

高铼 Ni_3Al 基高温合金的显微组织

范映伟, 郑运荣, 曾 强

(北京航空材料研究院, 北京 100095)

摘 要: 用扫描电镜、能谱仪、X 射线衍射技术和定量金相技术研究 $\text{Ni-10Co-7.1W-1.7Mo-0.5Nb-6.9Ta-7.9Re-6.9Al-0.008CNi}_3\text{Al}$ 基高温合金的显微组织。实验表明: 该合金由 γ , γ' , $\gamma+\gamma'$ 共晶和 Re_3W 相组成; Re 是强负偏析元素, 过量 Re 促使 Re_3W 相的形成; 合金中次生 γ' 、共晶 γ' 的固溶温度分别为 1 330 和 1 360 $^{\circ}\text{C}$ 。采用 1 290 $^{\circ}\text{C}$, 2 h+1 330 $^{\circ}\text{C}$, 6 h+1 360 $^{\circ}\text{C}$, 6 h 多级固溶处理实现 γ' 完全固溶并避免初溶, 但该处理不能消除 Re_3W 相, 也不能实现 Re 的完全均匀化, 适当降低 Al, Ta 和 Re 含量可以消除 Re_3W 相。

关键词: Ni_3Al 基高温合金; 铼; 固溶处理; 显微组织

中图分类号: TG 113.1; TG 115.21

文献标识码: A

Microstructure of Ni_3Al -base superalloy with high content of rhenium

FAN Ying-wei, ZHENG Yun-rong, ZENG Qiang

(Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

Abstract: The microstructure of Ni_3Al base superalloy with composition of $\text{Ni-10Co-7.1W-1.7Mo-0.5Nb-6.9Ta-7.9Re-6.9Al-0.008C}$ was investigated by SEM, EDS, XRD and quantitative metallographic method. The results show that the alloy consists of γ , γ' , eutectic ($\gamma+\gamma'$) and Re_3W phases. Rhenium is a strong negative segregation element and the excessive amount of Re promotes the formation of Re_3W phase. The solid solution temperatures of secondary γ' , eutectic γ' are 1 330 $^{\circ}\text{C}$ and 1 360 $^{\circ}\text{C}$ respectively. By means of 1 290 $^{\circ}\text{C}$, 2 h+1 330 $^{\circ}\text{C}$, 6 h+1 360 $^{\circ}\text{C}$, 6 h multistep solid solution treatment, the full solid solution of γ' phase is realized and the incipient melting is avoided. However, the Re_3W phase can not be eliminated and the homogenization of Re is not completed by the above mentioned treatment. The proper solution is to modify the alloy composition so as to eliminate Re_3W phase.

Key words: Ni_3Al base superalloy; rhenium; solid solution treatment; microstructure

由于 Ni_3Al 基金属间化合物强度高及密度小, 已广泛应用于制造燃气涡轮叶片^[1-3], 但其承温能力仍难于满足先进航空发动机日益发展的要求。持续提高这类材料的高温强度是重要的发展方向, 添加合金元素 Re 是实现这一目标的重要手段。尽管 Re 的价格约为黄金的四分之一, 但成品涡轮叶片的价格已达等重黄金的水平, 而叶片原材料成本只占叶片价格的 20% 左右, 因此高 Re 仍是合金发展的重要选择。20 世纪 90 年代以来, 定向凝固和单晶合金的含 Re 量已达

3%~6%(质量分数)^[4-6], 俄罗斯高温合金的含 Re 量甚至高达 10%^[7]。深入研究发现, Re 是高温合金主量合金元素中偏析最严重的元素, 其枝晶干区 Re 浓度是枝晶间区的 5 倍^[8]。严重的 Re 偏析造成枝晶干区在高温使用时析出有害的 TCP 相^[9-10]。为解决 TCP 相析出损害高温蠕变强度, SATO 等^[11]在含 Re 高于 3% 的合金中加入 3%Ru, 有效抑制 TCP 相的析出。另外, 通过 1 310~1 370 $^{\circ}\text{C}$ 多级固溶热处理可以有效地减少 Re 偏析, 也可避免 TCP 相形成^[12]。虽然 Re 在定向和单

