

长期时效条件下 Ta/(Ta+Ti)变化对镍基高温合金铸态组织与性能的影响

夏鹏辉, 王伟强, 史淑艳, 鹿超, 曹铁山, 闵小华

(大连理工大学 材料科学与工程学院, 辽宁 大连 116024)

摘要: 在 DD98M 镍基高温合金的基础上, 保持合金中 γ' 相形成元素(Ta+Ti)总量不变, 利用真空感应熔炼制备 A1-Ta/(Ta+Ti)=0、A2-Ta/(Ta+Ti)=0.34、A3-Ta/(Ta+Ti)=0.66、A4-Ta/(Ta+Ti)=1 这 4 种合金, 并对铸态合金进行固溶时效和 1273 K 下的长期时效。采用 X 射线衍射 (XRD)、扫描电镜 (SEM)、电子探针 (EPMA) 等测试方法对时效后的组织进行研究, 分析高温长期时效和 Ta/(Ta+Ti)变化对合金铸态组织和性能的影响规律。结果表明, 长期时效会引起 γ' 相的部分分解, 促进元素扩散, 加剧元素偏析。随长期时效时间的延长, γ' 相粗化长大, 硬度降低, 错配度绝对值减小, γ' 相立方度降低。随 Ta 在(Ta+Ti)中占比增加, 错配度绝对值减小, γ' 相立方度降低, 硬度增加, 长期时效条件下 Cr、Mo、W、Ta 偏析加剧, Ti 偏析得到缓解, Ta 的加入会将 W 排挤至 γ' 相。A2 和 A3 合金长期时效后在晶界处有 σ 相和 MC 型碳化物析出, A1 和 A4 合金长期时效晶界无析出, 即 Ta 和 Ti 的协同作用会促使 σ 相和 MC 型碳化物的析出。A2 合金有着相对高的 γ' 相体积分数、 γ' 相立方度、硬度和强度, 最小的 γ' 相尺寸和最高的延伸率, 因此 4 种合金中 A2 合金有着最好的综合力学性能。

关键词: Ta/(Ta+Ti); 长期时效; 镍基高温合金; 铸态组织; 偏析

中图分类号: TG113; TG132.3+3

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2024)07-2025-10

镍基高温合金具有高的的高温强度、良好的组织稳定性和优异的抗蠕变性能, 使其广泛应用于航空发动机涡轮叶片等热部件中^[1]。镍基高温合金优异的力学性能源于其高体积分数且规则分布 L1₂- γ' 相的析出强化以及难熔元素的固溶强化^[2]。其中 γ' 相的尺寸、体积分数和形貌及其在 fcc- γ 相中的分布对镍基高温合金的高温强度和持久性能有决定性的作用^[3]。研究发现 γ' 相的尺寸、体积分数和形貌与 γ' 相形成元素 Al、Ti、Ta 的含量密切相关, 因此我们可以通过改变 γ' 相形成元素的含量来调整 γ' 相的尺寸、体积分数和形貌, 从而实现镍基高温合金组织与性能的调控。

祖国庆^[4]研究了 Ti 含量 (0%、0.5%、1%, 质量分数) 对含 Re 镍基单晶高温合金铸态、热处理态和长期时效过程中组织变化及持久性能的影响, 发现随 Ti 含量的增加, 合金铸态组织中共晶含量增加, 合金初熔温度及固相线与液相线降低, γ' 相尺寸增大且规则度下降。孙跃军^[5]等研究了 Al、Ti、Ta 含量变化对镍基高温合金组织和性能的影响, 发现 Al、Ti、Ta 含量的提高会提高合金的固溶温度, γ' 相的形貌由椭球

形转变为方形。刘静^[6]研究了不同 Ta 含量对一种抗热腐蚀镍基单晶高温合金 900 °C 热暴露条件下微观组织及抗蠕变性能的影响, 结果表明, 随 Ta 含量的增加, γ' 相立方度和体积分数有所提高, 合金错配度增大。葛志成^[7]研究了 Ta 对镍基单晶高温合金组织与性能的影响, 结果发现, Ta 的添加增大 γ 相和 γ' 相的晶格常数, 使合金错配度更负, 提高了合金的蠕变断裂寿命。韩汾汾^[8]等研究了 Al+Ti (质量分数) 总量不变条件下 Ti/Al 比对镍基定向高温合金微观组织和持久性能的影响, 结果表明, 随 Ti/Al 比的增大, 共晶体积分数显著增加, 初熔温度降低。以上结果表明, γ' 相的尺寸、体积分数和形貌与 Al、Ti、Ta 的含量密切相关, 但 Ta/(Ta+Ti)对镍基高温合金组织与性能的影响却鲜有报道。镍基高温合金多用于制备航空、航天发动机涡轮叶片等热部件, 长期受到变化温度和应力的共同作用, 会发生组织变化从而影响合金的力学性能, 因此镍基高温合金的组织稳定性十分重要。作为一种实验手段, 长期时效可以在一定程度上模拟高温合金在实际服役过程中的温度状态, 从而研究合金的组织

收稿日期: 2023-09-18

基金项目: 国家重点研发计划 (2019YFA0705302)

作者简介: 夏鹏辉, 男, 1998 年生, 硕士, 大连理工大学材料科学与工程学院, 辽宁 大连 116024, E-mail: 2073700243@qq.com

性能的变化规律，为合金的实际使用提供一定的理论依据^[9]。

因此本研究在 DD98M 合金的基础上，保持(Ta+Ti)元素总量 3.12at%不变，改变 Ta/(Ta+Ti)，设计得到 4 种成分合金：A1-Ta/(Ta+Ti)=0，A2-Ta/(Ta+Ti)=0.34，A3-Ta/(Ta+Ti)=0.66，A4-Ta/(Ta+Ti)=1，并炼制成铸锭，对 4 种合金做固溶时效和长期时效处理，模拟其长时间热暴露的实际服役情况，并利用 X 射线衍射仪 (XRD)、扫描电镜 (SEM)、电子探针 (EPMA) 和硬度等表征手段对 4 种合金进行了对比测试，分析在长期时效条件，Ta/(Ta+Ti)变化对镍基高温合金铸态组织与性能的影响规律。

1 实验

本实验采用 ZGJL-0.025 型真空感应熔炼炉制备得到 20 kg 母合金，原材料所用合金元素基于 DD98M 高温合金，其合金元素包括 Al、Ti、Ta、Cr、Mo、W、Co、Ni 余量。合金的熔炼成分如表 1 所示，可以发现熔炼成分与设计成分基本相同，可以正常使用。

在合金铸锭底部成分均匀部位利用线切割选取 5 组 12 mm×5 mm×10 mm 的样品以及 3 组拉伸试样，拉伸试样厚度为 1.1 mm，如图 1 所示，图中单位为 mm。将样品密封在真空石英管中进行一系列的热处理。合金的热处理制度为：在 1573 K 下固溶 4 h，空冷；在 1353 K 下时效 4 h，空冷；在 1143 K 下时效 24 h，空

