dendrite	90.5	16.6	10.76	0.15
200	Dendrite	73.9	14.3	11.66	0.17
500	Dendrite	61.3	10.4	6.75	0.04

图 6 为本实验含 Re 单晶高温合金在不同抽拉速率下的元素偏析比, 从图中可以看出, 随抽拉速率的增大, Re, W, Co 等元素的偏析比呈现出先增大后减小的趋势, 特别是对于偏析比最大的 Re 元素, 偏析比由 2.29 降低到 1.71, 降幅达 25.3%。

由于本实验的高温温度梯度 (238 K/cm) 远高于普通定向凝固 ($G \approx 20 \sim 40\text{ K/cm}$), 有效的减小了凝固界面前沿的成分过冷, 因而在很高的抽拉速率下, 仍可以得到 $\langle 001 \rangle$ 取向的定向凝固组织, 一次枝晶间距仅为 $60 \sim 170\text{ }\mu\text{m}$, 此值远低于 Pollock 等人给出的第 3 代单晶高温合金 SX-1 凝固缺陷产生的枝晶间距判据 ($\lambda_1 < 320\text{ }\mu\text{m}$)^[21]。表 3 为不同条件下, 高温合金定向凝固参

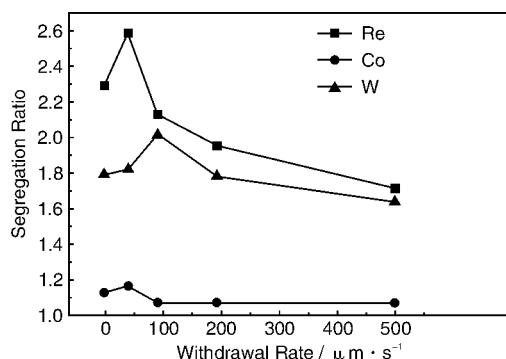


图6 含 Re 单晶高温合金铸态枝晶组织中各元素偏析比与抽拉速度的关系(温度梯度 $G=238 \text{ K/cm}$)

Fig. 6 Effect of withdrawal rate on elemental segregation ratio for single crystal superalloy of rhenium containing

表3 高温温度梯度与普通定向条件下几种单晶高温合金凝固参数

Table 3 Solidification parameters under high thermal gradient and industry condition for single crystal superalloys

Alloys	Cooling rate/ $\text{K} \cdot \text{s}^{-1}$	$G/\text{K} \cdot \text{cm}^{-1}$	$V/\mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	$\lambda_1/\mu\text{m}$	Reference
SX-1	0.01 ~ 0.77	10	4.2 ~ 113	166 ~ 686	[21]
CMSX-10	0.02 ~ 0.20	15 ~ 20	13.9 ~ 97.2	188 ~ 390	[22]
RR2100	0.17	100	16.7	250	[23]
CMSX-4	0.08 ~ 0.24	30 ~ 60	19 ~ 41	227 ~ 315	[24]
PWA1484	0.02 ~ 0.17	17 ~ 40	5 ~ 100	359 ~ 454	[25]
Experimental superalloy	0.28	50	55.6	250	[26]
This expl. superalloy	0.23 ~ 10	283	10 ~ 500	60 ~ 170	Author's research

测量值。可以看出,在各种凝固速率下,随熔体超温处理温度的提高,合金一次枝晶间距明显减小,说明熔体超温处理可有效细化合金一次枝晶。同时, γ' 强化相也得到细化、枝晶偏析减轻^[27]。

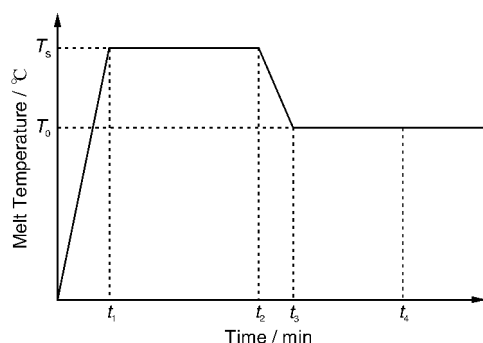


图7 熔体超温处理制度示意图

Fig. 7 Schematic diagram of melt superheating treatment

3.3 熔体强制对流对定向凝固组织的影响

熔体对流对枝晶间距也有明显影响。我们通过研究感应加热过程的熔体流动发现,在凝固速率为 $100 \mu\text{m/s}$ 下,随着流动强度的增加(通过无量纲参数泰勒数表征),DZ125 高温合金一次枝晶间距呈指数衰减,最小达 $65.8 \mu\text{m}$ (图9)。