晶合金中的作用已有较多的研究^[13-18], 但 Re 在定向 Ni₃Al 基高温合金中的影响却鲜见报道。本文作者研究一种含 7.9%Re(质量分数)的 Ni₃Al 基高温合金的显微组织, 为进一步提高这类材料的高温性能、满足先进航空发动机日益苛刻的要求提供基本依据。

1 实验

实验材料是一炉真空感应熔炼炉 3 kg 高 Re 铸造 Ni₃Al 基金属间化合物, 其化学成分为 Ni-10Co-7.1W-1.7Mo-0.5Nb-6.9Ta-7.9Re-6.9Al-0.008C(质量分数, %)。合金被铸成多晶棒料, 从棒料上切取试块进行高温固溶处理, 处理状态列于表 1。采用多级固溶处理是为了抑制初熔。用扫描电镜、能谱仪和定量金相技术测定铸态和热处理试样中各种组成相的成分和含量, 测定固溶处理前后共晶 γ' 量的变化以及 Re 和 Ta 元素偏析的变化, 为材料的均匀化做准备。

表 1 合金的固溶处理规范

Table 1 Heat treatment procedure of alloy

Procedure No.	Heat treatment procedure
A	1 290 °C, 2 h
B	1 290 °C, 2 h+1 310 °C, 2 h
C	1 290 °C, 2 h+1 310 °C, 2 h+1 330 °C, 6 h
D	1 290 °C, 2 h+1 310 °C, 2 h+1 350 °C, 6 h
E	1 290 °C, 2 h+1 330 °C, 6 h+1 360 °C, 6 h
F	1 290 °C, 2 h+1 330 °C, 6 h+1 370 °C, 6 h

为了鉴定合金中相的结构, 对铸态和热处理试样还做了 X 射线衍射分析(阳极采用 Cu K α)。

2 结果及讨论

2.1 铸态组织

合金的铸态组织如图 1 所示。在扫描电镜背散射

像中, 铸态枝晶组织清晰可见, 枝晶干区 A 是 γ 和 γ' 两相组成, 枝晶间区 B 是 $\gamma+\gamma'$ 共晶, 还有白亮的片状和块状相(图 1(a))。在更高放大倍率下(图 1(b)), 枝晶干 A 区 γ 基体上析出粒状 γ' , 受显微偏析影响, 枝晶间区 Al、Ta 等 γ' 形成元素较多, 析出的 γ' 相比枝晶干区更粗大, 甚至析出花状的 $\gamma+\gamma'$ 共晶, 在扫描电镜下, 它由丝状灰白色 γ 和黑色块状 γ' (共晶 γ') 组成, 共晶 $\gamma+\gamma'$ 中 γ' 的最大尺寸高达 8 μm , 可用 EDS 测定其含量。

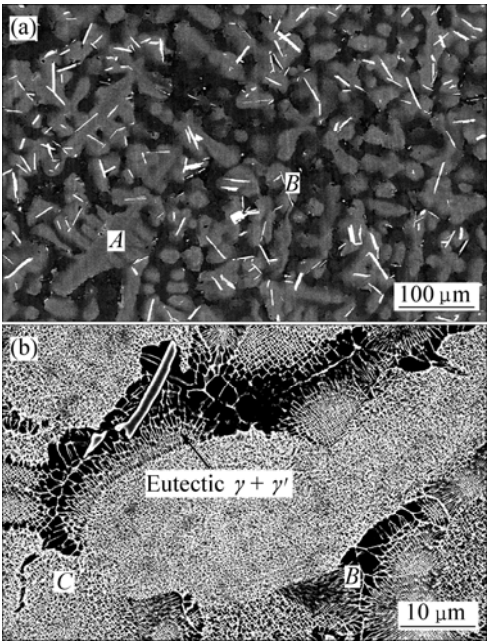


图 1 合金的铸态显微组织
Fig.1 Microstructures of as-cast alloy

为了测定 Re 在合金中的分配, 用能谱测定图 1 中共晶 γ' 、白亮片状相和块状相、枝晶干中心区和共晶 γ' 边缘的枝晶间 C 区(图 1(b))的成分, 结果如表 2 所列。表中所列数据是 2 次以上测定结果的平均值。

