

# Ta 对镍基单晶合金铸态组织和偏析的影响

孙跃军<sup>1</sup>, 葛艳辉<sup>2</sup>, 林陌思<sup>1</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:** 利用螺旋选晶法制备了不同 Ta 含量的镍基单晶合金, 研究了 Ta 对镍基单晶合金铸态组织和偏析的影响。结果表明: 镍基单晶铸态组织主要由枝晶组成, 枝晶间的  $\gamma'$  较大, 枝晶干的  $\gamma'$  较小; Ta 对枝晶有较大影响, 随着 Ta 含量的提高, 枝晶间距减小, 并且逐渐出现三次枝晶臂; Ta 提高了 Mo 的偏析系数, 促进了 Mo 在枝晶间的偏析; Ta 改变了  $\gamma'$  的形貌, Ta 含量较低时,  $\gamma'$  为圆形, Ta 含量提高时,  $\gamma'$  向方形转变, 同时合金的错配度增大。

**关键词:** 镍基单晶合金; 枝晶; 偏析; 错配度

中图分类号: TG132.3

文献标识码: A

文章编号: 1001-3814(2011)21-0029-04

## Effect of Ta on As-cast Microstructure and Segregation of Ni-base Single Crystal Superalloy

Sun Yuejun<sup>1</sup>, Ge Yanhui<sup>2</sup>, Lin Mosi<sup>1</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 Ni-base superalloys with different Ta contents were prepared by using screw selecting crystal method, its as-cast microstructure and elements segregation of the alloys were investigated. The results show that the as-casting microstructure consists of dendrites, the  $\gamma'$  in inter-dendrite is larger and that in dendrite is smaller. The dendrite distance is effected by Ta content, with the increase of Ta, the dendrite distance decreases, Mo segregation in inter-dendrite zone and the segregation coefficient increases. The morphology and size of  $\gamma'$  phase is effected by the addition of Ta, with the increase of Ta content, the  $\gamma'$  changes from ellipse to squareness, in the meantime the mismatch degree of the alloy increases.

**Key words:** Ni-base single crystal superalloy; dendrite; segregation; mismatch

镍基单晶高温合金是制造先进航空发动机涡轮叶片的关键材料, 服役环境要求合金具有较高的承温能力和组织稳定性。合金高的承温能力主要来自于 W、Mo、Ta 和 RE 等高熔点强化元素的强化作用, 其中 RE 的强化效果最好<sup>[1-3]</sup>, 然而 RE 的价格昂贵, 加入 RE 后合金的成本过高<sup>[4]</sup>, W 和 Mo 易形成 TCP 相<sup>[5]</sup>, 严重损害合金的性能。Ta 能同时强化基体和增强相<sup>[6-7]</sup>, 并且还能提高合金的抗腐蚀性能<sup>[8]</sup>, 更为主要的是 Ta 不易形成 TCP 相, 合金在使用过程中组织稳定性提高<sup>[9]</sup>, 因此研究 Ta 的作用机理非常有意义。由于镍基单晶合金的铸态组织对合金的后续热处理以及合金的性能有很大影响, 故本文研究了 Ta 对合金铸态组织及偏析的影响, 力图为低成本镍基单晶合金的研究与开发做初步的基础性探讨。

## 1 实验材料及方法

本文所用材料为镍基单晶高温合金, 合金的成分见表 1。

表 1 合金的成分(质量分数, %)

Tab.1 Nominal composition of the alloys(wt%)

合金	Al	Ti	Ta	Cr	Mo	W	Co	C
S1	5.0	1.0	6.0	7.0	2.0	8.0	5.0	0.015
S2	5.0	1.0	8.0	7.0	2.0	8.0	5.0	0.015
S3	5.0	1.0	10.0	7.0	2.0	8.0	5.0	0.015

