

Re 及温度对单晶镍基合金晶格常数及错配度的影响

王明罡^{1,2}, 田素贵¹, 于兴福¹, 钱本江¹

(1. 沈阳工业大学, 辽宁 沈阳 110178)

(2. 长春工业大学, 吉林 长春 130012)

摘要:通过对不同状态及不同 Re 含量单晶镍基合金进行高、低温 X 射线衍射谱线测定及组织形貌观察, 研究 Re 含量及温度对单晶镍基合金中 γ 、 γ' 两相晶格常数及错配度的影响。结果表明: 铸态合金中 γ 、 γ' 两相有较大的晶格常数及错配度; 经完全热处理后, 立方 γ' 相以共格方式镶嵌在 γ 基体中, 合金中两相的晶格常数及错配度略有减小; 长期时效使 γ' 相粗化后, 两相之间出现界面位错, 使合金中两相的晶格常数及错配度绝对值增加。随 Re 含量增加, 合金中 γ 、 γ' 两相在室温的晶格常数增大, 错配度的绝对值减小。与 γ' 相比, γ 基体相有较大的膨胀系数, 因此, 随温度提高, 合金中两相晶格错配度的绝对值增大。

关键词: 单晶镍基合金; X 射线衍射分析; 晶格常数; 错配度

中图分类号: TG 146.1⁺5

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2010)02-0268-05

晶格错配度可表征单晶镍基合金中 γ 、 γ' 两相共格界面的应变状态, 是影响合金高温性能的重要因素。研究表明^[1-3], 当使用温度低于 $0.6T_m$ 时, 较大晶格错配度合金具有较高的共格应变强化作用, 可提高合金的持久寿命; 而当温度高于 $0.6T_m$ 时, 由于元素的扩散过程加剧, γ' 相易于长大, 使组织不稳定性增加, 故可降低合金的持久寿命。一般认为, 具有较低晶格错配度的合金, γ' 、 γ 两相的共格界面应变较小, 在高温蠕变期间, 合金有较好的组织稳定性^[4,5], 并具有较高的持久性能。因此, 晶格错配度是合金设计所要考虑的重要因素。

Re 可有效提高合金的高温蠕变性能已有文献报道^[6,7], 虽然采用 XRD 可测算合金中 γ' 、 γ 两相的晶格常数及错配度^[8], 但 Re 含量对合金中 γ' 、 γ 两相晶格常数及错配度的影响并无文献报道。由于 γ' 、 γ 两相的热膨胀系数不同, 因而随温度升高, 合金中的晶格错配度随之变化, 即: 合金中 γ' 、 γ 两相的晶格常数、错配度与温度及两相各自的膨胀系数有关, 特别是含 Re 合金中 γ' 、 γ 两相的晶格常数及随温度而变化的规律也无文献报道。

据此, 本实验对不同 Re 含量合金进行不同温度的 XRD 谱线测定, 由此计算出合金中 γ' 、 γ 两相的晶格常数, 研究 Re 含量及温度对合金中 γ' 、 γ 两相晶格错配度的影响规律, 为先进单晶合金的发展与应用提供理论依据。

1 实验方法

在高温梯度真空定向凝固炉中, 将成分为 Ni-Al-Ta-Mo-W-Cr-Co-xRe 的镍基母合金制备成单晶试棒, 其中的 Re 含量(质量分数, 下同)分别为: 0%、2%、4.5%, 除 Ni、Re 外其它元素含量均相同。将制备的单晶镍基合金切割成 $10\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ 的片状试样, 分别对试样进行 $1280\text{ }^\circ\text{C}, 2\text{ h} + 1320\text{ }^\circ\text{C}, 4\text{ h}, \text{A C} + 1080\text{ }^\circ\text{C}, 4\text{ h}, \text{A C} + 870\text{ }^\circ\text{C}, 24\text{ h}, \text{A C}$ 完全热处理后, 采用 SEM、TEM 对合金进行组织形貌观察, 使用 D8 DISCOVER 型 X 射线衍射仪对上述合金进行室温 X 射线衍射谱线测定, 并利用 origin PFM 软件对合金中 γ' 、 γ 两相的合成衍射峰进行分离, 测定 γ' 、 γ 两相的晶格常数, 进而考察 Re 含量对单晶镍基合金中 γ' 、 γ 两相晶格常数及错配度的影响规律。此外, 将 2%Re 单晶合金进行完全热处理, 并在 $1040\text{ }^\circ\text{C}$ 进行 300 h 的长期时效处理, 采用相同方法测定 γ' 、 γ 两相的晶格常数, 考察长期时效处理对单晶合金晶格常数及错配度的影响。

