

Ni 基单晶高温合金原树枝状晶结构 典型区域 γ 和 γ' 相成分的测算*

彭志方 任遥遥 张伟 燕平 赵京晨 王延庆
(武汉大学动力与机械学院, 武汉 430072) (钢铁研究总院高温材料研究所, 北京 100081)

摘要 导出了高温合金 γ 和 γ' 相的元素分配比和分配系数。以 CMSX-2 合金为研究对象, 用 EDAX 区域扫描测得热处理后未变形试样和经持久变形至断裂试样原树枝状晶三个典型区域(枝晶干、枝晶臂和枝晶间)的成分, 使用分配系数法计算了各区域中 γ 和 γ' 相的成分。分析了各区相成分分布的特点及其与合金持久寿命的对应关系

关键词 Ni 基高温合金, 相成分, 元素分配比, 原树枝状晶结构, 持久寿命

中图分类号 TG146.15, TG111.5 **文献标识码** A **文章编号** 0412-1961(2001)04-0345-08

ESTIMATION OF γ AND γ' PHASE COMPOSITIONS IN TYPICAL REGIONS OF ORIGINAL DENDRITE STRUCTURE OF NICKEL-BASE SINGLE CRYSTAL SUPERALLOY CMSX-2

PENG Zhifang, REN Yaoyao, ZHANG Wei

College of Thermo-Powder and Mechanical Engineering, Wuhan University, Wuhan 430072

YAN Ping, ZHAO Jingchen, WANG Yanqing

Department of Superalloys, Central Iron and Steel Research Institute, Beijing 100081

Correspondent: PENG Zhifang, professor, Tel: (027)87885470, Fax: (027)87884496,

E-mail: zfpeng@public.wh.hb.cn

Manuscript received 2000-08-15, in revised form 2000-12-13

ABSTRACT Formulae for partitioning ratio (R_i) and corresponding partitioning coefficients, (P_{γ})_i and ($P_{\gamma'}$)_i, of alloying elements in superalloys are derived. Chemical compositions in typical dendritic regions (dendrite core, dendrite arm and interdendrite) of as-heat treated, undeformed and creep-rupture samples of CMSX-2 are measured with the aid of EDAX method. Atomic fractions of γ and γ' phases in the typical dendritic regions are calculated with the partitioning coefficient method. The characteristic compositions of alloying element partitioning in the γ and γ' phases of the regions and their relations to the rupture lives of the samples investigated are analyzed.

KEY WORDS nickel-base superalloy, phase composition, element partitioning ratio, original dendritic region, rupture life

由于对蠕变^[1,2]和持久变形至断裂^[3,4]Ni 基单晶合金原树枝状晶区域不均匀性问题的提出, 对其典型区域相成分、合金元素分布、点阵常数及错配度等其它相关问题的研究日益显得重要。就典型区域相成分研究而言, 无论是用化学与电化学法还是用透射电子显微术-能谱法 (TEM-EDS) 或原子探针-场离子显微术 (AP-FIM),

目前均存在如何获得指定枝晶区域的相成分及其它相关信息问题。譬如, 在制作 TEM 薄膜样品时难以将薄区穿孔位置控制在指定的枝晶区域内。此外, 每种合金都有其自身的元素分配比, 用现有对多种合金实验所得元素平均分配比来计算具体合金枝晶区域的相成分难免出现不必要的误差。在相成分计算方面, 通常使用计算机对相成分测定结果进行统计回归或对合金相图两相区进行数学模拟^[5-11], 尚未见关于合金元素分配比和分配系数来源的理论依据。与化学、电化学方法和 TEM 及 AP-FIM 等方法相比, 用扫描电子显微术 (SEM) 及其能谱 X 射线

* 教育部高等院校骨干教师资助计划项目

收到初稿日期: 2000-08-15, 收到修改稿日期: 2000-12-13

作者简介: 彭志方, 男, 1954 年生, 教授, 硕士

法 (EDAX) 容易分别获得枝晶典型区域的整体形貌及其成分分布信息, 而用合金自身元素分配比比用多合金的平均分配比来计算枝晶各区域相成分合理. 已有用 EDAX 方法测定铸态 Ni 基单晶合金枝晶各区域平均成分^[12]和测定未指明区域中 γ' 和 γ 相成分^[13-16], 以及枝晶典型区域中 γ' 和 γ 点阵常数的梯度分布导致共格错配度梯度分布的研究报道^[17-19]. 为了获得单晶高温合金未变形和经持久变形至断裂试样原树枝状晶各典型区域 γ 和 γ' 相成分分布及其特点, 以及区域相成分变化对合金持久寿命的影响, 本工作进行了相关研究.

