

文章编号: 1004-0609(2005)10-1566-06

含 Ta 低 Cr 高 W 铸造镍基高温合金中 α 相的形成与转变^①

郑 亮

(北京航空材料研究院 先进高温结构材料国防科技重点实验室, 北京 100095)

摘要: 研究了不同含 Ta 量低 Cr 高 W 铸造镍基高温合金的铸态和 1100 °C 保温 500 h、1280 °C 保温 20 min~3 h 热处理后的显微组织以及 1100 °C, 118 MPa 条件下的持久性能。结果表明: 低 Cr 高 W 铸造镍基高温合金中添加元素 Ta 会使共晶 γ' 相的数量显著增加。当 $(\text{Ti} + \text{Nb})$ 含量恒定在 2.1% (摩尔分数), $(\text{Ta} + \text{Al})$ 含量达 14.4% (摩尔分数) 时, 合金凝固后期将形成 $\alpha(\text{W}, \text{Mo}) + \gamma'$ 共晶; 少量 α 相不会明显降低合金的持久性能, 但 α 相在高于 1260 °C 下固溶处理或在 1100 °C 长时热暴露时是不稳定的, 它会溶解或转变成块状 M_6C , 从而损伤合金的高温持久性能; Ta 是一种有利于提高高温合金高温强度的元素, 但 Ta 含量应与合金中的 Al 含量相适应, 须按等摩尔分数原则相互替换; 具有 $\text{Ni}-10\text{Cr}-1.5\text{Cr}-16\text{W}-2\text{Mo}-1\text{Nb}-5\text{Al}-4\text{Ta}$ 成分的合金性能最佳。

关键词: 镍基高温合金; α 相; 钽; M_6C 碳化物; 显微组织; 相变

中图分类号: TG 132.3; TG 113

文献标识码: A

Formation and transformation of α phase in Ta-containing low Cr and high W content cast Ni-base superalloys

ZHENG Liang

(National Key Laboratory of Advanced High Temperature Structural Materials,
Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

Abstract: The microstructures of as-cast and specimens heat-treated at 1100 °C for 500 h or 1280 °C for 2 min~3 h and stress ruptured properties at 1100 °C, 118 MPa for four heats of low Cr and high W content cast Ni-base superalloys were investigated. The results indicate that the addition of element Ta increases the amount of eutectic γ' . ($\alpha + \gamma'$) eutectic forms in the later stage of solidification as the amount of Nb and Ti maintains at 2.1%, Ta and Al reaches or exceeds 14.4% (mole fraction). Small amount of α phase does not decrease the stress rupture life obviously. However, α phase is unstable during the period of solid solution heat treatment at 1260 °C or thermal exposure at 1100 °C because of its solid solution or transformation to blocky M_6C carbides which result in a deterioration of the stress rupture properties of alloys at elevated temperature. Although tantalum is a beneficial element for increasing the high temperature strength of superalloys, its content should be matched with the suitable Al content. Therefore, the substitution of Ta for Al should follow the principle of equal atomic fraction. The alloy with the composition of $\text{Ni}-10\text{Cr}-1.5\text{Cr}-16\text{W}-2\text{Mo}-1\text{Nb}-5\text{Al}-4\text{Ta}$ possesses the optimum properties.

Key words: Ni-base superalloys; α phase; tantalum; M_6C carbides; microstructure; phase transformations

低 Cr 高 W 铸造镍基高温合金是一种低成本高承温能力合金, 其等轴晶状态下 1100 °C 的高温持久强度接近第一代单晶高温合金水平, 是燃气涡轮

导向叶片和高温模具的候选材料^[1]。但是, 此类合金高温抗氧化能力较差, 应通过合金化途径加以改善。合金元素 Ta 被认为是提高合金高温蠕变抗力

① 收稿日期: 2005-03-07; 修订日期: 2005-06-13

作者简介: 郑 亮(1979-), 男, 助理工程师

通讯作者: 郑 亮, 助理工程师; 电话: 010-62496337; 传真: 010-62456212; E-mail: zheng_liang@tom.com

