

镍基单晶合金热处理过程中的组织演变

孙跃军¹, 葛艳辉², 张军³

(1. 辽宁工程技术大学 材料科学与工程学院, 辽宁 阜新 123000; 2. 中平能化集团 天工机械制造有限公司, 河南 平顶山 467000; 3. 中国科学院 力学研究所, 北京 100190)

摘要:利用螺旋选晶法制备了镍基单晶合金,研究了热处理过程中合金的组织演变。结果表明:合金的铸态组织由枝晶组成,W偏析于枝晶干,Ti、Cr、Mo和Ta偏析于枝晶间,固溶处理可以消除铸态组织中的枝晶,减小成分偏析,固溶温度越高,粗大的 γ' 和 γ/γ' 共晶溶解的越完全。时效处理过程中,大尺寸的 γ' 发生粗化,小尺寸的 γ' 逐渐消失,时效温度越高, γ' 粗化得越严重。热处理促进合金元素在 γ 和 γ' 中的均匀分布,减小了合金的错配度。

关键词:镍基单晶合金; 枝晶; 固溶; 时效; 错配度

中图分类号: TG156.9

文献标识码: A

文章编号: 1001-3814(2012)02-0214-05

Microstructure Evolution of Ni-based Single Crystal Superalloy During Heat-treating

SUN Yuejun¹, GE Yanhui², ZHANG Jun³

(1. School of Materials Science and Engineering, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, China; 2. Zhongping Energy and Chemicals Group, Tiangong Machinery Manufacturing Co., Ltd., Pingdingshan 467000, China; 3. Institute of Mechanics, Chinese Academy of Science, Beijing 100190, China)

Abstract: A Ni-based superalloy was prepared by screw selecting crystal method. Microstructure evolution of the alloy during heat-treatment was investigated. The results show that the as-casting microstructure is composed by dendrites. EDS analysis indicates that W partitioned in dendrite zone and Ti, Cr, Mo, Ta in inter-dendrite. Solid solution treatment decreases composition partitioning, and with the increase of the solution temperature, coarsening γ' and γ/γ' eutectic solves completely. During the aging treating, the larger γ' coarsenes and the smaller γ' disappears gradually. Mismatch of the alloy decreases after heat-treating which due to the elements diffusing caused by heat-treatment.

Key words: Ni-base single crystal superalloy; dendrite; solid solution; aging; mismatch

热处理组织对镍基合金的性能有很大的影响。20世纪70年代中期, Jackson等^[1]在研究 MAR-M200+Hf合金时发现,合金在980℃的持久寿命与细小 γ' 相的数量有很大关系,随细小 γ' 相的含量的增加,合金持久寿命呈上升趋势,而增加细小 γ' 相含量的有效途径在于提高合金的初熔温度和固溶温度。Gell等^[2]根据这一重要发现,提出了发展新型单晶合金的原则,去除C、B、Zr、Hf等降低合金初熔点的元素,同时增加难熔元素Ta的含量,升高合金的固溶温度。合金固溶温度的升高,允许二次 γ' 完全固溶,几乎完全消除了枝晶间粗大的初生 γ' 粒子,因此蠕变性能得到极大提高。根据这一准则研制的第一代单晶高温合金PWA1480^[3]的承温能力比定向合

金PWA1422高25~50℃。随后的研究发现^[4],合金中加入3%的Re后,承温能力大幅度提高,因此单晶合金也发展到二代。然而,由于Re的价格昂贵,同时合金的热处理过于复杂^[5-7],使得单晶合金的应用受到限制。针对这一具体情况,Caron^[8]课题组研制成功不含Re的单晶合金,其性能达到二代单晶水平,然而有关该合金的热处理研究却鲜为报道。本文以文献[8]给出的合金成分为基础,研究了热处理对过程中微观组织的演变,以期为以后的低成本单晶合金研究做基础性探讨。