从表 2 可知, 共晶 γ' 主要富 Al、Ta 和 Nb, Re 在共晶 γ' 中的溶解度较在基体 $\gamma+\gamma'$ 中低。白色的片状和块状相的成分非常相似, 都含有很高的 W 和 Re, 还溶解较多的 Ni 和 Co, 实际上都是富 W 和 Re 相。从

表 2 合金中相的成分与枝晶偏析

Table 2 Composition of phases and dendritic segregation in alloy

Phase or area	Mass fraction/%							
	Al	Co	Ni	Nb	Mo	Ta	W	Re
Eutectic γ'	7.01	9.87	59.51	0.98	1.71	9.23	6.43	5.25
Plate white phase	0.30	3.59	8.63	0.28	3.18	—	27.68	56.34
Block white phase	0.23	3.80	8.40	0.09	3.08	—	27.50	56.90
Dendritic arm	5.43	10.68	56.01	0.37	2.09	4.89	8.83	11.70
Interdendritic zone	6.44	9.85	59.29	0.63	1.89	7.87	6.76	7.27

表 2 还可以看出, Re和W是负偏析元素, 主要富集在枝晶干区, 尤其是Re显微偏析更严重, 其偏析比 ($c_{\text{seg}}=c_{\text{den}}/c_{\text{interden}}$, 其中 c_{den} 是其在枝干中的浓度, c_{interden} 是其在枝间的浓度)高达 1.61。Ta、Nb和Al是正偏析元素, 主要富集在枝晶间区, 而Nb是偏析最严重的正偏析元素。正是由于铸态合金中难熔元素Re、W、Mo、Nb和Ta的严重偏析, 使合金的高温强度得不到充分发挥, 需要通过高温固溶处理使合金均匀化。

为了鉴定合金中的富W和Re相, 用 10%盐酸-甲醇溶液, 在电流密度 0.2 A/cm^2 下, 电解萃取富W和Re相, 溶解掉 $\gamma+\gamma'$ 基体相以后, 对收集到的少量萃取残余物用X射线衍射仪进行相鉴定, 结果如图 2 所示。由图可知, 萃取粉末中除残留的基体 γ 相外, 另一组衍射谱线与 Re_3W 相标准谱线很相符, 该相为体心立方(BCC)结构, 点阵常数为 0.9588 nm 。衍射谱中还有一条 $d=0.210925 \text{ nm}$ 的未知谱线, 可能是电解萃取过程中出现的未知产物。

根据表 2 数据, 将富W和Re相中体心立方结构元素W、Mo和Nb归为一组, 将具有面心立方和密排六方结构元素Al、Ni、Co、Re归为另一组, 计算 $\text{Al}+\text{Ni}+\text{Co}+\text{Re}$ 与 $\text{W}+\text{Mo}+\text{Nb}$ 的摩尔比约等于 2.9, 从成分上也证明富W和Re相应为 Re_3W 相。

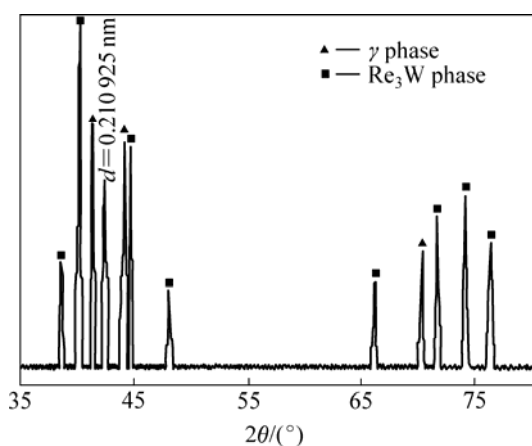


图 2 铸态合金萃取粉末的XRD谱

Fig.2 XRD pattern of as-cast alloy

2.2 固溶热处理组织

合金固溶处理的目的是使共晶 γ' 和从 γ 基体析出的次生 γ' 全部固溶, 并减轻 Re 和 W 等难熔元素的显微偏析。温度越高越易达到上述目的, 但要受到合金初熔的制约。因此, 首先要探明 γ' 的固溶温度和合金的初熔温度。