和抗氧化能力的有效元素^[2~6], 早期研制出的一些合金如 B-1900 和 TRW-NASA VI 含 Ta 量在 3%~9% (质量分数)^[7, 8]。近期研发出来的单晶高温合金含 Ta 量提高至 4%~12% (质量分数)^[9~11], 由于 Ta 在合金中的重要作用, 冶金工作者对 Ta 在合金中的强化作用及其对显微组织及稳定性的影响进行了大量的研究工作^[12~14]。本文作者研究添加 Ta 的低 Cr 高 W 合金时发现当 Al、Ta 含量配合不当时, 会在合金凝固后期析出 $\alpha + \gamma'$ 共晶, 进而影响合金的组织稳定性和高温持久性能。本文旨在探明 Ta 对合金中 α 相的形成及转变的影响。

1 实验

用真空感应熔炼法制备了 4 炉不同含 Ta 量的低 Cr 高 W 合金, 其分析成分列于表 1。合金用壳模铸造的方法铸成等轴晶成形试棒, 铸态试棒在 1 100 °C, 118 MPa 条件下测持久寿命, 各炉试样在 1 100 °C 温度下保温 500 h 和 1 280 °C 保温 20 min~3 h, 铸态和热暴露后的试样用光学金相、扫描电镜、能谱和 X 射线衍射法确定存在相的种类及成分。合金中相的萃取采用标准 10 mL HCl+90 mL 甲醇+1 g 酒石酸溶液在 3~5 V 电压下电解约 2 h。萃取产物用 D8 Advance 型 X 射线衍射仪进行相鉴定。

2 分析与讨论

2.1 α 相的形成

4 炉合金铸态下的显微组织如图 1 所示。可以看出, 所有合金都是在 γ 基体上沉淀析出 γ' 相, 在枝晶间区还存在 MC 碳化物和 ($\gamma + \gamma'$) 共晶, 在凝固冷却过程中 γ 相回溶到 γ' 相中形成了没有 γ 相的

“光板”共晶 γ' 相。此外, 在组织中还偶然可以观察到 M_3B_2 相和 M_6C 相。在 3 号合金和 4 号合金的共晶 γ' 相内部还有条状和小块状相(图 1(c)、(d))。在扫描电镜背散射图像中, 该相最亮(图 2), 反映出该相的平均原子量最高, 其成分列于表 2。由表 2 可以看出该相主要由 W、Mo 组成, 是 $\alpha(W, Mo)$ 固溶体。在 0.49 N 负载下, α 相的平均维氏显微硬度为 4.52 GPa。用 10% 盐酸+90% 甲醇溶液电解溶解掉 $\gamma + \gamma'$ 基体后萃取了 3 号合金中的微量相, 萃取残留物的 X 射线衍射结果示于图 3。可见合金微量相中除了 MC、 M_6C 碳化物和 M_3B_2 硼化物外, 还存在 $\alpha(W, Mo)$ 相。

在所研究的 4 炉合金中, 主要是 Al、Ta 含量变化, 其他元素基本不变。可以看出, $\alpha(W, Mo)$ 相的出现与合金中 Al、Ta 含量和共晶 γ' 相数量有关。在枝晶间距为 60~70 μm 时, 1 号合金和 2 号合金的共晶 γ' 相数量都在 7% (体积分数) 左右。出现 $\alpha(W, Mo)$ 相的 3 号合金和 4 号合金的 Al、Ta 含量超过 14.4% (摩尔分数), 共晶 γ' 超过 20% (体积分数)(表 3)。4 号合金中的 Al+Ta 含量高于 3 号合金, 但由于 4 号合金中 W 含量较 3 号合金低, 因而析出的 $\alpha(W, Mo)$ 相较少。

在高 W 铸造镍基合金中, 当 W 含量超过了溶解度极限时, 通常会以树枝晶的形式在合金凝固过程中最先形成, 凝固后 γ 枝晶干和枝晶间部位均分布有 α 相^[1]。而在本研究中, $\alpha(W, Mo)$ 相处于 γ 枝晶间的共晶 γ' 内部, 表明它是在凝固后期形成的。由于元素 Ta 和 Al 是很强的正偏析元素, 又是强 γ' 形成元素, 在凝固后期的残余液体很快接近 $\gamma + \gamma'$ 共晶成分, 发生 $L \rightarrow \gamma + \gamma'$ 共晶反应。因为 W 和 Mo 在共晶 γ' 中的溶解度远比它们在合金中的平均成分低 27%~43% (见表 4、表 1) 和过量的 Al+Ta