1 实验材料及方法

所用材料为镍基单晶高温合金,其化学成分(质量分数,%)为:5.0Al,1.0Ti,6.0Ta,7.0Cr,2.0Mo,8.0W,5.0Co,0.015C。

合金的熔炼采用ZGJL-0.025真空感应熔炼炉,单晶试样的制备采用ISP-05DS/SC型定向/单晶炉,

收稿日期:2011-04-25

作者简介:孙跃军(1972-),男,内蒙古赤峰人,副教授,从事金属材料强化研究;电话:0418-3351741;
E-mail:sunyuejun0001@163.com

试样的热处理采用 GSL1600×型高温管式炉, 最后用 JEM-2100F 场发射透射电子显微镜和 QUANTA-600 型扫描电镜进行组织观察与分析。

2 实验结果与分析

2.1 合金的铸态组织

合金的铸态组织见图 1。可看出, 单晶合金铸态组织主要由枝晶组成, 白色呈“+”状的为枝晶干(A处), 黑色部分为枝晶间(B处)。枝晶干与枝晶间的微

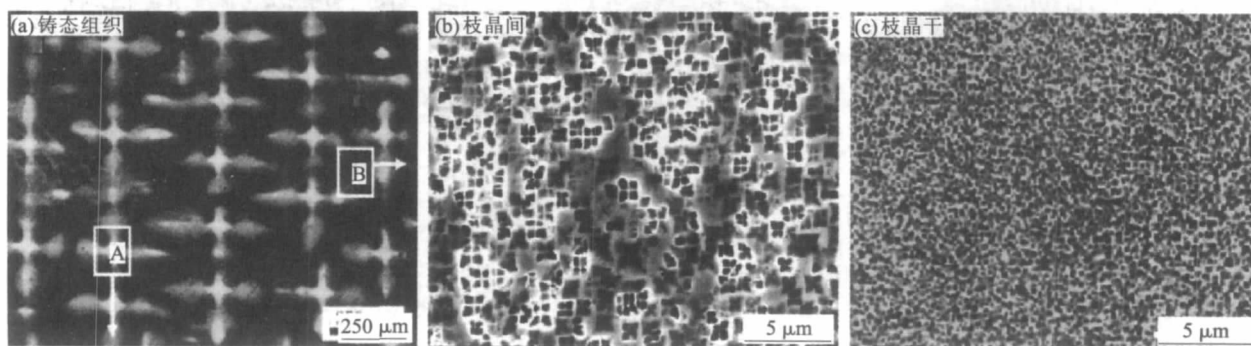


图 1 合金的铸态组织

Fig.1 Microstructure of the alloy as-cast

表 1 单晶合金枝晶干和枝晶间的元素含量

Tab.1 Elements content in dendrite and inter-dendrite

	Al	Ti	Cr	Co	Ni	Mo	Ta	W
枝晶干(at%)	6.89	1.14	10.46	6.68	63.35	1.36	5.13	3.88
枝晶间(at%)	6.97	1.85	12.94	6.55	59.02	2.64	6.27	2.79

2.2 固溶处理时的组织变化

多晶及定向合金的固溶温度一般为 1250 °C^[9-10], 单晶合金不含晶界强化元素, 所以固溶温度要更高一些。本实验固溶从 1250 °C 开始, 温度间隔为 10 °C, 研究不同固溶温度时合金微观组织的变化, 具体固溶处理工艺见表 2。

表 2 合金的固溶处理工艺

Tab.2 Solid-solution heat treatment of the alloy

试样号	处理工艺	试样号	处理工艺
1 [#]	1250 °C×4h+AC	5 [#]	1290 °C×4h+AC
2 [#]	1260 °C×4h+AC	6 [#]	1300 °C×4h+AC
3 [#]	1270 °C×4h+AC	7 [#]	1310 °C×4h+AC
4 [#]	1280 °C×4h+AC	8 [#]	1320 °C×4h+AC

图 2 为不同固溶温度时合金的微观组织形貌。由图 2(a)可看出, 经 1250 °C 固溶处理后, 合金的组织中枝晶间和枝晶干区分还是比较明显, 在枝晶间有约 16 μm 的 γ/γ' 共晶存在, 枝晶间粗大 γ' 的尺寸为 2.3 μm 左右, 同时固溶组织中有块状的碳化物。

