

# Al 含量对镍基单晶合金组织及持久性能的影响

孙跃军<sup>1</sup>, 葛艳辉<sup>2</sup>, 张军<sup>3</sup>

(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:**研究了铝含量对一种镍基单晶合金铸态和热处理态显微组织的影响,测试了单晶合金的高温持久性能,利用金相显微镜、SEM、TEM、XRD 等考察了持久断裂试样的微观形貌。结果表明,单晶合金的铸态组织由粗大的  $\gamma'$ 、细小的  $\gamma'$  和  $\gamma$  组成,随 Al 含量的增加,粗大的  $\gamma'$  相数量增多、尺寸增大。固溶处理不能使粗大的  $\gamma'$  完全固溶,持久断裂裂纹主要在粗大的  $\gamma'/\gamma$  界面产生,并沿  $\gamma'/\gamma$  界面扩展,严重损伤合金的高温持久性能。

**关键词:**镍基单晶合金; 铝含量; 显微组织; 持久性能

中图分类号: TG146.1\*5

文献标识码: A

文章编号: 1001-3814(2011)02-0040-04

## Effect of Al Content on Microstructure and Stress Rupture Properties of Nickel Based Single Crystal Superalloy

SUN Yuejun<sup>1</sup>, GE Yanhui<sup>2</sup>, ZHANG Jun<sup>3</sup>

(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:** The effects of Al content on the microstructure of as-cast and heat treatment specimens were investigated. The stress rupture of the alloy at high temperature was measured and the microstructure of stress rupture specimens was observed by SEM, EDS, and XRD. The results show that the as-cast microstructure of the alloy is composed of coarsening  $\gamma'$ , fine  $\gamma'$  and  $\gamma$ . With the increase of Al content, the more coarsening  $\gamma'$  appears in the alloy and cannot be dissolved into  $\gamma$  matrix completely during solid solution heat-treating. The observation of microstructure indicates that the micro-cracks occur mainly at the coarsening  $\gamma'/\gamma$  interface during stress rupturing measuring and extends along  $\gamma'/\gamma$  interface, all these are harmful to the high temperature properties of the alloy.

**Key words:** nickel based single crystal superalloy; Al content; microstructure; stress rupture

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涡轮叶片的主要材料,随着航空发动机性能的提高,对合金的高温性能要求也越来越高,合金也随之迅速发展,合金的制备技术由普通铸造的多晶发展到定向凝固的柱晶以及单晶,合金的成分也由一代发展到四代甚至五代<sup>[1]</sup>。合金成分发展最显著的特征就是在合金中加入 Re 和 Ru,而 Re 和 Ru 都属于稀贵金属,合金加入 Re 和 Ru 后,成本急剧提高,严重限制了合金的应用,因此寻求成本较低,性能较高的合金一直是高温合金工作者的研究重点。

镍基高温单晶合金的基体组织是  $\gamma$  相,增强相

是  $\gamma'$  相,合金主要靠  $\gamma'$  相提高持久/蠕变性能, $\gamma'$  相的形态、数量对合金性能有较大影响。Al 是  $\gamma'$  相的主要形成元素,Al 含量的多少对合金中  $\gamma'$  相数量有较大的影响,目前应用的镍基单晶合金中 Al 的加入量为 2.1%~7.0%<sup>[2]</sup>,合金中的  $\gamma'$  相数量约为 60%(体积分数)。已有研究表明<sup>[3]</sup>,增加  $\gamma'$  相数量有利于提高合金的高温持久性能,因此,本研究拟在目前已经应用的一种镍基单晶合金基础上,继续提高 Al 含量,探究 Al 含量对合金组织及持久性能的影响,以期为以后的合金设计做基础性研究。

## 1 实验方法

实验合金的设计成分如表 1 所示。母合金采用 ZGJL-0.025 型真空感应炉熔炼,单晶试样的制备在 ISP05 DS/SC 单晶炉上进行,模壳温度为 1560 °C,拉晶速率为 4 mm/min,所采用的方法为螺旋选晶法。