1 实验方法

实验用 CMSX-2 合金的化学成分 (质量分数, %) 为: Al 5.6, Ta 5.8, Ti 0.9, W 7.9, Cr 8.0, Co 4.6, Mo 0.6, C < 0.005, Ni 余量. 用螺旋选晶法制作单晶试样, 其取向平行于 [001]. 热处理过程包括: 固溶处理, 1315 °C, 3 h, 空冷; 1080 °C, 6 h, 空冷; 时效处理, 870 °C, 20 h, 空冷. 热处理后的显微组织中约含 70% 的立方晶有序结构析出相 γ' , 余为与之维持共格关系的基体相 γ . 持久拉伸实验条件分别为: 760 °C, 750 MPa, 814 h (试样 L1); 850 °C, 500 MPa, 322 h (试样 L2); 950 °C, 240 MPa, 435 h (试样 L3) 和 1050 °C, 140 MPa, 240 h (试样 L4), 各试样均在所列时间拉断. 热处理后未经持久实验的试样为 L0. 用能谱 X 射线法 (EDAX) 沿试样 (001) 面测得原树枝状晶三个典型区域 (枝晶干、枝晶臂及枝晶间) 的成分. 用统计软件 Statistica 5.0 及 Excel 7.0 对实验结果进行分析及计算.

2 合金元素理想分配比及分配系数

为了获得枝晶各区域 γ 和 γ' 相成分, 需要得到所研究合金的元素分配比. 在涉及高温合金 γ 和 γ' 相成分关系的文献中, 更多地看到相成分比或相浓度比的提法. 如果用相结构最基本的单元来描述相成分, 其概念是: 在一个纯 γ 和 γ' 单位晶胞中, 每一种元素在组成晶胞的 4 个原子中所占有的比例. 两相这种比例的比值即为两相成分比或浓度比. 实际上, 根据相成分比或浓度比还不能直接看出它们与合金成分的关系, 即看出合金中各元素的原子按何种分配关系使各相达到其成分或浓度. 因此, 在合金与其组成相之间存在一种元素的分配关系, 即合金按一定的比例将各种元素的原子分配给两个基本组成相. 在一些文献中, 可以看到分配比 (partitioning ratio) 的提法^[17,20,21], 但根据文献中所列数据就可以知道它们实际上仍然是相成分比. 文献 [22, 23] 分别给出了我国 11 种高温合金相间部分元素分配比和 14 种高温合金相间元素分配比的统计平均值, 对于估算高温合金 γ 和 γ' 相成分有参考意义. 但如果使用这些分配比计算近 20 年来一些高温合金的 γ 和 γ' 相成分就会发现, 计算值与实验值有

较大差距. 因此, 有必要从理论上弄清合金成分与组成相成分之间的关系.

以原子分数 (%) 为计算单位, 如果在每 100 个原子中, 共有 N 个 i 元素的原子, 其中, 分配给 γ' 相的该元素的原子个数为 $N_{\gamma'}$, 则分配给 γ 相的该元素的原子个数 $N_{\gamma} = N - N_{\gamma'}$, 其比值 ($N_{\gamma'}/N_{\gamma}$) 即为 i 元素在两相间的分配比, 用 R_i 表示. 设 $n_{\gamma'}$ 为每 100 个原子组成的 25 个晶胞中 γ' 所占有的晶胞数, 则其中基体相 γ 的晶胞数 $n_{\gamma} = 25 - n_{\gamma'}$. 又设 $X_{\gamma'}$ 为每一 γ' 晶胞中 i 元素所占有的原子数, C 为合金成分 (原子分数), $C_{\gamma'}$ 和 C_{γ} 分别为 γ' 和 γ 相的成分 (原子分数), 则有

$$R_i = \frac{N_{\gamma'}}{N_{\gamma}} = \frac{n_{\gamma'} X_{\gamma'}}{N - n_{\gamma'} X_{\gamma'}} = \frac{n_{\gamma'} (4C_{\gamma'})}{100C - n_{\gamma'} (4C_{\gamma'})} = \frac{n_{\gamma'} C_{\gamma'}}{25C - n_{\gamma'} C_{\gamma'}} \quad (1)$$

由

$$C_{\gamma} = \frac{X_{\gamma}}{4} = \frac{N_{\gamma}}{4(25 - n_{\gamma'})} = \frac{100C - N_{\gamma'}}{4(25 - n_{\gamma'})} = \frac{100C - n_{\gamma'} X_{\gamma'}}{4(25 - n_{\gamma'})} = \frac{25C - n_{\gamma'} C_{\gamma'}}{25 - n_{\gamma'}} \quad (2)$$

得

$$n_{\gamma'} = \frac{25(C - C_{\gamma})}{C_{\gamma'} - C_{\gamma}} \quad (3)$$

将式 (3) 代入式 (1) 后得

$$R_i = \frac{C - C_{\gamma}}{C_{\gamma'} - C} \cdot \frac{C_{\gamma'}}{C_{\gamma}} \quad (4)$$

可以看到, 元素分配比为成分比乘上一个系数, 该系数即为相图两相区中的反向杠杆比. 对于多元合金系, γ 和 γ' 相中 i 元素的原子分数 ($(C_{\gamma})_i$, $(C_{\gamma'})_i$) 可分别用下两式求得

$$(C_{\gamma})_i = \frac{C_i}{(1 + R_i) \cdot \sum_j \left[\frac{C_j}{(1 + R_j)} \right]} \quad (5)$$

$$(C_{\gamma'})_i = \frac{R_i \cdot C_i}{(1 + R_i) \cdot \sum_j \left[\frac{R_j C_j}{(1 + R_j)} \right]} \quad (6)$$