用 ZGJL-0.025 真空感应熔炼炉熔炼母合金, 用 ISP-05 DS/SC 型定向 / 单晶炉拉制单晶试棒。用 OLMPUS 金相显微镜和 QUANTA600 型扫描电镜进行铸态组织观察与分析。

## 2 实验结果及讨论

### 2.1 Ta 对单晶合金枝晶的影响

单晶合金铸态组织的枝晶形貌见图 1。可以看出, 合金的枝晶都呈“+”字形, 三种枝晶都十分发

收稿日期: 2011-05-20

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

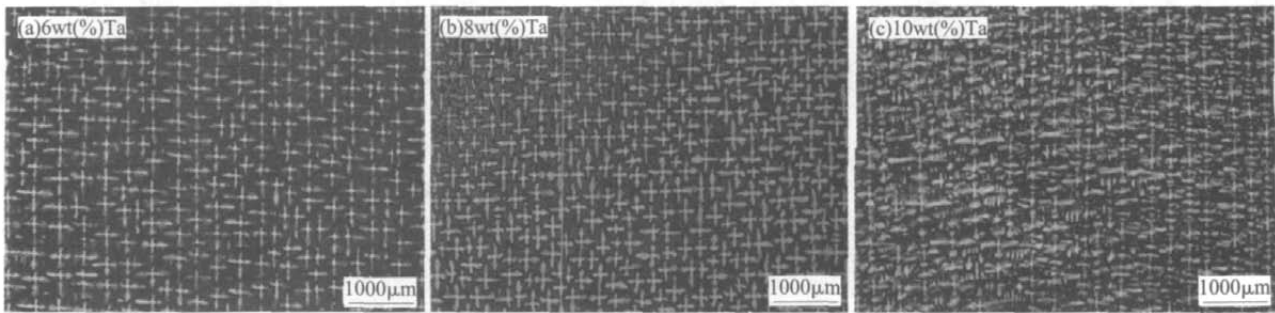


图 1 不同 Ta 含量合金的枝晶形貌  
Fig.1 Dendrite morphology of superalloys with different Ta content

达。S1 和 S2 合金中未见三次枝晶出现,而 S3 合金中在二次枝晶臂上又出现三次枝晶。还可以看出,Ta 含量不同,合金的枝晶间距也发生了很大变化。S1、S2 和 S3 合金的一次枝晶间距分别约为 330、245 和 225 μm,随着 Ta 含量的增多,合金的一次枝晶间距减小。

合金凝固时的结晶形貌主要是受“成分过冷”的影响。合金中的溶质浓度,液相的温度梯度和凝固速度是影响“成分过冷”的主要因素,成分过冷的判别式为<sup>[10]</sup>:

$$\frac{G}{R} \leq \frac{m(1-K_0)}{D_L K_0} C_0 \quad (1)$$

式中: $G$  为液相中的温度梯度; $R$  为界面向前推进的速度; $m$  为液相线的斜率; $K_0$  为固液浓度分配系数; $D_L$  为液体中的扩散系数; $C_0$  为合金溶液的溶质原始浓度。

由式(1)可以看出,对合金自身而言,合金的液相线越陡峭,合金溶质浓度越高,液体中的扩散系数越小,合金的成分过冷倾向越大。对外界条件来说,温度梯度越平缓,凝固速度越快,则使合金的成分过冷倾向增大。合金一旦出现大的成分过冷,凝固平面生长就不稳定,易于长成树枝晶的形貌。本试验制备单晶过程中,拉晶速率相同,因此合金晶体生长速度  $R$  相同。Ta 是原子半径较大、扩散系数较低的高熔点元素,随 Ta 含量的增多,合金的  $D_L$  减小,成分过冷度增大。合金过冷增大,一方面阻碍原有晶体生长界面的推进,另一方面,固-液界面前方较大的过冷度又容易使晶体向侧向发展。一旦“成分过冷”大于形核所需要的过冷度时,就会产生新的晶核,从而造成内生生长的条件,形成三次枝晶。