收稿日期:2010-06-12

作者简介:孙跃军(1972-),男,内蒙古赤峰人,副教授,博士,主要从事金属材料强化研究;电话:15042588958;  
E-mail:sunyuejun0001@163.com

表 1 实验合金的化学成分(质量分数,%)  
Tab.1 Chemical composition of the experiment alloys (wt,%)

合金	Al	Ti	Ta	Cr	Mo	W	Hf	C	Ni
S1	7.5	1.0	2.0	6.0	3.5	2.0	0.5	0.015	Bal.
S2	8.5	1.0	2.0	6.0	3.5	2.0	0.5	0.015	Bal.

采用背散射劳埃法测定单晶试棒的晶体取向,铸态及热处理后的试棒加工成带有台阶的持久试样,在GWT304型高温持久/蠕变试验机上进行持久性能测试,运用光学显微镜、QUANTA-600型扫描电镜和JEM-2100F场发射透射电镜进行组织观察。

## 2 实验结果与分析

### 2.1 合金的铸态组织

图1(a)为S1(7.5%Al)单晶合金的宏观铸态组织形貌。可以看出,单晶合金铸态组织中的枝晶排列较为规则,二次枝晶臂较为粗大,枝晶间分布着白色的块状物。图1(b)为枝晶间局部放大的组织形貌,可以看出,枝晶干中白色的 $\gamma'$ 相均匀地分布在 $\gamma$ 基体中,枝晶间白色较大的块状物周围还有黑色区域。图2为S1合金的XRD衍射图,由衍射图可知道,合金主要由 $\gamma$ 和 $\gamma'$ 相组成,由此可以判定,图1中

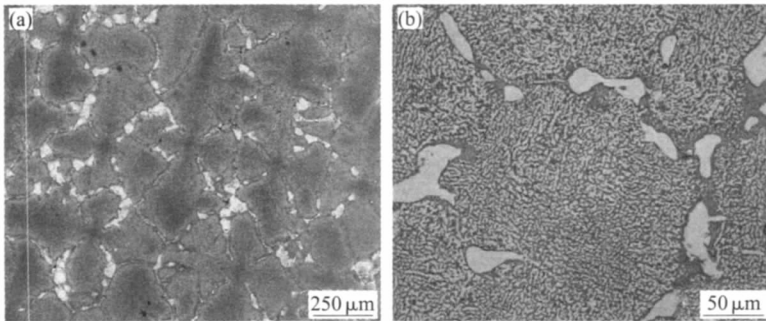


图 1 S1 单晶合金的铸态组织形貌  
Fig.1 As-cast microstructure of S1 alloy

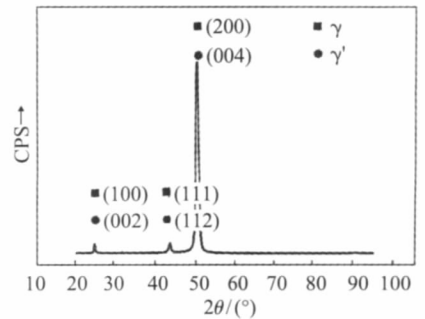


图 2 S1 合金的 XRD 衍射图谱  
Fig.2 XRD analysis of S1 alloy

白色块状物为 $\gamma'$ 相。

图3为白色大块 $\gamma'$ 相周围组织的放大形貌,可以看出,白色大块 $\gamma'$ 相周围是由更为细小的 $\gamma'$ 相组成,见图1(b)中白块周围的黑色区域。

图4为S2合金的铸态组织形貌。可看出,随着Al含量的提高,合金组织中枝晶的排列混乱,枝晶间白色块状 $\gamma'$ 相的数量明显增多且尺寸增大。

镍基单晶合金在正常凝固时,当温度降至熔点附近时,首先从液态金属中析出 $\gamma$ 相,继而析出 $\gamma+\gamma'$ 共晶相,最后从 $\gamma$ 相中析出 $\gamma'$ 相<sup>[4]</sup>。由于存在成分偏析,本研究所用合金在控制单晶过程中, $\gamma$ 相首先从液态金属中析出,并沿拉晶方向形成枝晶干,随后沿