如果令合金元素分配系数 $(P_{\gamma})_i$ 和 $(P_{\gamma'})_i$ 分别为

$$(P_{\gamma})_i = \frac{1}{1 + R_i} \quad (7)$$

$$(P_{\gamma'})_i = \frac{R_i}{1 + R_i} \quad (8)$$

则有

$$(C_{\gamma})_i = \frac{(P_{\gamma})_i C_i}{\sum_j (P_{\gamma})_j C_j} \quad (9)$$

和

$$(C_{\gamma'})_i = \frac{(P_{\gamma'})_i C_i}{\sum_j (P_{\gamma'})_j C_j} \quad (10)$$

可以证明, $(P_{\gamma})_i + (P_{\gamma'})_i = 1$.

表 1 列出一些 Ni 基合金的成分 [15,16,24-27], 表 2 列出与之相对应的 γ 和 γ' 相成分的观测值以及使用式 (4-6) 或式 (7-10) 所得 γ 和 γ' 相成分的计算值. 可见观测值与计算值十分接近. 限于篇幅, 本文作者未将根据

各文献提供的合金成分及两相成分算得的分配比和分配系数列出, 但需说明不同合金的这些参数值是不同的. 因此, 在计算具体合金枝晶各区域的 γ 和 γ' 相成分时, 使用同类合金的元素分配比或分配系数比较合适

3 原树枝状晶典型区域 γ 和 γ' 相成分测算

为了测算 CMSX-2 合金前述各试样枝晶各典型区域 γ 和 γ' 的相成分, 首先在 SEM 下得到各试样原树枝状晶的形貌像, 然后分别对枝晶各典型区域在尽可能宽的范围内进行 EDAX 扫描, 所测各区各元素原子分数的平均

表 1 引自不同文献的一些 Ni 基高温合金的化学成分

Table 1 Chemical compositions of nickel-base superalloys cited from published literatures

Alloy	(atomic fraction, %)									
	Ni	Co	Cr	Mo	W	Ti	Al	Ta	Hf	Re
SC83 [15]	72.98	-	7.36	3.00	2.60	-	11.48	2.58	-	-
SRR99 [16]	66.70	5.00	9.60	-	3.00	2.80	12.00	0.90	-	-
CMSX-2 [24]	67.44	5.03	10.30	-	2.57	1.37	12.48	0.77	-	-
CMSX-3 [25]	67.90	4.70	9.10	0.30	2.60	1.10	12.40	1.90	0.03	-
CMSX-4 [26]	62.90	10.30	7.60	0.40	2.00	1.30	12.50	2.00	-	1.00
UDIMET700-Co16 [27]	52.63	16.06	15.85	2.96	-	4.16	8.34	-	-	-
UDIMET700-Co12 [27]	56.70	12.00	15.85	2.96	-	4.15	8.34	-	-	-
UDIMET700-Co8 [27]	60.73	8.02	15.83	2.90	-	4.11	8.41	-	-	-
UDIMET700-Co4 [27]	64.76	4.06	15.94	2.81	-	4.10	8.33	-	-	-
UDIMET700-Co0 [27]	68.72	-	16.05	2.90	-	4.08	8.25	-	-	-

表 2 表 1 所列 Ni 基高温合金 γ 和 γ' 相成分的观测值和使用元素分配比的计算值Table 2 Observed (Obs.) and calculated (Cal.) values of γ and γ' phase compositions of nickel-base superalloys listed in Table 1