数和组织比较,从中可以看出,采用高温温度梯度定向凝固可明显提高冷却速度,对细化枝晶的作用非常明显。特别需要指出的是,枝晶间距是凝固组织的重要特征尺寸,反映了合金枝晶偏析的尺度和均匀化处理的扩散距离,对铸态 Ni 基单晶高温合金的性能及热处理制度都有重要的影响。

3.2 熔体超温处理对定向凝固组织的影响

通过控制合金熔体的物理化学状态也可以控制凝固组织。如图7所示,将合金加热到熔体超温处理温度 T_s ,保温 $t_2 \sim t_1$ 时间,冷却至温度 T_0 进行定向凝固。对于 DD3 单晶高温合金,熔体过热到 $1650 \sim 1780 \text{ }^\circ\text{C}$ 后,降至正常凝固温度 $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ 后定向凝固。图8为不同熔体超温处理温度下 DD3 单晶高温合金的一次枝晶间距

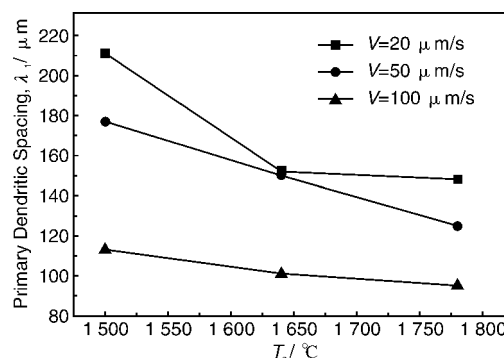


图8 DD3 单晶高温合金熔体超温处理对一次枝晶间距的影响

Fig. 8 The effect of melt superheating treatment on primary dendrite spacing of DD3 single crystal superalloy

同时,由于强迫对流增大,枝晶定向性将明显减弱。图10是 DZ125 高温合金在不同对流强度下的微观组织。图10 a, 10 b 的定向凝固效果良好,对流对枝晶生长的定向性未产生明显影响。图10 c 中枝晶的取向已经不太一致,但是总体的定向效果仍然存在。图10 d 中的强制对流已经使得枝晶取向发生严重偏转,且方向不一致,同时部分柱状晶已经被打断,形成了游离的针状枝晶。

由以上分析可见,调整温度梯度、凝固速率等定向

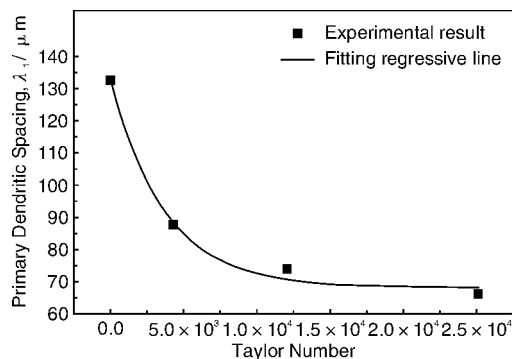


图 9 流动强度对 DZ125 高温合金一次枝晶间距的影响

Fig. 9 Influence of convection strength on primary dendrite spacings

凝固参数是控制高温合金凝固组织的主要方法。熔体超温处理也明显影响凝固组织；获得定向良好的枝晶，还应注意控制熔体的流动。

4 定向凝固高温合金的性能

组织尺度的变化主要依赖于定向凝固的温度梯度和凝固速率，因此，在过去的 30 年间，国内外一直对定向凝固单晶高温合金在不同组织尺度下的性能进行了大量研究，特别是高温合金在不同温度梯度下的力学性能的研究受到重视。