垂直拉晶方向生长,形成一次枝晶臂。Al元素属于正偏析元素<sup>[5]</sup>,在合金凝固过程中,枝晶干中的Al元素偏析到枝晶间部位,致使枝晶间部位Al的浓度远远超过枝晶干处。随着合金温度的降低, $\gamma'$ 相从 $\gamma$ 相中析出,由于枝晶间部位Al含量较高,所以 $\gamma'$ 相形核后可以迅速长大,形成白色大块状 $\gamma'$ 相。在 $\gamma'$ 相生长过程中, $\gamma'$ 相周围 $\gamma$ 基体中的Al元素不断扩散到 $\gamma'$ 相中,以满足 $\gamma'$ 相聚集长大需要,因此 $\gamma'$ 相周围区域的Al含量相对较低,最后析出的 $\gamma'$ 相较小,这就是宏观组织中 $\gamma'$ 相周围的黑色区域。

同S1合金相比,S2合金中 $\gamma'$ 形成元素Al的含量较多, $\gamma'$ 容易形核和长大,所以合金中 $\gamma'$ 的数量较

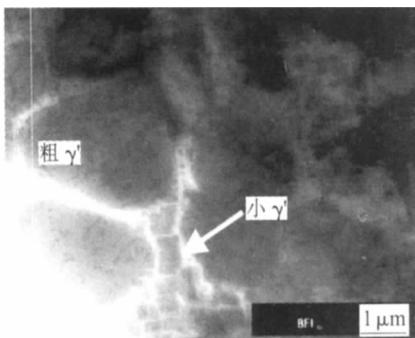


图 3 S1 合金的透射电镜选区明场像  
Fig.3 Selected-area bright field in the S1 alloy

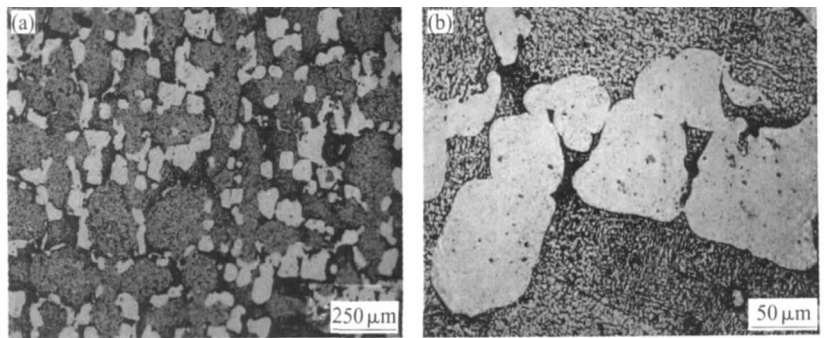


图 4 S2 合金的铸态组织  
Fig.4 As-cast microstructure of S2 alloy

多且尺寸较大。

### 2.2 合金的热处理

#### 2.2.1 合金的固溶处理

合金的固溶温度确定采用传统的实验法，温度  $T$  在  $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$  到  $1330\text{ }^{\circ}\text{C}$  之间，间隔为  $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，具体工艺如下：

$$1180\text{ }^{\circ}\text{C}\times 2\text{h}+T\times 4\text{h}+\text{A.C}$$

固溶处理目的是尽量将铸态合金中粗大的  $\gamma'$  相和  $\gamma'/\gamma$  共晶相溶入  $\gamma$  相中，固溶温度越高，溶解

得越充分，本实验所用材料中没有  $\gamma'/\gamma$  共晶相，所以只考虑  $\gamma'$  的溶解情况，下面采用 S2 合金说明固溶温度的确定过程。

