单晶镍基合金蠕变期间 y'相的定向生长及影响因素

于兴福^{1,2},田素贵¹,卢旭东¹,李 唐¹,夏 丹¹,崔树森²

(1. 沈阳工业大学,辽宁 沈阳 110023)(2. 中航一集团黎明航空发动机股份有限公司,辽宁 沈阳 110043)

摘 要:通过测算不同成分 Ni-Cr-Co-W-Mo-Al-Ta 系单晶合金在蠕变期间元素扩散的迁移率和 y'相定向粗化速率,研究 了元素之间相互作用对扩散速率及 y'相定向粗化速率的影响。结果表明:在 y'相定向粗化期间,合金中 y'相的筏形化速 率随成分和应力不同而变化,且 y'相筏形化时间随施加应力的提高而缩短,其中,元素扩散及 y'相定向粗化的驱动力与 施加应力及弹性模量相关。元素之间的相互作用对元素 Al 的扩散速率有影响,随合金中难熔元素 Ta+Mo 总含量及 Ta/W 的比值增加,可提高 Al 的扩散激活能,降低 Al 的扩散速率,延长 y'相的筏形化时间。在 y'相定向筏化的扩散场中,由 原子偏聚形成有序相是自由能降低的自发过程,其中较大半径的 Al、Ta 原子迁移至{100}晶面,可形成异类原子结合 键及稳定的原子堆垛方式,是形成 Ll₂结构 y'有序相的主要原因。

关键词:单晶镍基合金; 蠕变; γ'相定向粗化; 元素相互作用; 扩散迁移率
 中图法分类号: TG146.1⁺5
 文献标识码: A
 文章编号: 1002-185X(2009)03-0434-05

镍基单晶合金因具有高体积分数的 y'强化相, 而 具有较好的抗高温蠕变性能^[1],因此,在航空发动机 中的热端部件得到广泛应用。镍基单晶合金在高温蠕 变期间发生明显的组织演化已有文献报导^[2~9], y'/y 两相具有负错配度合金在拉伸蠕变期间,立方 γ/相沿 垂直于应力轴方向形成 N-型筏状结构^[2,3]; 而在压缩 蠕变期间, 立方 y'相沿平行于应力轴方向形成 P-型 筏状结构^[4],即:合金在高温拉/压蠕变期间,可发生 元素的定向扩散和 γ'相的定向粗化。如果采取措施降 低合金中元素扩散的速率及 y'相的定向粗化速率,可 提高合金的组织稳定性和蠕变抗力,反之,则降低合 金的蠕变抗力。由于合金中元素的扩散速率及 y'相的 定向粗化速率与蠕变寿命密切相关,因此,了解合金 中影响元素扩散速率及 y'相定向粗化速的因素,可为 优化成分设计提供理论依据。但有关镍基合金中元素 扩散规律与 y'相定向粗化速率之间的关系并无文献 报道,元素之间的相互作用对各元素扩散速率的影响 也不清楚。

据此,本实验通过测定两种成分[001]取向镍基单 晶合金在拉伸蠕变期间 y'相的定向粗化速率,结合 TEM 微区成分分析和元素扩散迁移率的计算,研究了 合金在拉伸蠕变期间 y'相定向粗化速率的影响因素, 并对 y'相的定向生长进行了理论分析。

1 实 验

采用选晶法在高温度梯度真空定向凝固炉中,制 取两种成分的[001]取向镍基单晶合金,样品的生长方 向与[001]取向的偏差在 7°以内,制取的单晶合金化学 成分和各元素的原子半径如表 1 所示。

表1 合金的化学成分

Table 1	Chemical compositions of superalloys ($\omega/\%$)									
	Al	Та	Cr	Mo	W	Co	Ni			
Alloy 1	6.0	4.5	7.0	3.5	9.0	5.5	Bal.			
Alloy 2	6.0	7.0	6.5	6.5	4.0	4.0	Bal.			
Atomic radius/nm	0.143	0.147	0.128	0.140	0.141	0.126	0.125			