图 11 给出了在低温度梯度和高温度梯度下定向凝固

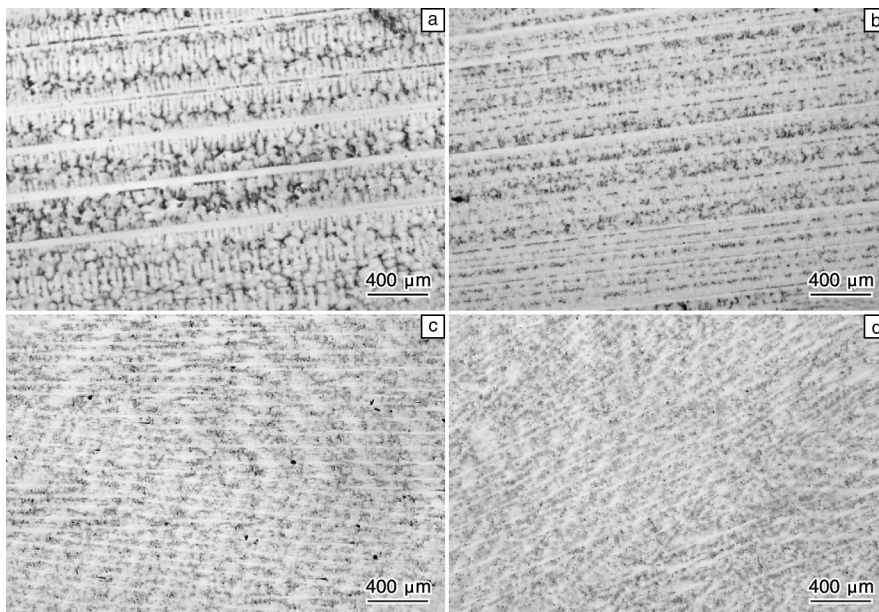


图 10 DZ125 高温合金在不同对流强度下微观组织的演化：(a)，(b)，(c)，(d) 对应的泰勒数分别为 30，4 300，12 000，25 200

Fig. 10 Microstructure evolution of DZ125 under different convection strength: (a), (b), (c), and (d) corresponding to Taylor number 30, 4 300, 12 000, and 25 200 respectively

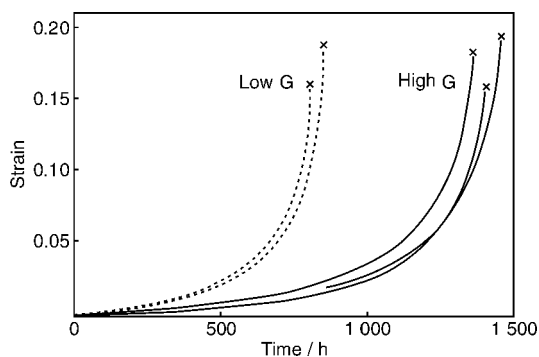
图 11 在低温度梯度 (40 °C/cm) 和高梯度 (130 °C/cm) 定向凝固的 Mar-M246 合金的蠕变曲线 (150 MNm⁻², 850 °C)

Fig. 11 Creep curves of Mar-M246 alloy under low thermal gradient (40 °C/cm) and high thermal gradient (130 °C/cm)

的 Mar-M246 单晶高温合金的蠕变曲线，从图可以看出，高梯度下定向凝固的单晶高温合金的蠕变性能得到明显提高，温度梯度提高约 3 倍，持久寿命从约 800 h 提高到约 1 400 h。图 12 给出了在不同温度梯度下定向凝固的 CMSX-2 单晶高温合金的疲劳特性，可以看出，高温度梯度下合金的疲劳性能高得多。图 13 表示了 GE 公司用不同方法制备的 GTD-444 单晶高温合金的低周疲劳性能。与常规定向凝固 (Radiation Cast, RC) 相比，LMC 方法不仅提高疲劳寿命 25% ~ 70%，而且还缩小测试数据的分散度达 5 倍之多。