次生 γ' 的固溶比共晶 γ' 的固溶容易, 经 1290°C , 2 h 处理后, 枝晶干区的次生 γ' 就已经明显回溶, 而共

晶 γ' 却没有明显的变化, 同时, 枝晶间区的 γ' 反而粗化。组织中除铸态粗片状初生 Re_3W 相外, 还析出薄片状相(图 3(a))。由于片太薄, 用能谱不能准确测定其成分, 但能确定该相富 W 和 Re。对该试样做 X 射线衍射分析后, 也证明其组成相与铸态相同, 没有新相析出, 证明该相仍为 Re_3W 相。经 1290°C , 2 h+ 1310°C , 2 h 处理后, 次生 γ' 的回溶更加明显, 共晶 γ' 此时也开始固溶, 同时补充析出更多的次生 Re_3W 相(图 3(b))。经 1330°C , 6 h 处理后, 仍有少量次生 γ' (图 3(c))。再经 1350°C , 6 h 处理后, 次生 γ' 固溶完毕。

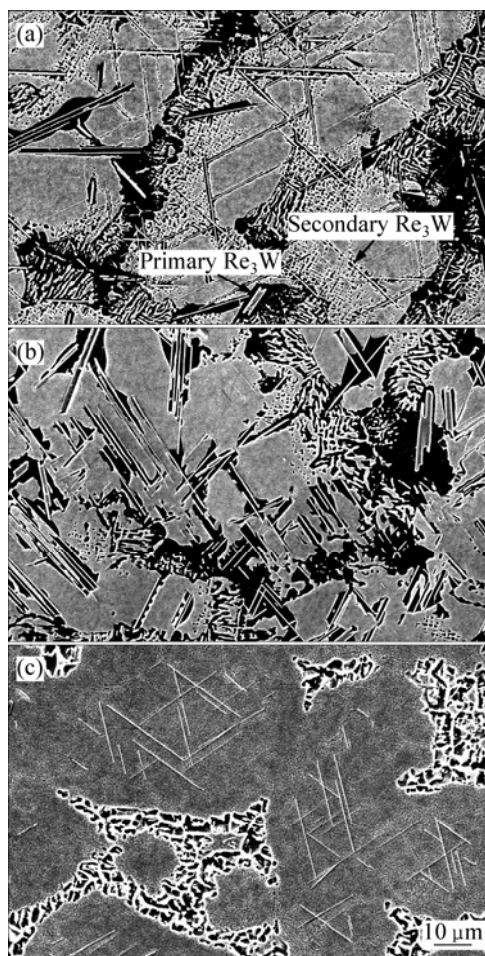


图 3 次生 γ' 的固溶显微组织

Fig.3 Microstructures of solid solution for secondary γ' : (a) 1290°C , 2 h; (b) 1290°C , 2 h+ 1310°C , 2 h; (c) 1290°C , 2 h+ 1310°C , 2 h+ 1330°C , 6 h

经固溶处理后, 共晶 γ' 的固溶组织如图 4 所示。与图 1(a)的铸态组织相比, 图 4(a)中, 合金经 1330°C , 6 h 处理后共晶 γ' 明显减少。经过 1360°C , 6 h 处理, 共晶 γ' 已完全固溶, 同时出现微量的初熔区(图 4(c)中箭头所指)。固溶温度进一步升高至 1370°C 时, 初熔进一步扩大(图 4(d))。图 4 还表明, 高于 1330°C 固溶处理时, 随着固溶温度的升高, 薄片状的次生 Re_3W

相渐渐减少, 到 1 370 ℃时, 该相基本溶解(图 4(d))。次生 Re_3W 的析出, 是由于在偏析区, Re 浓度超出其在 γ 中的极限溶解度, 且 Re 的扩散极为困难, 要达到完全均匀化很困难, 使浓度超过极限溶解度的 Re 以次生 Re_3W 形式析出。要消除 Re_3W 相, 需要从调低合金饱和度的角度加以解决。