Alloy	Phase	(atomic fraction, %)																	
		Ni		Co		Cr		Mo		W		Ti		Al		Ta		Re	
		Obs.	Cal.	Obs.	Cal.	Obs.	Cal.	Obs.	Cal.	Obs.	Cal.	Obs.	Cal.	Obs.	Cal.	Obs.	Cal.	Obs.	Cal.
SC83 [15]	γ	69.59	70.02	-	-	13.90	13.74	5.40	5.32	3.56	3.50	-	-	6.60	6.54	0.95	0.89	-	-
	γ'	75.71	75.33	-	-	2.26	2.28	1.14	1.15	1.86	1.89	-	-	15.30	15.42	3.73	3.93	-	-
SRR99 [16]	γ	62.32	62.98	7.39	7.29	17.20	16.97	-	-	3.68	3.63	1.65	1.46	7.27	7.17	0.49	0.49	-	-
	γ'	70.93	70.21	2.80	2.83	2.60	2.63	-	-	2.37	2.40	3.67	4.07	16.36	16.56	1.27	1.29	-	-
CMSX-2 [24]	γ	59.60	59.63	8.60	8.60	25.50	25.47	-	-	2.50	2.50	0.60	0.60	3.10	3.10	0.08	0.09	-	-
	γ'	70.80	70.82	3.50	3.50	3.80	3.80	-	-	2.60	2.60	1.70	1.70	16.50	16.51	1.10	1.06	-	-
CMSX-3 [25]	γ	62.56	60.90	7.40	7.66	21.60	22.06	0.50	0.48	3.00	3.73	0.50	0.66	4.40	4.46	0.04	0.05	-	-
	γ'	70.60	71.58	3.20	3.14	2.30	2.27	0.20	0.20	2.30	2.01	1.60	1.33	16.70	16.58	3.10	2.88	-	-
CMSX-4 [26]	γ	51.60	52.14	18.40	19.90	19.80	17.43	0.70	0.82	2.70	3.31	0.30	0.25	3.50	3.28	0.30	0.31	2.70	2.55
	γ'	68.80	68.43	5.60	5.36	2.40	2.55	0.20	0.18	1.50	1.32	1.70	1.84	16.70	17.24	2.90	2.87	0.20	0.21
UDIMET700-Co16 [27]	γ	38.89	38.91	23.60	23.61	27.19	27.19	4.43	4.41	-	-	1.39	1.39	4.50	4.50	-	-	-	-
	γ'	68.32	68.29	7.45	7.45	2.92	2.92	1.30	1.30	-	-	7.30	7.32	12.71	12.72	-	-	-	-
UDIMET700-Co12 [27]	γ	44.36	44.45	17.77	17.80	27.48	27.41	4.41	4.40	-	-	1.27	1.26	4.70	4.67	-	-	-	-
	γ'	70.54	70.38	5.53	5.52	2.93	2.93	1.35	1.35	-	-	7.31	7.38	12.34	12.44	-	-	-	-
UDIMET700-Co8 [27]	γ	50.00	49.90	12.09	11.98	27.83	27.96	4.44	4.48	-	-	1.17	1.17	4.48	4.51	-	-	-	-
	γ'	72.12	72.27	3.77	3.81	2.92	2.90	1.23	1.22	-	-	7.29	7.24	12.67	12.56	-	-	-	-
UDIMET700-Co4 [27]	γ	55.69	55.70	6.06	6.06	27.70	27.70	4.26	4.26	-	-	1.22	1.22	5.07	5.06	-	-	-	-
	γ'	74.79	74.58	1.85	1.85	2.93	2.93	1.21	1.21	-	-	7.29	7.29	11.93	11.95	-	-	-	-
UDIMET700-Co0 [27]	γ	62.25	62.55	-	-	27.72	27.59	4.38	4.30	-	-	1.37	1.34	4.29	4.22	-	-	-	-
	γ'	76.09	75.67	-	-	3.03	3.04	1.30	1.33	-	-	7.02	7.16	12.57	12.79	-	-	-	-

值如表 3 所示. 用前述分配系数法 (分配系数的来源见表 4) 算得各试样枝晶各区域中 γ 和 γ' 的相成分, 见表 5.

为了验证上述测算的准确性, 以热处理后未变形试样 L0 为对象, 引用文献 [23] 所给对 14 种合金统计所得元素分配比和使用本文推导所得元素分配系数 (见表 4) 分别进行相成分计算, 然后使用渡边等人 [7] 对大量合金的 γ 和 γ' 相成分及点阵常数 a_γ 和 $a_{\gamma'}$ 测定结果的多元线性回归表达式

$$a_\gamma = 0.3524 + 0.0130C_{Cr} + 0.0024C_{Co} + 0.0421(C_{Mo} + C_W) + 0.0183C_{Al} + 0.036C_{Ti} \quad (11)$$

$$a_{\gamma'} = 0.3567 + 0.0156C'_{Ti} + 0.0372(C'_{Nb} + C'_{Ta}) + 0.0248(C'_{Mo} + C'_W) \quad (12)$$

进行计算和比较, 发现使用本文导出的分配系数法计算的相成分代入式 (11, 12) 后所得结果与 Caron 等人 [28]

关于 CMSX-2 合金相同热处理状态 (HT2) 两相点阵常数的实测值一致或十分接近, 其结果如表 6 所示. 需要指出, Caron 等人提供了 CMSX-2 合金热处理状态的 γ' 相成分、 γ 和 γ' 的点阵常数及错配度; Pollock 等人 [25] 对 CMSX-3 合金采用了 Caron 等人提供的 CMSX-2 合金的 γ' 相成分, 并给出与之对应的 γ 相成分. CMSX-3 合金与 CMSX-2 合金的不同之处在于前者含微量 Hf(0.03%, 原子分数), 而微量 Hf 对两相成分并无影响, 即在两相中均未见明显的 Hf 含量 (可能与形成微量 Hf 的其它析出物有关); Blavette 等人 [24] 用原子探针-场离子显微术 (AP-FIM) 研究了 CMSX-2 合金的 γ 和 γ' 相成分, 尽管用本文导出的元素分配比或分配系数算得的 γ 和 γ' 相成分与其所给结果十分吻合 (见表 2), 但由于 Blavette 等人用 AP-FIM 所得合金和 γ 及 γ' 相成分中均不含 Mo, 这与本实验所测结果不同. 对点阵常数以及错配度的计算结果表明, 采用 Caron 等人

