

文章编号: 1004 - 0609(2003) 04 - 0899 - 04

Re 对 Al 在 Ni 中扩散的影响^①

曾 强, 马书伟, 郑运荣
(北京航空材料研究院, 北京 100095)

摘 要: 研究了 Al 在含 Re 的 Ni 基合金中的扩散行为。结果表明: Al 在 Ni 基体中的扩散激活能随着 Re 含量的增加而增加, 在 Re 质量分数为 1%, 2% 和 3% 的 Ni 中 Al 的扩散激活能分别为 230, 238 和 256 kJ/mol; 温度低于 (1 170 ± 5) °C 的时候, Al 在 Ni 基体中的扩散速率随着 Re 含量的增加而减小, Re 阻碍 Al 原子在 Ni 基体中的扩散; 而在高于 (1 170 ± 5) °C 的时候, Al 在 Ni 基体中的扩散速率随 Re 含量的增加而增加; (1 170 ± 5) °C 是一个转折点, 在此温度, Al 在不同 Re 含量的 Ni 基体中的扩散速率几乎相等。

关键词: 扩散; 铼; 铝; 镍基高温合金

中图分类号: TG 111.6; TG 146

文献标识码: A

在单晶高温合金中加入 Re, 可以显著提高它的抗蠕变性能^[1]、疲劳性能^[2]及抗氧化性能^[3]。目前, 在新一代航空发动机叶片上, Re 元素得到了广泛的应用^[4~7]。Re 在 Ni 中的扩散激活能很高, 因此 Re 在 Ni 中的扩散较为困难^[8, 9]。然而, 其对扩散行为的影响却较大, 主要是直接影响 Re 在合金中的偏析、合金中沉淀相的粗化以及合金的焊接性能, 从而影响 Ni 基高温合金的高温力学性能^[10, 11]。Giamei 的研究表明^[12]: 随着 Re 含量的增加, γ' 的粗化速率明显降低。Al 是 Ni 基高温合金中重要的沉淀强化元素, 大量存在于 γ 基体中, 并且是 γ' 相的形成元素。在第二代和第三代单晶高温合金中, 典型的如美国生产的 PWA1484, CMSX - 10 等合金和北京航空材料研究院研制的 DD6 单晶高温合金中, Al 的含量都在 6% (质量分数) 左右。Al 在 Ni 基高温合金中的扩散行为直接影响到合金的性能, 而当 Re 加入后将影响 Al 扩散行为的变化。目前关于这方面的研究工作还不多。本文作者着重研究了 Re 对 Al 在 Ni 基体中的扩散的影响, 并且对影响机制进行了探讨。

1 实验

扩散偶分别由 Ni-1% Re 与 Ni-1 % Re-6% Al, Ni-2% Re 与 Ni-2% Re-6% Al 和 Ni-3% Re 与 Ni-3%

Re-6% Al (质量分数) 组成, 实验用材料在真空电弧炉中熔炼而成, 为保证合金成分均匀, 反复熔炼 3 次。为进一步使成分均匀, 熔炼好的合金封于真空石英管中在 1 200 °C 保温 50 h, 进行均匀化处理。均匀化后合金的晶粒度约为 1.5 mm, 将合金切成 5 mm × 5 mm × 10 mm 金属块, 磨光后用 0.3 μ m 的氧化铝粉抛光, 再将它们用特殊的夹具夹紧以制成扩散偶。

将扩散偶封于真空石英管中进行扩散处理, 扩散的时间及温度列于表 1。扩散处理后, 将扩散偶沿扩散方向切开, 磨光后用 0.3 μ m 的氧化铝粉抛光, 用电子探针在垂直于界面方向测量 Al 的成分分布, 并绘成分与扩散距离的关系曲线。

