

Re、Ta 对第二代定向柱晶合金中初生碳化物形成与分解的影响

赵 坦^{1,2}, 张 健², 陈 光¹, 楼琅洪²

(1. 南京理工大学, 江苏 南京 210094)

(2. 中科院金属研究所, 辽宁 沈阳 110016)

摘 要: 采用差热分析 (DSC), 扫描电镜 (SEM), 能谱分析 (EDS) 及 X 射线衍射 (XRD) 技术对不同 Re、Ta 含量的 3 种合金中 MC 碳化物的形成与分解进行了研究。结果表明, 3 种合金的骨架状 MC 为共晶反应生成, Ta 的加入缩小 MC 中 W 的含量及不同凝固阶段生成的 MC 中 W 含量的差别, 促进骨架状 MC 形成, 提高 MC 形成温度并大幅提高 MC 的热稳定性。Re 不进入 MC 碳化物, Re 的加入可降低 MC 形成温度并促进 μ 相从 MC 周围过饱和的 γ 基体中析出, 进而诱发 MC 不稳定分解。

关键词: Re; Ta; 第二代定向柱晶; 碳化物; μ 相

中图法分类号: TG 146.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)06-1038-05

从 20 世纪 80 年代至今, 单晶高温合金广泛应用于航空发动机以及燃气轮机等领域。然而复杂的制造工艺、较低的成品率、昂贵的后期测试成本以及返回料难以循环利用等问题使得单晶合金的应用受到一定程度的限制。以 PWA1426、Rene'142 为代表的第二代定向柱晶高温合金的性能同第一代单晶高温合金水平相当, 且综合成本低廉, 克服了单晶合金中存在的问题, 可能成为单晶高温合金的有效替代材料^[1,2]。

对于定向柱晶高温合金, 初生碳化物形态及分布对高温合金的强度, 塑性有着极为重要的影响^[3,4], 因此掌握其形成与演化的规律对合金的工程应用有着重要的意义。Re、Ta 是第二代定向柱晶高温合金中主要强化元素, 目前有关这 2 种元素的加入对第二代定向柱晶高温合金中碳化物的形成与演变机制的影响还缺乏相应的研究, 针对这个问题, 本研究对难溶元素 Re、Ta 加入后, 第二代定向柱晶高温合金中碳化物的形成与演变机制进行了详细探讨, 旨在更全面地认识 Re、Ta 对高温合金的作用, 为今后此类合金的研制与应用提供借鉴。

1 实 验

设计了 3 种合金。其中, A1 合金为一种不含 Re、Ta 的一代柱晶高温合金, A2 合金在 A1 合金成分的基础上增加了 3% 的 Ta, A3 合金在 A2 合金的基础上用

2% 的 Re 替代 2% 的 W。实验合金采用真空感应熔炼, 成分见表 1。

3 种合金的定向铸造均采用液态金属冷却定向凝固设备 (LMC), 为避免熔体遗传性的影响, 浇铸前对母合金进行 1600 °C 的精炼。合金定向凝固成 $\Phi 16$ mm \times 280 mm 的试棒。所有样品均采用线切割在距试棒冷端 12~16 cm 处截取。

差热分析 (DSC) 样品用线切割切取, 通过粗磨、抛光制成 $\Phi 4$ mm \times 0.5 mm 光滑样品, 并在 DSC 分析前进行超声清洗。采用 Al₂O₃ 空坩埚作为标准样, 试验在 Ar 气氛下进行, 从室温 (20 °C) 以 20 °C/min 的加热速率升温至 900 °C, 然后以 7 °C/min 的速率加热至 1450 °C, 并以相同的方式从 1450 °C 冷至室温。

3 种合金分别选择高温固溶+低温时效以及直接低温时效 2 种热处理制度 (见表 2)。其中高温固溶温度低于合金共晶点 20 °C, 而低温时效则选择 MC 易于发生分解反应的 1100 °C。

所有试样按标准制样程序制成金相样品, 采用

表 1 3 种实验合金成分

Table 1 Compositions of three type testing alloys ($\omega/\%$)											
Alloy	C	Re	Ta	W	Nb	Al	Ti	Co	Cr	Mo	Ni
A1	0.1	0	0	10.4	1.1	5.2	2.2	9.3	8.1	1.3	Bal.
A2	0.09	0	3.1	10.1	1.0	5.0	2.2	9.4	7.8	1.3	Bal.
A3	0.09	2.0	3.1	8.3	1.0	5.1	2.2	9.3	7.7	1.3	Bal.

