

Ti/Al 比对镍基单晶高温合金组织和持久性能的影响

刘丽荣^{1,2}, 金涛², 陈海军³, 孙晓峰², 管恒荣², 胡壮麒²

(1. 沈阳工业大学, 辽宁 沈阳 110023)

(2. 中科院金属研究所, 辽宁 沈阳 110016)

(3. 辽河石油勘探局总机械厂, 辽宁 盘锦 124209)

摘要: 研究了 Al+Ti 原子总量相同、Ti/Al 比不同的 3 种单晶高温合金的微观组织和持久性能, 讨论了无 Re 单晶高温合金中 Al 和 Ti 元素的成分设计原则。利用金相显微镜和扫描电镜对铸态和热处理态组织进行观察和分析; 利用透射电镜的 EDS 对合金元素在两相中的分配比和错配度进行测试和分析。结果表明: 随着 Ti/Al 比的增加, 合金铸态枝晶间的 γ' - γ 共晶含量略有增加; 热处理态 γ' 相尺寸略有降低, γ' 相形貌逐渐规则, 错配度略有降低。Ti/Al 比的变化对合金的相变温度影响不大。Ti/Al 比的变化对合金元素在两相中的分配有明显的影 响, 高 Ti/Al 比使合金元素在 γ' 和 γ 中的分配比更偏离于 1。随着 Ti/Al 比的增加, 合金的持久寿命逐渐增加。

关键词: 单晶高温合金; 微观组织; 持久性能; Ti/Al 比;

中图分类号: TG 132.3⁺; TG 113.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)04-0612-05

具有面心立方 L12 结构的 γ' 相是镍基单晶高温合金中的主要强化相, Al 和 Ti 都是重要的 γ' 相形成元素^[1,2]。到目前为止, 单晶高温合金已经发展到了第 4 代甚至第 5 代。纵观几代合金中 Al 和 Ti 的含量特点如下: 第 1 代中都含有较高的 Ti 含量, Al 含量较低; 第 2 代含 Re 合金含有较少的 Ti, 第 3 代含有少量或不含 Ti, 即 Ti 含量逐渐降低, Ti/Al 比逐渐降低。但是有关 Ti/Al 比逐渐降低的原因, 到目前为止也没有清楚的解释。而 Ti/Al 比的降低是不是所有高温合金的发展方向, 这已成为单晶高温合金发展的重要问题。

关于单晶高温合金 Ti/Al 比的研究, 前人已有一定的基础。在高温合金 CMSX-11B^[3] 中, 提高 Ti/Al 比是为了获得较好的抗腐蚀特性。为提高可铸性必须降低 Ti/Al 比^[4]。当 DD3 合金的 Al+Ti 超过 8.3% (质量分数, 下同) 后, 其点阵错配大于 0.001 nm (错配度大于 0.28%), 1040 °C 的高温性能下降。Al+Ti 总量在 8%~10% 时强度最高, 并考虑到 Ti/Al 比对 γ' 粒子稳定性和抗氧化性的影响, 该比值应控制在 ≤ 0.4 ^[5]。研究表明, 控制 Ti/Al 比主要是为了提高合金的抗腐蚀性能, 而 Ti/Al 比对单晶高温合金的持久性能的影响则少有报道。因此, 本研究以一种单晶高温

合金为基体材料, 通过改变 Al 和 Ti 元素含量来考察 Ti/Al 比对合金的组织与力学性能的影响。

1 实验

实验选用的 3 种单晶高温合金的化学成分及相应 Ti/Al 比列于表 1。在 VIM-25/50F 型真空感应炉中熔炼母合金并浇铸成 $\Phi 8 \text{ mm} \times 80 \text{ mm}$ 的试样。单晶高温合金试样是在工业用大型双区加热 ZGD-2 真空高梯度单晶炉上制备的。

表 1 3 种合金的名义成分

Table 1 Nominal composition of three alloys ($\omega/\%$)

No.	Cr	Co	W	Mo	Al	Ti	Ta	Ni	Ti/Al ratio
1	6	5	8	2	5	2	6	Bal.	0.4
2	6	5	8	2	5.56	1	6	Bal.	0.18
3	6	5	8	2	6.18	0	6	Bal.	0