表 1 扩散的温度及时间

Table 1 Diffusion temperature and time

θ /°C	1 100	1 150	1 200	1 250
t /ks	180	90	46.8	25.2

2 实验结果

三相扩散偶, 如 Ni-Re/Ni-Re-6Al, 其扩散过程遵循 Fick 第二扩散定律, 即

$$\frac{\partial w(\text{Al})}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial s} \left(D \frac{\partial w(\text{Al})}{\partial s} \right) \quad (1)$$

式中 互扩散系数 D 为 $w(\text{Al})$ 的函数, s 为扩散距

① 收稿日期: 2002 - 09 - 23; 修订日期: 2002 - 11 - 20

作者简介: 曾 强(1974 -), 男, 助理工程师。

通讯联系人: 曾 强, 助理工程师; 北京 81 信箱 19 分箱, 100095; 电话: 010 - 62466622 - 5487; E-mail: zeng-qiang@263.net

离, t 为扩散时间。方程(1)可由两种方法求得, 通常使用的是 Boltzmanr-Matano^[13, 14] 法, 互扩散系数 D 可由下面的方程获得:

$$\int_{w^-(\text{Al})}^{w^+(\text{Al})} (s - s_0) dw(\text{Al}) = -2tD \frac{dw(\text{Al})}{ds} \quad (2)$$

式中 $w^+(\text{Al})$ 和 $w^-(\text{Al})$ 分别代表扩散偶两端无限远处 Al 的质量分数。Matano 面由下面的方程所决定:

$$\int_{w^-(\text{Al})}^{w^+(\text{Al})} (s - s_0) dw(\text{Re}) \quad (3)$$

Matano 面的位置为 $s = s_0$ 。但是, 这种方法不适用于在无限远处的扩散。

另一种方法为 Hall 的方法^[15], 可解决无限远处扩散的问题, 并且与实验结果可以吻合很好。根据 Hall 的方法, 有

$$w' = \frac{w - w_0}{w_1 - w_0} \quad (4)$$

式中 w_0 , w_1 分别为距离 Matano 面 $-\infty$ 和 $+\infty$ 的扩散量。

w' 与距离 s 的关系符合下面的公式:

$$w' = \text{erfc}(h\lambda + k) = \text{erfc}(u) \quad (5)$$

$$D = \frac{1}{4h^2} + \frac{k\pi^{0.5}}{2h^2} \exp(u^2) \cdot w' \quad (6)$$

式中 $\lambda = s/\sqrt{t}$; h , k 分别为 w' 曲线的斜率和截距。

扩散曲线中间部分的扩散系数由 Boltzmanr-Matano 法获得, 两端无限远处的扩散系数通过 Hall 的方法得到。

图 1 给出了在 1 150 °C 时, Al 在含 Re 量分别为 1%, 2% 和 3% 的 Ni 基体中的扩散曲线。由图可见: 当扩散温度为 1 150 °C 时, Al 在不同 Re 质量分数的 Ni 基体中的扩散曲线非常接近。

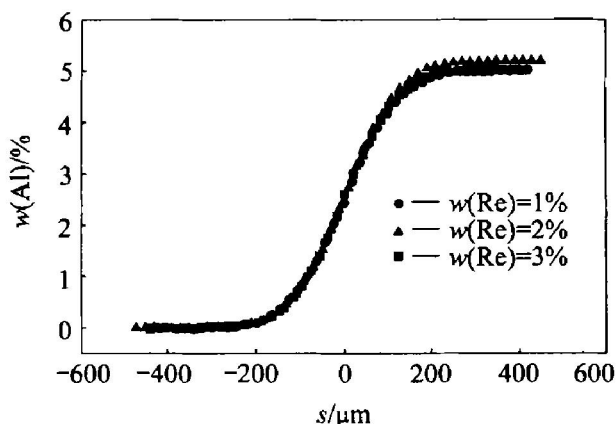


图 1 1 150 °C 时 Al 在不同含 Re 量的 Ni 中的扩散曲线

Fig. 1 Diffusion profiles of Al in Ni with different content of Re at 1 150 °C

3 分析与讨论

图 2 给出了在 1 100~1 250 °C 之间的互扩散系数与 Al 质量分数间的关系曲线。从图中可以看出, 在扩散过程中, Al 的扩散速率随着 Al 质量分数的增加而增加。