单晶合金凝固时一次枝晶间距可用下式表示<sup>[11]</sup>:

$$\lambda_1 = a_0 \left[ \frac{mC_0(K_0-1)D_L}{GV} \right]^{1/2} \quad (2)$$

式中: $a_0$  为枝晶形态相关系数; $D_L$  为液体中的扩散系数; $G$  为液相中的温度梯度; $V$  为晶体生长速度。

由此可见,Ta 含量的提高,使得合金的  $D_L$  减小,因此合金的一次枝晶间距减小。

### 2.2 Ta 对合金中元素偏析的影响

表 2 为合金枝晶干和枝晶间的成分能谱分析。由表 1 可以看出,Mo、Ti、Cr 和 Ta 主要偏析于枝晶间,W 偏析于枝晶干,Co 和 Al 在枝晶间和枝晶干的含量大致相同。还可以看出,合金成分不同,合金元素在枝晶间和枝晶干的含量相差较大。随着 Ta 含量的提高,Al 元素在枝晶间和枝晶干含量都呈下降趋势,Cr、Co、Mo 和 W 在枝晶间和枝晶干的含量都呈上升趋势,Ti 含量的变化趋势不明显。

表 2 合金枝晶干和枝晶间的元素含量(质量分数,%)  
Tab.2 Different alloy elements content in dendrite and inter-dendrite zone(wt%)

元素	枝晶干			枝晶间		
	S1	S2	S3	S1	S2	S3
Al	3.95	3.15	2.92	3.92	2.39	2.94
Ti	0.83	0.65	0.86	1.61	1.31	1.39
Cr	7.21	7.42	8.54	8.14	9.02	10.53
Co	5.39	5.36	6.18	5.30	5.40	6.05
Ni	67.83	63.65	58.19	66.74	61.23	53.99
Mo	1.00	1.87	2.06	0.89	3.12	3.97
Ta	5.20	7.29	9.07	7.05	11.39	12.27
W	8.60	10.61	11.21	6.34	6.14	8.03

为了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<sup>[12]</sup>。

$$m_i = \frac{C_i - C_d}{C_d} \quad (3)$$

式中: $m_i$  为合金元素的偏析系数; $C_i$  为枝晶间元素含量; $C_d$  为枝晶干元素含量。

根据表 1 和式(3)的计算结果见图 2。

由图 2 可以看出,Al、Co 和 W 的偏析系数为负值,偏析于枝晶干,偏析程度为  $W > Co > Al$ 。Ti、Cr、Ta 的偏析系数为正值,偏析于枝晶间,偏析程度为

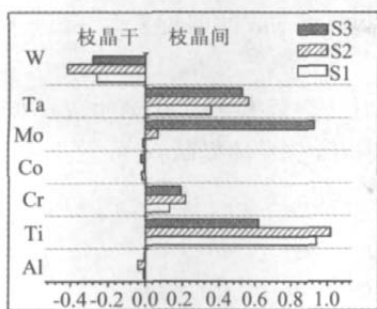


图2 合金中合金元素在枝晶间和枝晶干的偏析系数  
Fig.2 Segregation coefficients of different elements between dendrite and interdendrite

Ti>Ta>Cr。然而,对 Mo 来说,情况略有不同,在 Ta 含量较低的 S1(6%Ta)合金中 Mo 的偏析系数小于 0,Mo 偏析于枝晶干,当 Ta 含量增多时,Mo 的偏析系数大于 0,偏析于枝晶间,而且偏析系数的变

化范围较大。分析元素偏析情况可以发现,Ta 含量由 6%提高到 10%的过程中,W、Ta、Cr、Ti 的偏析系数都经历了先增大后减小的历程,而 Mo 的偏析系数却大幅度增大,这说明 Ta 含量的提高对其它元素的偏析来说起到了先促进后抑制的作用,却极大地促进了 Mo 在枝晶间的偏析。到目前为止,Ta 改变合金元素的偏析机理尚不清楚,有待进一步研究。