表 3 CMSX-2 合金各试样原树枝状晶各区域化学成分
Table 3 Chemical compositions in original dendritic regions of CMSX-2 samples

Sample No.	Region	(atomic fraction, %)							
		W	Cr	Ta	Al	Ti	Co	Ni	Mo
L0	Core	1.96	9.79	1.78	9.76	1.79	5.35	69.47	0.11
	Arm	2.07	9.74	1.78	10.20	1.81	5.45	68.77	0.17
	Intd.	2.07	9.96	1.92	8.64	1.69	5.69	70.01	0.02
L1	Core	2.29	9.65	2.23	7.91	1.81	5.71	70.35	0.06
	Arm	1.98	9.38	2.09	8.68	1.77	5.36	70.74	0.00
	Intd.	1.45	8.92	2.55	7.55	1.88	5.49	72.06	0.09
L2	Core	2.19	10.08	0.52	8.24	1.85	6.16	70.80	0.17
	Arm	1.92	9.74	1.25	8.53	1.86	5.76	70.78	0.17
	Intd.	1.25	8.16	2.21	8.08	1.92	5.32	73.00	0.06
L3	Core	2.36	9.65	1.44	9.10	1.58	5.70	70.10	0.06
	Arm	2.13	9.87	1.49	8.56	1.74	5.69	70.41	0.11
	Intd.	1.56	9.33	2.04	8.01	1.74	5.69	71.58	0.07
L4	Core	2.05	10.42	1.03	8.09	1.77	6.18	70.37	0.10
	Arm	1.77	10.32	2.03	7.20	1.76	5.92	70.89	0.10
	Intd.	1.13	9.40	2.61	5.65	1.85	5.91	73.24	0.20

表 4 对 14 种高温合金统计所得元素分配比 [23] 和本文推导所用元素分配比及分配系数
Table 4 Partitioning ratios based on 14 superalloys and cited from Ref.[23], and partitioning ratios and coefficients ($P_{\gamma'}$, P_γ) derived from present study (alloy and phase composition data from Refs.[25,28])

Element	R_i (ref.[23])		R_i (present work)		$P_{\gamma'}$	P_γ
	γ'	γ	γ'	γ		
W	1.16	1.00	1.00	0.98	0.51	0.49
Cr	0.19	1.00	0.20	1.00	0.16	0.84
Ta	1.00	0.06	1.00	0.01	0.99	0.01
Al	1.00	0.33	1.00	0.14	0.88	0.12
Ti	1.00	0.17	1.00	0.26	0.79	0.21
Co	0.61	1.00	0.78	1.00	0.44	0.56
Ni	1.30	1.00	1.00	0.45	0.69	0.31
Mo	0.34	1.00	0.80	1.00	0.44	0.56

表 5 CMSX-2 合金原树枝状晶典型区域基体相 γ 和析出相 γ' 的化学成分及点阵常数Table 5 Phase compositions and lattice parameters of γ matrix and γ' precipitate in typical regions of original dendritic structure of CMSX-2

Sample No.	Region	C_{γ} , atomic fraction (%)								a_{γ} nm
		W	Cr	Ta	Al	Ti	Co	Ni	Mo	
L0	Core	2.70	23.20	0.00	3.40	1.00	8.50	60.90	0.20	0.35785
	Arm	2.90	23.10	0.00	3.60	1.10	8.70	60.30	0.30	0.35799
	Intd.	2.90	23.40	0.00	3.00	1.00	9.00	60.70	0.10	0.35778
L1	Core	3.20	22.70	0.10	2.80	1.00	9.00	61.20	0.00	0.35782
	Arm	2.80	22.30	0.00	3.10	1.00	8.60	62.20	0.00	0.35761
	Intd.	2.00	21.30	0.10	2.70	1.10	8.80	63.80	0.20	0.35720
L2	Core	3.00	23.20	0.00	2.80	1.10	9.50	60.20	0.30	0.35789
	Arm	2.70	22.70	0.00	3.00	1.10	9.10	61.20	0.30	0.35773
	Intd.	1.80	19.80	0.10	2.90	1.20	8.70	65.50	0.10	0.35693
L3	Core	3.30	22.70	0.00	3.20	0.90	9.00	60.90	0.10	0.35789
	Arm	2.90	23.10	0.00	3.00	1.00	8.90	60.90	0.20	0.35782
	Intd.	2.20	22.10	0.00	2.80	1.00	9.10	62.70	0.10	0.35733
L4	Core	2.80	23.90	0.00	2.80	1.00	9.50	59.80	0.20	0.35784
	Arm	2.40	23.90	0.00	2.50	1.00	9.20	60.80	0.20	0.35763
	Intd.	1.60	22.10	0.10	2.00	1.10	9.30	63.60	0.30	0.35703