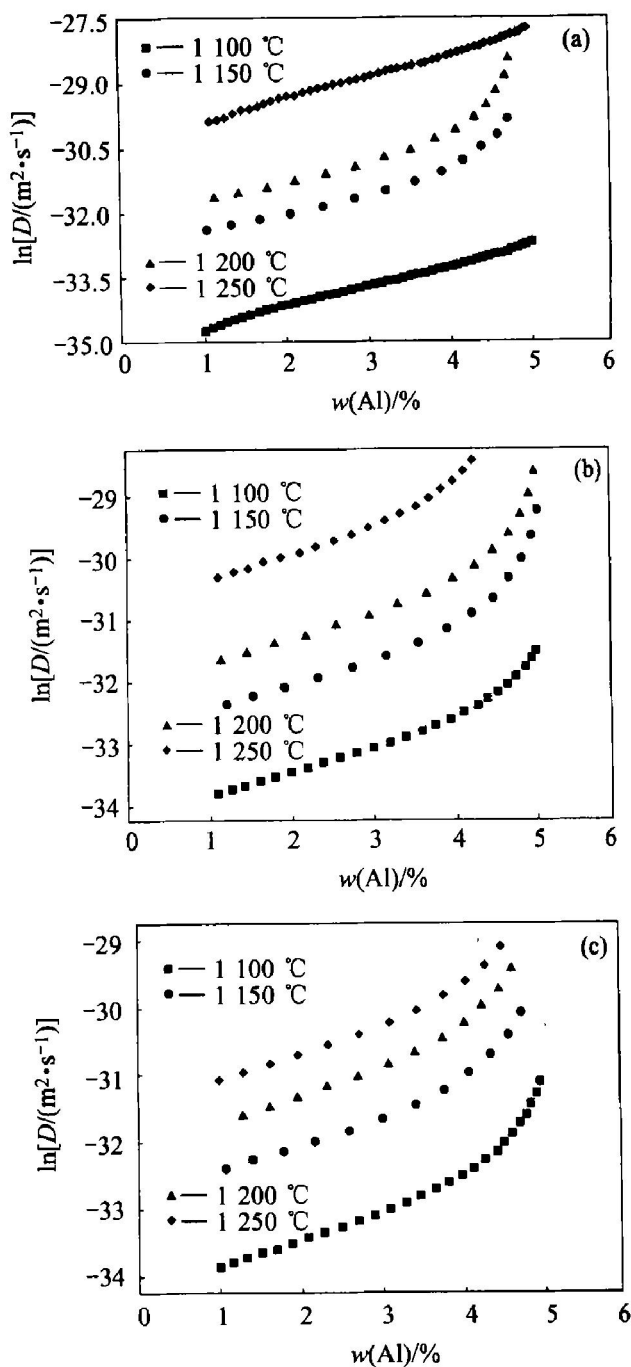


图 2 Al 在 Ni 中的互扩散系数与其质量分数的关系

Fig. 2 Relationship between interdiffusion coefficient and mass fraction of Al in Ni

(a) $w(\text{Re}) = 1\%$; (b) $w(\text{Re}) = 2\%$;
(c) $w(\text{Re}) = 3\%$

温度与扩散系数之间有如下关系:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (7)$$

式中 Q 为扩散激活能, D_0 为扩散常数, R 为气体常数, T 为温度。

图3给出了Al分别在含有1%, 2% 和3% Re的Ni中的 $\ln D$ 与 $1/T$ 曲线。图中的实验数据点很好地符合了方程(7)中 $\ln D$ 与 $1/T$ 之间的直线关系, 并由此得出了不同 Re 含量时 Al 在 Ni 中的扩散激活能和扩散常数。Al 在含量为 1% Re, 2% Re 和 3% Re 的 Ni 基体中的扩散激活能分别为 230, 238 和 256 kJ/mol; 扩散常数 D_0 分别为 1.4×10^{-5} , 2.7×10^{-5} 和 1.3×10^{-4} 。由此可以说明, 随着 Re 含量的增加, Al 在 Ni 中的扩散激活能不断增加。也就是说 Re 在 Ni 基合金中的加入使 Al 在 Ni 基体中的扩散变得艰难。