2 结果与分析

2.1 单晶合金的组织形貌

2%Re 铸态单晶合金的一次枝晶轴沿 [001] 方向生长, 其合金中 (001) 取向横断面的组织形貌如图 1 所示。可以看出, 二次枝晶的生长方向分别为 [100] 和

收稿日期: 2009-11-16

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

作者简介: 王明罡, 男, 1975 年生, 博士生, 沈阳工业大学材料学院, 辽宁 沈阳 110078, 电话: 024-25494089, E-mail: eming7645@sina.com

[010], 一次和二次枝晶间距分别为 250~320 μm 和 60~120 μm (图 1a); 其中在枝晶间与枝晶臂的不同区域, γ' 相具有不同的尺寸(图 1b), 在枝晶臂区域 γ' 相的尺寸较小约为 0.6 μm , 而在枝晶间区域 γ' 相的尺寸较大, 如图 1b 中的 A 区域所示, 在 A 区域 γ' 相的形貌类似于不规则的球形, 其尺寸约为 2 μm 。

铸态合金经完全热处理后, 尺寸为 350~450 nm 的立方 γ' 相以共格方式镶嵌在 γ 基体相中, 且均匀分布, 如图 2a 所示, γ 基体相的尺寸约为 50 nm。在 1040 $^{\circ}\text{C}$ 经 300 h 时效处理后的形貌, 如图 2b 所示。可以看出, γ' 相已明显粗化, 由原来的 0.4 μm 粗化至 0.8 μm , 并沿着[100]和[010]取向扩散连接成筏状组织, 在基体与 γ' 相之间出现界面位错(图 2b)。

2.2 组织状态对晶格常数和错配度的影响

不同状态单晶镍基合金在室温测定的 XRD 谱线示于图 3。由于 γ' 、 γ 两相的晶格常数相近, 故 X 射线衍射谱中的衍射峰为 γ' 、 γ 两相的合成峰。其中, 铸态单晶合金的合成衍射峰示于图 3a 中, 经完全热处理后的合成衍射峰示于图 3b。比较可知: 铸态合金中 γ' 、 γ 两相的合成衍射峰较宽, 表明 γ' 、 γ 两相的晶格常数差别较大; 经完全热处理后, γ' 、 γ 两相的合成衍射峰较窄, 表明 γ' 、 γ 两相的晶格常数差别较小。该合金经 1040 $^{\circ}\text{C}$ 时效 300 h 后的合成衍射峰示于图 3c。比较可知: 经长时间时效后, 合金中 γ' 、 γ 两相的合成衍射峰

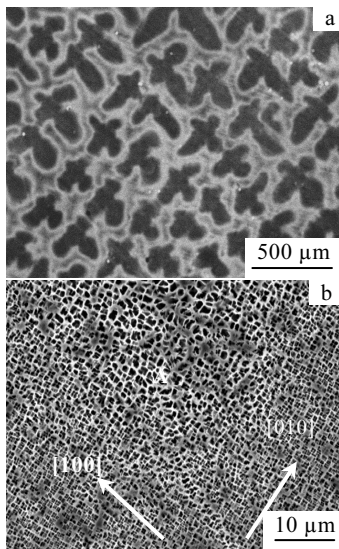


图 1 铸态单晶合金在(001)晶面的组织形貌

Fig.1 Morphology of as-cast single crystal nickel based superalloy on (001) plane: (a) dendritic morphology, and (b) distribution of γ' phase with different sizes in the dendrite / interdendritic regions