图 5 为合金在不同温度下的固溶组织。可以看出，经  $1250\text{ }^{\circ}\text{C}\times 4\text{h}$  固溶处理后，合金中大块  $\gamma'$  相的边缘开始钝化，其周围黑色区域增大，这说明  $\gamma'$  已经部分溶解到  $\gamma$  基体中，但是溶解得不充分，合金中仍然存在很多大块的  $\gamma'$  相。随着温度的升高，大块  $\gamma'$  相溶解得越来越多，其周围的黑色区域也越来

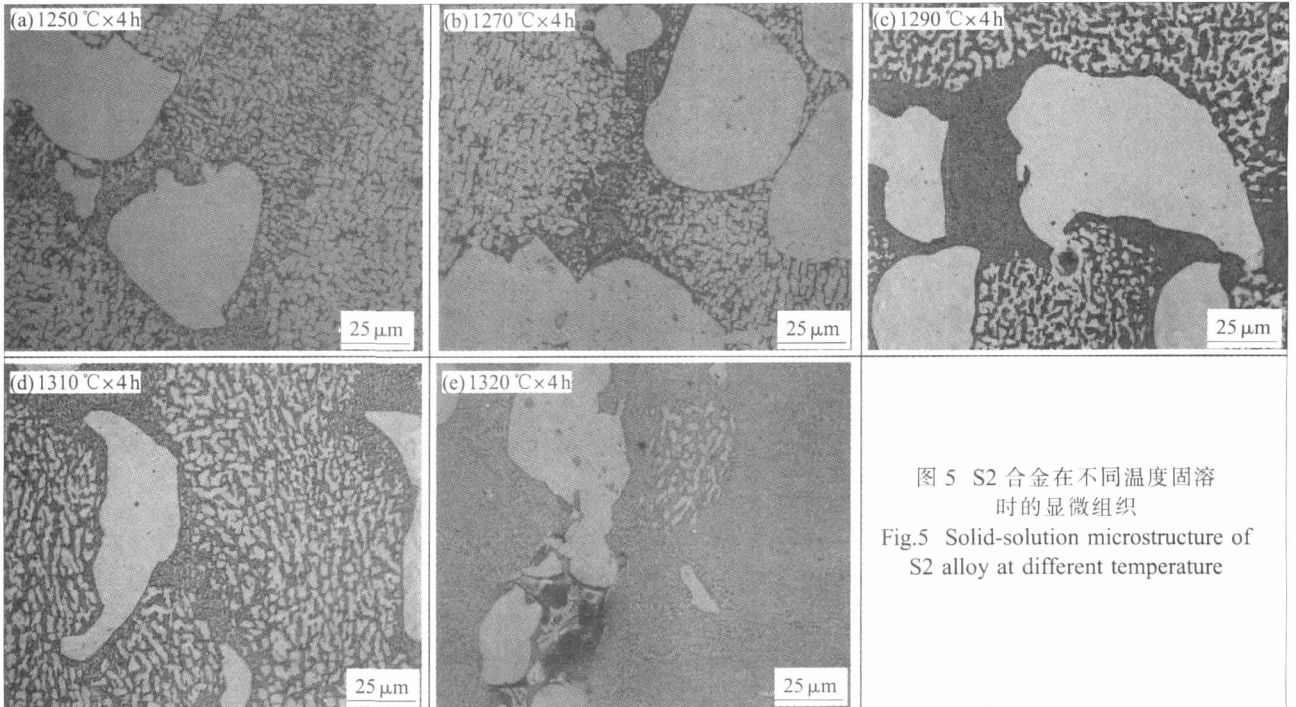


图 5 S2 合金在不同温度固溶时的显微组织  
Fig.5 Solid-solution microstructure of S2 alloy at different temperature

越大。但是，直到  $1320\text{ }^{\circ}\text{C}$  时，合金中大块的  $\gamma'$  相也没有完全溶解，此时合金中已经出现初熔现象，说明合金的固溶温度已经过高。因此，S2 合金的固溶温度最高只能为  $1310\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