两种合金选用的热处理制度为: 1280 ℃×2 h+1300 ℃×4 h, AC+1040 ℃×4 h, AC+870 ℃×24 h, AC。将完全热处理的合金经劳埃背反射确定晶体取向 后,沿[001]取向加工成片状拉伸蠕变试样,试样的宽 面法线方向与[100]晶向平行。将片状试样置于 GTW504 型蠕变试验机中,在1040 ℃进行不同应力条 件下的拉伸蠕变试验,分别在蠕变的不同时间终止试 验,在 SEM 下观察组织形貌,确定合金中 y'相的筏形 化时间(在一定温度和施加应力条件下,两相邻立方

收稿日期: 2008-02-20

基金项目:国家自然科学基金资助项目(50571070);辽宁省教育厅基金资助项目(2004C004)

作者简介:于兴福,男,1976年生,博士生,沈阳工业大学材料科学与工程学院,辽宁 沈阳 110023,电话: 024-25691315, E-mail: yuxingfu@163.com

y'相相互连接,形成 N-型筏状结构的时间,称为 y'相 筏形化时间),以考察合金中 y'相定向粗化时间与施加 应力之间的关系。采用 TEM/EDS 进行微区成分分析, 确定合金中各元素在 y'/y 两相中的分配比,根据各元 素在 y'/y 两相中的分配比,采用热力学方法计算各元 素在 y'相定向粗化期间的扩散迁移率,定量评价元素 分配比与 y'相定向粗化速率之间的依赖关系。

2 结果与分析

2.1 蠕变期间 y'相的定向粗化特征及筏形化速率

合金经热处理后, 立方 γ'相以共格方式镶嵌在 γ 基体中,获得的 γ'相形貌如图 la 所示,其中 γ'相边长 约为 0.5 μm,基体通道宽度约 50 nm。试验用合金中 的 γ/γ'两相之间具有负的晶格错配度,合金 2 经 1040 ℃、137 MPa 拉伸蠕变 10 h 后,立方 γ'相已转变成与 施加应力轴方向相互垂直的 N-型筏状结构,其形貌如 图 1b 所示。与立方 γ'相比较,可以看出,在筏状 γ' 相中,与应力轴方向平行的 γ 基体通道已经消失,而 与应力轴方向垂直的基体通道宽度增加。



图 1 不同状态下合金中 y'相的形貌

Fig.1 Morphology of γ' phase in the alloy at different states: (a) full heat treated and (b) after crept for 10 h under the applied stress of 137 MPa at 1040 °C

在 1040 ℃不同应力条件下,采用尝试法测定出 y' 相完全筏形化时间与施加应力之间的关系如图 2 所示。 可以看出,不同合金在同一条件下,及同一合金在相





Fig.2 Relationship between the rafted time of γ' phase and applied stresses at 1040 °C

同温度不同应力条件下, y'相具有不同的筏形化时间。 其中,在120 MPa条件下,合金1中y'相筏形化的时 间是7h,而在相同条件下合金2中y'相筏形化时间 是10h;在65 MPa条件下,合金1中y'相筏形化的时 间需要13h,而在相同条件下,合金2中y'相筏形化 的时间需要24h,即在同样的条件下,合金2具有较 长的筏形化时间,且随施加应力的提高,合金中y'相 筏形化时间缩短。如果认为,y'相定向粗化速率完全 取决于元素的扩散,则不同合金在不同应力条件下, 元素具有不同的扩散速率,且随施加拉应力的提高, 合金中元素的扩散速率增大,其中,合金2中元素具 有较低的扩散速率。

2.2 元素在 y'/y 两相中的分配比及扩散迁移率

不同合金经 1040 ℃蠕变不同时间断裂后,经 TEM/EDS 微区成分分析测定出 γ'、 γ 两相的化学成分 示于表 2。从表 2 可知,合金中 γ'相富含元素 Al 和 Ta, 而 γ 相富含元素 Mo、Cr、Co,两类元素分别为 γ'相 形成元素和 γ 相形成元素,并在 γ'、 γ 两相中有较大的 分配比值,因此在 γ'相定向粗化的扩散场中,有较大 的扩散通量。

表 2	合金中 y'	· Y	两相的化学成分
-----	--------	-----	---------

Table 2	Chemical	composition	of ν'	and	v nhases	in	allovs	(mol	%)
Table 2	Chemical	composition	υrγ	anu	y phases	111	anoys	(mor	/0)