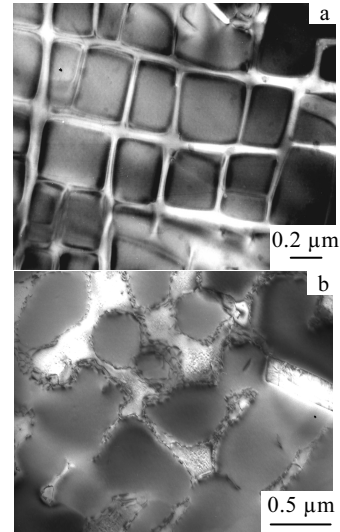


图 2 不同状态下合金中 γ' 相的形貌

Fig.2 Morphology of γ' phase under different conditions: (a) fully heat treatment, and (b) the coarsened γ' phase after aged for 300 h at 1040 $^{\circ}\text{C}$

宽度略有增加, 表明 γ' 、 γ 两相晶格常数的差别增大。将不同状态合金的合成峰分离成 γ' 、 γ 两相的衍射峰后, 分别示于各自合成衍射峰的下方, 由于合金中 γ' 相具有较大的体积分数, 故分离后较强峰为 γ' 相的衍射峰, 由分离的 γ' 、 γ 两相衍射峰值, 可计算出各自的晶格常数。

根据铸态、完全热处理态、长期时效态合金的 X 射线衍射谱线及分离衍射峰谱线, 计算出各自状态下合金中 γ' 和 γ 两相的晶格常数及晶格错配度值, 列于表 1 中。可以看出: 铸态合金经完全热处理后, γ' 、 γ 两相的晶格常数有不同程度的减小, 其中 γ 和 γ' 两相晶格常数各自减少了 0.008 72 nm 和 0.008 01 nm, 而晶格错配度由-0.54%增加到-0.33%, 错配度的绝对值减小。

与完全热处理态合金比较, 经 300 h 长期时效后, 合金中 γ' 、 γ 两相的晶格常数及错配度的绝对值略有增加, 其中 γ 、 γ' 两相晶格常数各自增加了 0.006 46 nm 和 0.006 40 nm, 而晶格错配度绝对值由 0.33% 增加到 0.41%。

2.3 Re 含量对合金晶格常数及错配度的影响

对 0%、2%、4.5%Re 单晶镍基合金进行 X 射线衍射谱线测定, 其选取的相同局部角度谱线示于图 4。比较可知: 无 Re 镍基合金中 γ' 、 γ 两相的合成衍射峰较宽, 表明 γ' 、 γ 两相的晶格常数差别较大; 加入 2%Re 后, 合金中两相的合成衍射峰变窄, 表明 γ' 、 γ 两相的晶格常数差别减小; 随着 Re 含量增加到 4.5%, 合成衍射峰的宽度进一步减小。

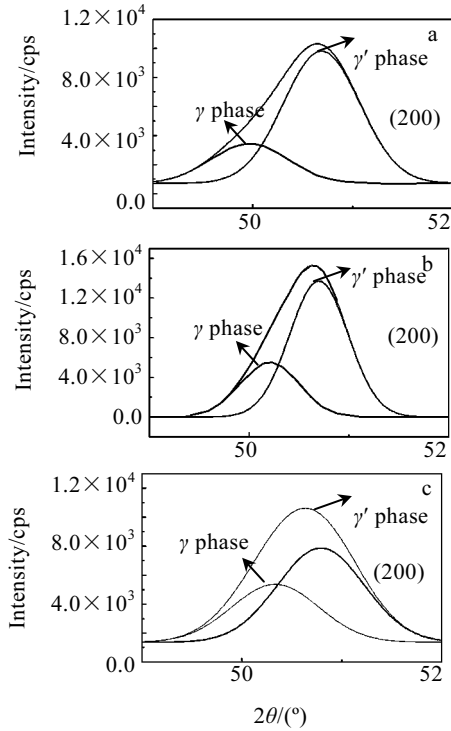


图 3 合金在不同状态下的 X 射线衍射合成峰及分离谱线

Fig.3 XRD patterns and the fitting curves of the superalloy at different states: (a) as cast, (b) fully heat treated, and (c) aged for 300 h at 1040 °C

