

一种镍基单晶合金的凝固行为

孙跃军¹, 张军², 于勇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. 中国科学院 力学研究所, 北京 100190; 3. 山西煤电集团万隆实业公司, 山西 太原 030053)

摘要: 采用等温凝固方法研究了单晶镍基合金的凝固区间, 利用 DSC 测试了合金的凝固曲线。结果表明: 实验合金的液相线温度约为 1380 °C, 固相线温度约为 1310 °C。合金的凝固顺序为: $L \xrightarrow{1382\text{ }^\circ\text{C}} \gamma, L \xrightarrow{1361\text{ }^\circ\text{C}} \text{MC}; \gamma \xrightarrow{1325\text{ }^\circ\text{C}} \gamma'; L \xrightarrow{1314\text{ }^\circ\text{C}} \gamma + \text{MC}$ 。单晶合金的铸态组织中, W 偏析于枝晶干, Ti、Cr、Mo 和 Ta 偏析于枝晶间, 偏析程度为: Mo > Ti > Cr > Ta, Al 和 Co 几乎不发生偏析。

关键词: 镍基单晶高温合金; 凝固; 偏析

中图分类号: TG132.3

文献标识码: A

文章编号: 1001-3814(2010)19-0071-04

Solidification Behavior of Nickel Based Single Crystal Superalloy

SUN Yuejun¹, ZHANG Jun², YU Yong³

(1. School of Material Science and Engineering, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, China; 2. Institute of Mechanics, Chinese Academy of Science, Beijing 100190, China; 3. Wanlong Industry Co., Shanxi Coal Electricity Group, Taiyuan 030053, China)

Abstract: The solidifying range of a nickel based single crystal superalloy was investigated with isothermal solidification method, and DSC was used to test the solidifying curve. The results show that the liquidus temperature of the alloy is about 1380 °C and the solidus temperature is about 1310 °C. The solidification order of the alloy is that: $L \xrightarrow{1382\text{ }^\circ\text{C}} \gamma; L \xrightarrow{1361\text{ }^\circ\text{C}} \text{MC}; \gamma \xrightarrow{1325\text{ }^\circ\text{C}} \gamma'; L \xrightarrow{1314\text{ }^\circ\text{C}} \gamma + \text{MC}$. In as-cast microstructure, W segregates in dendrite and Ti, Cr, Mo, Ta segregate interdendrite, the degree of segregation is Mo > Ti > Cr > Ta, Al and Co almost don't segregate.

Key words: nickel based single crystal superalloy; solidification; segregation

镍基高温合金具有优良的高温性能, 是目前制造先进航空发动机和燃气轮机叶片的主要材料。目前应用的镍基单晶合金中, 一代单晶不含 RE 元素, 最高承温能力为 1040 °C^[1-3], 二代及以上单晶合金中都含有 RE 元素, 其中二代含有 3wt% 的 RE, 三代含有 6wt% 的 RE^[4], 合金每提升 1 代, 承温能力提高约 30 °C。RE 属于稀贵金属, 全球储量有限, 因此发展不含 RE 镍基单晶合金已经成为未来的研究趋势。近年来, 法国航空航天研究院 Caron P^[5] 教授领导的课题组研制成功了不含 RE 的 MC2 合金, 该合金承温能力可以达到 1070 °C, 是目前世界上唯一一个不含 RE 的二代镍基单晶高温合金。尽管目前对该合金的高温蠕变性能、抗氧化能力等进行了一系列研究^[6-7], 但是有关该合金的凝固行为却鲜为报道。合

金的凝固行为对单晶合金的制备、合金的热处理工艺确定等有很大影响^[8], 掌握合金的凝固行为, 了解合金中相的析出顺序与析出温度有利于控制铸造工艺, 提高合金的性能。因此本文利用等温凝固方法, 结合 DSC 测试等分析手段, 研究了 MC2 合金的凝固行为, 以期为该合金的深入研究开展基础性探索工作。

1 实验方法

试验所用 MC2 合金的成分见表 1。采用 ZGJL-0.025 型真空感应炉熔炼母合金, 利用等温凝固方法研究合金的凝固区间。合金的凝固曲线在 STA449C 同步热分析仪上进行, 试样的升降温速率为 10 °C/min。单晶试样的制备在 ISP05 DS/SC 单晶