对不同温度固溶处理试样的共晶 γ' 体积百分含量作了定量分析, 结果示于表 3 中。从表 3 可以看出, 共晶 γ' 大量回溶温度为 1 330 ℃, 最终固溶处理为 1 360 ℃, 6 h 时, 保证了合金中全部 γ' 固溶而又不出现明显的初熔, 经此处理后, 材料的均匀化效果较好, Al 达到了完全均匀化, 难熔元素 Cr 、 Mo 、 W 、 Ta 也获得了较好的均匀化效果, 但 Re 仍然保留了较高的

偏析度(表 4), 需要更高温度和更长时间的均匀化处理^[12]。

综上所述, 热处理状态 E, 即 1 290 ℃, 2 h+1 330 ℃, 6 h+1 360 ℃, 6 h 是较合适的固溶处理规范, 但受初熔制约未能完全解决 Re 的均匀化问题。另一方面, 合金的含 Re 量处于过饱和状态, 过量的 Re 以 Re_3W 相形式析出, 弱化了合金, 而且初生的 Re_3W 相极其稳定, 不能通过热处理使其溶解。因为 Re 在 γ 中的溶解度远高于在共晶 γ' 中的溶解度, 因此降低合金共晶 γ' 含量是抑制 Re_3W 相析出的重要措施, 对合金中 Al 和 Ta 含量作进一步调整避免 Re_3W 相的析出, 获得组织稳定性好的高 Re Ni_3Al 基高温合金, 进一步的研究工作正在进行中。

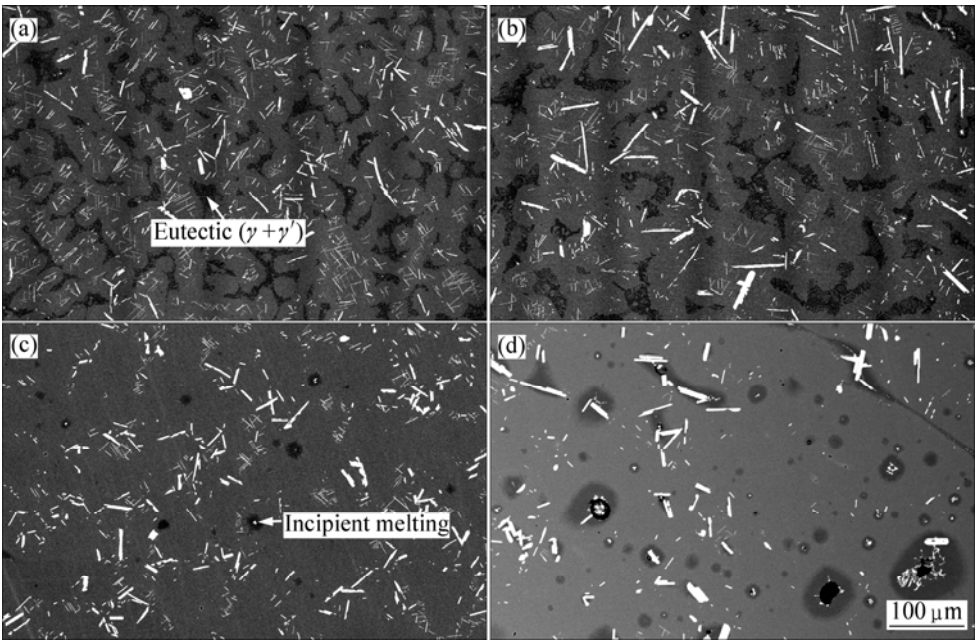


图 4 不同固溶处理后共晶 γ' 的固溶组织

Fig.4 Solid solution treated microstructures of eutectic γ' after different treatments: (a) 1 290 ℃, 2 h+1 310 ℃, 2 h+1 330 ℃, 6 h; (b) 1 290 ℃, 2 h+1 310 ℃, 2 h+1 350 ℃, 6 h; (c) 1 290 ℃, 2 h+1 330 ℃, 6 h+1 360 ℃, 6 h; (d) 1 290 ℃, 2 h+1 330 ℃, 6 h+1 370 ℃, 6 h

表 3 不同状态试样的共晶 γ' 和初熔量

Table 3 Volume percent of eutectic γ' and incipient melting of specimens treated by different conditions