Sample No.	Region	$C_{\gamma'}$, atomic fraction (%)								$a_{\gamma'}$ nm
		W	Cr	Ta	Al	Ti	Co	Ni	Mo	
L0	Core	1.50	2.50	2.70	13.20	2.20	3.60	74.20	0.10	0.35846
	Arm	1.60	2.50	2.70	13.80	2.20	3.70	73.40	0.10	0.35849
	Intd.	1.60	2.50	3.00	11.80	2.10	3.90	75.10	0.00	0.35853
L1	Core	1.80	2.50	3.40	10.80	2.20	3.90	75.40	0.00	0.35878
	Arm	1.50	2.40	3.20	11.70	2.20	3.60	75.40	0.00	0.35861
	Intd.	1.10	2.20	3.90	10.20	2.30	3.70	76.50	0.10	0.35880
L2	Core	1.70	2.60	8.00	11.30	2.30	4.20	76.90	0.10	0.35782
	Arm	1.50	2.50	1.90	11.60	2.30	3.90	76.10	0.10	0.35818
	Intd.	1.00	2.00	3.30	10.80	2.30	3.60	76.90	0.00	0.35856
L3	Core	1.90	2.50	2.20	12.40	2.00	3.90	75.20	0.00	0.35830
	Arm	1.70	2.50	2.30	11.70	2.20	3.90	75.70	0.10	0.35833
	Intd.	1.20	2.40	3.10	10.80	2.10	3.80	76.40	0.00	0.35851
L4	Core	1.60	2.70	1.60	11.10	2.20	4.30	76.40	0.10	0.35806
	Arm	1.40	2.60	3.20	9.90	2.20	4.10	76.60	0.10	0.35858
	Intd.	9.00	2.40	4.00	7.70	2.30	4.00	78.60	0.10	0.35881

Pollock 等人提供的成分数据算得分配系数, 结合枝晶各典型区域的 EDAX 测定结果算得对应区域中 γ 和 γ' 的相成分, 然后使用渡边等人的点阵常数计算式 (11, 12) 计算, 所得结果与 Caron 等人提供的 CMSX-2 合金标准热处理状态的点阵常数和错配度吻合程度好 (比较表 6No.1 中 HT2 的各数据和 No.5 中的各数据), 与 Ganghoffer 等人^[32] 用有限元法算得的 CMSX-2 合金热处理状态的错配度 (表 6 中 No.2 的对应数据) 近乎一致 (Caron 等人关于 CMSX-2 合金热处理状态室温错配度 $\delta=0.14\%$ 已列入系列高温合金错配度数据表^[29] 中)。此外, 由于 Blavette 等人所给 CMSX-2 合金及其相成分中均不含 Mo, 而 Mo 是重要的基体相形成元素, 这样算得的枝晶各区域基体相的点阵常数均小于 Caron 等人所给的含 Mo

CMSX-2 合金基体相点阵常数的实验值 (以 nm 为单位, 小数点后第 4 或第 5 位有差别); 而根据 Blavette 和 Caron 以及 Pollock 等人所提供的成分数据, 结合本文导出的分配系数法和渡边公式最后算得的 γ' 相的点阵常数 $a_{\gamma'}$ 几乎完全相同 (比较表 6No.4 与 No.5 中 $a_{\gamma'}$ 的对应数据), 并与 Caron 等人通过实验所得的 $a_{\gamma'}$ 值一致或基本一致 (比较表 6No.1 中 HT2 和 No.5 中的对应数据)。与采用 Caron 的热处理制度 HT2 进行比较是因为与本实验热处理制度相似。本文作者已在另文^[30] 中证明, 采用上述方法并结合 Link 等^[1] 综合温度与外应力作用对高温错配度影响的算法, 所得结果与 Fredholm 等人^[31] 提供的 CMSX-2 合金对应温度和应力作用下的错配度实测值也基本吻合。需要指出, 用 X 射线粉末法测

表 6 CMSX-2 合金标准热处理状态 (SHT) 和根据有限元法 (FEM)、分配比法 (PRM) 及相成分计算所得 γ 和 γ' 相的点阵常数及其错配度

Table 6 Lattice parameters ($a_\gamma, a_{\gamma'}$) and Misfit (δ) of γ and γ' phases obtained from standard heat treatment (SHT), finite element method (FEM) and phase composition calculation with partitioning ratio method (PRM)

No.	Method	Region	a_γ, nm	$a_{\gamma'}, \text{nm}$	$\delta, \%$
1	SHT [28]		HT1: 0.35724	HT1: 0.35848	HT1: 0.35
			HT2 ¹⁾ : 0.35798	HT2: 0.35849	HT2: 0.14
2	FEM ²⁾				0.175
3	PRM ³⁾	Core	0.35702	0.35878	0.49
		Arm	0.35715	0.35881	0.46
		Intd.	0.35690	0.35887	0.55
4	Present PRM ⁴⁾	Core	0.35729	0.35846	0.33
		Arm	0.35737	0.35849	0.31
		Intd.	0.35728	0.35854	0.35
5	Present PRM ⁵⁾	Core	0.35785	0.35846	0.17
		Arm	0.35799	0.35849	0.14
		Intd.	0.35778	0.35853	0.21

1) heat treatment method similar to present work, 2) from Ref.[32], 3) partitioning ratios cited from Ref.[23], 4) phase composition data cited from Ref.[24], 5) phase composition data cited from Refs.[25,28]