表 1 试验合金 MC2 的成分(质量分数, %)
Tab.1 Chemical composition of experimental alloy MC2(wt%)

Al	Ti	Ta	Cr	Mo	W	Co	Ni
5	1.5	6	8	2	8	5	余量

收稿日期: 2010-04-01

作者简介: 孙跃军(1972-), 男, 内蒙古赤峰人, 副教授, 博士, 主要从事金属强韧化研究; E-mail: sunyuejun0001@163.com

炉上进行,模壳温度为 1560℃,拉晶速率为 4 mm/min,所用的方法为螺旋选晶法。运用光学显微镜、QUANTA-600 型扫描电子显微镜进行组织观察。

等温凝固试样的制备及实验:先用石墨棒制成等温凝固试样模具,石墨尺寸为 $\phi 25\text{ mm} \times 30\text{ mm}$,在石墨棒的一端沿中心线钻出 $\phi 15\text{ mm} \times 20\text{ mm}$ 的孔,并填加部分氧化铝浆料做为型腔。从母合金上切取 $5\text{ mm} \times 5\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ 的试样,经打磨烘干后,放入预先制备的型腔中,型腔的剩余空间用氧化铝浆料密封,经过 200℃/2h 干燥处理后制成等温凝固试样。

等温凝固实验时,首先将试样放入 GSL1600×型管式炉中加热,加热速度为 10℃/min,温度到达 1420℃后保温 20 min,以 10℃/min 的速度冷却至设定温度,保温 20 min,使合金完全熔化,然后快速淬入水中急冷以保留该温度下的凝固组织。

2 实验结果与分析

2.1 合金凝固区间

图 1 是合金在不同温度下等温凝固时的组织形貌。可以看出,合金在 1390℃等温凝固的组织全部

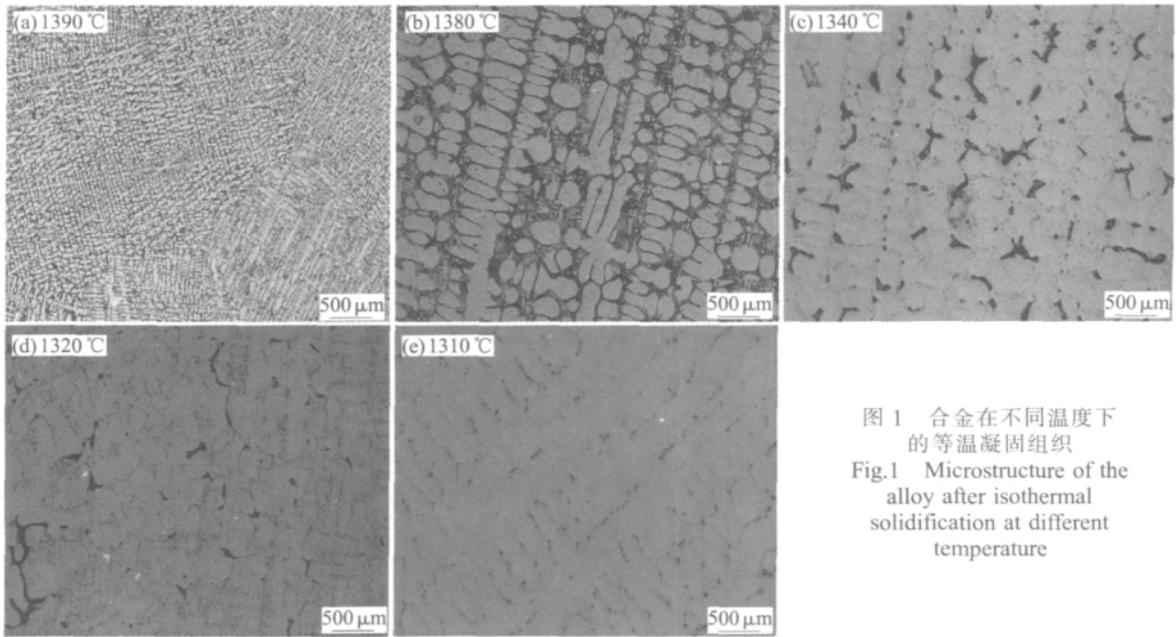


图 1 合金在不同温度下的等温凝固组织
Fig.1 Microstructure of the alloy after isothermal solidification at different temperature