观组织中, 黑色块状为 γ' 相, 白色通道为 γ 相。枝晶间的 γ' 较为粗大, 呈“田字形”分布, 尺寸约 0.8 μm。枝晶干的 γ' 相呈球状, 尺寸较小, 分布较为均匀。

表 1 为合金枝晶干和枝晶间的成分能谱分析。可以看出, W 在枝晶干的含量大于枝晶间的含量, Ti、Cr、Mo 和 Ta 在枝晶干的含量小于枝晶间的含量, Al、Co 在枝晶干和枝晶间的含量大致相同。这说明 W 在合金凝固时偏析于枝晶干, Ti、Cr、Mo 和 Ta 偏析于枝晶间。

共晶组织和粗大的 γ' 说明在 1250 °C 时, γ' 没有完全溶入 γ 中。随固溶温度的升高, 合金中的枝晶干区域逐渐减少, 成分逐渐均匀分布。当温度达到 1320 °C 时, 合金中的枝晶干区域完全消失, 此时 γ' 的尺寸约为 0.25 μm, 在合金中的分布较为均匀。

固溶处理实质是溶质原子的高温扩散过程, 其扩散过程可用下列方程描述:

$$D=D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (1)$$

其中: D 为扩散系数; D₀ 为扩散常数; Q 为扩散的摩尔激活能; R 为气体常数; T 为绝对温度。由式(1)可看出, 扩散系数与温度呈指数关系, 固溶温度越高, 原子的能量越大, 越容易迁移, 因此扩散系数越大, 从而合金元素扩散速度越快, 扩散得越充分。因此, 随固溶温度的升高, γ/γ' 共晶和粗大 γ' 相充分溶入到 γ 基体中。

2.3 时效处理时合金的组织演变

合金固溶后进行了不同温度的时效处理, 具体时效工艺见表 3。

图 3 是合金经不同温度时效处理后的显微组织。由图 3(a)可看出, 合金经 1070 °C 时效后, 从 γ 基体中析出两种尺寸的 γ', 尺寸较大的 γ' 约为 460 nm, 尺寸较小的 γ' 约为 270 nm, 二者形状大致为椭球