利用差热分析仪测量了 3 种铸态合金的初熔温度和其他相变温度。根据初熔温度制定相应的热处理制度, 然后利用 S3400N 扫描电镜和 Leica 光学金相显微镜对合金的铸态和热处理态组织进行观察和分析。热处理后的试样依据航空标准加工成标距为 25 mm 的拉伸持久试样。拉伸持久试验在 GWT304 型高

收到初稿日期: 2008-03-27; 收到修改稿日期: 2009-01-22

基金项目: 辽宁省教育厅高等学校科学技术研究项目 (20060639)

作者简介: 刘丽荣, 女, 1976 年生, 博士, 副教授, 沈阳工业大学材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110023, 电话: 024-25691530, E-mail: lrliu866@sohu.com

温拉伸持久试验机上进行, 试验条件为 1010 °C, 248 MPa。

将热处理态试样制备成透射电镜样品, 然后在带有能谱的透射电镜上进行 γ' 和 γ 两相的成分测量, 以计算合金元素在两相中的分配比和两相错配度。拉伸断裂后的试样的纵剖面微观组织在 S3400N 扫描电镜下进行观察和分析。

2 结果及分析

2.1 Ti/Al 比对合金铸态组织的影响

在 Al+Ti 原子总量相同、Ti/Al 比不同的情况下, 3 种合金的铸态组织都为枝晶结构, 如图 1 所示。但 3 种合金的铸态组织存在明显的差别: 随着 Ti/Al 比的增加, 一次枝晶间距有所增加, 三次枝晶逐渐出现。同时, 随着 Ti/Al 比的增加, 枝晶间区域的 γ' - γ 共晶百分含量略有增加。在 3 种单晶高温合金中, Al、Ti 原子数之和基本相同, 因此, 从图 1 中 3 种合金的共晶含量可以推测, Ti 元素对共晶的贡献要略大于 Al, 这可能和 Ti 元素促进偏析有关。因此从铸态组织形态看, 低的 Ti/Al 比似乎更好些。

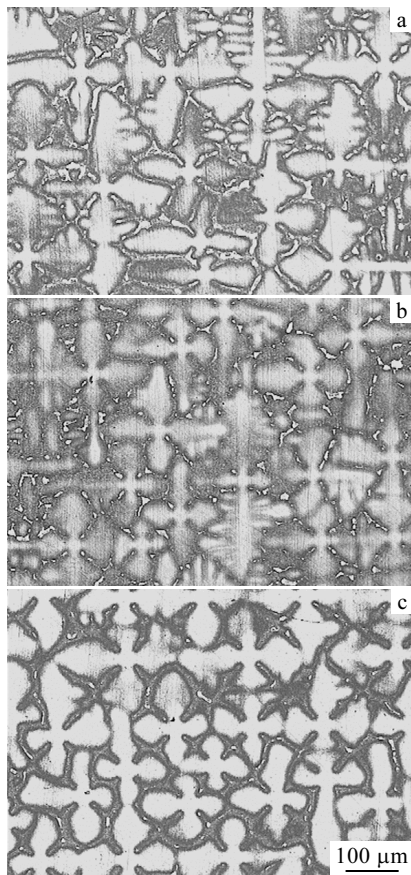


图 1 3 种合金的铸态枝晶组织

Fig.1 As-cast dendrite structure of three alloys: (a) alloy 1, (b) alloy 2, and (c) alloy 3

图 2 是 3 种合金的 DTA 曲线。由图 2 可知, 3 条曲线上都主要有 2 个吸热峰, 第 1 个吸热峰为共晶的熔化峰, 第 2 个峰为整个合金的熔化峰。在定向凝固过程中, 共晶是凝固过程最后形成的。所以, 当合金中不含有其它杂质相时, 合金初熔温度指的就是共晶的熔化温度。因此, 合金的初熔温度的差别主要表现在共晶熔化温度的差别。由图 2 可以看出, 3 种合金的初熔温度差别不大。峰的位置决定的是相变温度, 而峰的高度或峰所覆盖的面积决定了该相变的量, 由图 2 的峰形可以看出, Ti/Al 比为 0.4 的合金 1 的共晶含量最大, Ti/Al 比为 0.18 的合金 2 其次, 不含 Ti 的合金 3 的共晶最少, 这与从铸态组织中获得的结果基本吻合。