上述研究的凝固速率均比较低，还不能完整反映温度梯度对高温合金力学性能的作用。作者研究了在温度梯度为 500 °C/cm 和凝固速率高达 800 μm/s 的定向凝

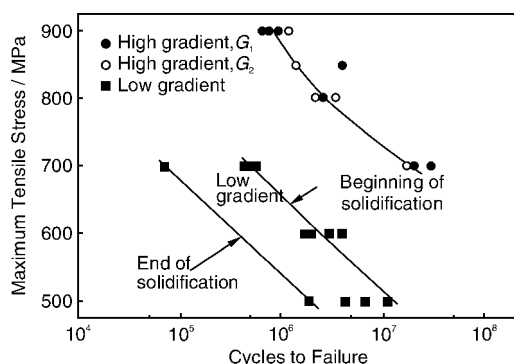


图 12 在不同温度梯度下定向凝固的 CMSX-2 合金的疲劳特性

Fig. 12 Fatigue properties of CMSX-2 superalloy prepared under various temperature gradients

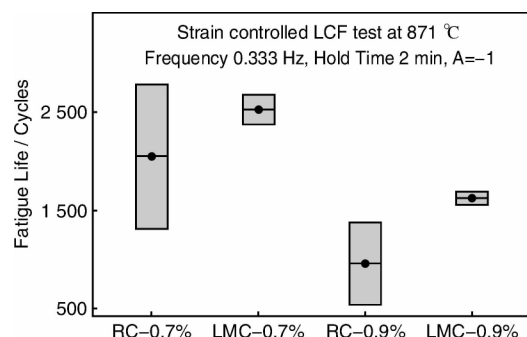


图 13 LMC 和 RC 定向凝固的 GTD 444 单晶高温合金在 871 °C 下的低周疲劳寿命比较

Fig. 13 Low-cycle fatigue properties of GTD-444 superalloy directionally solidified by LMC and RC at 871 °C

固条件下, DZ125 定向凝固高温合金在 980 °C/235 MPa 条件下的持久性能。表 4 列出了不同凝固速率下该合金的枝晶间距及高温持久性能数据。可以看出, 随着凝固速率从 50 $\mu\text{m/s}$ 增加到 500 $\mu\text{m/s}$ 时, 平均高温持久寿命从 77.8 h 增加到 98 h, 而在相同测试条件下的标准平均持久寿命为 69.5 h^[31]。当凝固速率增大到 800 $\mu\text{m/s}$ 时, 持久寿命有所降低, 为 69.6 h。高凝固速率下的持久延伸率与标准相当, 而断面收缩率略有提高。高温度梯度定向凝固条件下持久寿命的提高主要是由于其凝固过程中的冷却速率被大大提高, 从而获得了超细化的枝晶间距和低的枝晶偏析。但是, 定向凝固合金的力学性能还受到晶体生长取向的影响。为此, 我们测定了不同定向凝固速率下 DZ125 合金中晶粒与 <001> 取向的偏离度, 见表 5。可以看出, 随着定向凝固速率的增加, 合金的结晶取向与轴向的平均偏离度呈增大趋势, 从而降低了高温合金的持久寿命。但是凝固速率的增加又使一次枝晶臂间距减小而提高了高温合金的持久寿命。两者的相互作用, 应该存在

一个持久寿命的极值点。在本实验条件下, 该值出现的凝固速率条件约为 500 $\mu\text{m/s}$ 。可见, 凝固速率还应控制在一定范围内, 以保证晶体生长取向的一致性。

表 4 定向凝固 DZ125 合金的高温持久性能(980 °C/235 MPa)

Table 4 Stress rupture properties of DZ125 superalloy directionally solidified under 980 °C/235 MPa

Solidification rate/ $\mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	Dendrite spacings/ μm	Stress rupture life/h	Elongation /%	Shrinkage of area/%
50	94	77.8	18.5	37
100	79.5	84.5	19.5	51
255	65.8	90.1	32	54
500	43.2	98	36.5	65.5
800	35.8	69.6	30.5	64
Unknown	Unknown	65 ~ 72	27.6 ~ 32.8	33.5 ~ 55.0 *