### 2.3 Ta 对合金微观组织的影响

图 3(a)为 S1(6%Ta)合金的铸态微观组织形貌。由可以看出合金枝晶间的  $\gamma'$  较为粗大,呈“田字形”分布,枝晶干的  $\gamma'$  相呈球状,尺寸较小,分布较为均匀。

图 3(b)为 S2(8%Ta)合金的铸态微观组织形貌。可以看出,枝晶间有白色块状的碳化物析出, $\gamma'$  的形貌比较紊乱,大块的  $\gamma'$  形状不规则,尺寸约为

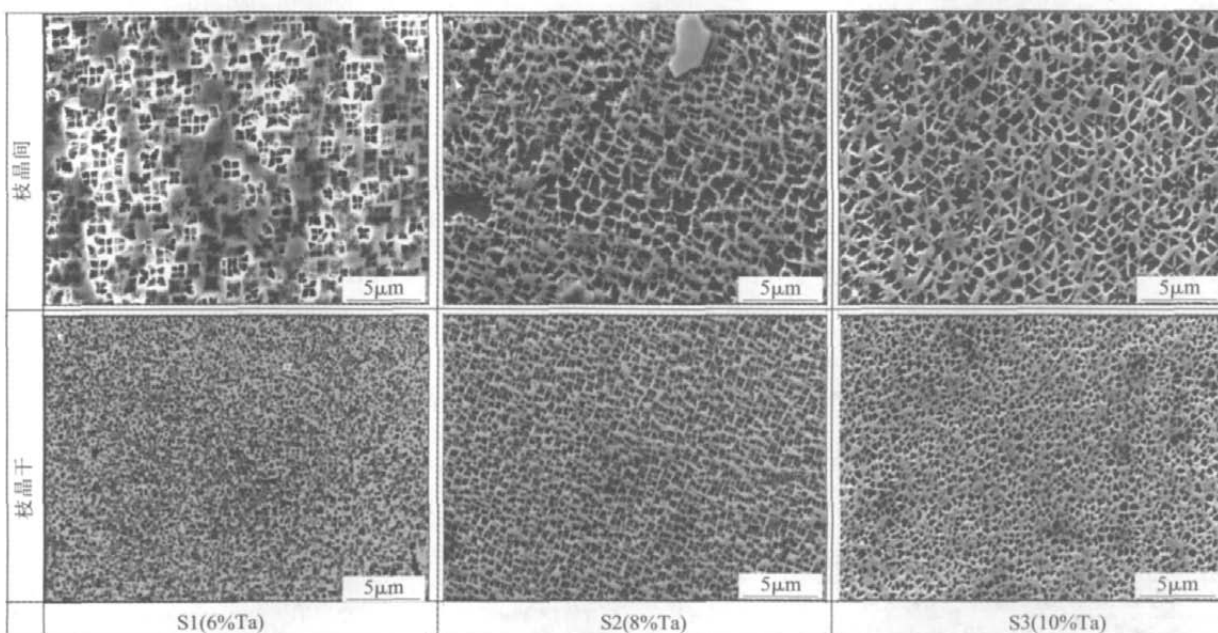


图3 合金的铸态组织 Fig.3 As-cast microstructure of alloy

1.12  $\mu\text{m}$  左右,数量较多。小块的  $\gamma'$  大致呈方形,尺寸大小不一,大致尺寸范围为 0.45~0.65  $\mu\text{m}$ ;枝晶干的  $\gamma'$  形状呈方形,尺寸约为 0.40  $\mu\text{m}$ 。

图 3(c)为 S3(10%Ta)合金的铸态组织。可以看出,合金枝晶间的  $\gamma'$  呈“四方形”和“三角形”,大的  $\gamma'$  尺寸约为 1.25  $\mu\text{m}$ , 小的  $\gamma'$  尺寸约为 0.85  $\mu\text{m}$ ;枝晶干的  $\gamma'$  尺寸约为 0.45  $\mu\text{m}$ 。