Procedure No.	Volume fraction/%		
	Eutectic	Solid solution degree of eutectic	Incipient melting
As-cast	38.7	0	—
A	32.5	16.0	—
B	22.2	42.3	—
C	11.4	70.5	—
D	7.7	80.1	—
E	0	100.0	0.8
F	Incipient melting	—	12.2

表 4 固溶处理状态 E 对合金枝晶偏析的影响

Table 4 Influence of solid solution E on dendritic segregation

Procedure No.	Zone	Mass fraction/%							
		Al	Co	Ni	Nb	Mo	Ta	W	Re
A	Dendritic arm	4.87	12.17	58.32	0.45	2.41	4.36	7.98	9.44
	Interdendritic zone	5.75	11.17	60.56	0.67	2.05	6.19	6.52	7.09
E	Dendritic arm	6.24	10.02	57.70	0.49	1.90	7.99	7.50	8.16
	Interdendritic zone	6.30	10.18	59.27	0.70	1.79	7.76	6.87	7.13

3 结论

- 1) 成分为 Ni-10Co-7.1W-1.7Mo-0.5Nb-6.9Ta-7.9Re-6.9Al-0.008C(质量分数, %)的 Ni₃Al 基高温合金由 γ 、 γ' 和 $\gamma+\gamma'$ 共晶和 Re₃W 相组成。
- 2) Re 是强负偏析元素, 它的偏析比 $c_{\text{seg}}=c_{\text{den}}/c_{\text{interden}}$ 高达 1.61。过饱和的 Re 以初生和次生 Re₃W 形式析出。
- 3) 次生 γ' 和共晶 γ' 的完全固溶温度分别为 1 330 ℃ 和 1 360 ℃, 合金明显的初熔温度为 1 370 ℃。在 1 290~1 370 ℃温度范围, 初生 Re₃W 相没有明显的固溶; 在低于 1 330 ℃时, 次生 Re₃W 相不断以薄片形式析出, 温度高于 1 350 ℃后又明显回溶, 1 370 ℃时基本溶解完毕。
- 4) Re 是最难均匀化元素, 经 1 360 ℃, 6 h 处理后, Re 的偏析比仍高达 1.15。

REFERENCES

[1] HAN Y F, XING Z P, CHATURVEDI M C. Development and engineering applications of a DS cast Ni₃Al alloy IC6[C]//NATHAL M V, DAROLIA R, LIU C T, MARTIN P L, MIRACLE D B, WANGER R, YAMAGUCHI M. Structural Intermetallics 1997. Pennsylvania: TMS, 1997: 713–720.

[2] HAN Y F, CHATURVEDI M C. A high performance DS Ni₃Al base alloy for advanced gas turbine blades and vanes[J]. Acta Metall Sinica, 1995, 8(8): 497–502.

[3] 李树索, 韩雅芳, 肖程波, 宋尽霞. Ni₃Al 基合金 IC6 及 MCrAlY 包覆涂层的抗腐蚀性能[J]. 中国有色金属学报, 2003, 13(6): 1451–1455.

LI Shu-suo, HAN Ya-fang, XIAO Cheng-bo, SONG Jin-xia. Corrosion resistances of Ni₃Al based alloy IC6 and MCrAlY overlay coatings[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2003, 13(6): 1451–1455.

[4] GIAMEI A F, ANTON D L. Rhenium additions to a Ni-base superalloy: effect on microstructure[J]. Metal Trans A, 1985, 16A: 1997–2005.

[5] HARRIS K, ERICKSON G L, SIKKENG S L, BRENTNALL W D, AURRECOECHEA J M, KUBARYCH K G. Development of the rhenium containing superalloys CMSX-4 and CMSX186LC for single crystal blade and directionally solidified vane applications in advanced turbine engines[C]//ANTOLOVICH S D, STUSRUD R A, MACKAY R A, ANTON D L, KHAN T, KISSINGER R D, KLARSTRON D L. Superalloys 1992. Pennsylvania: TMS, 1992: 297–306.