冷。固溶时效处理后的样品分别在 1273 K 下时效 20、100、300 和 500 h，拉伸试样只进行 1273 K 下长期时效 500 h，空冷。

采用布鲁克 D8 Advance X 射线衍射仪 (XRD，Cu K α 辐射， $\lambda=0.15406$ nm) 对长期时效不同时间的合金试样进行结构表征，并基于 Pseudo-Voigt 函数采用分峰拟合^[10-11]的方法对各试样典型 (200) 面衍射峰进行处理，得到 γ 和 γ' 相的衍射峰，并利用下述公式 (1) 和 (2) 进一步得到 γ 和 γ' 相的晶格常数，

$$2d\sin\theta=\lambda \quad (1)$$

$$a=d\sqrt{h^2+k^2+l^2} \quad (2)$$

式中， λ 表示波长， d 为晶面间距， θ 为衍射角， h 、 k 、 l 表示密勒指数， a 为晶格常数。

采用 JEOL IT800-SHL 高分辨场发射扫描电子显微镜 (SEM) 对合金的微观组织进行表征。SEM 观察用样品在 10 mL H₃PO₄+90 mL H₂O 溶液中做电解腐蚀处理，电压 7.5 V，处理时间为 1~3 s。采用 Image pro plus 软件对 γ' 相的平均尺寸、体积分数和形状参数比进行量化计算，其中平均尺寸半径和形状参数取 800~1000 个 γ' 相的平均值，体积分数则取 10 个不同位置的平均值。 γ' 相的尺寸用 γ' 相粒子同等面积下等效圆形的直径表征^[12]，即

$$D=\sqrt{4S/\pi} \quad (3)$$

式中， D 表示 γ' 相平均尺寸， S 为 γ' 相的实际面积。 γ' 相的体积分数以 SEM 获得的 γ' 相的面积分数通过公式 (4) 和 (5) 转换得到^[12]。

表 1 合金名义成分及熔炼成分

Table 1 Nominal composition (N) and melting composition (M) of alloys (at%)

Alloy	Type	Al	Ti	Ta	Cr	Mo	W	Co	O	N	C	S	Ni
A1	N	12.50	3.12	0	6.25	1.06	2.06	8.31	0	0	0.011	0	Bal.
	M	12.62	3.11	0	6.41	1.06	2.00	8.29	0	0	0.011	0	Bal.
A2	N	12.50	2.06	1.06	6.25	1.06	2.06	8.29	0	0	0.012	0	Bal.
	M	12.72	2.06	1.08	6.43	1.05	2.02	8.30	0	0	0.012	0	Bal.
A3	N	12.50	1.06	2.06	6.24	1.06	2.06	8.32	0	0	0.012	0	Bal.
	M	12.63	1.06	2.05	6.42	1.05	2.01	8.31	0	0	0.012	0	Bal.
A4	N	12.72	0	3.12	6.24	1.06	2.06	8.30	0	0	0.012	0	Bal.
	M	12.76	0	3.08	6.32	1.05	2.02	8.29	0	0	0.012	0	Bal.

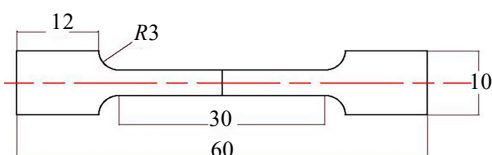


图 1 拉伸试样示意图

Fig.1 Schematic diagram of tensile specimen

$$p=(f_{A\gamma'}+\sqrt{f_{A\gamma'}})/(1-f_{A\gamma'}) \quad (4)$$

$$f_{V\gamma'}=p^3/(p^3+3p^2+3p+1) \quad (5)$$

式中， $f_{A\gamma'}$ 为测得的 γ' 相面积分数， $f_{V\gamma'}$ 为转换得到的 γ' 相体积分数。 γ' 相的形状参数由公式 (6) 计算得到^[13]。

$$\eta=A/B \quad (6)$$

式中， η 为形状参数，趋于 1 表明 γ' 相粒子趋于立方状；

A 为粒子平行面的长度, B 为粒子中与平行面垂直的最长距离, 形状参数的计算如图 2 所示。

采用 JEOL JXA-8350F PLUS 场发射电子探针 (EPMA) 进行元素分析, EPMA 面分析视场为 $256\ \mu\text{m}\times 256\ \mu\text{m}$ (晶界) 和 $512\ \mu\text{m}\times 384\ \mu\text{m}$ (组织), 长期时效 500 h 样品分别选取 3 对 γ 基体相和 γ' 析出相进行 EPMA 点分析。通常用偏析系数来对元素在不同相中的偏析情况进行表征, 高温合金中元素在 γ 和 γ' 两相的偏析系数可以用式 (7) 表示:

$$k_i = C_i^{\gamma'} / C_i^{\gamma} \quad (7)$$

式中, C_i^{γ} 和 $C_i^{\gamma'}$ 分别为合金元素 i 在 γ 相和 γ' 相中的原子分数, k_i 表示合金元素 i 的偏析系数。当 $k_i < 1$ 时, 表明 i 元素富集于 γ' 相当中; 当 $k_i > 1$ 时, 表明 i 元素富集于 γ 相当中。

采用 HVD-51S 型维氏硬度计对合金的硬度进行测试, 测试前对各样品做抛光处理, 加载载荷为 5 kg, 保载时间为 15 s, 每个样品选取 10 个不同位置测量并取平均值。

利用 UTM4204X 拉伸试验机对合金进行拉伸测试, 拉伸速率为 0.5 mm/min, 所得拉伸实验数据为 3 组试样数据的平均值。

2 结果与讨论

2.1 合金相结构特征

图 3a 为合金 A1、A2、A3、A4 在 1273 K 下长期时效 20 和 100 h 的 X 射线衍射图谱, 可以发现, 长期时效后的 4 种合金均由 fcc- γ 相和 $L1_2$ - γ' 相组成, 而由于 γ 和 γ' 两相的晶格常数在数值上十分接近^[15], 使得两相的初级衍射峰在 XRD 衍射图谱上叠加成一个不对称衍射峰。这种不对称性来源于 fcc- γ 和 $L1_2$ - γ' 晶格常数的细微差异及 γ/γ' 界面相干应力引起的 γ 基体相的四方畸变^[16]。图 3a 中 A3 合金长期时效 20 h 和 A1 合金长期时效 100 h 的 (111) 晶面峰强明显高于其他合金, 可能与被测样品较大的铸态组织有关, 即 XRD 测试时采集的晶粒数目有限, 每个测试点出现最高峰的情况会出现随机的变化。

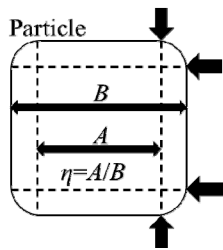


图 2 γ' 相粒子形状参数比定量计算方法

Fig.2 Quantitative calculation method of the shape parameter ratio (η) of γ' phase particles^[14]