		Al	Та	Cr	Мо	W	Co	Ni
Alloy 1, crept for 120 h	γ'	11.1±0.3	$2.54{\pm}0.4$	4.13±0.3	0.77±0.2	$2.4{\pm}0.4$	2.9±0.3	Bal.
	γ	4.9±0.2	$0.94{\pm}0.3$	16.9±0.5	2.96±0.3	3.8±0.4	9.1±0.4	Bal.
	γ'/γ	2.27	2.7	0.24	0.26	0.64	0.32	
Allow 2	γ'	14.2±0.5	4.19±0.2	3.0±0.5	2.29±0.5	1.3±0.2	2.1±0.5	Bal.
crept for 711 h	γ	4.44±0.5	1.10 ± 0.2	16.4±0.5	6.36±0.2	2.0±0.3	5.2±0.2	Bal.
	γ'/γ	3.2	3.8	0.18	0.36	0.66	0.41	

如果认为合金经热处理后成分均匀,蠕变前后 γ' 相体积分数无明显变化,其中 γ'相筏形化后,立方 γ' 相两侧的 y 基体通道完全转变为 y'相,此时元素的扩散迁移量 ΔX_i (mol%)可用 i 元素在 y'与 y 两相之间的

浓度差表示,即: $\Delta X_i = X_i^{\gamma} - X_i^{\gamma}$,利用表 2 中的数据

计算出 ΔX_i 值,将相关元素的自由能数据及蠕变前后相应元素的扩散迁移量 ΔX_i 带入公式(1),可求得 ΔG_i^* 值。

$$\Delta G_{i}^{*} = \sum_{j=1,n} [\Delta X_{j} \Delta G_{i}^{*j} + \frac{1}{2} \sum_{j,k=1,n (j \neq k)} \Delta X_{k} \Delta G_{i}^{*jk}]$$
(1)

式中 ΔG_i^* 为元素 *i* 的扩散(迁移)激活能, ΔG_i^{*j} 为元 素 *i* 在元素 *j* 中的扩散激活能, ΔG_i^{*jk} 为元素 *i* 在元素 *j*、*k* 中的扩散激活能, 将 ΔG_i^* 带入公式(2)可计算出 元素的扩散迁移率。

$$M_i = \frac{1}{RT} \exp[\frac{-\Delta G_i^*}{RT}]$$
(2)

式中 R 为气体常数, T 为温度(K)。将表 2 中的数据 代入公式(1)和(2),计算出两合金中各元素的扩散 迁移率(M_i)示于表 3。由表中的数据可以看出,相 同元素在不同合金中具有不同的扩散迁移率,合金 2 中元素的扩散迁移率低于合金 1 中元素的扩散迁移 率;同一合金中,各元素具有不同的扩散迁移率。其 中,元素 Cr、Al 具有最低的扩散迁移率,而元素 W、 Ta 的扩散迁移率次之。

表 3 元素在合金中的扩散迁移率

Table 3Mobility of the elements diffusion in alloys (M_i)										
M_i	Al	Та	Cr	Мо	Со	W				
Alloy1	2.11×10^{-4}	4.27×10^{-3}	1.43×10^{-4}	1.15×10^{-2}	1.75×10^{-3}	1.76×10^{-3}				
Alloy2	1.86×10^{-4}	3.23×10^{-3}	9.27×10^{-5}	1.13×10^{-2}	1.58×10^{-3}	8.92×10^{-4}				

3 讨 论

3.1 y'相定向粗化期间元素的扩散驱动力

当无外加应力时, 立方 γ' 相与 γ 基体相的错配应 力具有对称分布特征, 当施加拉伸应力时, 立方 γ' 相 不同晶面处的错配应力分布发生变化,致使合金中 γ'/γ 两相发生晶格畸变,并引起 γ'/γ 两相界面处的应变能 密度发生变化^[10],随外加应力的提高, γ'/γ 两相的应 变能密度增大,可提高 γ' 相的定向粗化速率,如图 2 所示。如果外加应力引起的晶格应变能密度变化 ($\Delta U_{\rm C}$) 正比于原子间势能的正值,则晶格应变能密 度变化可以表示为:

$$\Delta U_{\rm C} = B[E_{P_1} + \frac{2A}{3\alpha_0} (1 - \frac{E_{<001>}}{E_{<001>} + \sigma})]^2$$
(3)