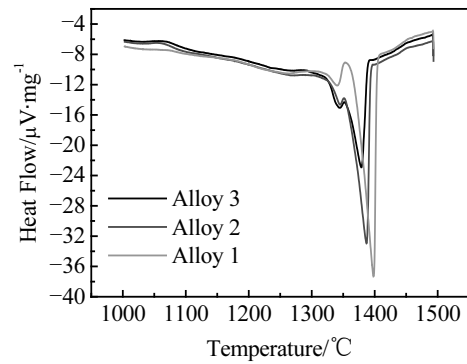


图 2 3 种合金的 DTA 曲线

Fig.2 DTA curves for three alloys

2.2 Ti/Al 比对合金热处理后组织形貌的影响

DTA 曲线的相关数据表明, 3 种合金的初熔温度基本相同。为了方便对比, 3 种合金采用了相同的热处理制度: 1305 °C, 8 h + 1080 °C, 4 h + 870 °C, 24 h。在固溶处理的过程中, 合金被加热到 γ' 相溶解度曲线以上保温时, 枝晶干和枝晶间的 γ' 依次溶解, 形成过饱和固溶体, 然后在冷却的过程中, 重新析出 γ' 相。 γ' 相在时效过程中继续长大。图 3 为 3 种合金在固溶并进行时效处理后的 γ' 相形貌。可以看出, 在 (Al+Ti) 原子总量基本相同, Ti/Al 比不同的条件下, 3 种合金的 γ' 相都呈立方体形貌, 但在尺寸上有一定差别: Ti/Al 比为 0.4 的合金 1 中 γ' 相尺寸相对较小, 大约在 300~400 nm; Ti/Al 比为 0.18 的合金 2 中 γ' 相尺寸相对较大, 大约在 500 nm; 不含 Ti 的合金 3 的 γ' 相与合金 2 的 γ' 相尺寸相当, 但 γ' 相规则程度略低于合金 2, 同时发现合金 3 中亚晶界相对较多。

对 3 种合金的热处理态组织进行了透射电镜观察, 并且利用能谱对枝晶干上规则 γ' 相和 γ 相的成分进行测量, 每种合金测量 3 点, 然后取其平均值, 并对

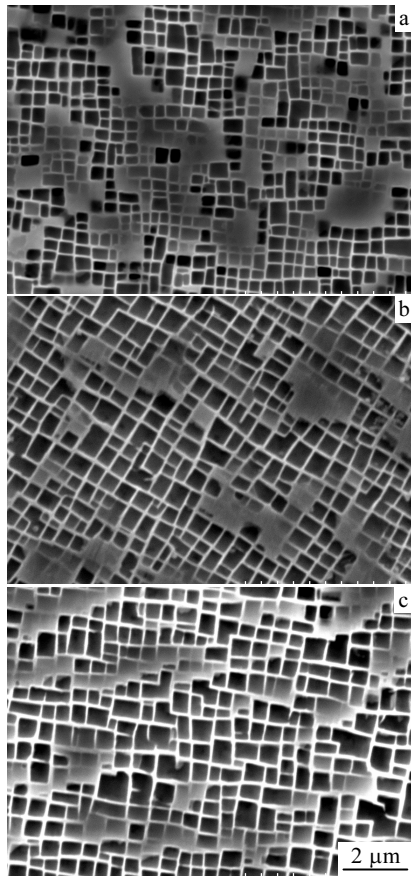


图 3 不同 Ti/Al 合金在热处理后的 γ' 相形貌

Fig.3 γ' morphologies after heat treatment for three alloys:
(a) alloy 1, (b) alloy 2, and (c) alloy 3

元素在两相中的分配比进行计算，计算结果列于表 2。由表 2 可以看出，3 种合金中 Al、Ti、Ta 和 Ni 主要富存于 γ' 相中（元素在两相中的分配比大于 1），W、Mo、Cr 和 Co 主要富存于 γ 基体中（合金元素在两相中的分配比小于 1）。Ti/Al 比的改变对合金元素在两相的分配有一定的影响。随着 Ti/Al 比的增加，Al、Ti、Ta 和 Ni 在两相中的分配比逐渐增加，Cr、Co、Mo、W 等基体形成元素在两相中的分配比逐渐降低。