图 3 表明合金枝晶间和枝晶干中  $\gamma'$  的尺寸变化较大,枝晶间的  $\gamma'$  尺寸较大,枝晶干的尺寸较小。

由 Ni-Al 合金二元相图(图 4)可以知道,镍基单晶合金在凝固时,首先由液态金属中析出  $\gamma$  相, $\gamma'$  相

以  $\gamma$ 、 $\gamma'$  共晶或从  $\gamma$  固相中析出的方式形成。实验合金的铸态组织中并未观察到共晶组织,所以  $\gamma'$  相只

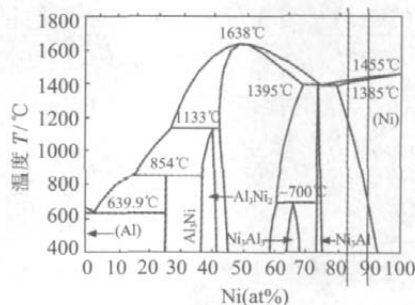


图4 Ni-Al 合金二元相图  
Fig.4 Ni-Al binary phase diagram

能是在合金凝固后从  $\gamma$  固相中析出。合金在凝固时,先凝固部位为枝晶干,最后凝固部位为枝晶间。由于成分偏析,在凝固过程中,Ti、Cr 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  $\gamma$  中 Ti 和 Ta 含量较高。Ti 和 Ta 都是  $\gamma'$  形成元素,二者在  $\gamma$  中浓度的提高致使  $\gamma'$  在析出后迅速长大,所以枝晶间中的  $\gamma'$  较为粗大。比较三种合金枝晶干中  $\gamma'$  相形貌可以发现,随着 Ta 含量的提高, $\gamma'$  由椭圆形向方形和三角形转化。已有研究发现<sup>[13]</sup>,合金中三角形  $\gamma'$  只是正方体  $\gamma'$  的一个顶角(如图 5),所以 Ta 含量提高促使  $\gamma'$  由椭圆形向方形转变。

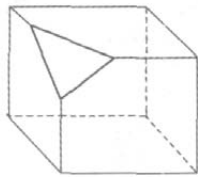


图 5 三角形  $\gamma'$  示意图  
Fig.5 Sketch map of triangle  $\gamma'$

Qiu Y Y<sup>[14]</sup>的研究表明合金的形貌变化主要同合金的错配度有关,可以用下式进行计算:

$$\delta = 2(\alpha_{\gamma'} - \alpha_{\gamma}) / (\alpha_{\gamma} + \alpha_{\gamma'}) \quad (4)$$

式中:  $\alpha_{\gamma}$  和  $\alpha_{\gamma'}$  分别为合金中  $\gamma$  和  $\gamma'$  的晶格常数。

$\alpha_{\gamma}$  和  $\alpha_{\gamma'}$  可以根据 Caron<sup>[15]</sup>提出的公式进行计算:

$$\alpha_{\gamma}(A) = 3.57 - 0.04C'_{Cr} + 0.208C'_{Mo} + 0.194C'_{W} + 0.262C'_{Re} + 0.1335C'_{Ru} + 0.258C'_{Ti} + 0.5C'_{Ta} + 0.46C'_{Nb} \quad (5)$$

$$\alpha_{\gamma'}(A) = 3.524 + 0.0196C'_{Co} + 0.110C'_{Cr} + 0.478C'_{Mo} + 0.444C'_{W} + 0.441C'_{Re} + 0.3125C'_{Ru} + 0.179CAI + 0.422CTi + 0.7C'_{Ta} + 0.7C'_{Nb}$$

合金元素在  $\gamma$  和  $\gamma'$  中的分布见表 3。

表 3 铸态组织  $\gamma$  和  $\gamma'$  中合金元素的含量(质量分数,%)  
Tab.3 Element distribution in  $\gamma$  and  $\gamma'$ (wt%)