图3中, 3条曲线在 $(1170 \pm 5)^\circ\text{C}$ 的范围内有交点, 在低于交点对应温度时, 也就是温度低于 $(1170 \pm 5)^\circ\text{C}$ 的时候, Al 在 Ni 中的扩散速率是随着 Re 含量的增加而减小的, Re 阻碍 Al 原子在 Ni 基体中的扩散; 而在高于这个温度的时候, Al 在 Ni 中的扩散速率随着 Re 含量的增加而增加, 也就是说, 此时 Re 对 Al 在 Ni 基体中的扩散有促进作用。 $(1170 \pm 5)^\circ\text{C}$ 是一个转折点, 在这个温度下, Al 在不同 Re 含量的 Ni 基体中的扩散速率几乎是相等的。

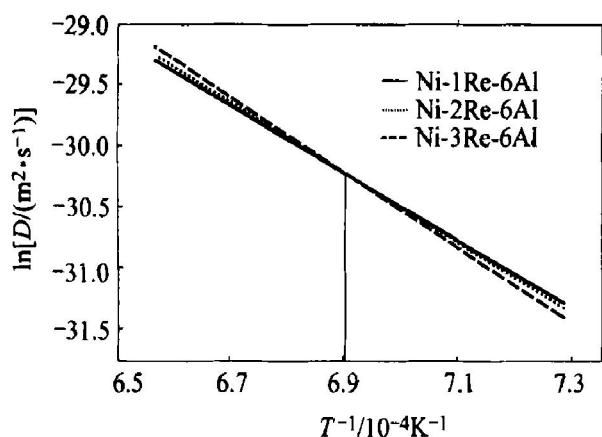


图3 在不同 Re 含量的 Ni 基体中 Al 扩散与温度的关系

Fig. 3 $\ln D$ vs T^{-1} for Al in Ni with different content of Re

Blavette 的研究表明^[1], Re 以尺寸大约为 1 nm 的原子团的形式存在。我们推断: 在 1170°C 以下时, Re 的原子团可以有效地存在, 阻碍 Al 原子的扩散; 在 $(1170 \pm 5)^\circ\text{C}$ 时, Re 的原子团开始分解, 部分 Re 原子脱离原子团, 削弱了对 Al 原子的阻碍

作用; 由于 Re 原子小于 Al 原子, 因此, 在 $(1170 \pm 5)^\circ\text{C}$ 以上时, Re 原子对 Al 原子的阻碍就变成了促进。不过, 这仅是对实验结果所作的推断, 究其原因, 还需进一步的研究。

4 结论

1) Al 在 Ni 基体中的扩散激活能随着 Ni 基体中的 Re 含量的增加而增加, 在 Re 质量分数为 1%, 2% 和 3% 的 Ni 基体中 Al 的扩散激活能分别为 230, 238 和 256 kJ/mol。

2) 温度低于 $(1170 \pm 5)^\circ\text{C}$ 时, Al 在 Re 含量低的 Ni 基体中扩散的速率快于 Al 在 Re 含量高的 Ni 基体中的扩散速率; 温度高于 $(1170 \pm 5)^\circ\text{C}$ 时则相反; 在 $(1170 \pm 5)^\circ\text{C}$ 时, Al 在不同 Re 含量的 Ni 基体中扩散速率非常相近。