同样方法可以确定 S1 合金的固溶温度为  $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

#### 2.2.2 合金的时效处理

合金 S1 和 S2 均采用  $870\text{ }^{\circ}\text{C}\times 24\text{h}$  工艺进行时效。图 6 为合金经过  $870\text{ }^{\circ}\text{C}\times 24\text{h}$  时效后的组织形貌。可看出，合金经过时效后， $\gamma'$  相形貌均趋向于四方体，且随着 Al 含量的提高，四方体的正方度越高。

$\gamma'$  的正方度则与合金的错配度有关<sup>[6]</sup>，错配度可以根据 Carnon 提出的经验公式进行计算<sup>[7]</sup>，合金的晶格常数也可根据文献<sup>[7]</sup>求得。

表 2 为 S1 与 S2 合金中元素分布及含量。根据表 2 与文献<sup>[7]</sup>给出的公式可计算出 S1 与 S2 合金的错

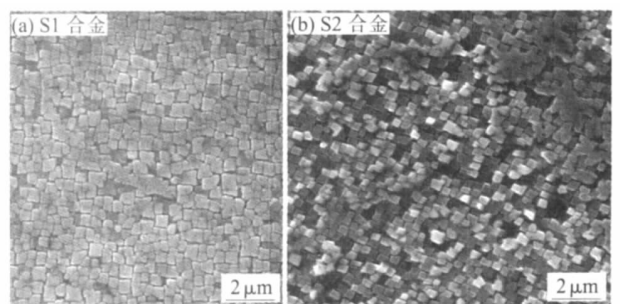


图 6 经  $870\text{ }^{\circ}\text{C}\times 24\text{h}$  时效处理后 S1 与 S2 合金中  $\gamma'$  的形貌  
Fig.6 Morphologies of  $\gamma'$  in alloy S1 and alloy S2 after heat-treatment at  $870\text{ }^{\circ}\text{C}$  for 24h

配度分别为  $\delta_{S1}=-0.64\%$ 、 $\delta_{S2}=-0.74\%$ 。由此可见，S1 与 S2 合金的错配度都为负值，随着 Al 含量的增多，合金的错配度增大。由于负错配度的增大，与 S1 合金相比，S2 合金中  $\gamma'$  的正方度增大，排列也更为整齐。

### 2.3 合金的持久性能

表 3 为合金在  $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $167\text{ MPa}$  时的持久性能。

表 2 S1 与 S2 合金中  $\gamma$  和  $\gamma'$  的元素含量(质量分数,%)  
Tab.2 Element content in  $\gamma$  and  $\gamma'$  of different alloys after heat-treatment (wt,%)

	相	Al	Ti	Mo	W	Ta	Cr	Hf	Ni
S1	$\gamma$	4.80	0.71	7.04	1.81	1.89	18.44	0.95	64.36
	$\gamma'$	13.86	1.42	2.76	2.25	2.72	5.38	1.01	70.60
S2	$\gamma$	7.27	1.36	6.19	2.83	1.34	18.96	1.18	60.87
	$\gamma'$	13.79	1.61	2.13	1.54	2.19	5.61	1.01	72.11

表 3 合金在 1050 °C、167 MPa 时的持久性能  
Tab.3 Properties of stress rupturing at 1050 °C and 167 MPa

	持久寿命/h	$\delta$ (%)	$\langle 001 \rangle / (^\circ)$
S1	40.48	14	3
S2	21.29	17	4

可看出,Al 含量由 7.5%(S1 合金) 提高到 8.5%(S2 合金)时,合金的持久寿命由 40.48 h 降低到 21.29 h。

图 7(a)为 S1 合金在 1050 °C、168 MPa 持久断裂后的组织及裂纹形貌。可看出,合金持久断裂后,在粗大的  $\gamma'$  周围分布着  $\gamma'+\gamma$ , 其中  $\gamma'$  为黑色条块状, $\gamma$  为白色长条状。粗大  $\gamma'$  的排列方向的趋势是垂直于应力轴方向, $\gamma'+\gamma$  中的  $\gamma'$  粗化方向垂直于应力轴,但是未能形成完整的筏排结构。