合金	位置	Al	Ti	Mo	W	Ta	Cr	Co	Ni
S1	$\gamma$	0.61	0.45	2.30	19.46	19.17	10.02	5.23	42.76
	$\gamma'$	1.68	0.95	1.09	18.51	24.57	5.12	3.61	44.47
S2	$\gamma$	0.69	0.60	3.29	15.17	17.01	11.85	5.70	45.69
	$\gamma'$	3.22	1.42	1.00	16.33	29.70	2.43	3.18	42.72
S3	$\gamma$	0.67	0.14	3.09	17.00	11.58	10.03	5.29	52.20
	$\gamma'$	2.94	0.98	1.35	16.56	18.95	2.05	2.54	54.63

由式(4)、(5)及表 3 可以计算出合金的错配度分别为  $\delta_{S1} = -0.23\%$ 、 $\delta_{S2} = -0.28\%$ 、 $\delta_{S3} = -0.34\%$ 。由此可见,随着 Ta 含量的提高,合金的错配度增大,促进了  $\gamma'$  由圆形向方形转变。

### 3 结论

(1) Ta 对镍基单晶合金的枝晶有较大影响,随着 Ta 含量的提高,合金的枝晶间距减小,并且出现三次枝晶臂。

(2) Ta 提高了 Mo 的偏析系数,促进了 Mo 在枝晶间的偏析。

(3) Ta 对合金铸态组织中  $\gamma'$  的数量和形貌有较大影响,随着 Ta 含量的提高, $\gamma'$  的数量增多,形状由圆形向方形转变。

### 参考文献:

- [1] Ford D A, Arthey R P. Development of single crystal alloys for specific engine application[A]. Superalloys 1984[C]. Warrendale: The Metallurgical Society, 1984. 115-124.
- [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] Konter M, Thumann M. Materials and manufacturing of advanced industrial gas turbine components [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2001, 117: 386-390.
- [4] 胡壮麒, 刘丽荣, 金涛. 镍基单晶高温合金的发展 [J]. 航空发动机, 2005, (3)31: 1-7.
- [5] Race C F, Small C J. Topologically close packed phases in an experimental rhenium-containing single crystal superalloy[A]. Pollock T M. Superalloys 2000[C]. TMS, 2000. 767-776.
- [6] Cardonne S M, Michaluk C A. Tantalum and its Alloys[J]. Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 1995, 13: 187-194.
- [7] 郑亮, 谷臣清, 张国庆. Ta 对低 Cr 高 W 铸造镍基高温合金显微组织的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2005, 34(2): 194-198.
- [8] 孟昭钰, 孙根昌, 李秀娟. Ta 对 K9 铸造高温合金组织性能的影响[J]. 钢铁, 1981, 16(8): 57-61.
- [9] Erickson G L. Single crystal nickel-based superalloy [P]. USP: 5366695, 1994-11-01.
- [10] 崔忠圻. 金属学与热处理 [M]. 北京: 机械工业出版社, 1988. 84-85.
- [11] Tien J K, Gamble R P. The suppression of dendrite growth in nickel-base superalloys during unidirectional solidification[J]. Materials Science and Engineering, 1971. (3): 152-160.
- [12] Volek A, Pyczak F, Singer R F. Partitioning of Re between  $\gamma$  and  $\gamma'$  phase in nickel-base superalloys[J]. Scripta Materialia, 2005, (52): 141-145.
- [13] Jackson J J, Donachie M J. The effect of volume% of fine  $\gamma'$  on creep in DSMAR-M200Hf[J]. Metallurgical transactions A, 1977, 8A(10): 1615.
- [14] 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.
- [15] Caron P. High  $\gamma'$  Solvus New Generation Nickel-based superalloys for Single Crystal Turbine Blade Applications[A]. Pollock T M. Superalloys 2000[C]. TMS; 2000. 737-746. 