收稿日期: 2008-06-26

作者简介: 赵 坦, 男, 1980 年生, 博士生, 中科院金属研究所高温合金部, 辽宁 沈阳 110016, 电话: 024-83970230, E-mail: zt@imr.ac.cn

表2 3种合金的热处理方式

Table 2 Heat treatments of three type testing alloys		
Alloy	Solution treatment	Aging treatment
A1	1220 °C, 4 h AC	1100 °C, 4 h AC
	-	1100 °C, 8 h AC
A2	1260 °C, 4 h AC	1100 °C, 4 h AC
	-	1100 °C, 8 h AC
A3	1260 °C, 4 h AC	1100 °C, 4 h AC
	-	1100 °C, 8 h AC

Cu_2SO_4 4 g+ HCl 10 mL+ H_2O 20 mL 腐蚀液进行腐蚀。采用 5 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ +7 g 柠檬酸+600 g 蒸馏水的混合溶液以及 5 g 柠檬酸+95 mL 7% H_2SO_4 水溶液对热处理后的 A3 合金进行相萃取, 分别去除掉 γ 基体及大部分 γ' 相, 最后将萃取得到的粉末进行 X 射线衍射物相分析 (XRD)。

铸态和热处理样品均在扫描电镜 (SEM) 下观察, 文中提及的相成分数据均采用 SEM 的能谱装置 (EDS) 采集不少于 10 个点, 并进行统计。

2 实验结果

2.1 合金铸态组织

3 种合金铸态碳化物形貌见图 1。能谱分析表明所有碳化物均为 MC 型碳化物。其中, A1 合金的 MC 以条块状为主, 同时包括一些不发达的骨架状 MC 碳化物 (图 1a 放射状 MC)。A2、A3 合金中的 MC 以骨架状碳化物为主, 可见, Ta 的加入促进了骨架状 MC 的生成。骨架状碳化物可分为主体部分 (图 1 中标注为 A) 和外沿的八面体状 MC (图 1 中标注为 B, 一般靠近 γ/γ' 共晶)。

3 种合金中不同位置的 MC 成分存在着较大的差异 (见图 2)。对不同合金 A 位置 MC 的成分进行归一化可得 $(\text{W}_{0.43}, \text{Nb}_{0.27}, \text{Ti}_{0.3})\text{C}$, $(\text{Ta}_{0.48}, \text{W}_{0.16}, \text{Nb}_{0.17}, \text{Ti}_{0.19})\text{C}$, $(\text{Ta}_{0.5}, \text{W}_{0.15}, \text{Nb}_{0.19}, \text{Ti}_{0.16})\text{C}$, 可以看出 A1 合金中 A 位置 MC 的 W 含量相对较高, A2、A3 合金中 A 位置 MC 的 Ta 含量相对较高。3 种合金中 B 位置 MC 的 Nb 含量都较高 (图 2)。与 A1 合金相比, A2、A3 合金中

不同位置 MC 中 W 含量的差别明显变小。实验中并未发现 Re 进入 MC, 另外, Re 的加入对 MC 的成分影响不大。

2.2 Re、Ta 对凝固进程的影响 (DSC)

3 种合金 DSC 降温曲线见图 3。与其它镍基高温合金相似^[5,6], 随着温度下降, 各峰分别对应 γ 基体、MC 碳化物和 γ/γ' 共晶的开始析出温度。

DSC 测定的 3 种实验合金的凝固参数见表 3。其中 T_c 为 γ/γ' 共晶反应开始温度, T_{MC} 为 MC 开始形成温度。随着 Ta、Re 的加入, γ/γ' 共晶以及 MC 的形成温度显著提高。与 A2 合金相比, A3 合金由于 Re 的加入进一步提高了 γ/γ' 共晶形成温度, 却略微降低了 MC 形成温度。