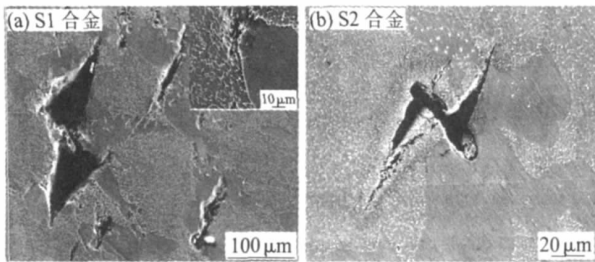


图 7 S1 与 S2 合金持久断裂后组织及裂纹形貌  
Fig.7 Morphologies of microstructure and cracks after stress rupture fracture

对于 S1 合金来说,由于铸态组织中粗大的  $\gamma'$  未能通过固溶处理溶掉,形成较大的  $\gamma/\gamma'$  界面, $\gamma$ 、 $\gamma'$  的弹性模量不同,在持久变形时应变不同,在  $\gamma/\gamma'$  界面产生较大应力,促进微裂纹的萌生,持久断裂后的裂纹几乎全部集中在  $\gamma/\gamma'$  的界面处。从裂纹的扩展途径中可看到,微裂纹在  $\gamma/\gamma'$  界面处产生后,在应力作用下,沿  $\gamma/\gamma'$  界面扩展,裂纹扩展的方向垂直于应力轴,当裂纹扩展贯穿整个试样的横界面时,试样断裂。

图 7(b)为 S2 合金持久断裂后的组织及裂纹形

貌。可以看出,随着 Al 含量的增多,合金中的块状  $\gamma'$  更为粗大,因此产生更多粗大的  $\gamma/\gamma'$  界面,在持久过程中微裂纹更易形核和扩展。从图 7(b)中还可看出,裂纹在扩展时主要沿垂直于应力轴方向的  $\gamma/\gamma'$  界面扩展,当扩展受到  $\gamma'$  阻碍时改变扩展途径,一方面在  $\gamma$  和细小的  $\gamma'$  中扩展,另一方面直接穿过  $\gamma'$  进行扩展,这说明  $\gamma/\gamma'$  界面处的应力集中过大,超过  $\gamma'$  所能承受的临界应力,造成  $\gamma'$  开裂。

### 3 结论

(1) 7.5%Al 和 8.5%Al 合金的铸态组织都是由块状粗大的  $\gamma'$ 、细小的  $\gamma'$  以及  $\gamma$  相组成,随着 Al 含量的增加,粗大  $\gamma'$  的数量增多,尺寸增大。

(2) 固溶处理不能完全消除合金中块状粗大的  $\gamma'$  相。

(3) 合金持久断裂时,裂纹主要产生于粗大的  $\gamma'/\gamma$  相界面并沿  $\gamma'/\gamma$  相界面扩展。Al 含量的增加降低了合金在 1050 °C、168 MPa 条件下的持久寿命。

#### 参考文献:

- [1] Hu Zhuangqi, Liu Lirong, Jin Tao. The development of Nickel base superalloy [J]. Aeroengine, 2005, 31(3): 1-7.
- [2] Caron P, Tasadduq K. Evolution of Ni-based superalloys for single crystal gas turbine blade applications [J]. Aerosp. Sci. Technol., 1999, 3: 513-523.
- [3] 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.
- [4] D'Souzaa N, 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.
- [5] Li Shusuo, Zheng Yunrong, Han Yafang. Effect of Al content on the microstructure and stress rupture properties of DS Ni<sub>3</sub>Al based alloy[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2004, 12 (33): 1330-1332.
- [6] Qiu Y Y. The effect of the lattice strains on the directional coarsening of  $\gamma'$  precipitates in Ni-base alloys [J]. Journal of Alloys and Compounds, 1996, 232: 254-263.
- [7] Caron P. High  $\gamma'$  Solvus New Generation Nickel-based Superalloys for Single Crystal Turbine Blade Applions [A]. Superalloys 2000 [C]. Pennsylvania; Eds by TM Pollock 2000. 737-746. □