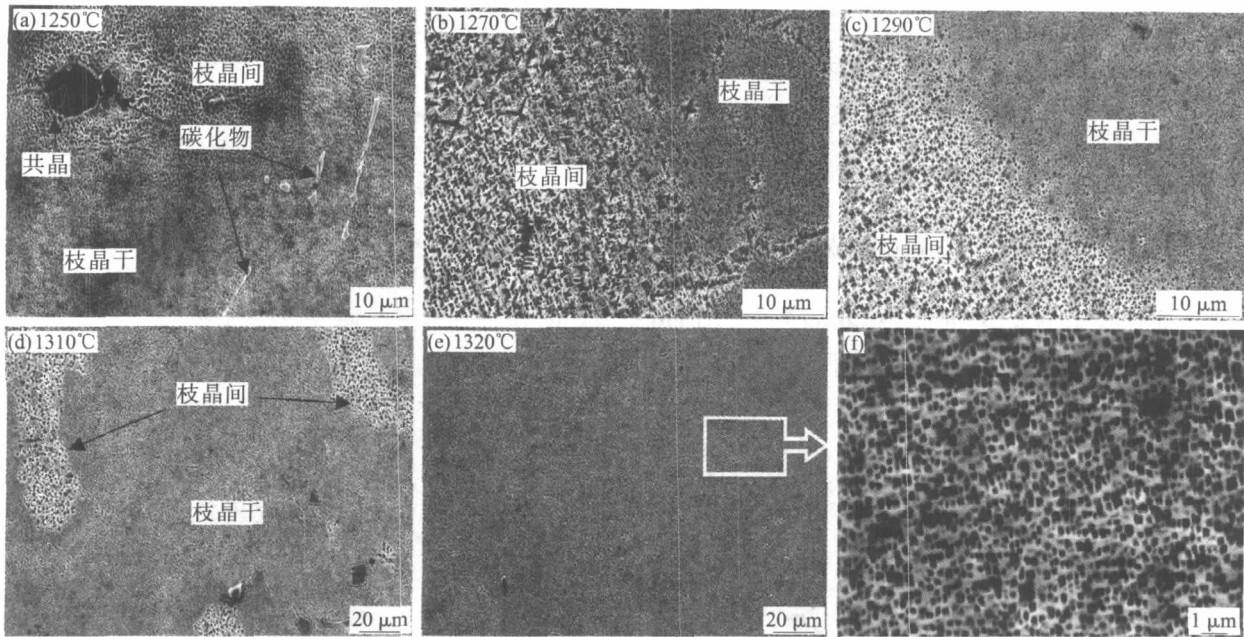


图 2 合金在不同固溶温度下的显微组织

Fig.2 Microstructure of the alloy solid-solution at different temperature

表 3 单晶合金时效工艺

Tab.3 Aging heat treatment of the alloy

试样号	处理工艺	试样号	处理工艺
1#	1070 °C×4h+AC	4#	1130 °C×4 h+AC
2#	1090 °C×4h+AC	5#	1150 °C×4 h+AC
3#	1110 °C×4h+AC	-	-

形,在 γ 中的分布较为均匀。随时效温度的升高,合金中的 γ' 粒子尺寸增大,当温度为 1090 °C 时,大尺寸的 γ' 约为 505 nm,小尺寸的 γ' 约为 290 nm,且数量减少, γ 基体通道加宽。随温度的继续升高,合金

中的 γ' 粒子进一步粗化,温度升至 1130 °C 时,合金中的大尺寸 γ' 粒子约为 594 nm,细小 γ' 的数量明显减少。经过透射电镜观察,在 γ 基体通道中有约 30 nm 的更为细小的 γ' 析出,见图 4,同时,在 1130 °C 时效时,原来椭球状的 γ' 粒子部分转化为方形。当时效温度升高至 1150 °C 时,粗化的 γ' 粒子彼此相连, γ' 粒子形状也不规整,具有筏排的趋势,分布也不均匀。由此可见,合金时效过程中,随时效温度的升高,合金中的大尺寸的 γ' 粒子经历了粗化、形状转化和筏排化的历程,而小尺寸 γ' 粒子经历了从 γ