2.3 3 种合金 MC 的热稳定性

3 种合金高温固溶+时效后组织如图 4 所示。可以看出, A1 合金的 MC 稳定性最低, 在 MC 周围生成大量的二次相, 并形成 γ' 包层。该二次相析出温度较高, 在 1220 °C 便已经开始包绕 MC 析出^[7], EDS 分析发现该相具有较高含量的 W、Mo, 而 Co、Cr 低于合金成分, 为 M_6C 型碳化物 (见表 4)。

A2 合金的 MC 稳定性较高, 如图 4b 所示。高温固溶+时效处理后只在个别的区域析出了 W 含量近 80% 的二次相 (EDS 结果见表 4), 为 α -W 相。在其它高 W 高温合金中也观察到过类似的析出相^[8]。

A3 合金的 MC 稳定性介于 A1 同 A2 之间, 高温固溶+时效处理后, 细小的二次相在 MC 处生成, 伴随着该相的析出, MC 发生了一定程度的分解并生成 γ' (图 4c)。EDS 结果表明该析出相的 Re、Cr、Co 含量较高 (表 4)。

3 种合金 1100 °C 直接低温时效后组织变化见图 5。对比图 5 和图 4 可知, 低温时效促进了 A1 和 A3 合金中二次相的析出, A1 合金中的 MC 分解更加剧烈, A3 合金中大量尺寸较大的 μ 相在 MC 周围形成。但 A2 合金中 MC 较稳定, 无析出相形成。萃取粉末的 XRD 实验确定该相为 μ 相, 见图 6。

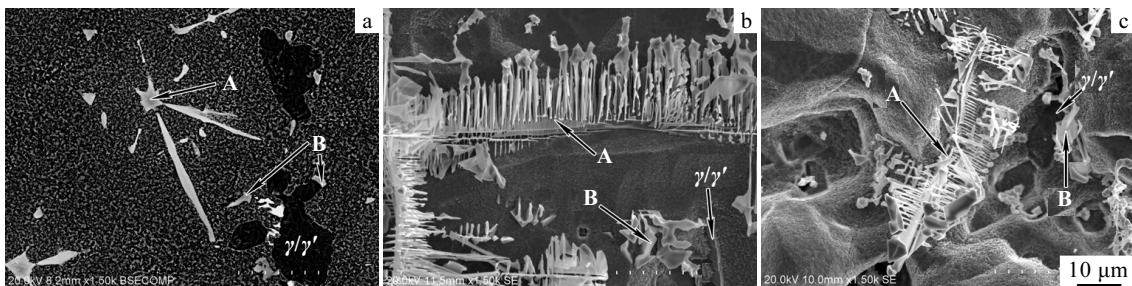


图1 3种合金中铸态 MC 型碳化物形貌

Fig.1 Morphologies of primary MC carbides in the as-cast alloys: (a) alloy A1, (b) alloy A2, and (c) alloy A3

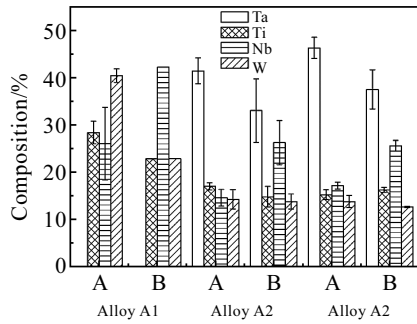


图 2 3 种合金不同部位 MC 中 Ta、Ti、Nb、W 含量对比
Fig.2 The compositions of Ta, Ti, Nb, W at different regions (region A and B in Fig. 1) of three alloys

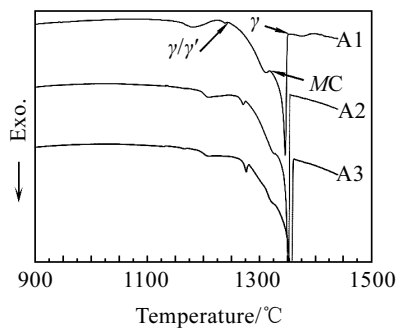


图 3 3 种合金降温的 DSC 曲线
Fig.3 DSC curves of the experimental alloys

表 3 试验合金凝固参数
Table 3 Formation temperatures of eutectic and MC in three type testing alloys