由于 γ' 相的尺寸、体积分数和形貌对镍基高温合金的高温强度和持久性能有决定性的作用^[3], 而且 γ' 相的形貌与 γ/γ' 两相的错配度密切相关^[13], 因此对 γ/γ' 两相错配度的计算十分必要。计算之前, 首先对不对称衍射峰进行分峰处理, 从而得到 γ/γ' 两相的初级衍射峰, 再利用式 (1) 和式 (2) 计算得到 γ/γ' 两相晶格常数, 最后利用公式 $\delta = 2(\alpha_{\gamma'} - \alpha_{\gamma}) / (\alpha_{\gamma'} + \alpha_{\gamma})$ 计算求得 γ 和 γ' 两相错配度 δ 。

由图 3a 可以发现, 长期时效处理后的 4 种合金的 XRD 衍射图谱中 (200) 面衍射峰普遍较高, 较易进行分峰处理, 因此基于 Pseudo-Voigt 函数^[10-11] 对不同时间长期时效处理合金的 (200) 不对称衍射峰进行分峰拟合处理。图 3b 为 A4 合金在 1273 K 下长期时效 500 h 其 (200) 不对称衍射峰的分峰拟合结果。

图 4 为 A1、A2、A3 和 A4 合金的错配度随时效时间延长的变化图。可以发现 4 种合金的错配度绝对值随时效时间的延长均有不同程度的降低, 如 A2 合金长期时效 20 h 时 $\delta = -0.45\%$, 长期时效 300 h 时降至 $\delta = -0.39\%$, 这是因为长期时效过程中会发生 γ 和 γ' 两相之间的元素扩散, 降低了 γ/γ' 两相之间的元素差异^[17], 导致两相错配度绝对值减小。此外, 在同一时效时间条件下 A1、A2、A3、A4 合金错配度绝对值依次降低, 如 500 h 长期时效处理下 A1 合金 $\delta = -0.53\%$, A4 合金降至 $\delta = -0.31\%$, 表明随着 Ta 在 (Ta+Ti) 中占比增加合

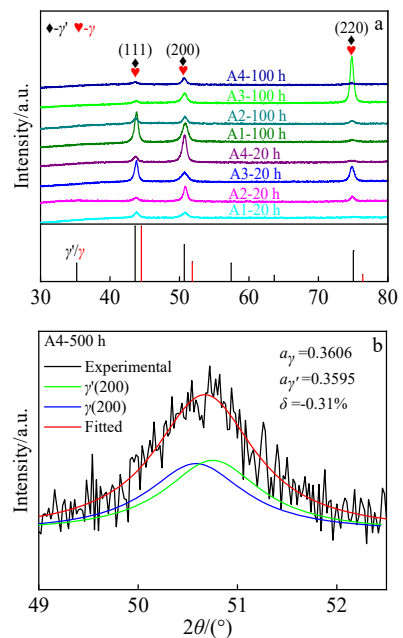


图 3 1273 K 时效合金 XRD 图谱及 1273 K 时效 500 h 合金典型 (200) 面不对称衍射峰

Fig.3 XRD patterns of alloys aged at 1273 K (a) and asymmetric diffraction peak of typical (200) plane of alloy aged at 1273 K for 500 h (b)

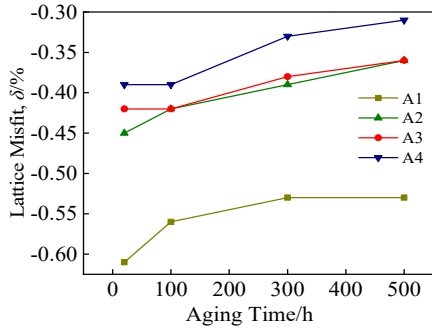


图 4 1273 K 时效时合金错配度变化规律

Fig.4 Variation of lattice misfit δ of alloy aged at 1273 K with aging time

金错配度的绝对值是降低的，这与张宇等^[18]的研究结果是一致的。这说明虽然 Ti 的原子半径大于 Ta^[19]，与 Ta 相比 Ti 可以对 γ 相和 γ' 相造成更大程度的晶格畸变，但可能相同原子分数下与 Ti 相比，Ta 对 γ' 相晶格常数的提高要大于其对 γ 相晶格常数的提高，从而导致错配度绝对值降低。表 2 中，1273 K 下长期时效 500 h 各合金的 γ 相和

γ' 相晶格常数变化程度证明了这一点。

2.2 微观组织演化

图 5 为合金 A1、A2、A3 和 A4 经固溶时效和 1273 K 长期时效处理后的组织形貌，可以发现固溶时效态下 4 种合金的 γ' 相尺寸细小，且随 Ta 在(Ta+Ti)中占比增加， γ' 相的立方度降低，随长期时效时间的延长 4 种合金 γ' 尺寸均发生粗化和立方度降低的情况，但没有发生 γ' 筏化的情况。

表 2 1273 K 长期时效 500 h 合金 γ/γ' 两相晶格常数及错配度

Table 2 Lattice constants of γ and γ' phases and their lattice misfit δ of alloys after long-term aging at 1273 K for 500 h

Alloy	a_{γ}/nm	$a_{\gamma'}/\text{nm}$	$\delta/\%$
A1	0.3600	0.3581	-0.53
A2	0.3605	0.3592	-0.36
A3	0.3606	0.3593	-0.36
A4	0.3606	0.3595	-0.31

Note: a_{γ} -lattice parameter of γ phase; $a_{\gamma'}$ -lattice parameter of γ' phase; δ -lattice misfit of γ and γ' phases