表 1 合金的化学成分

Table 1 Chemical compositions of alloys

Alloy No.	Content	Cr	Co	W	Mo	Al	Ti	Nb	Ta	C	B	Zr	Ni
1	Mass fraction/%	1.31	9.63	16.22	2.13	5.96	1.13	0.95	0	0.10	0.024	0.097	Bal.
	Mole fraction/%	1.50	10.00	5.40	1.40	13.60	1.40	0.60	0	0.50	0.14	0.07	Bal.
2	Mass fraction/%	1.47	9.84	16.19	1.95	4.94	1.07	1.06	4.40	0.10	0.034	0.100	Bal.
	Mole fraction/%	1.80	10.70	5.60	1.30	11.70	1.40	0.70	1.60	0.50	0.20	0.07	Bal.
3	Mass fraction/%	1.39	9.61	16.00	1.99	4.99	1.05	1.04	6.69	0.10	0.049	0.098	Bal.
	Mole fraction/%	1.70	10.60	5.70	1.30	12.00	1.40	0.70	2.40	0.50	0.29	0.07	Bal.
4	Mass fraction/%	1.26	9.48	14.77	1.99	6.00	1.03	1.15	4.18	0.11	0.031	0.098	Bal.
	Mole fraction/%	1.40	10.10	5.00	1.30	13.90	1.40	0.70	1.50	0.60	0.20	0.07	Bal.