为细小的枝晶结构,这表明合金在 1390℃时全部为液态。当等温凝固温度为 1380℃时,合金中出现粗大的枝晶,粗大的枝晶间是较为细小的枝晶。粗大的枝晶表明,合金在该温度下已经有部分凝固,未凝固部分在接下来的等温淬火中形成细小的枝晶组织。图1(a)、(b)表明,合金的液相线温度约为 1380℃。在 1340℃下,固相的含量增多,固相之间的细小枝晶数量减少,大部分固相已经连接在一起,液相区已经被固相隔断,形成孤立区域。合金在 1320℃时绝大部分已经凝固,只残留少量液态金属,此时液相的体积含量约为 5%。当温度降低到 1310℃时,合金中已经没有液相存在,在枝晶晶界处有条块状碳化物存在,这表明合金已经完全凝固,因此可以判定合金的固相线温度约为 1310℃。

2.2 合金凝固末期组织

图 2 为合金在 1320℃接近完全凝固时的液池

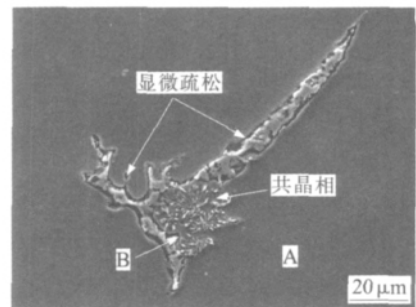


图 2 合金接近完全凝固时的液池形貌及显微疏松
Fig.2 Morphology of liquid pool near complete solidification

形貌。

由图 2 可以看出,合金在接近完全凝固时,剩余少量的液池形状棱角分明,液相与固相间有较大间隙,形成很多显微疏松。表 2 为合金最后凝固部位的能谱分析,由表 2 可以知道,Ti 和 Mo 在最后凝固的液池中含量较高,而 Co、Ta 和 Cr 在固相与液

表 2 图 2 中最后凝固部位成分的能谱分析
Tab.2 Elements content near complete solidification part in fig.2

元素	Al	Ti	Cr	Co	Ni	Mo	Ta	W
A 区原子分数(%)	5.95	0.68	9.35	5.32	69.96	2.08	3.56	3.12
B 区原子分数(%)	0.91	2.35	8.29	4.07	75.35	4.87	4.16	-

相中的分布大致相同,最后凝固部位的 Al 含量减少。这说明在凝固过程中,随着固液界面的推移,Ti 和 Mo 不断被排出到液相中,造成浓度偏高,因此属于正偏析元素,而 Al 则属于负偏析元素。在最后凝固的液池中,有花瓣状的共晶产物,共晶中的白色相富含 Ta 和 Ti,属于 MC 型碳化物,在凝固末期 MC 碳化物与 γ 以共晶形式析出。

2.3 合金凝固顺序

图 3 为合金凝固时的差热分析曲线(DSC)。可以看出,DSC 曲线上有 4 个明显的放热峰。峰 1 点的温度为 1382 °C,说明合金此时开始凝固,放出结晶潜热。合金凝固时,首先从液相中析出 γ 相,反应式为 $L \rightarrow \gamma$ 。随着温度的降低,析出的 γ 固相的数量不断增多。在温度降低到 2 点处时又出现一个放热峰,此处的温度为 1361 °C。由于合金中的相比较简单,只有 γ 、 γ' 和碳化物相,从相图看, γ' 相的析出温度较低,所以此处必然为碳化物析出时的放热峰,碳

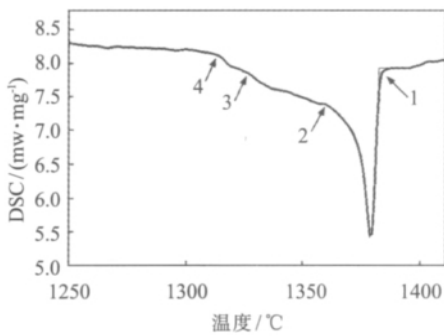


图 3 合金的差示扫描量热(DSC)分析曲线
Fig.3 DSC analysis curve of the alloy

化物的析出反应式为 $L \rightarrow MC$,析出的碳化物形貌见图 4。由此可见,在镍基高温合金中碳化物 MC 的析出温度比液相线温度低 21 °C 左右。在随后的冷却中,在 1325~1361 °C 范围内,DSC 曲线较为平缓,说明没有新相析出。在点 3 处(1325 °C),又出现较为明显的放热峰,该处为 γ' 相从 γ 相中析出,析出反应式为 $\gamma \rightarrow \gamma'$ 。当温度降低到 1314 °C 时,在 DSC 曲线的 4 点又出现明显的放热峰,此时应该是碳化物 MC 和 γ 以共晶的形式析出,析出反应式为 $L \rightarrow \gamma+MC$ 。在 1314 °C 以后,DSC 曲线没有明显的放热峰值,说明合金的凝固结束。