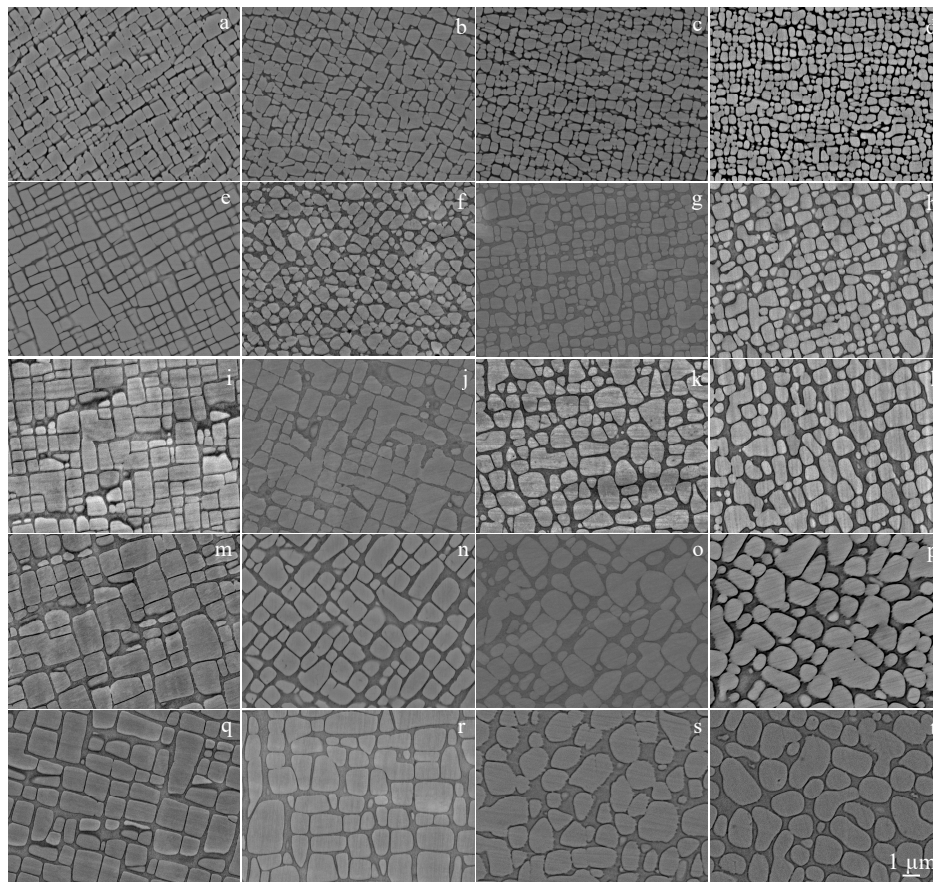


图 5 A1、A2、A3 和 A4 合金经固溶时效和 1273 K 下长期时效 20、100、300 和 500 h 后的组织形貌

Fig.5 Morphologies of A1 (a, e, i, m, q), A2 (b, f, j, n, r), A3 (c, g, k, o, s), and A4 (d, h, l, p, t) alloys after solution aging (a-d) and long-term aging at 1273 K for 20 h (e-h), 100 h (i-l), 300 h (m-p), and 500 h (q-t)

Ta 在(Ta+Ti)中占比变化和长期时效对 γ' 相的影响见图 6。从图 6a 可以发现, 4 种合金 γ' 相的平均尺寸半径随时效时间的延长而增大, 如 A1 合金由固溶时效态下 $r=0.57\pm 0.12\ \mu\text{m}$ 增至 500 h 长期时效态下 $r=1.46\pm 0.47\ \mu\text{m}$, A4 合金由固溶时效态下 $r=0.53\pm 0.10\ \mu\text{m}$ 增至 500 h 长期时效态下 $r=1.27\pm 0.40\ \mu\text{m}$ 。

此外, 可以发现长期时效过程中各合金 γ' 相平均尺寸半径大小比为 $r_{A1}>r_{A3}>r_{A4}>r_{A2}$, 表明随 Ta 在(Ta+Ti)中占比增加 γ' 相的平均尺寸半径先降低后增加, 说明 Ta 的加入会降低 γ' 相的尺寸, Ta 有一定抑制 γ' 相粗化的作用, 但 Ta 过多增加, γ' 相的尺寸又会增大, 但仍小于只含有 Ti 的情况。同时可以发现 A1 合金长期时效各时间下的 γ' 相平均尺寸半径均大于其他 3 种合金, 这可能是因为过多的 Ti 元素会增加 γ 相和 γ' 相之间的正错配度, 从而增加了 γ' 相在服役或长期时效时的粗化率^[20]。

图 6b 显示了 4 种合金在固溶时效和长期时效状态下的 γ' 相体积分数 f 的变化情况, 可以发现, 在固溶时效和长期时效条件下 γ' 相体积分数随 Ta 在(Ta+Ti)中占比增加而降低, 如长期时效 500 h 处理后 A1 合金 $f=68.7\%\pm 1.3\%$, A2 合金降至 $f=60.9\%\pm 1.8\%$, A3 合金降至 $f=59.3\%\pm 1.4\%$, A4 合金又降至 $f=58.6\%\pm 1.6\%$, 这可能是因为同原子分数下 Ta 比 Ti 更能促进 Cr、Mo、W 等 γ 相形成元素向 γ 相的偏析(见下文图 9), 从而降低了 γ' 相的体积分数, 此外 Ta 的加入也在一定程度上抑制了 Al 和 Ti 向 γ' 相的偏析(见下文图 9), 一定程度上抑制了 γ' 相的析出。

4 种合金长期时效态下 γ' 相体积分数均明显低于固溶时效态, 这是因为在长期时效过程中的高温破坏了固溶时效获得的 γ' 相的最佳分布, 有部分 γ' 相分解, 从而导致了 γ' 相体积分数的降低。随时效时间的延长, 4 种合金 γ' 相体积分数有一定的降低, 但与固溶时效态的变化相比较小, 如 A2 合金由 20 h 长期时效 $f=64.7\%\pm 1.6\%$ 降至 500 h 长期时效 $f=60.9\%\pm 1.8\%$, 结合图 5 的组织形貌变化可以发现, 长期时效过程中 γ' 相的分解较少, γ' 相的粗化形式为细小 γ' 相的团聚粗化, 粗化的 γ' 相基本保持了细小 γ' 相的形貌。

图 7 给出了 4 种合金随时效时间延长 γ' 相形状参数比的变化规律, 可以发现, 随着时效时间的延长 4 种合金 γ' 相形状参数比均有不同程度的降低, 这是因为随时效时间的延长合金错配度绝对值降低(图 4), 导致 γ' 相立方度降低。

众所周知, 高温合金中 γ' 相的形貌主要受 γ/γ' 两相界面能和应变能决定, 当错配度绝对值较大时, 应变能起主要作用, γ' 相立方度更高, 而错配度绝对值较

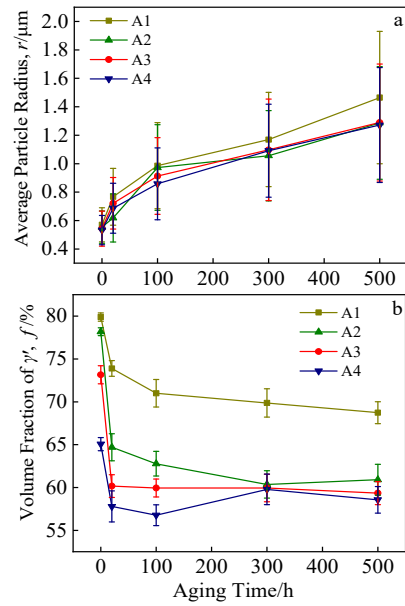


图 6 1273 K 下合金 γ' 相平均尺寸半径和体积分数随时效时间变化

Fig.6 Variation of the average particle radius (a) and volume fraction (b) of γ' phase of alloys aged at 1273 K with the aging time

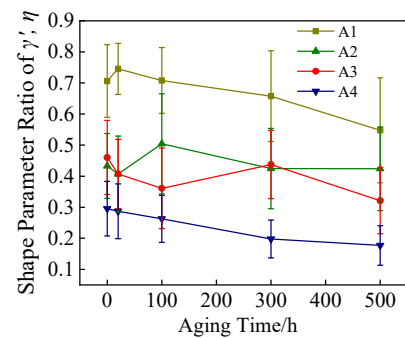


图 7 1273 K 下合金 γ' 相形状参数比随时效时间变化规律

Fig.7 Variation of shape parameter ratio of γ' phase of alloys aged at 1273 K with aging time