式中 $\Delta U_{\rm C}$ 为应变能密度变化 (J); $E_{\rm P1}$ 为晶格错配应力 引起的原子间势能; α_0 为未加载荷时, γ' 、 γ 两相的平 均晶格常数; A、B 为常数; $E_{<001>}$ 为[001]取向的弹性 模量; σ 为施加的载荷值。

这种由外加应力引起的应变能密度变化,导致合金中的组织结构失稳,并引起元素发生定向扩散,其中应变能密度的变化是元素发生定向扩散的驱动力。 由于在立方 γ'相定向粗化过程中,伴随有相界面面积的减小,和界面能(ΔG_s)的降低,并引起体系的自由能变化,同时,随外加拉应力的提高,γ'相定向粗化速率增大。因此,在 γ'相定向粗化期间,元素定向 扩散的驱动力(F)可以表示为:

$$F = \Delta G_{\text{raft}}^{\text{total}} = \Delta U_{\text{c}} - \Delta G_{\text{s}} - (\frac{1}{2E_{<001>}})(\sigma - \sigma_{\text{mis}})^2 \quad (4)$$

式中 $\Delta G_{\rm s}$ 为界面能变化; $\sigma_{\rm mis}$ 为界面错配应力; $E_{<001>}$ 为<001>取向的弹性模量。

3.2 元素相互作用对扩散速率的影响

根据公式(4)和图 2 的实验结果,元素扩散的驱动 力与施加的应力成正比,随外加应力的提高,元素的 扩散速率及 y'相定向粗化速率加快。但在图 2 和表 3 的实验结果中,在相同条件下,不同合金中元素扩散 及 y'相定向粗化具有不同的速率,表明合金成分对元 素扩散及 y'相定向粗化速率有影响。

微区成分分析表明,元素 Cr、Mo 是 y 相形成元 素,而 Al、Ta 是 y'相形成元素,并在 y'/y 两相中具有 较大的分配比值,因而在 y'相定向粗化的扩散场中具 有较大的扩散通量。元素 Co、W 在 y'/y 两相中具有较 小的分配比值,在 y'相定向粗化的扩散场中具有较小 的扩散通量,特别是元素 W 具有较大的原子半径,合 金中相对稳定的元素 W 可阻碍其它元素的扩散速率。 因此,可以认为,随元素 W 含量的增加,合金的固溶 强化效果提高,可降低合金中 y'相定向粗化的速率。 但在本试验中,与 9%W 含量的合金 1 相比,在仅含 有 4%W 的合金 2 中,各元素扩散及 y'相定向粗化具 有较低的速率,表明元素 W 含量并非唯一影响元素扩 散和 y'相定向粗化速率的因素。

合金中 Al、Ta 是 y'相形成元素,特别是元素 Al 在合金中具有较低的扩散迁移率(如表 3 所示),可以 认为,在 y'相定向粗化的扩散场中,当元素 Al 扩散偏 聚达一定浓度时,即可促进 y'相的形成。因此,可用 元素 Al 的扩散速率评价合金中 y'相的定向粗化速率。 由于合金 2 中元素 Al 具有较低的扩散迁移率,因而应 有较低的 y'相定向粗化速率,这与图 2 的实验结果相一致。

由于不同成分合金中 Al 元素具有不同的扩散迁 移率,由此可以认为,元素之间的相互作用对合金中 元素 Al 的扩散激活能和扩散速率有明显的影响。在两 合金中,难熔元素 W+Ta+Mo 的总含量相当,在合金 1 中难熔元素 Ta+Mo 的总含量为 8%, Ta/W 的比值为 0.5; 而在合金 2 中, 难熔元素 Ta +Mo 的总含量为 13.5%, Ta/W 的比值为 1.75。表明: 合金中难熔元素 Ta+Mo的总量及Ta/W的比值对元素Al的扩散激活能 和扩散速率有明显的影响。如果认为合金2中元素 Al 具有较低的扩散迁移率,完全由元素 Ta+Mo 的总量及 Ta/W 的比值所决定,则提高难熔元素 Ta+Mo 的总量 和 Ta/W 的比值可提高元素 Al 的扩散激活能,并降低 y'相的定向粗化速率。其中的元素 Ta 是 y'相形成元素, 可提高 y'相在高温的稳定性,元素 Mo 主要溶解于合 金的基体 y 相中, 可提高基体 y 相的固溶强化水平; 而保持合金中元素 Ta/W 的高比值,可提高合金的固 溶强化效果,并延缓 y'相的定向粗化速率。