* Data from reference[31]

表 5 DZ125 高温合金不同定向凝固速率结晶取向与轴向的平均偏离度

Table 5 Average deviation of column grains from <001> under different solidification rates for DZ125 alloy

Solidification rate/ $\mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	50	100	255	500	800
Deviation from <001>/(°)	6	5	9	10	12

合金熔体经超温处理后, 同样可以提高其持久性能。表 6 列出了 DD3 单晶高温合金在 1 040 °C/190 MPa 条件下的持久性能, 可见随超温处理温度的提高, DD3 单晶高温合金的持久寿命和塑性指标持续提高。其原因在于熔体超温处理显著细化了凝固组织, 而对单晶取向偏离度影响较小, DD3 合金 <001> 取向偏离角均可控制在 5° 以内。

表 6 熔体超温处理定向凝固 DD3 单晶高温合金 1 040 °C/190 MPa 条件下的持久性能^[33]

Table 6 Stress rupture properties of DD3 single crystal superalloys directionally solidified with melt superheating treatment under 1 040 °C/190 MPa^[33]

Superheating temp/°C	Stress rupture life/h	Elongation /%	Shrinkage of area/%
1 500	38.5	12.2	53.0
1 640	43.7	18.2	46.0
1 780	52.5	35.5	59.5

5 结 语

以液态金属冷却为代表的高温度梯度定向凝固技术, 目前已成为制备航空发动机和燃气轮机叶片的重要发展方向。但目前还需根据定向凝固法单晶高温合金的凝固特点, 建立晶体尺寸、截面变化、外界控制参量对

其生长取向的影响规律,探讨元素偏析、熔体对流和凝固析出相等对组织和缺陷的作用机理,深入研究该过程中的组织特点及对性能的影响规律,建立凝固组织-缺陷-力学性能之间的关系表达,才能进一步提高产品质量和生产效率,以使高梯度定向凝固实现工业应用。

定向凝固工艺控制应着重以下几方面的研究:①对液态金属冷却法,要解决Sn液对合金的污染、凝固界面位置控制等问题;②熔体超温处理,有可能成为控制高温合金凝固组织的新技术,但还需解决元素烧损以及耐高温坩埚等问题;③熔体强制流动可以有效细化枝晶组织,但同时会影响凝固的定向性,因此其流动强度应加以控制;④高温度梯度定向凝固可以显著提高合金的持久性能和疲劳寿命,但过快的凝固速率导致柱晶生长偏离<001>取向,由此引起持久强度的下降。因此,根据温度梯度的大小,控制适当的凝固速率,才能获得最佳的力学性能。