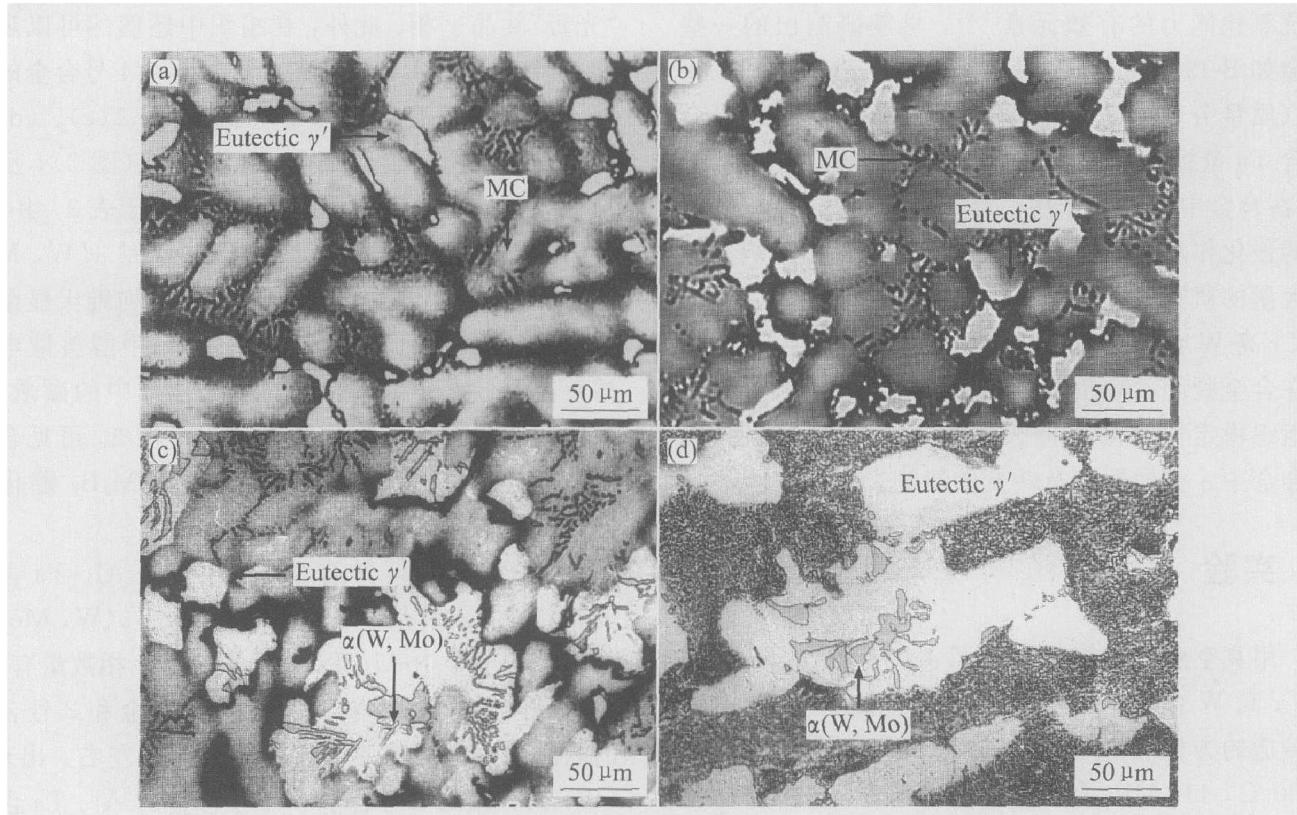


图1 铸态合金的显微组织

Fig. 1 Microstructures of as-cast alloys

(a) —Alloy 1; (b) —Alloy 2; (c) —Alloy 3; (d) —Alloy 4

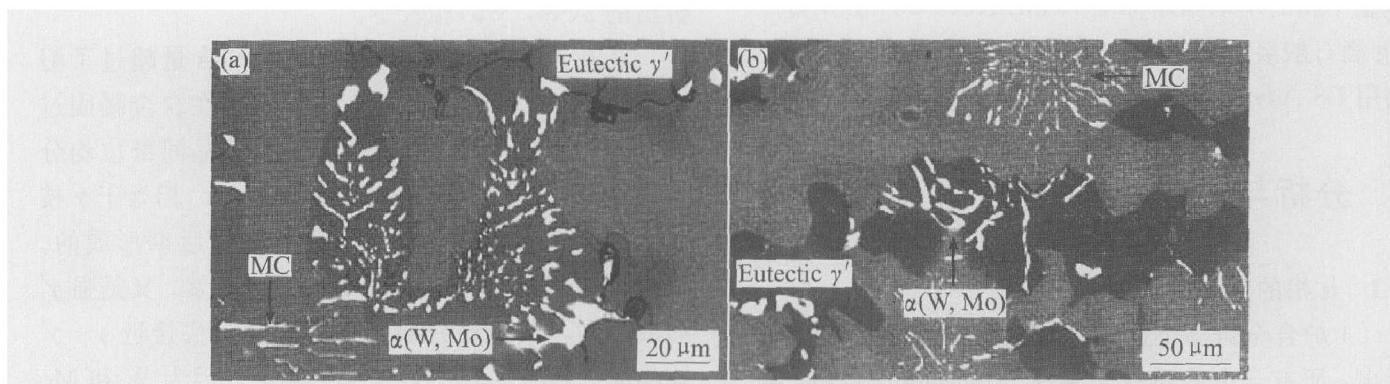


图2 铸态合金的扫描电镜背散射像

Fig. 2 BSEI micrographs of as-cast alloys

(a) —Alloy 3; (b) —Alloy 4

表2 $\alpha(W, Mo)$ 相的能谱成分分析结果**Table 2** Composition of $\alpha(W, Mo)$ phase by EDX analysis (mole fraction, %)

Alloy No.	Ni	Co	Cr	W	Mo
3	1.9	0.4	0.7	87.1	9.9
4	6.3	1.6	0.9	78.4	12.7

含量促进过量共晶 γ' 相形成(表3中3号合金和4号合金), 所以剩余液相中的 W+Mo 浓度显著升高, 含有过饱和 W+Mo 的残留液体发生 L \rightarrow $\alpha(W, Mo) + \gamma'$ 共晶反应, 在部分大块共晶 γ' 相内形成

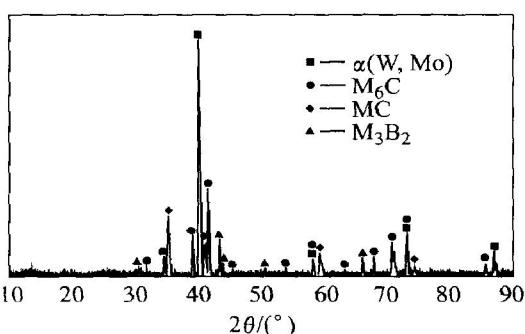


图3 3号合金铸态下萃取微量相的X射线衍射谱

Fig. 3 XRD pattern of extracted minor phases in as-cast alloy 3

表 3 合金中 Al+ Ta 含量、共晶 γ' 相数量与 $\alpha(W, Mo)$ 相数量的关系

Table 3 Relationship between amount of (Al+ Ta), eutectic γ' and $\alpha(W, Mo)$ for different alloys