[6] WALSTON W S, OHARA K S, ROSS E W, POLLOCK T M, MURPHY W H. Rene N6: third generation single crystal superalloy[C]//KISSINGER R D, DEYE D J, ANTON D L, CETEL A D, NATHAL M V, POLLOCK T M, WOODFORD D A. Superalloys 1996. Pennsylvania: TMS, 1996: 27–34.

[7] 郑运荣, 韩雅芳. 燃气涡轮用单晶高温合金的成本因素[J]. 金属学报, 2002, 38(11): 1203–1209.

ZHENG Yun-rong, HANB Ya-fang. Cost considerations of single crystal superalloys for gas turbine[J]. Acta Metallurgical Sinia, 2002, 38(11): 1203–1209.

[8] KEARSEY R M, BEDDOES J C, JAANSALU K M, THOMPSON W T, AU P. The effects of Re, W and Ru on microsegregation behavior in single crystal superalloy systems[C]//GREEN K A, POLLOCK T M, HARADA H, HOWSON T E, REED R C, SCHIRRA J J, WALSTON S. Superalloys 2004. Pennsylvania: TMS, 2004: 801–810.

[9] RAE C M F, KARUNARATNE M S A, SMALL C J. Topologically close packed phases in an experimental rhenium containing single crystal superalloy[C]//POLLOCK T M, KISSINGER R D, BOWMAN R R, GREEN K A, MCLEAN M, OLSON S L, SCHIRRA J J. Superalloys 2000. Pennsylvania: TMS, 2000: 777–784.

[10] DAROLIA R, LAHRMAN D F, FIELD R D, SISSON R. Formation of topologically closed packed phases in nickel base single crystal superalloys[C]//SEICHMAN S, DUH D N, MAURES G, ANTDOVICH S, LUND C. Superalloys 1988. Pennsylvania: AIME, 1988: 255–264.

- [11] SATO A, HARADA H, YOKOKAWA T, MURAKUMO T, KOIZUMI Y, KOBAYASHI T, IMAI H. The effects of ruthenium on the phase stability of fourth generation Ni-base single crystal superalloys[J]. *Scripta Materialia*, 2006, 54(9): 1679–1684.
- [12] FUCHS G E. Improvement of creep strength of a third generation, single-crystal Ni-base superalloy by solution heat treatment[J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2002, 11(1): 19–25.
- [13] 骆宇时, 李嘉荣, 刘世忠, 孙凤礼, 韩梅, 曹春晓. Re 对单晶高温合金高温高应力持久性能的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2005, 15(11): 1655–1659.
- LUO Yu-shi, LI Jia-rong, LIU Shi-zhong, SUN Feng-li, HAN Mei, CAO Chun-xiao. Effects of Re on stress rupture properties of single crystal superalloys at elevated temperature and high stress[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2005, 15(11): 1655–1659.
- [14] LIU C T, SUN X F, GUAN H R, HU Z Q. Oxidation of the single-crystal Ni-base superalloy DD32 containing rhenium in air at 900 and 1 000 °C[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2005, 197(1): 39–44.
- [15] 曾强, 马书伟, 郑运荣. Re 对 Al 在 Ni 中扩散的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2003, 13(4): 899–902.
- ZENG Qiang, MA Shu-wei, ZHENG Yun-rong. Influence of rhenium on diffusion behavior of aluminium in nickel[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2003, 13(4): 899–902.
- [16] VOLEK A, PYCZAK F, SINGER R F, MUGHRABI H. Partitioning of Re between γ and γ' phase in nickel-base superalloys[J]. *Scripta Materialia*, 2005, 52(2): 141–145.
- [17] 刑占平, 黄朝晖, 谭永宁, 余乾. 第二代定向凝固镍基高温合金的微观结构研究[J]. *中国有色金属学报*, 2004, 14(S3): 20–23.
- XING Zhan-ping, HUANG Zhao-hui, TAN Yong-ning, YU Qian. Microstructure of second generation DS superalloy[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2004, 14(S3): 20–23.
- [18] PYCZAK F, DEVRIENT B, NEUNER F C, MUGHRABI H. The influence of different alloying elements on the development of the γ/γ' microstructure of nickel-base superalloys during high-temperature annealing and deformation[J]. *Acta Materialia*, 2005, 53(14): 3879–3891.

(编辑 龙怀中)