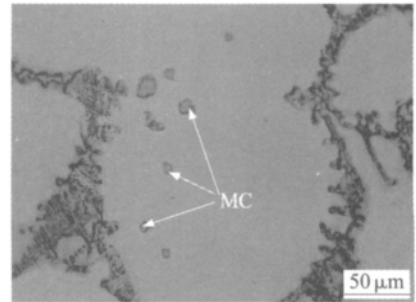
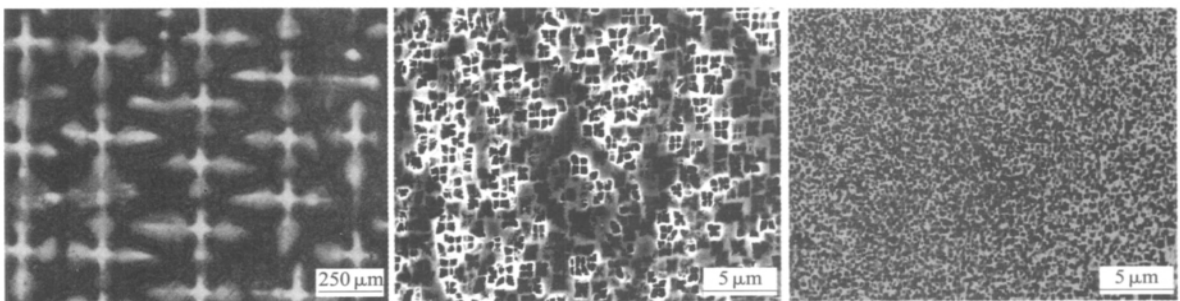


图 4 合金中碳化物 MC 的形貌
Fig.4 Morphology of MC in the alloy

以上分析表明,合金的凝固顺序为: $L \xrightarrow{1382\text{ }^\circ\text{C}} \gamma$;
 $L \xrightarrow{1361\text{ }^\circ\text{C}} MC$; $\gamma \xrightarrow{1325\text{ }^\circ\text{C}} \gamma'$; $L \xrightarrow{1314\text{ }^\circ\text{C}} \gamma+MC$ 。

2.4 单晶合金的凝固组织

图 5 为单晶合金的铸态组织。图 5(a)是单晶合金的枝晶形貌,白色呈“+”状的为枝晶干,黑色部分为枝晶间。图 5(b)为枝晶间的微观组织,黑色块状为 γ' 相,白色通道为 γ 相。由图 5(b)可以看出,枝晶间的 γ 较为粗大,呈“田字形”分布,整个“田字形” γ' 相的尺寸约为 0.8 μm 。图 5(c)为枝晶干的微观组织形貌,枝晶干的 γ' 相呈球状,尺寸较小,分布较为均匀。



(a) 合金铸态组织的宏观形貌 (b) 枝晶间的微观组织形貌 (c) 枝晶干的微观组织形貌

图 5 单晶合金的铸态组织;
Fig.5 As cast microstructure of single crystal alloy

表 3 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。为了更清晰地说明元素的偏析程度, 采用偏析系数表征合金元素在枝晶间和枝晶干的偏析特性。偏析系数 (m_i) 采用(1)式计算^[9], $m_i > 0$ 表示合金元素易偏析于枝晶间, $m_i < 0$ 表示合金元素易偏析于枝晶干。