表 2 合金元素在 γ' 和 γ 两相中的分配比

Table 2 Partition ratio of alloy elements in γ' and γ phases			
Element	Alloy 1 (Ti/Al=0.4)	Alloy 2 (Ti/Al=0.18)	Alloy 3 (Ti/Al=0)
Al	5.36	3.55	1.95
Ti	15.33	2.87	--
Cr	0.13	0.14	0.25
Co	0.38	0.39	0.48
Ni	1.28	1.17	1.11
Ta	2.68	2.83	1.77
W	0.50	0.65	0.85
Mo	0.32	0.40	0.62

也就是说，随着 Ti/Al 比增加，合金元素在两相中的分配比都更偏离于 1。

然后利用 Watanabe 等人根据大量实验数据得到的高温合金的 γ' 和 γ 点阵常数 (nm) 与相成分 (at%) 的多元回归方程：

$$a_{\gamma} = 0.3524 + 0.013C_{Cr} + 0.0024C_{Co} + 0.0421(C_{Mo} + C_{W}) + 0.0183C_{Al} + 0.036C_{Ti}$$

$$a_{\gamma'} = 0.3567 + 0.0156C'_{Ti} + 0.0372(C'_{Nb} + C'_{Ta}) + 0.0248(C'_{Mo} + C'_{W})$$

$$\delta = (a_{\gamma'} - a_{\gamma}) / 2a_{\gamma}$$

计算出错配度 (%) 如表 3 所示：

表 3 3 种合金的错配度

Table 3 Misfit of three alloys (%)		
Alloy 1	Alloy 2	Alloy 3
-0.482	-0.51	-0.521

γ' - γ 两相错配度与合金成分以及 γ' 相形貌是相对应的。正如文献[5]所指出的： γ' 相形状也与晶格错配有关，Hagel 和 Beattie 观察到，当错配度为 0%~0.2% 时， γ' 相为球状；错配度上升到 0.5%~1.0% 时， γ' 相变为立方状；错配达到 1.25% 以上后， γ' 相变为板条状。但在本研究的 3 种合金中，两相错配度的变化并不大，而且从形貌上看也都是立方体形貌。随着 Al 含量的升高，Ti 含量的降低，错配度略有增加。

2.3 Ti/Al 比对合金持久性能的影响

表 4 为 3 种合金在 1010 °C，248 MPa 的持久试验条件下的性能数据。可以看出，Ti/Al 比的变化明显影响合金的持久性能。随着 Ti/Al 比的降低，合金的持久寿命逐渐下降。分析其原因，首先 γ' 相抵抗基体位错切入的抗力依赖于自身强度的大小，F. Diologent 和 P. Caron^[6] 在 77 K 下在 Ni₃Al 基金属中用几种元素替代 Al 获得元素对 Ni₃Al 固溶强化效果的数据。影响最大的是 Ta，其次是 W、Mo，然后是 Ti。因此 Ti 和 Al 相比，有利于提高合金中 γ' 相的自身强度。另外 γ' 相抵抗基体位错切入的抗力依赖于反相畴界能的大小，反相畴界能大小取决于该相的化学成分。在位错分解模型^[6]中， $a/3\langle 112 \rangle$ 不全位错是通过 $a/2\langle 110 \rangle$ 位错分解产生的，剪切机制的第一步是反相畴通过 $a/2\langle 110 \rangle$ 位错进入沉淀相形成，然后 $a/3\langle 112 \rangle$ 超不全位错形核去除了反相畴界，建立了超晶格堆垛层错。因此， γ' 相剪切过程依赖于 γ' 相反相畴界能。Ti 和 Ta 对反相畴界能都有影响。当用 1 at% Ta 代替 1 at% Al 时，Ni₃Al 的反相畴界能从 180 mJ·m⁻² 升高到 240 mJ·m⁻²，当用 6 at% Ti 代替 6 at% Al 时，Ni₃Al 的反相畴界能从 180 mJ·m⁻² 升高到 250 mJ·m⁻²。也就是说，Ti 的增加也能