致谢 对刘刚、邹敏明、张卫国、闵志先、王长帅、葛丙明、赵新宝、高斯峰、余竹焕等人对本文的贡献谨表谢意。

参考文献 References

- [1] Bridgman P W. *Crystals and Their Manufacture*, Mass Field: Cambridge, Serial No 88650[P]. 1926-02-16.
- [2] Elliott A J, Tin S, King W T, *et al.* Directional Solidification of Large Superalloy Castings with Radiation and Liquid Metal Cooling: A Comparative Assessment[J]. *Metall Mater Trans*, 2004, 35A(10): 3 221-3 231.
- [3] Zhang J, Lou L H. Directional Solidification Assisted by Liquid Metal Cooling[J]. *J Mater Sci Technol*, 2007, 23(3): 289-300.
- [4] Fu H Z, Geng X G. High Rate Directional Solidification and Its Application to Single Crystal Superalloys[J]. *Sci Techn Adv Mater*, 2001(2): 197-204.
- [5] Liu L, Huang T W, Zhang J, *et al.* Microstructure and Stress Rupture Properties of Single Crystal Superalloy CMSX-2 under High Thermal Gradient Directional Solidification[J]. *Mater Lett*, 2007, 61: 227-230.
- [6] Seth B B. Superalloys-The Utility Gas Turbine Perspective[C]//Pollock T M. *Superalloys 2000*. Warrendale, PA: TMS, 2000: 3-16.
- [7] Kiesler A J. *Method and Apparatus for Producing Grain-Oriented Ingots*: US 2 1051 272[P]. 1960-09-06.
- [8] Gell M, Sullivan C P, Versnyder F L. Casting and Properties of Unidirectionally Solidified Superalloys[C]//Burke J J. *Solidification Technology*. Chestnut Hill, MA: Brook Hill, 1974, 141-164.
- [9] Versnyder F L, Shank M E. The Development of Columnar Grain and Single Crystal High Temperature Materials Through Directional Solidification[J]. *Mater Sci Eng*, 1970(6): 213-247.
- [10] Carter P, Cox D, Gandin C-A, *et al.* Grain Selection in Single-Crystal Superalloy Castings[C]//Canter B. *Solidification and Casting*. London: IOP, 2003, 106-120.
- [11] Konter M, Kats E, Hofmann N. A Novel Casting Process for Single Crystal Gas Turbine Components[C]//Pollock T M. *Superalloys 2000*. Warrendale, PA: TMS, 2000: 189-200.
- [12] Nakagawa Y G, Ohtomo Y, Saiga Y. Heat Treatment, Microstructure, and Creep Strength of $\gamma/\gamma' - \alpha$ Eutectic Directionally Solidified by Fluidized Bed Quenching[C]//Tien J K, Wlodek S T. *Superalloys 1980*. Metals Park, OH: American Society for Metals, 1980, 267-274.
- [13] Zhang Fengshou (张丰收). *Directional Solidification with Electromagnetic Soft Contact Shaping of Special Alloys*(特种合金软接触电磁成形定向凝固技术研究)[D]. Xi'an: Northwestem Polytechnical University, 2004.
- [14] Giamei A F, Tschinkel J G. Liquid Metal Cooling: A New Solidification Technique[J]. *Metall Trans A*, 1976, 7A(10): 1 427-1 434.
- [15] Shalin R E, Pankratov V A. Single-Crystal Casting of Nickel-Base Superalloys by Directional Rapid Solidification[J]. *Metallurgical Science and Technology*, 1992, 10(1): 3-10.
- [16] Clemens M L, Price A, Bellows R S. Advanced Solidification Processing of an Industrial Gas Turbine Engine Component[J]. *JOM*, 2003, 55(3): 27-31.
- [17] Bondarenko Y A, Kablov E N. Directional Crystallization of High-Temperature Alloys with Elevate Temperature Gradient[J]. *Metal Science and Heat Treatment*, 2002, 44(7-8): 288-291.
- [18] Fu Hengzhi (傅恒志), Guo Jingjie (郭景杰), Liu Lin (刘林). *Directional Solidification and the Processing of Advanced Materials*(先进材料定向凝固)[M]. Beijing: Science Press, 2008.
- [19] Liu Lin, Huang Taiwen, Qu Min, *et al.* High Thermal Gradient Directional Solidification and Its Application in the Processing of Nickel-Based Superalloys[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2010, 210(1): 159-165.
- [20] Seong Moon Seo, Je Hyun Lee, Young Soo Yoo, *et al.* Solute Redistribution during Planar and Dendritic Growth of Directionally Solidified Nickel-Based Superalloy CMSX-10[C]//Reed R C, Green K A. *Superalloys 2008*. Warrendale, PA: TMS, 2008: 277-286.
- [21] Pollock T M, Murphy W H. The Breakdown of Single-Crystal Solidification in High Refractory Nickel-Based Alloy[J]. *Metal Mater Trans A*, 1996, 27A(4): 1 081-1 094.
- [22] Wilson B C, Cutler E R, Fuchs G E. Effect of Solidification Parameters on the Microstructures and Properties of CMSX-10[J]. *Mater Sci Eng A*, 2008, 479: 356-364.