表 3 单晶合金枝晶干和枝晶间的元素含量
Tab.3 Elements content in dendrite and interdendrite

元素	Al	Ti	Cr	Co	Ni	Mo	Ta	W
枝晶干处原子分数(%)	6.89	1.14	10.46	6.68	63.35	1.36	5.13	3.88
枝晶间原子分数(%)	6.97	1.85	12.94	6.55	59.02	2.64	6.27	2.79

$$m_i = \frac{C_i - C_d}{C_d}$$

式中: C_i 为枝晶间元素含量; C_d 为枝晶干元素含量。

根据式(1)可分别计算出几种合金元素的偏析系数: $m_{Al} = 0.012$, $m_{Ti} = 0.623$, $m_{Cr} = 0.237$, $m_{Co} = -0.019$, $m_{Mo} = 0.941$, $m_{Ta} = 0.222$, $m_W = -0.281$ 。由计算结果可以看出, Ti、Cr、Mo 和 Ta 的偏析系数大于 0, 属于偏析于枝晶间的元素, 从偏析系数大小看, 其偏析程度为 $Mo > Ti > Cr > Ta$ 。

W 的偏析系数小于 0, 所以偏析于枝晶干, Al 和 Co 的偏析系数趋近于零, 所以二者几乎不发生偏析。

以上分析表明, 单晶合金在凝固时, 枝晶干部位首先凝固成固相, Ti、Cr、Mo 和 Ta 不断被排出到固-液前沿的液相中, 使得几种元素在液相中的浓度不断提高, 所以最后凝固部位(枝晶间)的 γ 中 Ti 和 Ta 含量较高。在随后的冷却中, γ' 以两种形式析出, 一种是以 γ/γ' 共晶的形式析出, 另一种是从 γ 中析出。从图 5 可以看出, 共晶的 γ' 含量很少, 几乎看不到 γ/γ' 共晶, 所以 γ' 主要是从 γ 中析出。Ti 和 Ta 都是 γ' 形成元素, 二者在 γ 中浓度的提高致使 γ' 在析出后迅速长大, 所以枝晶干中的 γ' 较为粗大。Al 的偏析系数接近于 0, 这说明 Al 在枝晶间和枝晶干的含量相差不大, 所以对 γ' 的形状影响较小。由于

枝晶干中的 Ti 和 Ta 在 γ 中的含量较小, 所以从 γ 中析出的 γ' 尺寸较小。

3 结论

(1) 合金的液相线温度约为 1380 °C, 固相线温度约为 1310 °C。

(2) 合金的凝固顺序为: $L \xrightarrow{1382\text{ }^\circ\text{C}} \gamma; L \xrightarrow{1361\text{ }^\circ\text{C}} MC; \gamma \xrightarrow{1325\text{ }^\circ\text{C}} \gamma'; L \xrightarrow{1314\text{ }^\circ\text{C}} \gamma + MC$ 。

(3) 在单晶合金的凝固组织中, W 偏析于枝晶干, Ti、Cr、Mo 和 Ta 偏析于枝晶间, 偏析程度为: $Mo > Ti > Cr > Ta$, Al 和 Co 几乎不发生偏析。

参考文献:

- [1] Caron P, Tasadduq K. Evolution of Ni-based superalloys for single crystal gas turbine blade applications [J]. *Aerosp. Sci. Technol*, 1999, (3): 513-523.
- [2] 胡壮麒, 刘丽荣, 金涛, 等. 镍基单晶高温合金的发展[J]. *航空发动机*, 2005, 31(3): 1-7.
- [3] Konter M, Thumann M. Materials and manufacturing of advanced industrial gas turbine components [J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2001, 117: 386-390.
- [4] Erickson G L. The development and application of CMSX-10 [A]. *Superalloys 1996* [C]. Kissinger P D, Pennsylvania: TMS, 1996. 35-44.
- [5] Caron P. High γ' solvus new generation nickel-based superalloys for single crystal turbine blade applions [A]. *Superalloys 2000*[C]. Pennsylvania: TMS, 2000, 737-746.
- [6] 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.
- [7] Raffaitin A, Monceau D, Andrieu E. Cyclic oxidation of coated and uncoated single-crystal nickel-based superalloy MC2 analyzed by continuous thermogravimetry analysis[J]. *Acta Materialia.*, 2006, 54: 4473-4487.
- [8] Souza N D, Dong H B. Solidification path in third-generation Ni-based superalloys with an emphasis on last stage solidification[J]. *Scripta Materialia.*, 2007, 56: 41-44.
- [9] Semiatin S L, Kramb R C, Turner R E, et al. Analysis of the homogenization of a nickel-base superalloy [J]. *Scripta Materialia.*, 2004, 51: 491-495. 