表 1 室温下不同状态合金中 γ' 、 γ 两相的晶格常数与晶格错配度

Table 1 Lattice parameter and misfit of γ' and γ phases for the superalloy at different states at room temperature

| | As cast | Fully heat treated | Aged |
|----------------------|----------|--------------------|----------|
| $L\gamma/\text{nm}$ | 0.368 57 | 0.359 78 | 0.366 24 |
| $L\gamma'/\text{nm}$ | 0.366 59 | 0.358 58 | 0.364 98 |
| Misfit/% | -0.54 | -0.33 | -0.41 |

根据前述方法将各自合金的合成峰分离成 γ' 、 γ 两相的衍射峰，分别将分离谱线置于各自合金衍射峰的下部，示于图 4。可以看出：与无 Re 合金中 γ' 相的衍射峰相比较，2%Re 合金中 γ' 相的衍射峰略有左移，即衍射角度减小，表明晶格常数值略有增大，当合金中 Re 含量增加到 4.5%， γ' 相的衍射峰进一步左移，即：无 Re 合金中随 Re 含量增加到 2%、4.5%，相应的 γ' 相晶格常数值由 0.355 08 nm 依次增加到 0.358 58 nm 和 0.360 79 nm(表 2)。从图 4 中还可以看出：随着 Re 含量增加， γ' 、 γ 两相合成衍射峰宽度逐渐减小，表明 γ' 、 γ 两相的晶格常数值差别减小，致使 γ' 、 γ 两相的晶格错配度绝对值减小。

2.4 温度对合金晶格常数及错配度的影响

将 2%Re 单晶合金分别进行 600, 800, 1000 °C 的 X 射线衍射谱线测定，选取相同局部角度的图谱示于图 5，其相应的 γ' 、 γ 两相分离峰示于合成衍射峰之下。可以看出，在 600 °C 时，合成衍射峰较窄，如图 5a 所示，随温度升高，合成衍射峰逐渐左移，且宽度逐渐增加，如图 5b 和 5c 所示。

根据 γ' 、 γ 两相的分离衍射峰，计算出该合金在不同温度下的晶格常数和错配度如表 3 所示。其中，合金中 γ' 、 γ 两相晶格常数随温度升高呈指数规律增加，而错配度的负值呈线性规律增加，如图 6 所示。在室温， γ' 、 γ 两相的晶格常数值分别为 0.358 58 nm 和 0.359 78 nm；温度提高到 1000 °C，两相的晶格常数分别增加到 0.361 41 nm 和 0.363 90 nm，其增加幅度分别为：0.002 83 nm 和 0.004 12 nm，合金中两相的晶格错配度负值由-0.33%增加到-0.70%，其绝对值增加 2 倍多。

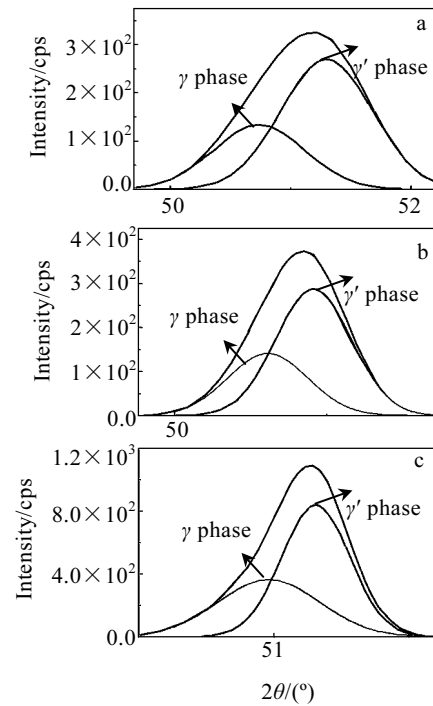


图 4 不同 Re 含量合金的 X 射线衍射谱线

Fig.4 XRD patterns of the superalloys with different Re contents: (a) 0%, (b) 2%, and (c) 4.5%