Alloy	$T_e/^\circ\text{C}$	$T_{MC}/^\circ\text{C}$
A1	1243	1317
A2	1276	1338
A3	1280	1331

3 分析讨论

3.1 Re、Ta 在 MC 形成过程中的作用

何立子^[9]对高 W 含量的 M963 合金中的 MC 进行系

统的分析指出，排除熔体遗传性造成的异质形核的因素，高温合金中的 MC 将更趋向以骨架状 γ /MC 共晶的形式出现。本研究 3 种高 W 合金中的骨架状碳化物也表明，合金中的 MC 以与 γ 基体共晶的形式析出。其析出过程可能从碳化物形成温度 T_{MC} 开始，一直持续到 γ/γ' 共晶形成温度附近。因此图 1 中 B 位置的碳化物均靠近 γ/γ' 共晶。

在镍基高温合金中，W 原子具有负偏析特性，Ta、Nb、Ti 具有正偏析特性，且 Ta 的正偏析能力远小于 Nb 和 Ti^[10]，因此凝固前期生成的 MC 含有较高的 W、Ta，而末期形成的 MC 则含有较高的 Nb、Ti。

共晶态生长的 MC 受到冷却速率^[3,11]，合金成分^[6,12,13]等诸多因素的影响，决定 MC 生长的本质原因在于其生长前沿的溶质含量以及溶质的长程扩散速率。

研究表明^[14]，在非平衡凝固的条件下，MC 形成过程中始终保持小平面生长的特征，此时 MC 会以孪晶、螺旋位^[15]等方式超过 γ 而进入到液相当中的 MC 成分富集区，进而通过不断和 γ 交换领先相的位置使得共晶反应得以进行。因此在这一过程中， γ /MC 共晶形成取决于 MC 同 γ 两相的成分是否互补。在 A1 合金中，除 Nb 和 Ti 外，W 是 MC 的主要形成元素之一，但又同时具有向 γ 偏聚的特性，因而在 A1 合金中，MC 共晶的生长受到了限制，骨架状碳化物形态不发达；A2、A3 合金中，由于含 Ta 元素，而高温下形成 TaC 的吉布斯自由能远低于 WC^[16]，相同条件下合金中 TaC 更容易生成，因此在 A2、A3 合金中凝固前期生成的 MC 主要组分会由 W 向 Ta 转变，同时 A2、A3 合金中不同部位 MC 中 W 含量的差别明显变小(图 2)，形成发达的骨架状碳化物。

除了成分因素，元素的扩散速率是合金相变的另一决定因素，而元素扩散速率受温度影响，Ta 的加入显著提高了 MC 的形成温度(见表 3)，进而增加液相合金元素的长程扩散速率，促进 γ /MC 共晶反应的进行。

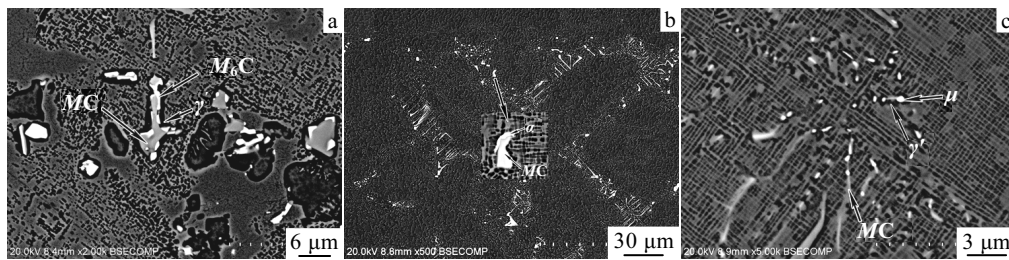


图 4 3 种合金高温固溶+时效后的 MC 及析出相形貌

Fig.4 Morphology of MC and different precipitates in three alloys after high temperature solution and aging heat treatment:

(a) A1 alloy 1220 °C, 4 h AC+1100 °C, 4 h AC, (b) A2 alloy 1260 °C, 4 h AC+1100 °C, 4 h AC, (c) A3 Alloy 1260 °C, 4 h AC+1100 °C, 4 h AC