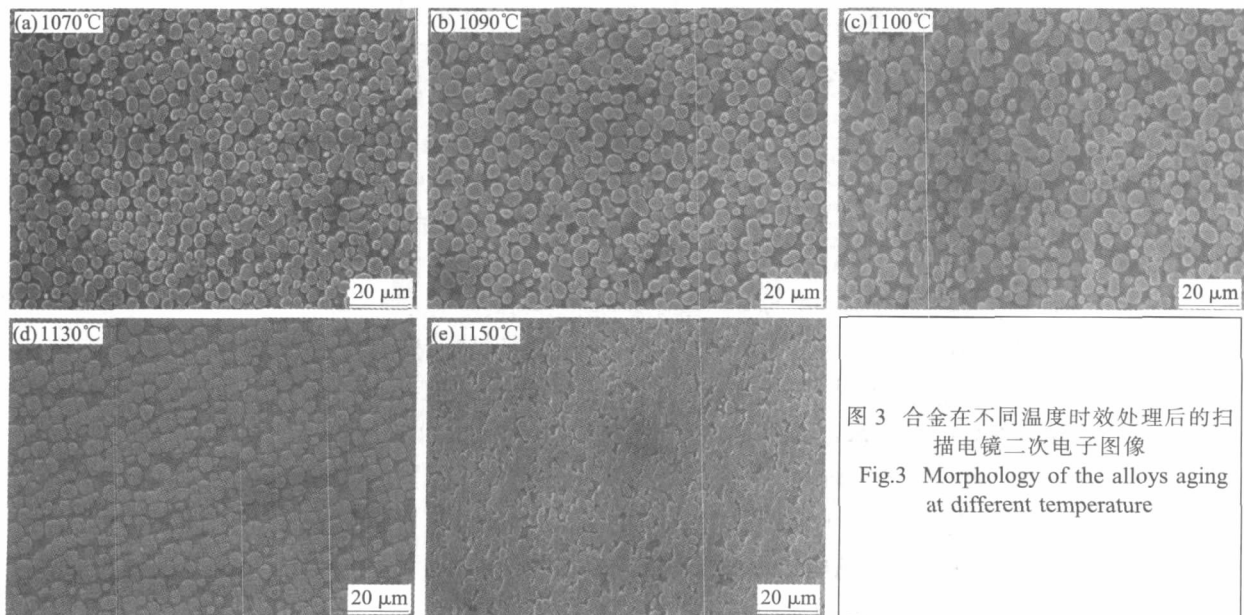


图 3 合金在不同温度时效处理后的扫描电镜二次电子图像

Fig.3 Morphology of the alloys aging at different temperature

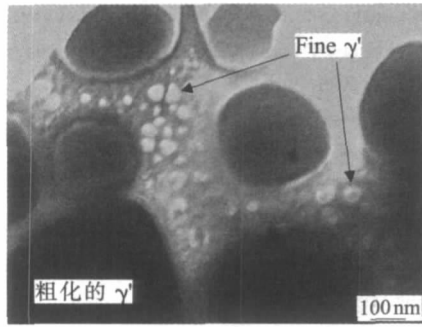


图4 一次时效后合金 γ 通道中析出的细小 γ' 形貌
Fig.4 Morphology of fine γ' deposited in γ channel during heat-treatment

基体析出到最后消失的历程。

固溶处理时单晶合金中的 γ' 相全部溶入 γ 基体中,在随后的空冷过程中又从 γ 基体中析出细小的 γ' 相,时效过程中这种细小的 γ' 相将不断长大,其尺寸与形貌演化主要取决于 γ 和 γ' 的界面能作用,界面能可以用下式来表示:

$$W = \sigma A \quad (2)$$

其中: σ 为 γ/γ' 比界面能, A 为 γ/γ' 界面面积。

合金在时效过程中,各相之间的关系总是向着能量低的状态转变。小 γ' 粒子间相互吞噬长大, γ' 粒子数量逐渐减少, γ/γ' 界面面积也不断在减少,从而使得合金中 γ/γ' 总界面能不断降低,界面能的降低促进 γ' 粒子不断长大。 γ' 粒子由球形向方形转变也是一个界面能降低的过程。一般认为^[1],粒子曲率半径越小,则比界面能就越高,曲率半径越大,相应比界面能就越低。 γ' 粒子由球形向立方形转变,降低了合金中 γ/γ' 比界面能,从而使得合金中 γ/γ' 界面能降低。随着界面能的降低, γ' 粒子的形成元素扩散速率明显提高,加速了 γ' 粒子的粗化速率,使得相邻的 γ' 粒子相互吞并,从而使 γ' 具有筏排形状的趋势。另外,合金经过时效处理后,在 γ 基体通道中还发现了尺寸更细小的 γ' 粒子,这是由于时效温度较高时,合金元素的扩散系数较大, γ' 相形成元素原子除了沿原有 γ' 相长大析出外,还溶入 γ 基体中。 γ' 相形成元素 Al、Ti、Ta 等通过扩散溶解在基体通道中,形成过饱和固溶体,在随后的冷却过程中,随着温度的降低, γ 基体内 γ' 相形成元素的溶解度降低,因此 γ' 相逐渐析出,由于基体通道变宽,空冷过程中 γ' 相形成元素来不及扩散到 γ/γ' 相界面,在基体通道中析出了细小的二次 γ' 相,根据 Jackson 等^[1]的研究结果,这种细小的 γ' 相对合金的持久性能是有