表 2 室温下不同 Re 含量合金中 γ' 、 γ 两相的晶格常数与错配度

Table 2 Lattice parameter and misfit of γ' and γ phases for superalloys with different Re contents at room temperature

| Re % | 0 | 2 | 4.5 |
|----------------------|----------|----------|----------|
| $L\gamma/\text{nm}$ | 0.356 78 | 0.359 78 | 0.361 67 |
| $L\gamma'/\text{nm}$ | 0.355 08 | 0.358 58 | 0.360 79 |
| Misfit/% | -0.48 | -0.33 | -0.25 |

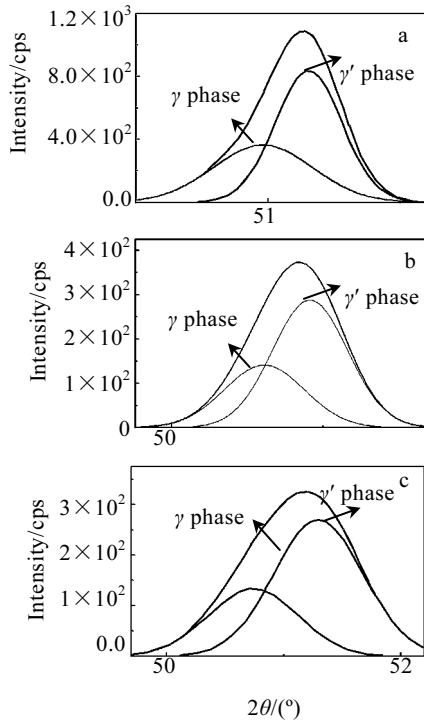


图 5 合金在不同温度下的 X 射线衍射图谱

Fig.5 XRD patterns of 2%Re alloy at different temperatures: (a) 600 °C, (b) 800 °C, and (c) 1000 °C

表 3 不同温度下 2%Re 单晶合金中 γ'、γ 两相的晶格常数与错配度

Table 3 Lattice parameters and misfit of γ' and γ phases in 2%Re alloy at different temperatures

| Temperature/°C | 25 | 600 | 800 | 1000 |
|-------------------------|----------|----------|----------|----------|
| L_{γ}/nm | 0.359 78 | 0.361 17 | 0.362 63 | 0.363 90 |
| $L_{\gamma'}/\text{nm}$ | 0.358 58 | 0.359 24 | 0.360 41 | 0.361 41 |
| Misfit/% | -0.33 | -0.54 | -0.61 | -0.70 |

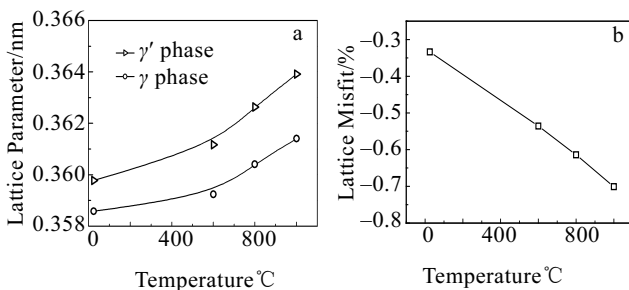


图 6 不同温度下合金中 γ'、γ 两相的晶格常数和错配度

Fig.6 Lattice parameter (a) and misfit (b) of γ' and γ phases in the alloy at different temperatures