表 4 EDS 分析的 3 种合金二次析出相成分

Table 4 Composition of the precipitates measured by the EDS accessory ($\omega/\%$)

Alloys	Phase	Ta	Ti	Nb	W	Re	Co	Cr	Ni	Al	Mo
A1	M_6C	0.00	3.00	0.00	53.69	0.00	6.32	7.29	21.58	0.48	7.68
A2	α	0.00	2.23	1.85	77.12	0.00	1.67	2.49	11.9	0.29	4.30
A3	μ	0.00	0.51	0.00	33.58	18.67	9.70	9.82	24.24	0.23	5.98

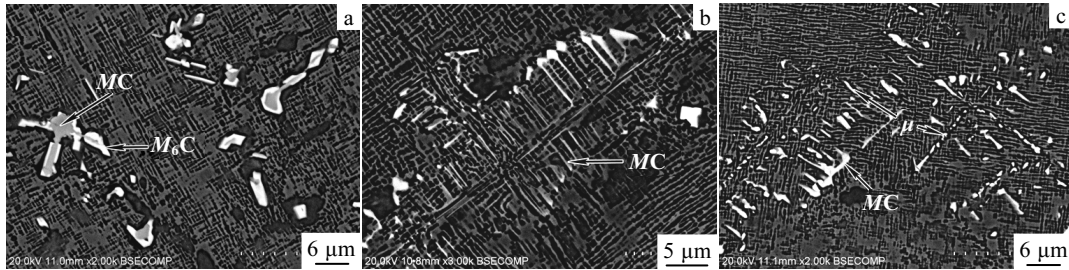


图 5 3 种合金在 1100 °C, 8 h AC 时效后的 MC 及析出相形貌

Fig.5 MC and precipitates morphologies of A1 alloy (a), A2 alloys (b), and A3 alloys (c) after AC aging at 1100 °C for 8 h

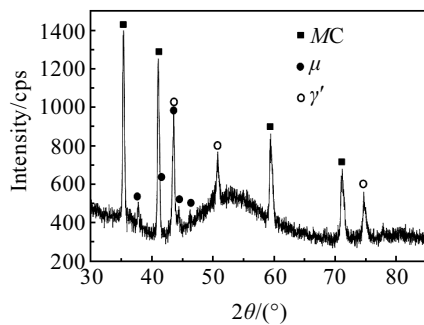


图 6 A3 合金在 1260 °C, 4 h AC+1100 °C, 4 h AC 热处理后萃取粉末的 XRD 分析结果

Fig.6 XRD pattern of A3 alloy powder after phase extraction (solution at 1260 °C, for 4 h, AC followed by aging at 1100 °C for 4 h)

3.2 Re、Ta 对 MC 演变机制的影响

大量实验发现, 高 W、Mo 含量的 MC 在热力学上是不稳定的, Chen^[6,13]的研究指出 W 是促使 MC 发生分解的重要元素, 主要原因是一定时效温度下 W_6C 比 WC 的结构更稳定, 因此会发生 $MC+\gamma\rightarrow\gamma'+M_6C$ 的反应^[7,17]。即含 W、Mo 的 MC 分解, 释放出 W、Mo、C 连同基体中的 Cr、Co 等元素转变为更为稳定的复杂面心立方结构的 M_6C , 同时分解过程释放出的 Ti、Al 同基体中的 Ni 形成 γ' 。由于 A1 合金 MC 中 W 含量相对较高, 使该合金在热处理中很容易发生碳化物分解, 形成 M_6C 。

A2 合金的 MC 无论是在高温固溶加时效处理还是直接低温时效均表现出较好的稳定性。但加入 2% 的 Re, 会使合金生成 μ 相, 同时 MC 发生明显变化 (见

图 6c)。

由于 MC 以共晶形式析出, 在 A3 合金中, 与 MC 共晶生成的 γ 基体必然有 Re、W、Mo、Cr、Co 等元素的富集 (这一现象也曾被 Chen^[6]的实验发现), 而 Re 是一种强 TCP 相形成元素^[18], 因此在一定的热力学条件下, Re 同 MC 周围富集的 W、Mo、Cr、Co 等元素将形成 μ 相, μ 相的形成使 MC 周围 γ 基体的饱和度相对降低, 使得 MC 中 Ta、Nb、Ti 具有了相对较高的化学势, 随之向 γ 中扩散, 进而形成 γ' 包层, 最终使 MC 发生分解, 相对于 A1 合金中由于 MC 不稳定发生的分解反应, 这是一种第二相诱发的 MC 分解机制。