小时界面能起主要作用, γ' 相形貌趋于球状, 因为相同体积球的表面积最小^[21]。

同时, 可以发现固溶时效和长期时效各时间下 4 种合金 γ' 相的形状参数比随 Ta 在(Ta+Ti)中占比增加而降低, 如长期时效 500 h 下 A1 合金 $\eta=0.55\pm 0.17$, A2 合金 $\eta=0.42\pm 0.13$, A3 合金降至 $\eta=0.32\pm 0.11$, A4 合金降至 $\eta=0.18\pm 0.06$, 这也是因为随 Ta 在(Ta+Ti)中占比增加, γ/γ' 两相错配度绝对值降低, 界面能对 γ' 相形貌的作用变强, γ' 相为了降低界面能也向球状转变, 导致立方度降低。

2.3 元素偏析

图 8 给出了 A2 合金在 1273 K 下长期时效 500 h 的组织元素分布图, 可以发现 Ni、Al、Ti、Ta 明显富集于 γ' 相, Cr、Mo、Co、W 明显富集于 γ 相。

为了更准确地分析 Ta 在 (Ta+Ti) 中占比变化和长期时效对合金元素偏析的影响, 对固溶时效和 1273 K 下长期时效 500 h 处理后的 A1、A2、A3 和 A4 合金进行了 γ 和 γ' 两相元素定量点分析, 计算得到了各元素偏析系数, 如图 9 所示。可以发现, 固溶时效处理后 4 种合金 Al、Ti、Ta 偏析系数 < 1, 为 γ' 相形成元素, Cr、Mo、Co 偏析系数 > 1, 为 γ 相形成元素, 而 W 的偏析系数最接近 1, 表明固溶时效后合金中 W 元素本身在 γ 和 γ' 两相之间的偏析不明显, 而 Ta 的加入会将 W 从 γ' 相排挤至 γ 相中, 使得 W 元素偏析系数增大, 这与 Amouyal 等的研究结果一致^[22]。此外, 固溶时效处理后 A3 合金各元素偏析系数整体最小, 表明 Ta 在 (Ta+Ti) 中占比在 0.66 左右时能够减轻合金的元素偏析程度, 占比过高或过低元素偏析程度会加剧。

长期时效 500 h 后 4 种合金各元素偏析系数均大于固溶时效态, 如 A1 合金 Mo 元素偏析系数固溶时效处理后为 1.42, 长期时效 500 h 后增至 2.29, 表明长期时效会加剧合金元素偏析, 促进 Al、Ti、Ta 向 γ' 相富集, 促进 Cr、Mo、W、Co 向 γ 相富集。各合金长期时效后不同元素偏析系数随 Ta 在 (Ta+Ti) 占比变化显示出与固溶时效态不同的趋势, 长期时效后 Ta、Cr、

Mo、W 的偏析系数随 Ta 在 (Ta+Ti) 占比增加而增加, Al 的偏析系数先降后增, Ti 的偏析系数随 Ta 在 (Ta+Ti) 占比增加而降低, Co 则没有明显变化, 这表明随 Ta 在 (Ta+Ti) 占比增加, 长期时效对合金中各合金元素的偏析有不同的影响。

可以发现, 长期时效是促进元素扩散的, 但是也加剧元素偏析, 这是因为长期时效会引起 γ' 相的粗化, γ' 相的粗化往往伴随着 γ 相形成元素的排斥及向远离 γ' 相处扩散, 即 γ' 相形成元素向 γ 相扩散, 而 γ 相形成元素则反之^[21]。

2.4 Ta 在 (Ta+Ti) 占比变化对长期时效合金晶界析出相的影响

如图 10 所示, 在 1273 K 下长期时效 500 h 后, A1 和 A4 合金晶界 (白色虚线内) 处无任何析出相, A2 和 A3 合金在晶界处 (白色虚线内) 均有块状颗粒析出, 晶界内黑色区域疑似析出相脱落位置。为了确定这些块状颗粒的组成, 利用 EPMA 对 A2 和 A3 合金晶界进行了元素分析, 如图 11 所示。

由图 11a 所示, A2 合金晶界处 2 种块状颗粒分别富集 W、Mo 和 Ti、Ta、C, 前者的平均元素组成为 $Ni_{29.02}Cr_{17.63}Mo_{16.69}W_{21.37}Co_{11.73}Al_{0.65}Ti_{1.22}Ta_{1.69}$, (Cr, Mo): (Ni, Co)=34.32:40.75, 接近 σ -(Cr, Mo)(Ni, Co) 相。镍基高温合金中主要有 MC 型、 M_6C 型和 $M_{23}C_6$ 型 3 种碳化物析出相中有 C 元素富集, 其中 MC 型碳化物 (TiC 和 TaC) 有 Ti 和 Ta 元素的富集。由此确定 A2

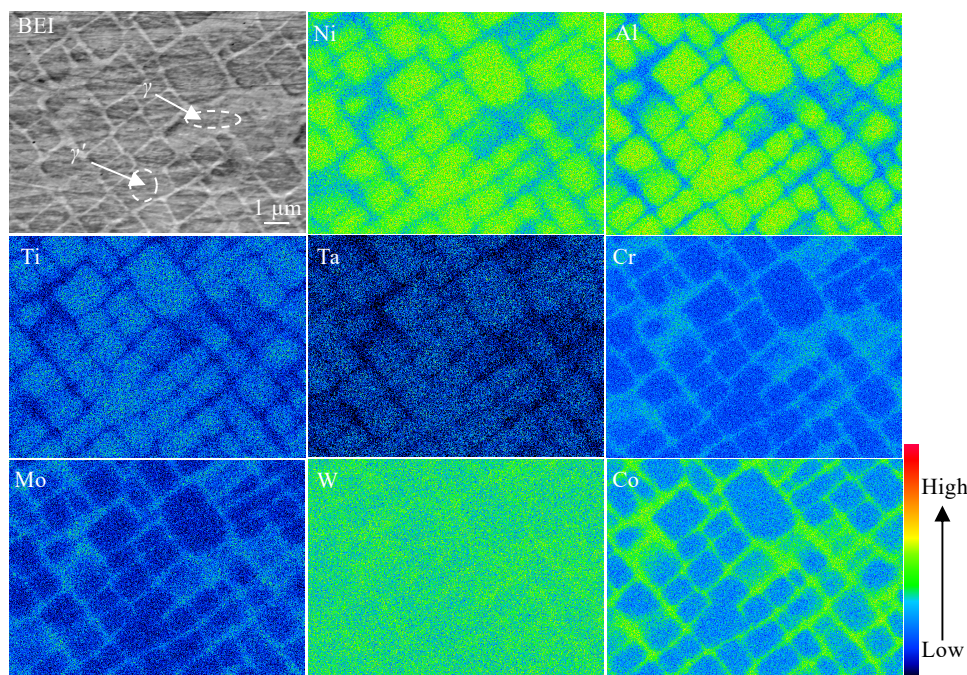


图 8 A2 合金 1273 K 下长期时效 500 h 的元素分布

Fig.8 Element distributions of A2 alloy after long-term aging at 1273 K for 500 h