3.3 y'相定向粗化期间的原子定向迁移

镍基单晶合金中的 γ' -Ni₃Al 相为 LI_2 结构 (A_3B 型), y'相的单胞原子构成如图 3a 所示, 在单胞中 Al、 Ta 等 B 类原子有较大的原子半径, Ni 或其它代位原 子等 A 类原子有较小的原子半径,其中 Al、Ta 等 B 类原子位于单胞的 8 个顶点, 而 Ni 及代位原子等 A 类原子位于立方体的 6 个面心位置。各类原子在 {100}、{110}和{111}各晶面的堆垛方式分别示于图 3b、3c和3d。由此可以看出:在{100}晶面,较大的 B 类原子均与 A 类原子相切, 表示异类原子有较强的 结合键,而形成异类原子结合键使体系自由能降低; 同时示出在 B 类原子之间存在较大的间隙位置。在 {110}晶面,有较大半径的 B 类原子沿水平方向排列, 其中两 B 类原子之间镶嵌一 A 类原子如图 3c 的{110} 晶面所示,且两行 B 类原子之间存在两行间隙。而在 {111}晶面可以看出,该晶面为原子堆垛密排面,较大 的 B 类原子镶嵌于 A 类原子之间, 其 B 类原子均形成 异类原子结合键,在A类原子之间存在较小间隙,如 图 3d 所示, 表示 A 类原子之间结合力较弱。

若把 y'相视为 Ll₂结构的理想单胞,则各类原子按 固定的节点堆垛排列。当原子半径较小的 A 类原子位 于 {100} 晶面,由于自协调作用迁移至 B 类原子之间 的间隙位置时,该原子堆跺方式处于稳定状态,并在 <110>取向与 B 类原子相切,形成异类原子结合键, 使系统自由能降低。其形成的 {200} 晶面原子堆垛示意 图如图 3b 所示,各 A 类原子之间存在间隙。在 y'相定 向粗化的扩散场中,当 Al、Ta 等较大半径的 B 类原 子沿<100>取向扩散,迁移至 A 类原子的间隙位置时, 除在<110>取向与 A 类原子相切外,在 4 个 B 类原子 的中间位置均镶嵌一个 A 类原子,并与其相切,均形 成异类原子结合键,其原子堆垛方式示于图 3b 中的 {100}晶面。如果把这种原子排列的顺序视为扩散期间 的原子偏聚所致,则这种原子偏聚可形成 Ll₂ 结构的 有序相,而原子偏聚形成有序相的过程使体系自由能 降低^[11]。如果在原子偏聚过程中,出现原子堆垛顺序 的错排,则在错排面形成反相畴界。

实际上, *A* 类原子中的 Mo、W 等具有较大的原子半径,较大的 Mo、W 原子镶嵌于 *A* 类原子之间,可消除 *A* 类原子之间的间隙,提高原子间的结合力。

若原子沿<110>取向扩散, *A* 类原子迁移至两列原 子之间较大的间隙位置,可使其原子堆垛方式处于稳 定状态,其原子堆垛方式如图 3c 中的{220}晶面所示。 由于近外表层的 *A* 类原子之间有较大的间隙,即使有 Mo、W 等较大半径原子镶嵌在 *A* 类原子之间,也难 以消除同层原子间的间隙。由于{111}晶面为原子堆垛 密排面,原子之间无较大间隙。若原子沿<111>取向扩 散,并迁移至{111}晶面,除非与该晶面中的原子置换 位置(原子置换位置需要较大的能量),否则扩散原子 在{111}晶面堆垛均处于不稳定状态。由此可得出结 论,*Ll*2 结构的 *y*'有序相不能沿<110>和<111>取向生 长,只能沿<100>取向定向生长,以上分析与图 1b 的 实验结果相一致。



图 3 y'相中不同晶面的原子排列示意图



4 结 论

1) 在 y'相定向粗化期间,合金中元素扩散及 y' 相定向粗化的驱动力与施加的应力及弹性模量有关。 在相同的温度和应力条件下,与合金1相比较,合金 2 中 y'相筏形化需要较长的时间。同成分合金在不同 应力下, y'相具有不同的筏形化时间,且随外加应力 的提高筏形化时间缩短。