- [23] Thiurumalai A, Akhtar A, Reed R C. Extent of Back Diffusion during Solidification of Experimental Nickel Based Single Crystal Superalloy[J]. *Mater Sci Tech*, 2006, 22(1): 1-13.
- [24] D'Souza N, Ardakani M G, McLean M, *et al.* Directional and Single-Crystal Solidification of Ni-Base superalloys: Part I. The Role of Curved Isotherms on Grain Selection[J]. *Metall Mater Trans A*, 2000, 31A(11): 2 877-2 886.
- [25] Li Lichun. *Microstructural Development and Segregation Effects in Directionally Solidified Nickel-Based Superalloy PWA 1484*[D]. Alabama: Auburn University, 2002.
- [26] Kearsey R M, Beddoes J C, Jones P. Compositional Design Considerations for Microsegregation in Dingle Crystal Superalloys Systems[J]. *Intermetallics*, 2004, 12: 903-907.
- [27] Zou Minming(邹敏明), Zhang Jun(张 军), Liu Lin(刘 林). 熔体超温处理对 DD3 镍基单晶高温合金凝固组织的影响[J]. *Acta Metall Sinica*(金属学报), 2008, 44(1): 59-63.
- [28] McLean M. *Directionally Solidified Materials for High Temperature Service*[M]. London: The Metals Society, 1983.
- [29] Hofweber J, Fiore N F, Beihara W T. Effect of Solidification Substructure on the Mechanical Properties of a Nickel-Base Superalloy[J]. *Mater Sci Eng*, 1977, 27: 157-162.
- [30] Balsone S, Feng G, Peterson L, *et al.* Microstructure and Mechanical Behavior of Liquid Metal Cooled Directionally Solidified GTD-444[C]//Rappaz M, Trivedi R. *Solidification Processes and Microstructures: A Symposium in Honor of Wilfried Kurz*. Warrendale, PA: TMS, 2004: 77-83.
- [31] The Editorial Committee of This Book(本书编委员). *Practical Handbook of Engineering Material Vol 2: Deformed Superalloy, Cast Superalloy*(工程材料实用手册 第二卷: 变形高温合金, 铸造高温合金)[M]. Beijing: China Standard Press, 2001: 775.
- [32] Zhang Weiguo(张卫国). *Microstructure and Properties of DZ125 Alloy under High Temperature Gradient Directional Solidification*(高温梯度定向凝固 DZ125 合金组织及性能研究)[D]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University, 2009.
- [33] Zhang Jun, Li Bo, Zou Minming, *et al.* Microstructure and Stress Rupture Property of Ni-Based Monocrystal Superalloy with Melt Superheating Treatment[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 484: 753-756.

Strain Engineering in Light-Harvesting Materials

Nanoscale interfaces play a pivotal role in determining materials properties. Heterostructures created from nanoscale building blocks may tolerate more defects and strain compared to their bulk counterparts, leading to significant changes in electronic and optical properties. In this study, first-principles calculations were employed to examine how strain affects the electronic band gap of cadmium telluride/cadmium selenide core-shell nanowires. These nanoscale heterostructures are important for light-harvesting applications such as solar cells, as the well-studied component materials have band gaps that align with the solar spectrum. The researchers showed a reduction in the electronic band gap of the CdSe core as the CdTe shell thickness was increased, resulting from strain due to lattice mismatch. The magnitude of this effect is comparable to, yet distinct from, quantum confinement, providing scientists with a useful strain engineering knob for adjusting the electronic and optical properties of nanoscale heterostructures.

(From: http://www.mrs.org/s_mrs/sec.asp?CID=1920&DID=84063)

Crystal Structure of Ribose Solved

D-Ribose is just a small molecule, but an extremely important one for life forms. It belongs to the chemical class of sugars. Its backbone is a chain of five carbon atoms, four of them carry an OH group, the fifth an oxygen atom attached by a double bond. But what form does crystalline ribose adopt? Whereas the structures of other important sugars have been known for a long time, ribose has been reluctant to reveal its secret; and the compound is extremely difficult to crystallize. Researchers have finally succeeded in cracking the structure. By using complex computer calculations, they were first able to obtain meaningful results from X-ray diffraction analyses of powder samples. Then they were also able to produce single crystals by zone-melting recrystallization.

(From: http://www.mrs.org/s_mrs/sec.asp?CID=1920&DID=84063)