利的。

2.4 热处理过程中合金错配度的变化

合金的错配度可以用以下公式进行计算:

$$\delta = 2(a_\gamma - a_{\gamma'}) / (a_\gamma + a_{\gamma'}) \quad (3)$$

式中: a_γ 和 $a_{\gamma'}$ 分别为合金中和的晶格常数,可以根据 Caron^[8]提出的公式进行计算:

$$a_\gamma = a_{Ni_3Al} + \sum V_i C_i \quad (4)$$

$$a_{\gamma'} = a_{Ni} + \sum V_i C_i \quad (5)$$

式中: V_i 和 V_i' 为 Vegard 系数, C_i' 和 C_i 分别为合金元素 i 在 γ' 和 γ 中的原子百分数。经过 Caron 等的实验与计算,合金的晶格常数可由下式求得^[8]:

$$a_\gamma (\text{\AA}) = 3.57 - 0.004C'_{Cr} + 0.208C'_{Mo} + 0.194C'_{W} + 0.262C'_{Re} + 0.1335C'_{Ru} + 0.258C'_{Ti} + 0.5C'_{Ta} + 0.46C'_{Nb} \quad (6)$$

$$a_{\gamma'} (\text{\AA}) = 3.524 + 0.0196C_{Co} + 0.110C_{Cr} + 0.478C_{Mo} + 0.444C_{W} + 0.441C_{Re} + 0.3125C_{Ru} + 0.179C_{Al} + 0.422C_{Ti} + 0.7C_{Ta} + 0.7C_{Nb} \quad (7)$$

单晶合金铸态及热处理态(固溶+时效)时元素在 γ' 和 γ 中分布见表 4。

表 4 合金中 γ 和 γ' 的元素含量(质量分数,%)
Tab.4 Elements distributed in γ and γ' (wt,%)

元素	相	Al	Ti	Mo	W	Ta	Cr	Co
铸态	γ	0.61	0.45	2.30	19.46	19.17	10.02	5.23
	γ'	1.68	0.95	1.09	18.51	24.57	5.12	3.61
	K_i	0.36	0.47	2.11	1.05	0.78	1.96	1.45
热处理态	γ	4.15	0.27	1.74	9.72	1.53	10.05	6.98
	γ'	10.67	2.28	1.07	5.36	10.14	6.09	3.49
	K_i	0.39	0.12	1.63	1.81	0.15	1.65	2.00

表 4 中 K_i 为合金元素在中的偏析系数,可由下式计算:

$$K_i = \frac{X_{i\gamma'}}{X_{i\gamma}} \quad (8)$$

式中: $X_{i\gamma}$, $X_{i\gamma'}$ 分别为合金元素在 γ 和 γ' 中的质量分数。根据式(3~7)及表 4 可以计算出合金的错配度如下:铸态时 $\delta_c = -0.23\%$;热处理后 $\delta_h = -0.12\%$,由此可见,热处理使合金的错配度减小。由铸态合金的偏析系数可看出 Al、Ti 和 Ta 元素的偏析系数 K_{Al} 、 K_{Ti} 、 $K_{Ta} < 1$, 而 Co、Cr、Mo 的偏析系数 K_{Co} 、 K_{Cr} 、 $K_{Mo} > 1$, W 的偏析系数接近于 1,这说明 Al、Ti、Ta 偏析于 γ' 中,而 Co、Cr、Mo 偏析于 γ 中,W 在 γ 和 γ' 中的数量大致相同。热处理后,元素偏析系数的变化量 ΔK_{Al} 、 ΔK_{Mo} 、 ΔK_{Ta} 、 $\Delta K_{Cr} < 1$ 而 ΔK_{W} 、 $\Delta K_{Co} > 1$, 这说明

热处理过程中 Ti、Mo、Ta 和 Cr 由 γ 向 γ' 中扩散, 而 W 和 Co 由 γ' 向 γ 中扩散。元素扩散的综合作用使得合金中 γ' 的晶格常数增大, 而 γ 的晶格常数减小, 进而减小了合金的错配度, 界面能量减小, 增加了界面的稳定性。

3 结论

(1) 镍基单晶合金的铸态组织由枝晶组成, 枝晶间的 γ' 较为粗大, 枝晶干的较为细小, W 偏析于枝晶干, Ti、Cr、Mo 和 Ta 偏析于枝晶间。

(2) 随着固溶温度的升高, 合金中粗大的 γ' 和 γ/γ' 共晶可以完全溶入基体中。

(3) 随时效温度的升高, 合金中大尺寸的 γ' 粗化, 小尺寸的 γ' 消失, 并且 γ' 由椭圆形向方形转变。

(4) 热处理促进合金元素的均匀分布, 减小了合金的错配度。

参考文献:

- [1] Jackson J J, Donachie M J, Henrich R J, *et al.* The effect of volume% of fine γ' on creep in DSMAR-M200Hf [J]. Metallurgical Transactions, 1977, 8A(10): 1615.
- [2] Gell M, Duhal D N, Giamei A F. Proceedings of the 4th International Symposium on Superalloys [A]. Seven Springs Mountain Resort [C]. PA:1980. 205-213.
- [3] Gell M, Duhal D N, Giamei A F. The Development of Single Crystal Superalloy Turbine Blades [A]. Superalloys 1980[C]. Ohio:ASM,1980. 205-214.
- [4] Cete A D, Duhal D N. Second-generation nickel-base single crystal superalloy [A]. Superalloys 1988[C]. USA:1988. 235-244.
- [5] Caron P, Khan T. Improvement of creep strength in a nickel-base single-crystal superalloy by heat-treatment[J]. Mat. Sci. Eng., 1983, 61:173-194.
- [6] Erikson G L, The Development and Application of CMSX-10 [A]. Superalloys 1996[C]. Warrendale:USA,1996. 35-44.
- [7] Kobayashi T, Koizumi Y, Nakazawa S. Design of high rhenium containing single crystal superalloys with balanced intermediate and high temperature creep strengths [M]. London:UK,1997. 766-773.
- [8] Caron P. High Solvus New Generation Nickel-based Superalloys for Single Crystal Turbine Blade Applications [A]. Superalloys 2000[C]. TMS(The Minerals Metals and Materials Society),2000. 737-746.
- [9] Konter M, Thumann M. Materials and manufacturing of advanced industrial gas turbine components [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2001, 117:386-390.
- [10] Caron P, Tasadduq K. Evolution of Ni-based superalloys for single crystal gas turbine blade applications [J]. Aerosp. Sci. Technol., 1999, (3):513-523.
- [11] Qiu Y Y. The effect of the lattice strains on the directional coarsening of γ' precipitates in Ni-base alloys [J]. Journal of Alloys and Compounds, 1996, 232:254-263. 田

《工业加热》杂志征订启事

《工业加热》(原《电炉》)杂志, 1972 年创刊, 1991 年更名为《工业加热》。由西安电炉研究所有限公司主办, 中国机械工程师协会工业炉分会、中国电工技术学会电热专业委员会、中国电器工业协会电炉及工业炉分会协办。是报道国内外电炉、工业炉及热能工程技术为主要内容的专业技术类刊物。

报道范围: 电炉、工业炉及热能工程技术领域的最新理论研究、科技成果、新技术、新材料、新装置; 国内外工业加热领域内各种类型工业炉及配套设备的研发及发展趋势; 各种电炉、工业炉的设计、引进技术与技术改造方面新成果及应用实践等相关内容; 工业炉学会及协会动态报道等。

读者对象: 冶金、有色金属、热处理、热加工行业从事热能工程、电炉及工业炉研究、设计、制造、运行的工程技术人员、管理人员、有丰富经验的工人及大专院校师生等。

主要栏目: 综述 加热设备 热加工工艺 设计与研究 炉用材料 热能研究 节能减排 国内外新技术 自动控制 材料与工艺技术 交流与行业信息 海外文摘速递等

国内刊号: CN61-1208/TM, 国际刊号: ISSN1002-1639, 邮内发代号: 52-41, 双月刊, 大 16 开, 定价: 8 元(全年 48 元)。读者可到当地邮局订阅, 也可向《工业加热》编辑部办理邮购。

邮局汇款

地址: 西安市朱雀大街南段 222 号(西安电炉研究所有限公司内) 邮编: 710061

单位名称: 《工业加热》杂志编辑部 收款人: 《工业加热》杂志编辑部

银行汇款

帐号: 72040158000013576 开户行: 上海浦东发展银行西安高新开发区支行

户名: 西安电炉研究所有限公司

编辑部电话: 029-85271255 E-mail: gyjr255@126.com 在线投稿: <http://www.gyjr.com>