2)元素之间的相互作用对合金中元素 Al 的扩散 速率有明显的影响。随合金中难熔元素 Ta+Mo 的总含 量及 Ta/W 的比值增加,可提高元素 Al 的扩散激活能, 降低元素 Al 的扩散速率,延长 y'相的定向粗化时间。

3) 在 y'相定向粗化的扩散场中,由原子偏聚形成 Ll₂结构的有序相是自由能降低的自发过程,其中较大 半径的 B 类原子迁移至{100}晶面,形成异类原子结 合键及稳定的原子堆垛方式,是形成 y'有序相的主要 原因。

参考文献 References

- [1] Matan N, Cox D C, Carter P et al. Acta Mater[J], 1999, 47(5):
 1549
- [2] Lukas P, Cadek J, sustek V et al. Materials Science and Engineering A[J], 1996, 208: 149

- [3] Reed R C, Matan N, Cox D C. Acta Mater[J], 1999, (47): 3367
- [4] Pyczak F, Devrient B, Neuner F C et al. Acta Materialia[J], 2005(53): 3879
- [5] Tian Sugui, Yu Xingfu, Yang Jinghong. Materials Science and Engineering A[J], 2004(379): 141
- [6] Tetsu Ichitsubo, Daisuke Koumoto, Masahiko Hirao. Acta Materialia[J], 2003(51): 4863
- [7] Tian Sugui(田素贵), Zhang Jinghua(张静华), Xu Yongbo(徐 永波). Journal of Aeronautical Materials(航空材料学报)[J], 2000, 20(2):1
- [8] Drew G L, Reed R C, Kakehi K et al. Superalloys 2004[C]. Pennsylvania: TMS, 2004: 127
- [9] Shui L, Tian S, Jin T. Mater Sci Eng[J], 2006, 418: 229
- [10] Tian S G, Chen C R, Zhang J H. Materials Science and Technology [J], 2001, (17): 736
- [11] Yu Xingfu(于兴福), Tian Sugui(田素贵), Wang Minggang (王明罡). Chinese Journal of Materials Research(材料研究 学报)[J], 2008, 22(5): 515

Directional Diffusion and Influencing Factors of Elements during Creep of Nickel-Base Single Crystal Superalloys

Yu Xingfu^{1,2}, Tian Sugui¹, Lu Xudong¹, Li Tang¹, Xia Dan¹, Cui Shusen²
(1. Shenyang University of Technology, Shenyang 110023, China)
(2. AVICI Shenyang Liming Aero-Engine (Group) Corporation LTD, Shenyang 110043, China)

Abstract: By means of calculating the elements diffusion mobility and γ' -phase directional coarsening rate of Ni-Cr-Co-W-Mo-Al-Ta single crystal superalloys with different compositions, the effect of element reaction on the rate of element diffusion and γ' -phase directional coarsening was studied. Results show that during the γ' -phase directional coarsening period, the rafted rate of γ' -phase changes with composition and stress, and the rafted time is decreased with the stress increasing. The driving force of the elements diffusion and γ' -phase directional coarsening during tensile creep are related to the applied stress and elastic modulus. Element reaction has effect on the diffusion rate of Al. As the total content of Ta+Mo and the ratio of Ta/W increased, the diffusion activation energy of Al is increased and diffusion rate decreased, and the rafted time of γ' -phase is elongated. In the diffusion field of γ' -phase directional coarsening, the formation of γ' -order phase is attributed to the concentration of the atoms Al and Ta, which is a spontaneous process of the decreased free energy. The Al, Ta atoms with bigger radius are diffused to {100} planes to form the stable arranging order and the linking bond of the atoms with different kinds, which is a main reason of γ' -order phase formation with Ll_2 structure.

Key words: nickel-base single crystal superalloys; creep; γ' -phase directional coarsening; elements interaction; diffusion mobility

Biography: Yu Xingfu, Candidate for Ph. D., School of Materials Science and Engineering, Shenyang University of Technology, Shenyang 110023, P. R. China, Tel: 0086-24-25691315, E-mail: yuxingfu@163.com