如果 γ' 、 γ 两相晶格常数与热膨胀系数、温度之间的关系可表示为: $a_{iT} = a_{iR}[1 + (T - 25)\beta_i]$, (a_{iT} 为 i 相在 T 温度下的晶格常数, a_{iR} 为 i 相在室温下的晶格常数, β_i 为 i 相的膨胀系数)。由此可计算出不同温度区间 2%Re 合金中 γ 、 γ' 两相的膨胀系数示于表 4。其中, 在室温 γ' 、 γ 两相的膨胀系数为 0, 随温度提高, 两相的膨胀系数增大、且为正值。

3 讨论

铸态合金的枝晶间 γ' 相为类球状形貌, 且具有较大的尺寸, 而在枝晶干处 γ' 相的尺寸较小, 如图 1 所示, 这种 γ' 相的形貌及尺寸差别, 致使铸态合金中 γ' 、 γ 两相的晶格常数及错配度绝对值较大, 如表 1 所示。经完全热处理后, 合金中元素得到充分扩散, 并使立方 γ' 相以共格方式嵌镶在 γ 基体相中, 此时合金中 γ 、 γ' 两相的晶格常数及错配度绝对值略有减小。经高温长时间时效后, γ' 相的尺寸长大, 并使晶格错配度绝对值增加, 表明 γ' 相的形貌及尺寸对晶格错配度有明显影响。

Re 具有较大的原子半径, 合金中加入 Re, 经完全热处理后, 对 γ 、 γ' 两相的形貌及尺寸无明显影响, 但可增加合金中 γ 、 γ' 两相的晶格常数, 如表 2 所示。从表 2 可以看到, Re 含量由 0% 增加到 4.5%, 合金中 γ 基体相的晶格常数由 0.356 78 nm 增大到 0.361 67 nm, 增加幅度为 0.004 89 nm, 而 γ' 相的晶格常数由 0.355 08 nm 增加到 0.360 79 nm, 增加幅度达 0.005 61 nm, 表明 Re 致使合金中 γ' 相晶格常数值增加的幅度较大, 并使两相晶格错配度的绝对值减小。但是否由此可推断, Re 主要溶入合金的 γ' 相中, 有待于进一步讨论。

事实上, 加入的 Re 主要溶入镍基合金的 γ 基体相中 (约有 80% 溶入 γ 基体相中, 20% 溶入 γ' 相^[9])。对随 Re 含量增加使 γ 、 γ' 两相晶格错配度减小的分析认为, 加入的 Re 主要溶入 γ 基体相中, 并随加入量增大, 合金中 γ 基体相的晶格常数增加。但同时可改变其它元素在 γ'/γ 两相的分配比值, 即减少 Ta、W 等较大半径原子在 γ 基体相中的含量, 其排斥的 Ta、W 等原子溶入 γ' 相中, 可增加 γ' 相的晶格常数, 减小 γ'/γ 两相晶格常数的差别, 由此, 致使合金的晶格错配度减小。

在高温时, 合金中部分 γ' 相发生溶解, 并使 γ 基体相的体积分数略有增加 (其衍射峰强度增加), 如图 5c 所示。由于 γ 、 γ' 两相均有正的热膨胀系数, 但与有序的 γ' 相相比, γ 无序相的热膨胀系数较大。因此, 随温度提高, γ 基体相晶格常数的增加幅度较大, 使 γ 、

表 4 不同温度区间 γ' 、 γ 两相的膨胀系数Table 4 Expansion coefficient of γ' and γ phases in 2%Re alloy in different temperature ranges

| Expansion coefficient | (0~600)°C | (600~800)°C | (800~1000)°C |
|--------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| β_{γ}/K^{-1} | 0.46×10^{-5} | 0.85×10^{-5} | 1.51×10^{-5} |
| $\beta_{\gamma'}/K^{-1}$ | 0.21×10^{-5} | 0.69×10^{-5} | 1.29×10^{-5} |

γ' 两相晶格错配度的绝对值增大, 如表 3 所示, 以上分析与实验结果相一致。

另一方面, Re 是有效提高合金高温蠕变性能及组织稳定性的元素, 随 Re 的加入, 大部分溶入 γ 基体中, 并形成尺寸约为 1 nm 的短程有序原子团^[10]。与其它固溶态溶质原子相比, 该原子团可有效降低元素的扩散速率, 阻碍位错运动, 抑制 γ' 强化相的粗化, 因此, 随 Re 含量的增加, 可较大幅度提高合金的高温性能。