Alloy No.	Mole fraction / %			Volume fraction / %	
	Al+ Ta	Ti+ Nb	W+ Mo	Eutectic γ'	$\alpha(W, Mo)$
1	13.6	2.0	6.8	7.2	0
2	13.3	2.1	6.9	7.4	0
3	14.4	2.1	7.0	20.2	1.6
4	15.4	2.1	6.3	22.8	0.6

条状 $\alpha(W, Mo)$ 相, 这也是为什么只有部分共晶 γ' 相内部存在 α 相的原因(见图 1(c)、(d) 和图 2)。以往的研究工作证明, 在 Ni-Al-W 和 Ni-Al-Mo 系中, 加 Ta 和 Nb 可以促进 $\alpha+ \gamma'$ 共晶形成^[15, 16]。因此, 所研究的合金在 γ' 相形成元素 Ti+ Nb 的含量固定在 2.1% (摩尔分数) 条件下, Al+ Ta 总量不超过 13.6% (摩尔分数) 就能避免 $\alpha(W, Mo)$ 固溶体相的析出。2号合金是以 1.6% (摩尔分数) 的 Ta 替代

1号合金中 1.9% (摩尔分数) 的 Al, 从 1号合金和 2号合金的显微组织相近可知, 加 Ta 的同时应降低等摩尔分数的 Al, 否则过量的 Ta 会促进 $\alpha+ \gamma'$ 共晶的形成(如 3号合金和 4号合金)。

2.2 α 相的转变

当合金高于 1260 °C 固溶处理时, 部分 $\alpha(W, Mo)$ 相通过 $\alpha(W, Mo) + C \rightarrow M_6C$ 反应转变成了 M_6C 碳化物, 部分 $\alpha(W, Mo)$ 相固溶并聚集长大。随着温度的升高和时间的延长, 这种转变更加明显。图 4(a) 所示为 3号合金经过 1280 °C, 20 min 处理后的显微组织, 与图 2(a) 相比, 铸态组织中在共晶 γ' 相内大量的 $\alpha(W, Mo)$ 变成了有规则几何形状的 M_6C 相, 剩余少量的 $\alpha(W, Mo)$ 相聚集成块状。 $1280^{\circ}\text{C}, 3\text{ h}$ 处理后, 形成的块状 M_6C 更多, 尺寸更大, 残存的 α 相变成球状, 周围被 γ' 相包围(见图 4(b))。从图 4 背散射电子像的衬度可看出, α 相比 M_6C 更亮。

含有 α 相的合金在 1100 °C 长时间热暴露时,

表 4 铸态合金中共晶 γ' 相的化学成分

Table 4 Chemical composition of eutectic γ' in as-cast alloys

Alloy No.	Content	Ni	Co	Cr	Al	Ti	W	Mo	Nb	Ta
1	Mass fraction / %	66.20	9.37	1.33	7.18	0.99	11.89	1.95	1.58	0
	Mole fraction / %	66.30	9.30	1.50	15.60	1.20	3.80	1.20	1.00	0
2	Mass fraction / %	63.75	9.04	1.10	5.99	0.86	11.19	1.53	0.96	5.34
	Mole fraction / %	67.20	9.50	1.30	13.70	1.10	3.80	1.00	0.60	1.80
3	Mass fraction / %	61.60	8.39	0.83	6.87	0.96	10.49	1.27	1.04	8.67
	Mole fraction / %	65.10	8.80	1.00	15.80	1.20	3.50	0.80	0.70	3.00
4	Mass fraction / %	69.5	8.80	0.77	5.06	1.88	7.81	1.00	1.00	3.82
	Mole fraction / %	71.40	9.00	0.90	11.30	2.40	2.60	0.60	0.70	1.30