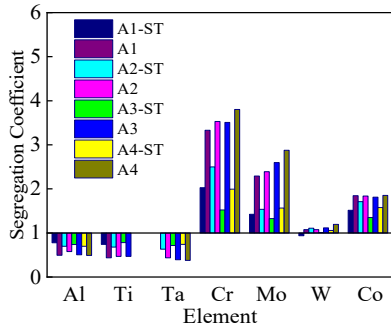


图 9 固溶时效和 1273 K 下长期时效 500 h 合金的元素偏析系数

Fig.9 Element segregation coefficient of alloys after solution aging (ST) and long-term aging at 1273 K for 500 h

合金长期时效 500 h 晶界处的 2 种颗粒分别为 σ 相和 MC 型碳化物。A3 合金晶界处块状颗粒相也有 2 种, 其中富集 W、Mo 的颗粒平均元素组成为 $Ni_{28.12}Cr_{18.32}Mo_{15.21}W_{23.38}Co_{9.33}Al_{0.61}Ti_{0.8}Ta_{4.23}(at\%)$, $(Cr, Mo):(Ni, Co)=33.53:37.45$, 接近 $\sigma-(Cr, Mo)(Ni, Co)$ 相, 富集 Ti、Ta、C 的则为 MC 型碳化物。同时可以发现 MC 型碳化物中也有一定 W、Mo 的富集, 这是因为 MC 型碳化物可以溶解一定量的 W、Mo、Cr, W 和 Mo 会降低 MC 型碳化物的内部结合力, 使其在热处理或服役过程中发生退化或分解, 形成更细小的 MC 型碳化物

或更稳定的 M_6C 或 $M_{23}C_6$ [23]。A1 和 A4 合金晶界处没有 σ 相和 MC 型碳化物析出, 表明 Ti 和 Ta 有一定的协同作用, 促使 σ 相和 MC 型碳化物析出, 而合金中只含有 Ti 或 Ta 一种元素时则不会有 Ti、Ta 偏析至晶界形成碳化物, 不会有 W、Mo 等元素富集至晶界处形成 TCP 相, A3 合金中更多的 σ 相析出是因为更多的 Ta 会加剧 Cr、Mo、W 向 γ 相偏析 (图 9), 导致 γ 相中元素过饱和从而析出 TCP 相。

2.5 力学性能

图 12a 显示了在室温下测得的 4 种合金维氏硬度随时效时间的变化情况。固溶时效处理后, γ' 相从 γ 相中析出, 此时 γ' 相有较小的尺寸 (图 6) 和较高的立方度 (图 7), 合金的硬度更高。长期时效处理后 γ' 相体积分数减小而且尺寸增大, 导致合金硬度降低[24], 例如 A1 合金固溶时效态 ($r \approx 0.57 \mu m, f \approx 79.9\%$) 和 20 h 长期时效态 ($r \approx 0.77 \mu m, f \approx 73.9\%$) 的硬度 (HV) 分别为 3606.4 ± 58.8 和 3351.6 ± 29.4 MPa。同时可以发现随 Ta 在 (Ta+Ti) 占比增加合金的硬度增加, 这与 γ' 相体积分数的变化相反 (图 6b), 结合 γ' 相平均尺寸半径 (图 6a)、合金元素偏析 (图 9) 和表 2 可以发现 γ' 相体积分数对合金硬度影响并非起到主要作用。虽然随 Ta 在 (Ta+Ti) 占比增加 γ' 相体积分数降低, 但 A1 合金 γ' 相平均尺寸较大, 随 Ta 在 (Ta+Ti) 占比增加 Cr、Mo、W 向 γ 相偏析加剧, 增加了 γ 相的晶格畸变程度,

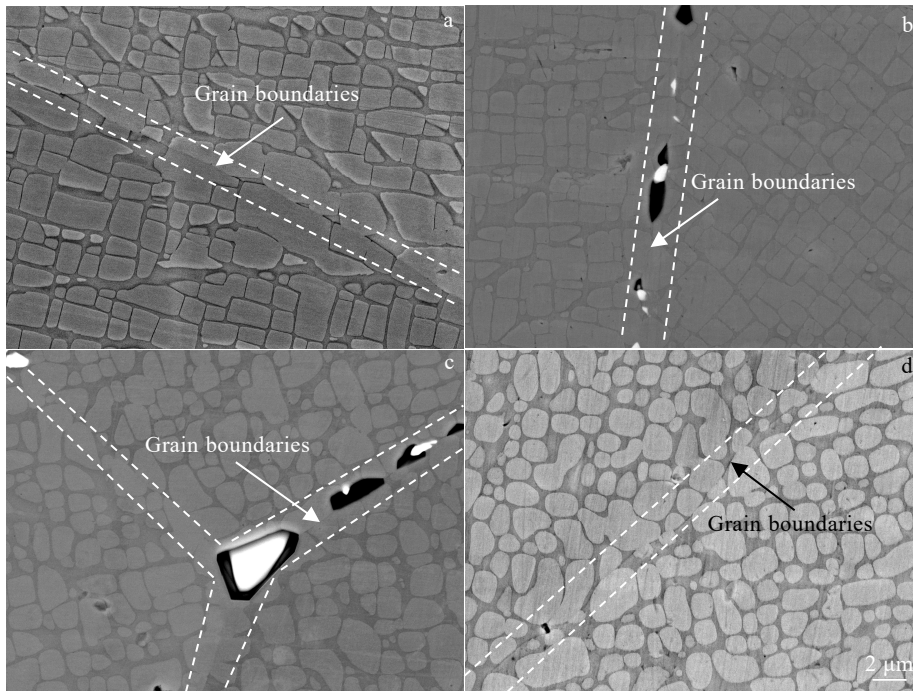


图 10 1273 K 下 A1、A2、A3 和 A4 合金长期时效 500 h 的晶界形貌

Fig.10 Morphologies of grain boundary of A1 (a), A2 (b), A3 (c), and A4 (d) alloys aged at 1273 K for 500 h