REFERENCES

- [1] Blavette D, Caron P, Khan T. An atom probe study of some fine scale microstructural features in Ni-based single crystal superalloys [A]. Superalloys [C]. TMS, 1988. 305 - 314.
- [2] Erickson G L. The development and application of CMSX-10 [A]. Superalloys [C]. TMS, 1996. 35 - 44.
- [3] Li J R, Zhong Z G, Tang D Z, et al. A low-cost second generation single crystal superalloy DD6 [A]. Superalloys [C]. TMS, 2000. 777 - 783.
- [4] Harris K, Erickson G L, Sikkenga S L. Development of the rhenium containing superalloys CMSX-4 & CM 186 LC for single crystal blade and directionally solidified vane applications in advanced turbine engines [A]. Superalloys [C]. TMS, 1992. 297 - 306.
- [5] Kobayashi T, Sato M, Koizumi Y, et al. Development of a third generation DS superalloy [A]. Superalloys [C]. TMS, 2000. 323 - 327.
- [6] Claudio D P. Development of new nitrided nickel-base alloys for high temperature applications [A]. Superalloys [C]. TMS, 2000. 821 - 828.
- [7] Walston W S, Hara K S O, Ross E W, et al. Rene N6: third generation single crystal superalloy [A]. Superalloys [C]. TMS, 1996. 27 - 34.
- [8] 曾强, 马书伟, 郑运荣, 等. 铼在镍中的扩散行为研究 [J]. 稀有金属, 2002, 26: 43 - 45.
ZENG Qiang, MA Shurwei, ZHENG Yurong, et al. Study on diffusion behavior of rhenium in nickel [J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2002, 26: 43 - 45.
- [9] Karunaratne M S A, Carter P, Reed R C. Interdiffusion in

- the face centered cubic phase of the Ni-Re, Ni-Ta and Ni-W systems between 900 and 1 300 °C [J]. Mater Sci Eng, 2000, A281, 229 - 233.
- [10] Rae C M F, Knrutaratne M S A, Small C J, et al. Topologically close packed phase in an experimental rhenium-containing single crystal superalloy [A]. Superalloys [C]. TMS, 2000. 767 - 776.
- [11] Caron P. High γ' solves new generation nickel-based superalloys for single crystal turbine blade applications [A]. Superalloys [A]. TMS, 2000. 737 - 746.
- [12] Giamei A F, Anton D L. Rhenium additions to a ni-base superalloy: effects on microstructure [J]. Metall Trans, 1985, 16A: 1997 - 2005.
- [13] Minanino Y, Jung S B, Yamane T, et al. Diffusion of cobalt, chromium, and titanium in Ni₃Al [J]. Metall Trans, 1992, 23A: 2783 - 2790.
- [14] Swalin R A, Martin A. Solute diffusion in nickel-base substitutional solid solutions [J]. Trans AIME, J Metals, 1956, 5: 567 - 572.
- [15] Lewis D H. An analytical method of calculating variable diffusion coefficients [J]. J Chem Phys, 1953, 21: 87 - 89.

Influence of rhenium on diffusion behavior of aluminium in nickel

ZENG Qiang, MA Shu-wei, ZHENG Yur-rong

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

Abstract The diffusion behaviors of aluminium in nickel with rhenium were studied. The results show that, the activation energy of aluminium diffusion in nickel increases with the increase of rhenium content, the activation energies of aluminium diffusion in nickel with rhenium of 1%, 2% and 3% (mass fraction) are 230, 238 and 256 kJ/mol respectively; below (1 170 ± 5) °C, the diffusion velocity of aluminium in nickel decreases with the increase of rhenium content, which implies that the rhenium impedes the aluminium diffusing in nickel; above (1 170 ± 5) °C, the diffusion velocity of aluminium in nickel increases with the increase of rhenium content; (1 170 ± 5) °C is a temperature of turning range, at which the diffusion velocities of aluminium in nickel with different content of rhenium are similar.

Key words: diffusion; rhenium; aluminium; nickel base superalloy

(编辑 吴家泉)