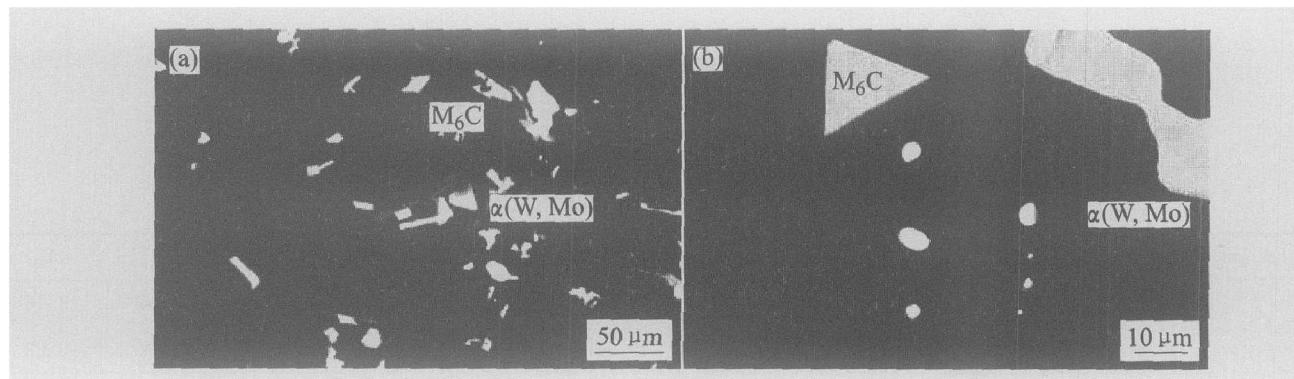


图 4 经 1280 °C 固溶处理不同时间后 3号合金的背散射像

Fig. 4 BSEI micrographs of alloy 3 after solid-solution heat treatments at 1280 °C for different time

(a) —20 min; (b) —3 h

α 相的固溶效果不明显,但仍存在 $\alpha(W, Mo) + C \rightarrow M_6C$ 的反应,这样反应主要由于 $\alpha(W, Mo)$ 相在原位与合金中的碳反应所致。图5所示为3号合金经1100℃,500 h热暴露后的显微组织。可以看到, $\alpha + \gamma$ 共晶中的 α 相依然保持原貌,但其0.49 N负载下的维氏显微硬度值已由 α 相的4.52 GPa变为9.48 GPa。大块的 α 相长时间热暴露后只有部分转变为 M_6C ,中心仍残存有 α 相,而边缘已经转变为 M_6C 。转变的 M_6C 和合金中析出的片状 M_6C 成分相近(表5)。

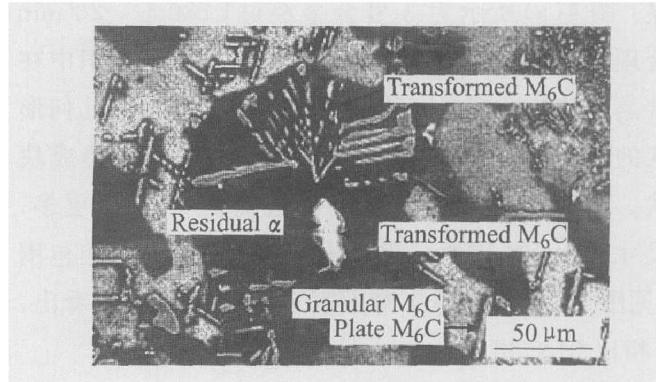


图5 经1100℃,500 h热暴露后3号合金的显微组织

Fig. 5 Microstructure of alloy 3 after
500 h thermal exposure at 1100 °C

表5列出了1280℃,3 h固溶处理后析出的块状 M_6C 和残存球状 $\alpha(W, Mo)$ 相的成分,同时列出了1100℃,500 h热暴露后剩余 α 相、转变的 M_6C 碳化物和析出的片状 M_6C 碳化物成分,证明所有 M_6C 碳化物的W+Mo总量明显低于 α 相,而且含有较高的Ni。虽然能谱难以定量测定碳含量,但仍可测到图5中转变的 M_6C 区碳量明显高于 α 相区,证明 α 相向 M_6C 的转变。

在高W铸造镍基高温合金中,高于1260℃固溶热处理或1100℃长时热暴露时,MC碳化物不稳定,它会分解并转变成更加稳定的 M_6C 碳化物,

表5 3号合金经不同热处理后 $\alpha(W, Mo)$ 相和 M_6C 的成分

Table 5 Compositions of $\alpha(W, Mo)$ and M_6C after different solid-solution heat treatments for alloy 3 (mass fraction, %)