4 结 论

1) 铸态合金中 γ 、 γ' 两相有较大的晶格常数及错配度; 经完全热处理后, 立方 γ' 相以共格方式镶嵌在 γ 基体中, 合金中 γ' 、 γ 两相的晶格常数及错配度略有减小; 长期时效使 γ' 相粗化后, 两相之间出现界面位错, 使合金中 γ' 、 γ 两相的晶格常数及错配度绝对值增加。

2) 随 Re 含量的增加, 镍基合金中 γ 、 γ' 两相在室温的晶格常数增加, 错配度的绝对值减小。

3) γ 、 γ' 两相的热膨胀系数为正值, 且 γ 基体相的膨胀系数值较大, 故随温度提高, 合金中两相的晶格错配度绝对值增大。

参考文献 References

- [1] Ecob R C, Ricks R A, Porter A J. *Scripta Metallurgica*[J], 1988, 16: 1085
- [2] Maniar G N, Bridge J E Jr, James H M. *Met Trans*[J], 1971, 2 (5): 1484
- [3] Mukherjee D, Wahi R P. *Scripta Materialia*[J], 1996, 35: 117
- [4] Pollock T M, Argon A S. *Acta Metall Mater*[J], 1992, 40: 1
- [5] Socrate S, Parks D M. *Acta Metall Mater*[J], 1993, 41: 2185
- [6] Li Jiarong (李嘉荣), Tang Dingzhong(唐定中), Chen Rongzhang(陈荣章). *Journal of Materials Engineering*(材料工程)[J], 1997(8): 3
- [7] Luo Yushi (骆宇时), Li Jiarong(李嘉荣) et al. *Journal of Materials Engineering*(材料工程) [J], 2005(8): 10
- [8] Biermann H, Strehler M, Mughrabi H. *Scripta Metallurgica & Materialia*[J], 1995, 32(9): 1405
- [9] Blavette D. *Materials Characterization*[J], 2000, 44: 133
- [10] Gabb T P, Draper S L. *Material Science and Engineering A*[J], 1989, 118: 59

Influences of Element Re and Temperatures on the Lattice Parameter and Misfit of Single-Crystal Nickel-Based Superalloys

Wang Minggang^{1,2}, Tian Sugui¹, Yu Xingfu¹, Qian Benjian¹

(1. Shenyang University of Technology, Shenyang 110178, China)

(2. Changchun University of Technology, Shenyang 130012, China)

Abstract: By means of X-ray diffraction analysis at different temperatures and microstructure observation, an investigation has been made on the influence of element Re and temperatures on the lattice parameter and the misfit of single-crystal nickel based superalloys. Results show that the bigger lattice parameter and misfit are displayed in as-cast superalloy. After fully heat treatment, the cubic γ' phase is coherently embedded in the γ matrix phase, and the lattice parameters and misfit of γ' and γ phases are slightly reduced. After aged for long time, the coarsening of γ' phase in the alloy occurs, and the interfacial dislocations appear between γ' and γ phases, which increases the parameters and the absolute misfit of γ' and γ phases. The lattice parameters of γ' and γ phases in the alloys at room temperature increase with the element Re increasing, and the absolute values of the misfit decrease. Compared with the γ' phase, the γ matrix phase displays a bigger dilation coefficient; therefore, the lattice parameters and the absolute misfit value of γ' and γ phases in the alloy increase with the temperature increasing.

Key words: single-crystal nickel-based superalloy; X-ray diffraction analysis; lattice parameter; misfit

Corresponding author: Wang Minggang, Candidate for Ph. D., College of Materials and Engineering, Shenyang University of Technology, Shenyang 110178, P. R. China, Tel: 00086-24-25494089, E-mail: eming7645@sina.com