定 γ' 点阵常数的方法尚未能告知所测 γ' 出自原树枝状晶结构的哪一典型区域。显然, 根据合金相成分变化 (元素种类及其含量变化) 与点阵常数变化的关系来测算原树枝状晶各典型区域点阵常数的变化是有理论及实验依据的。

4 γ 和 γ' 相成分分布特点

本文作者在前期工作中研究了 CMSX-2 合金经持久变形至断裂时合金元素再分布的特点 [3,4]。进一步的研究发现, 枝晶区域间合金元素再分布与相应区域相成分再分布密切相关。图 1a, b 分别为 L0—L4 各试样 γ 和 γ' 相中元素 W, Cr, Co 和元素 Ta, Al, Ti, Ni 在枝晶间 ($C_{\text{intd.}}$)

与枝晶干 (C_{core}) 中的成分比 ($C_{\text{intd.}}/C_{\text{core}}$) (对于未变形试样 L0 可称为残余偏析比或元素分布比, 对于持久断裂试样 L1—L4 可称为元素再分布比 [3,4])。从图可以看出, L0 试样各相中所有这些元素的 $C_{\text{intd.}}/C_{\text{core}} \rightarrow 1$, 说明试样热处理后原铸造枝晶偏析已大部消除或全部消除, 即同一相中同种元素在枝晶干及枝晶间的成分差别已经很小或者趋于零。然而, 试样经持久变形至断裂其 γ 及 γ' 的相成分同样发生再分布, 其特点是: 对元素 W, Cr 和 Co, 有 $0 < C_{\text{intd.}}/C_{\text{core}} < 1$, 即合金元素发生了负分布 (枝晶于两相中这些元素的含量均大于枝晶间两相中这

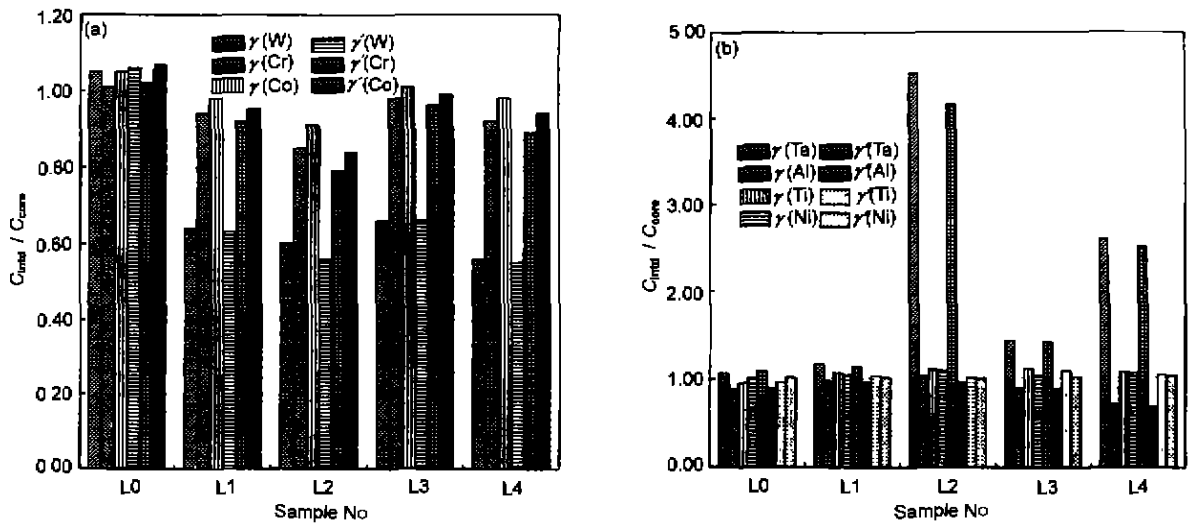


图 1 CMSX-2 合金各试样枝晶干与枝晶间 γ 和 γ' 相中的元素分布比 $C_{\text{intd.}}/C_{\text{core}}$

Fig.1 Partitioning ratios of alloying elements between dendrite core and interdendrite regions, $C_{\text{intd.}}/C_{\text{core}}$, of γ and γ' phases in the investigated samples of superalloy CMSX-2