Condition	Phase	Al	Ti	Cr	Co	Ni	Nb	Mo	W	Ta
1280 °C, 3 h	Blocky M_6C	0.56	0.34	1.34	5.62	15.86	1.89	7.23	57.39	9.76
	Spheric α phase	0.15	0.02	0.00	0.62	3.81	0.23	4.42	89.96	0.83
1100 °C, 500 h	Granular M_6C	0.08	0.06	1.64	9.44	18.23	0.95	10.30	57.66	1.60
	Plate M_6C	0.51	0.14	1.27	8.71	21.80	0.40	6.75	59.31	1.59
	Transformed M_6C	0.16	0.07	1.54	9.28	15.36	0.00	6.11	68.90	0.00
	Residual α phase	0.04	0.01	0.26	0.52	2.93	0.00	6.13	88.88	1.68

在 M_6C 碳化物周围包覆一层 γ 。其反应符合 $MC + \gamma \rightarrow M_6C + \gamma$ 。通过这种反应形成的碳化物通常呈粒状和片状(图5)。对于含有 α 相的3号合金和4号合金,固溶于 γ 内的碳或MC分解释放出的碳还会与 α 相直接反应并原位形成 M_6C 。由于 M_6C 中的金属原子是MC中的6倍,所以MC分解释放出的碳可与6倍的金属原子结合,使形成的 M_6C 碳化物远比MC多。这就是高温合金长时使用后碳化物成倍增加的原因^[17]。

2.3 α 相对高温持久寿命的影响

对4炉铸态合金在1100℃,118 MPa条件下作了持久实验,结果示于图6。所有炉次的持久寿命均为两根试棒的平均值。比较1号合金和2号合金数据可知,以等摩尔分数的Ta代替Al能提高合金的高温持久寿命。但当Ta过量时由于形成过量共晶 γ 相以及 α 相使持久寿命呈下降趋势,由于 α

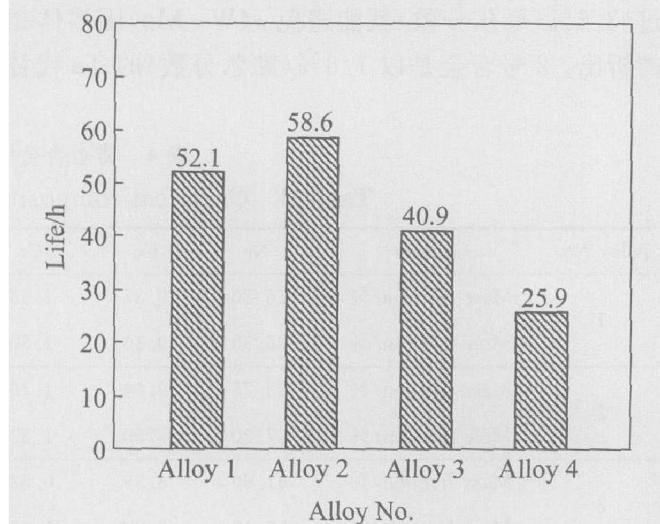


图6 铸态合金在1100℃,118 MPa条件下的持久寿命

Fig. 6 Stress-rupture life of as-cast alloys under 1100 °C and 118 MPa

相并非脆性相, 所以对合金持久寿命损伤不大(3号合金)。当合金Al+ Ta过量并且凝固速度较慢时, 除析出大量共晶 γ' 和 α 相外, 还析出较多初生大块 M_6C 时, 则合金持久寿命明显降低(4号合金)。由于初生 M_6C 碳化物尺寸大且为脆性相, 严重损害合金的持久性能^[16]。从以上显微组织和高温持久寿命看, 1号合金和2号合金是合适的合金成分, 其中2号合金性能最佳。

3 结论

1) 铸造镍基高温合金中添加元素Ta会显著增加共晶 γ' 的量。当合金中Ti+ Nb量恒定在2.1%(摩尔分数), Ta+ Al量达14.4%(摩尔分数)时, 凝固后期会形成 $\alpha(W, Mo) + \gamma'$ 共晶, 在共晶 γ' 内分布着小块或条状的 α 相。小于2%(体积分数)的 α 相不会明显降低合金的持久性能。

2) α 相在高于1260℃下固溶处理或在1100℃长时间热暴露时是不稳定的, 它会固溶或转变成块状 M_6C , 从而明显损伤合金的高温持久性能。

3) Ta是一种有利于提高高温合金高温强度的元素, 但Ta量应与合金中的Al量相适应, 须按等摩尔分数原则相互替换。具有Ni-10Co-1.5Cr-16W-2Mo-1Nb-5Al-4Ta成分的合金性能最佳。