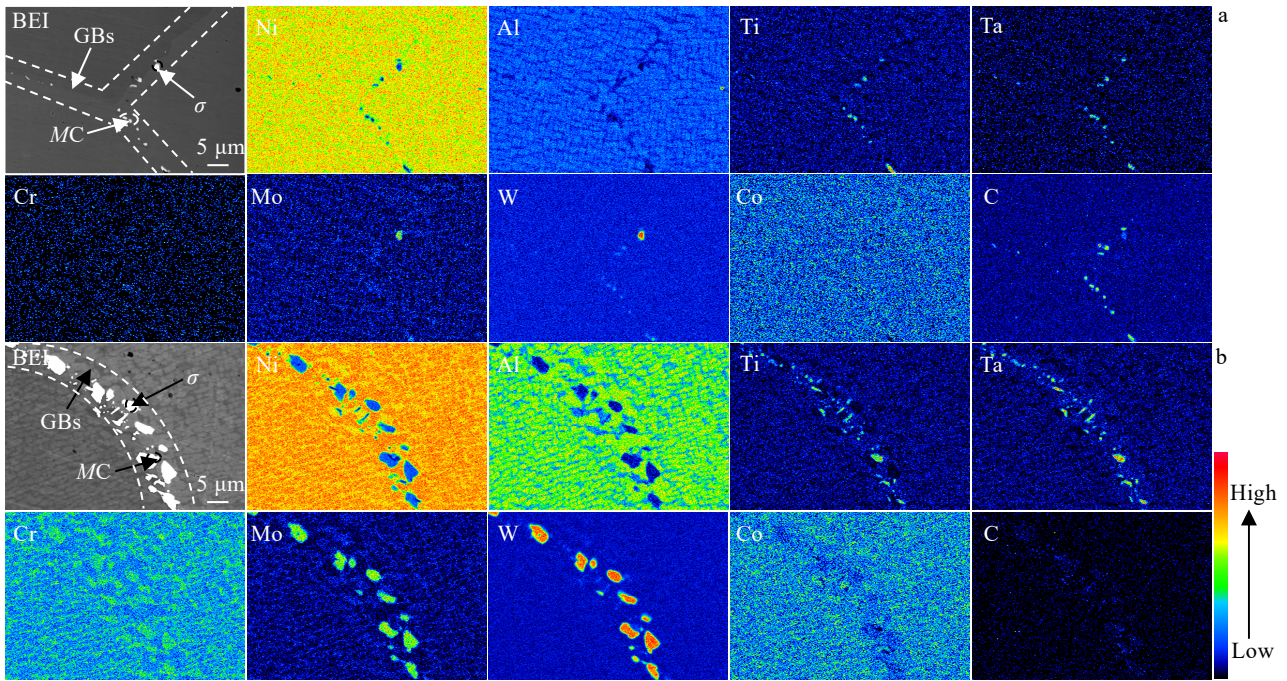


图 11 1273 K 下 A2 和 A3 合金长期时效 500 h 晶界元素分布

Fig.11 Element distributions at grain boundary of A2 (a) and A3 (b) alloys aged at 1273 K for 500 h

γ' 相晶格畸变程度也有所增加, 表现为两相晶格常数 (a_γ 和 $a_{\gamma'}$) 增加, γ 和 γ' 相强化作用加强, 导致合金硬度随 Ta 在 (Ta+Ti) 占比增加而增加。

为了更好地分析元素偏析和晶界析出物对合金性能的影响, 拉伸测试同样选择了 500 h 长期时效处理后的样品。图 12b 显示了在室温下测得的 4 种合金 1273 K 下长期时效 500 h 后的应力应变曲线。其中 A1 合金 $\sigma_b=541\pm 17$ MPa, A2 合金 $\sigma_b=585\pm 24$ MPa, A3 合金 $\sigma_b=546\pm 11$ MPa, A4 合金 $\sigma_b=612\pm 20$ MPa, 可以发现 A1 合金的硬度和强度最低, A4 合金硬度和强度最高, 而 A2 合金硬度低于 A3 合金, 但强度高于 A3 合金, 这是因为一般情况下材料的硬度和强度是有一个正相关的关系, 硬度高的抗拉强度一般也高, 但硬度是针对材料局部的性能, 抗拉强度是针对材料整体的性能。A2 合金强度高于 A3 是因为 A2 比 A3 合金晶界处有更少的 σ 相(图 10)。 σ 相是一种 TCP 有害相, σ 相在晶界析出会损害合金的整体强度。另外, A3 合金相对较低的延伸率也与其晶界有较多 σ 相析出有关。A1、A2 合金延伸率较好则是因为晶界析出 σ 相较少(图 10), 且 γ' 有相对较好的立方度(图 7)。A4 合金相对 A1、A2 较差的延伸率可能是因为高硬度(图 12a)和低的 γ' 相体积分数(图 6b)。高硬度本身会使材料脆性升高, 低的 γ' 相体积分数本身会导致合金抗蠕变性能降低^[25], 抗蠕变性能的降低在一定程度上也会反映合金的塑性的降低。

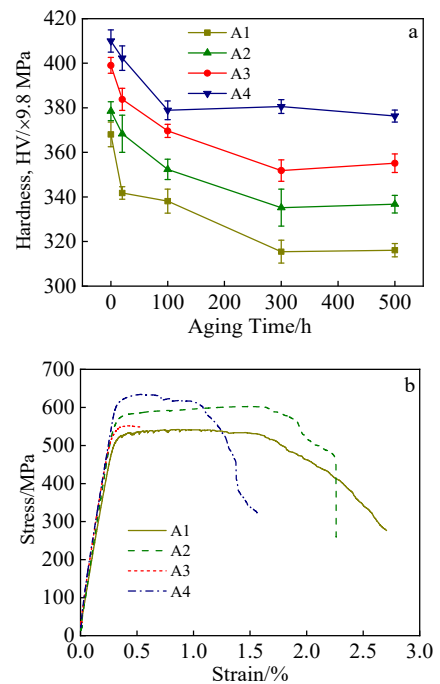


图 12 1273 K 下合金硬度随时效时间变化和 1273 K 长期时效 500 h 后合金应力-应变曲线

Fig.12 Variation of hardness of alloys aged at 1273 K with aging time (a) and stress-strain curves of alloys after long-term aging at 1273 K for 500 h (b)

3 结 论

1) 随 Ta 在(Ta+Ti)占比增加, 合金错配度 δ 绝对值的降低导致 γ' 相立方度降低, γ' 相体积分数降低, γ/γ' 两相晶格畸变加剧导致合金硬度增加。

2) 合金中只有 Ti (A1 合金) 时 γ' 相尺寸粗大, Ta 的加入可以细化粗大的 γ' 相, 固溶时效后 A3 合金 (Ta/(Ta+Ti)=0.66) 元素偏析程度最低, Ta 和 Ti 的协同作用促使 σ 相和 MC 型碳化物析出, W 也可能会富集在 γ' 相, 但 Ta 的加入会将 W 排挤至 γ 相。

3) 初次长期时效会导致 A1、A2、A3 和 A4 合金部分 γ' 相的分解; 长期时效条件下 Ta 在(Ta+Ti)占比增加会加剧 Cr、Mo、W 向 γ 相的偏析, 加剧 Ta 向 γ' 相偏析, 抑制 Ti 的偏析; 长期时效会加剧元素偏析, 促进元素扩散和 γ' 相粗化, 降低合金硬度和 γ' 相立方度。