提高 γ' 相的反相畴界能, 进而提高 γ' 相强度。

表 4 3 种合金在 1010 °C, 248 MPa 条件下的持久性能
Table 4 Stress rupture data of three alloys
at 1010 °C, 248 MPa

alloys	Ti/Al ratio	Mean creep life/h	Elongation/%
1	0.4	57.73	29.78
2	0.18	31.28	25.31
3	0	21.99	31.86

另外, 由前面所测的合金元素在两相中的分配比可知, 在高 Ti/Al 比合金 (合金 1) 中, 基体中富存较多的 W、Mo、Cr、Co 等固溶强化元素, 对基体的强化效果要高于低 Ti/Al 比合金, 而且高 Ti/Al 比的 γ' 相中富集较多的 Ta 和 Ti 等 γ' 相的强化元素, 对 γ' 相强化也有明显的贡献。其它元素对反相畴界能的影响没有直接的数据来说明, 但可以通过对单晶高温合金的反相畴界能的影响来比较, SRR99 中为 $180 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$, CMSX-2 中为 $180 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$, PWA1480 中为 $118 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$, 而 3 种合金中都含有 Ta 和 Ti, 所以认为其它元素降低 Ni_3Al 的反相畴界能。因此虽然低 Ti/Al 比合金中其他合金元素进入 γ' 相的量增加, 可能会起到固溶强化 γ' 相的效果, 但对提高反相畴界能不利。所以只从元素角度考虑, 在现有合金系中, 低 Ti/Al 比不利于合金性能的提高。

对持久试验后试样的纵剖面进行观察和分析, 发现在 1010 °C, 248 MPa 条件下的持久试验过程中, 合金中的 γ' 相均发生筏形化 (图 4)。但比较图 4 的 3 张照片可以发现, 3 种合金的筏形的弯曲程度不同, 这是由于在选择照相区域时, 都选在距离断口 6 mm 处, 但 3 种合金的延伸率不同, 所以在距离断口相同的位置, 筏形的弯曲程度也不同, 距断口相对距离越近, 弯曲越严重。虽然弯曲程度有所差别, 但仍能观察到合金 1 的筏形完善程度略高于合金 2 和合金 3, 即合金 1 单位面积上的筏形端头的数量较少。筏形 γ' 的端头被称为线性筏形终端, 它是单晶高温合金的薄弱环节, Caron 和 Khan 已经观察到线性筏形终端提供了位错通过攀移绕过 γ' 相的位置^[7]。另一种可能是这种线性筏形终端和其他结构中的不规则部分提供滑移形成的位置。因此线性筏形终端密度越大, 合金的薄弱环节越多, 因此蠕变性能越差。这与合金热处理态组织是相对应的, 合金 2 热处理态的 γ' 相不规则, 因此筏形也不完善, 线性筏形终端较多。

通过对 3 种试验合金的分析认为: 虽然 Ti 对共晶形成有一定的促进作用, 也可能增加偏析倾向, 但这些有害作用在无 Re 合金中基本可以通过热处理而得

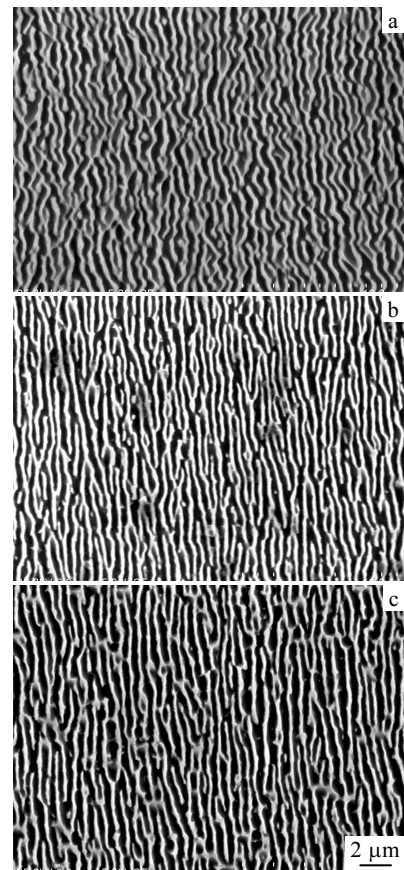


图 4 3 种合金持久试验后的筏形组织

Fig.4 Rafting microstructures of three alloys after stress rupture tests: (a) alloy 1, (b) alloy 2, and (c) alloy 3