REFERENCES

- [1] Zheng Y R, Li S S, Zheng L, et al. Abnormal phases in high W content nickel base superalloys and phase control[A]. Green K A, Pollock T M, Harada H, et al. Proceedings of Superalloys 2004[C]. Warrendale, Pennsylvania: TMS, 2004. 743-751.
- [2] Nathal M V, Ebert L J. The influence of Cobalt, Tantalum, and Tungsten on the elevated temperature mechanical properties of single crystal Nickel-base superalloys[J]. Metallurgical Transactions A, 1985, 16A: 1863-1870.
- [3] 叶锐曾, 孙金贵, 于文秀, 等. MCrAl_x铸造合金中Ta的作用[J]. 金属学报, 1999, 35(Suppl. 2): 316-319. YE Ruizeng, SUN Jimgui, YU Wenxiu, et al. The role of Tantalum in MCrAl_x cast alloys[J]. Acta Metallurgica Sinica, 1999, 35(Suppl. 2): 316-319.
- [4] Yang S W. Effect of Ti and Ta on the oxidation of complex superalloys[J]. Oxidation of Metals, 1981, 15(5/6): 375-397.
- [5] Barrett C A, Miner R V, Hull D R. The effect of Cr, Al, Ti, Mo, Ta, and Cb on the cyclic oxidation behavior of cast Ni-base superalloys at 1100 and 1150 °C [J]. Oxidation of Metals, 1983, 20(5/6): 255-278.
- [6] Gobel M, Rahmel A, Schutze M. The isothermal oxidation behavior of several nickel-base single-crystal superalloys with and without coatings[J]. Oxidation of Metals, 1993, 39(3/4): 231-260.
- [7] Colling H E, Quigg R J, Dreshfield R L. Development of Nickel-base superalloy using statistically designed experiments[J]. Trans ASM, 1968, 61: 711-718.
- [8] Janowski G M, Heckel R W, Pletka B J. The effects of Tantalum on the microstructure of two polycrystalline nickel-base superalloy B-1900+ Hf and Mar-M247 [J]. Metallurgical Transaction A, 1986, 17A: 1891-1905.
- [9] Getel A D, Duhl A D. Second-generation nickel-base single crystal superalloy[A]. Duhl D N, Maurer G, Antolovich S, et al. Superalloys 1988[C]. Warrendale Pennsylvania: The Metallurgical Society, Inc, 1988. 235-244.
- [10] Erickson G L. The development and application of CMSX-10[A]. Kissinger R D, Deye D J, Anton D L, et al. Superalloys 1996[C]. Warrendale, Pennsylvania: TMS, 1996. 35-44.
- [11] Harada H, Murakami H. Design of Ni-base Superalloys. In: Saito T eds. Computational Material Design [M]. Berlin: Springer, 1999. 39-67.
- [12] Wlodek S T. The stability of superalloys[A]. Fuchs G E, Dannemen K A, Deragon T C. Long Term Stability of High Temperature[C]. Warrendale Pennsylvania: TMS, 1999. 3-39.
- [13] Nathal M V, Ebert L J. The influence of cobalt, tantalum, and tungsten on the microstructure of single crystal nickel-base superalloys[J]. Metallurgical Transactions A, 1985, 16A: 1849-1862.
- [14] Fuchs G E. Improvement of creep strength of a third generation single-crystal nickel-base superalloy by solution heat treatment[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2002, 11(1): 19-25.
- [15] Jackson M R, Walter J L. Superalloy eutectic composites with the VIA refractory elements[A]. Kear B H, Muzyka D R, Tien J K, et al. Superalloys: Metallurgy and Manufacture[C]. Baton Rouge, Louisiana: Claitor's Publishing Division, 1976. 341-350.
- [16] Bursik J, Broz P, Picha R. Microstructural and phase equilibria study in the Ni-Al-Cr-W system at 1173-1273 K[J]. Intermetallics, 2003, 11: 483-490.
- [17] Lvova E, Norsworthy D. Influence of service induced microstructural changes on the aging kinetics of rejuvenated Ni-based superalloy gas turbine blades[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2001, 10(3): 299-313.

(编辑 陈爱华)