4) A2 合金有着相对高的 γ' 相体积分数、 γ' 相立方度、硬度和强度, 最小的 γ' 相尺寸和最高的延伸率, 因此 4 种合金中 A2 合金有着最好的综合力学性能。

参考文献 References

- [1] Wang Tao(王 涛), Ding Yutian(丁雨田), Wang Xingmao(王兴茂) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2023, 52(5): 1555
- [2] Cheng Yuan(程 远), Zhao Xinbao(赵新宝), Yue Quanzhao(岳全召) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2023, 52(7): 2599
- [3] Murakumo T, Kobayashi T, Koizumi Y et al. *Acta Materialia*[J], 2004, 52(12): 3737
- [4] Zu Guoqing(祖国庆). *The Effect of Ti on the Microstructure and Mechanical Property in Re-containing Single Crystal Superalloys*(Ti 对含 Re 镍基单晶高温合金组织及性能的影响)[D]. Shenyang: Shenyang University of Technology, 2012
- [5] Sun Yuejun(孙跃军), Kang Junguo(康俊国), Gong Shengkai(宫声凯). *Special-Cast and Non-ferrous Alloys*(特种铸造及有色合金)[J], 2008, 28(9): 660
- [6] Liu Jing(刘 静). *Effect of Ta on the Microstructure and Long-Term Creep Property of a Nickel-Based Single Crystal Superalloy*(Ta 对一种镍基单晶高温合金组织及长时蠕变性能的影响)[D]. Shenyang: Shenyang University of Technology, 2021
- [7] Ge Zhicheng(葛志成). *Effect of Ta and Ru on Microstructure and Properties of Ni-based Single Crystal Superalloys*(Ta 和 Ru 对镍基单晶高温合金组织和性能的影响)[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2022
- [8] Han Fenfen(韩汾汾), Li Hui(李 辉), Lou Langhong(楼琅洪) et al. *Chinese Journal of Materials Research*(材料研究报告)[J], 2012, 26(4): 361
- [9] Han Fengkui(韩凤奎), Yan Ping(燕 平), Zhao Jingchen(赵京晨) et al. *Journal of Iron and Steel Research*(钢铁研究学报)[J], 2011, 23(9): 55
- [10] Chen Y C, Wang C P, Ruan J J et al. *Acta Materialia*[J], 2020, 188: 652
- [11] Pandey P, Mukhopadhyay S, Srivastava C et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2020, 790: 139578
- [12] Li Yao(李 瑶). *Study on Quantitative Characterization of Microstructure and Performance Evolution of a New Nickel-Based Single Crystal Superalloy*(新型镍基单晶高温合金的组织结构定量表征及性能演变研究)[D]. Taiyuan: North University of China, 2019
- [13] Van Sluytman J S, Pollock T M. *Acta Materialia*[J], 2012, 60(4): 1771
- [14] MacSleyne J P, Simmons J P, DeGraef M. *Acta Materialia*[J], 2008, 56(3): 427
- [15] Mughrabi H. *Acta Materialia*[J], 2014, 81: 21
- [16] Mughrabi H. *Materials Science and Technology*[J], 2009, 25(2): 191
- [17] Liu S H, Wen M R, Li Z et al. *Materials & Design*[J], 2017, 130: 157
- [18] Zhang Yu(张 宇), Wang Qing(王 清), Dong Honggang(董红刚) et al. *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2018, 54(4): 591
- [19] Long H B, Mao S C, Liu Y N et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2018, 743: 203
- [20] Tan M L, Wang C S, Guo Y A et al. *Acta Metallurgica Sinica*[J], 2014, 50(10): 1260
- [21] Wang Guanglei(王广磊). *Coarsening Kinetics of Cubic γ' Precipitates During Thermal Exposure and Stress Rupture Mechanical Behavior of DD5 Single Crystal Superalloy*(DD5 单晶高温合金的长期时效和持久性能研究)[D]. Shenyang: Northeastern University, 2015
- [22] Amouyal Y, Mao Z G, Seidman D N. *Acta Materialia*[J], 2010, 58(18): 5898
- [23] Gao Qiang(高 强). *Effect of Long-Term Aging on Microstructure and Mechanical Properties of DD5 Nickel-Based Single Crystal Superalloy*(长期时效对 DD5 镍基单晶高温合金组织和力学性能的影响)[D]. Shenyang: Shenyang University of Technology, 2019
- [24] Sun Jiudong, Li Jinlin, Yu Hongyao et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2022, 833: 142550
- [25] Wu J J, Jiang X W, Wang Y et al. *Materials and Engineering A*[J], 2021, 806: 140829

Effect of Ta/(Ta+Ti) Variation on the As-Cast Microstructure and Properties of Nickel-Based Alloy During Long-Term Aging

Xia Penghui, Wang Weiqiang, Shi Shuyan, Lu Chao, Cao Tieshan, Min Xiaohua

(School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: Based on DD98M nickel-based superalloy, four kinds of alloys of A1-Ta/(Ta+Ti)=0, A2-Ta/(Ta+Ti)=0.34, A3-Ta/(Ta+Ti)=0.66 and A4-Ta/(Ta+Ti)=1 were prepared by vacuum induction melting, keeping the total amount of γ' phase forming elements of (Ta+Ti) in the alloys unchanged. The as-cast alloys were subjected to solution aging and long-term aging at 1273 K. X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM) and electron probe X-ray microanalyser (EPMA) were used to study the microstructure of the four alloys after aging. The effects of long-term aging at high temperature and the change of Ta/(Ta+Ti) on the as-cast microstructure and properties of the alloys were analyzed. The results show that long-term aging causes partial decomposition of γ' phase, promotes element diffusion and intensifies element segregation. With the extension of long-term aging time, the γ' phase coarsens, the hardness decreases, the absolute value of misfit decreases, and the cubic degree of γ' phase decreases. With the increasing proportion of Ta in (Ta+Ti), the absolute value of misfit decreases, the cubic degree of γ' phase decreases, and the hardness increases. Under the long-term aging condition, the segregation of Cr, Mo, W and Ta is intensified, and the segregation of Ti is alleviated. The addition of Ta will squeeze W into the γ phase. After long-term aging, σ phase and MC carbide are precipitated at the grain boundaries of A2 and A3 alloys, while no precipitation is observed at the grain boundaries of A1 and A4 alloys, indicating that the synergistic effect of Ta and Ti promotes the precipitation of σ phase and MC carbide. A2 alloys have relatively high γ' phase volume fraction, high γ' phase cubic degree, improved hardness and strength, the smallest γ' phase size and the highest elongation, so A2 alloy has the best comprehensive mechanical properties among the four alloys.

Key words: Ta/(Ta+Ti); long-term aging; nickel-based superalloy; as-cast microstructure; segregation

Corresponding author: Wang Weiqiang, Ph. D., Associate Professor, School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, P. R. China, E-mail: wangwq@dlut.edu.cn