4 结 论

1) Ta 可以提高 γ/MC 共晶形成温度, 促进骨架状 MC 形成, Re 不进入 MC 且降低含 Ta 合金中 γ/MC 共晶形成温度。

2) 对于无 Ta 合金, 凝固前期形成的 MC 中 W 的含量较高, Ta 的加入, 缩小了 MC 中 W 的含量以及凝固不同阶段生成的 MC 中 W 含量的差别, 增加了 MC 的稳定性。

3) Re、Ta 的加入改变了 MC 的演变机制, 无 Ta、Re 合金发生 $MC+\gamma\rightarrow\gamma'+M_6C$ 的分解; Ta、Re 的加入增加了与 MC 共晶生成的 γ 基体的过饱和度, 促进了 μ 相的生成, 进而诱发 MC 发生分解。

参考文献 References

- [1] Cetel A D, Duhl D N. In: Antolovich S D eds. *Superalloys 1992*[C]. Warrendale: TMS, 1992: 287

- [2] Ross E W, O'Hara K S. In: Antolovich S D eds. *Superalloys 1992*[C], Warrendale: TMS, 1992: 257
- [3] Chen J *et al. Mater Sci Eng*[J], 1998, 247 A: 113
- [4] He L Z Q *et al. Mater Sci Eng*[J], 2005, 398 A: 128
- [5] Xia Pengcheng(夏鹏成) *et al. Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程) [J], 2006, 35(1): 779
- [6] Chen Q Z *et al. Acta Mater*[J], 2002, 50: 1095
- [7] Zhao T. *Ph D Thesis*[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2008
- [8] Zheng Liang(郑亮) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程) [J], 2005, 34(2): 194
- [9] He Lizi(何立子) *et al. Materials Engineering*(材料工程)[J], 2004(2): 40
- [10] Qiu Yiming(邱一鸣) *et al. Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 1989, 25(1): 78
- [11] Wang H M *et al. Mater Sci Eng*[J], 1992, 156 A: 109
- [12] Bae J S *et al. Scripta Materialia*[J], 2001, 45: 503
- [13] Chen Q Z *et al. Scripta Materialia*[J], 2002, 47: 669
- [14] Chen Yao(陈瑶) *et al. Acta Metall Sin*(金属学报)[J], 2003, 39(3): 254
- [15] Chen Yao(陈瑶) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2002, 12(2): 305
- [16] Janine M N, Nichols J G. In: Antolovich S D eds. *Superalloys 1992*[C], Warrendale: TMS, 1992: 113
- [17] Yang Jinxia(杨金侠) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(1): 42
- [18] Rae C M F *et al. Acta Mater*[J], 2001, 49: 4113

Effect of Re and Ta Addition on the Formation and Decomposition of Primary Carbides in a 2nd Generation DS Superalloy

Zhao Tan^{1,2}, Zhang Jian², Chen Guang¹, Lou Langhong²

(1. Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

(2. Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

Abstract: The formation and decomposition of *MC* carbides in alloys with different contents of Re and Ta were investigated by DSC, SEM, EDS and XRD. The results show that script *MC* carbides in three alloys was formed by eutectic solidification. The addition of Ta not only decreased the W concentration but also minimized the difference of W composition in *MC* carbides formed at difference freezing period in three alloys. Meanwhile, the addition of Ta also increased the formation temperature and the thermal stability of *MC* phase significantly. Re was not found in *MC* carbides. The addition of Re slightly decreased the formation temperature of *MC* carbides and promoted the precipitation of μ phase from the oversaturated γ matrix.

Key words: Re; Ta; 2nd generation directionally solidified (DS) superalloy; carbide; μ phase

Biography: Zhao Tan, Candidate for Ph. D., Laboratory of Superalloy, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, P. R. China, Tel: 0086-24-83970230, E-mail: zt@imr.ac.cn