到改善。Ti 能使合金的基体形成元素 W、Mo、Cr、Co 更富存于基体内, 从而有效强化基体, 同时 γ' 相形成元素 Al、Ti、Ta 更富存于 γ' 相, 有效强化 γ' 相, 进而更好地强化合金。而在含 Re 合金中, Re 主要富集于基体内, 如果 Ti 加入会使更多的 Re、Cr、Mo、W 等基体元素富集于基体, 从而更容易形成 TCP 相, 因此, 认为这可能是第 2 代含铼和第 3 代单晶合金中较少或不加入 Ti 的原因之一。在无铼单晶高温合金中含有一定量的 Ti 是必要的, 但 Ti 含量不能太高, Ti 含量过高可能出现 Ni_3Ti (η 相), 另外 Ti 也有扩大凝固范围、增大偏析倾向, 并且对合金的抗氧化性能不利等缺点, 加入过多对合金性能不利。根据本研究结果和前人的经验, Ti/Al 比控制在 0.25~0.45 之间较为适宜。

3 结 论

1) 随着 Ti/Al 比的增加, 合金铸态的枝晶间 γ' - γ 共晶含量略有增加; 热处理态 γ' 相尺寸略有降低, γ' 相形貌逐渐规则, 错配度略有降低。

2) Ti/Al 比的变化对合金的相变温度影响不大; Ti/Al 比的变化对合金元素在两相中的分配有明显的影响, 高 Ti/Al 比使合金元素在 γ' 和 γ 中的分配比更偏离于 1。

3) 随着 Ti/Al 比的增加, 合金的持久寿命逐渐增加。

参考文献 References

- [1] Ai S H, Lupinc V, Onofrio G. *Scripta Metall et Mater*[J], 1993, 29: 1385
 [2] Murakumo T, Kobayashi T, Koizumi Y *et al. Acta Mater*[J],

2004, 52: 3737

- [3] Erickson D L. In: Kissinger R D *et al* eds. *Superalloys 1996* [C]. Warrendale, PA: TMS, 1996: 45
 [4] Wu Zhongtang(吴仲棠), Wen Zhongyuan(温仲元), Chen Dehou(陈德厚). *Casting Superalloy*(铸造高温合金文集)[C]. Beijing: Chinese Sciences and Technology Press, 1986
 [5] Beattie H J, Hagel W C. *Trans TMS-AIME*[J], 1965, 233: 277
 [6] Diologent F, Caron P. *Mater Sci Eng A*[J], 2004, 385: 245
 [7] Caron P, In: Pollock T M *et al* eds. *Superalloys 2000*[C]. Warrendale: TMS, 2000: 737

Effect of Ti/Al Ratio on the Microstructure and Stress Rupture Property in a Ni-Base Single Crystal Superalloy

Liu Lirong^{1,2}, Jin Tao², Chen Haijun³, Sun Xiaofeng², Guan Hengrong², Hu Zhuangqi²

(1. Shenyang University of Technology, Shenyang 110023, China)

(2. Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

(3. General Machinery Plant of Liaohe Petroleum Exploration Bureau, Panjin 124209, China)

Abstract: The microstructure and stress rupture properties of three experimental single crystal nickel superalloys with different Ti/Al ratios were investigated. The microstructure as-cast state and after heat treatment was analyzed by OPM and SEM. Partition ratio of alloy element in two phase and misfit degree were measured and analyzed by TEM with EDS. The results show that with increasing of Ti/Al ratio, the amount of $\gamma-\gamma'$ eutectic in interdendritic region as-cast state increases slightly, the size of γ' phase in heat treated state decreases a little and the morphology turns regular and the misfit decreases. The change of Ti/Al ratio has no obvious effect on the transformation temperatures. The stress rupture life is improved gradually with increasing of Ti/Al ratio.

Key words: single crystal superalloy; microstructure; stress rupture property; Ti/Al ratio

Biography: Liu Lirong, Ph. D., Associate Professor, College of Materials Science and Engineering, Shenyang University of Technology, Shenyang 110023, P. R. China, Tel: 0086-24-25691530, E-mail: lrlu866@sohu.com