(a) W, Cr and Co (b) Ta, Al, Ti and Ni

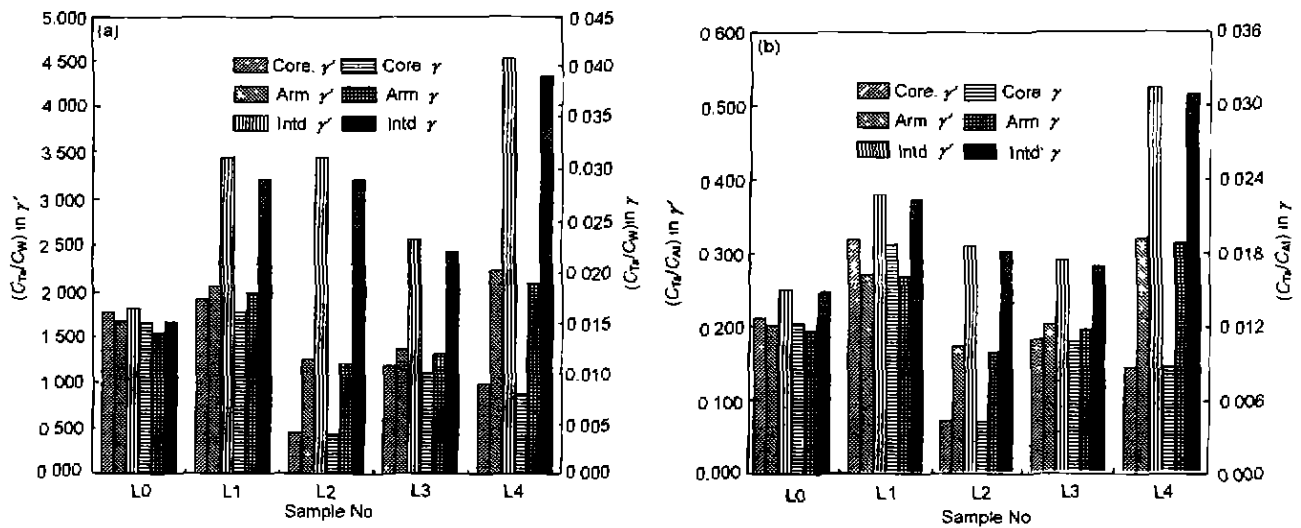


图 2 CMSX-2 合金各试样 γ 和 γ' 相中的 C_{Ta}/C_W 和 C_{Ta}/C_{Al}
 Fig.2 C_{Ta}/C_W (a) and C_{Ta}/C_{Al} (b) in γ and γ' phases in the investigated samples of superalloy CMSX-2

些元素的含量),其中以 W 的再分布程度最大, Cr 的次之, Co 的最小;而元素 Ta、Ti 和 Ni 的 $C_{intd.}/C_{core}$ 均程度不同地大于 1(正分布:枝晶间两相中这些元素的含量均大于枝晶干两相中这些元素的含量),其中, Ta 的行为最突出,在持久寿命较长的 L1 和 L3 试样中 Ta 的正分布程度较小,而在持久寿命较短的 L2 和 L4 试样中 Ta 的正分布程度较大;对于 Al,基本上 $0 < C_{intd.}/C_{core} < 1$ (负分布),并随实验温度的升高其负分布程度增大.需要说明, Ta 在基体相中含量极少,尽管如此枝晶干与枝晶间其含量的差距也很大.从图 1b 中可以看到, Ti 和 Ni 的再分布程度很小或几乎无再分布.

在上述元素中, Ta、W 和 Al 的再分布行为比较突出.图 2a、b 分别为枝晶各区域 γ 及 γ' 相中的 C_{Ta}/C_W 及 C_{Ta}/C_{Al} 比.从图可以看出,对于热处理后未变形试样 L0,枝晶三个区域的两相中 C_{Ta}/C_W 的差别不大,但 C_{Ta}/C_{Al} 略有差别.持久断裂试样 L1—L4 中,两相中 C_{Ta}/C_W 在枝晶三个区域的这种差别显得突出,其差异反映在上述比值在枝晶干、枝晶臂和枝晶间呈梯度分布(以下称此为比值梯度),特别是持久寿命较长的试样 L1 和 L3 的比值梯度较小,而持久寿命较短的试样 L2 和 L4 的比值梯度较大,并以持久寿命最短试样 L4 的比值梯度最大;从比值数值上看,上述试样枝晶间析出相 γ' 中 Ta 的含量均比 W 的含量高 ($C_{Ta}/C_W > 1$),而在枝晶任何区域基体相 γ 中的 W 含量均高于 Ta 的含量 ($C_{Ta}/C_W \ll 1$).在枝晶任何区域 γ' 和 γ 相中 $C_{Ta}/C_{Al} < 1$,两相对比,其比值可有 10 倍以上的差别.根据表 4 所列分配系数及表 5 所列相成分计算值,可以认为 γ 相中几乎不含 Ta.与 C_{Ta}/C_W 相同, C_{Ta}/C_{Al} 在持久寿命较长的试样 L1 和 L3 中比值梯度较小,而在持久寿命较短的试样 L2 和 L4

中比值梯度较大,其中持久寿命最短的 L4 试样比值梯度最大.从表 5 还可以看出,在多数情况下,未经持久变形试样 L0 的两相中, W、Cr 和 Co 的含量按枝晶干、枝晶臂和枝晶间顺序递增的趋势较小;在持久断裂试样 L1—L4 中其含量则按此顺序递减;在试样 L1—L4 中,两相 Ta、Ti 和 Ni 的含量中均按枝晶干、枝晶臂和枝晶间的顺序递增,而 Al 含量则按此顺序递减.

综上所述,在持久变形至断裂试样枝晶三个典型区域中, γ 和 γ' 相形成元素呈规律性再分布,其分布特点及变化趋势与试样的持久寿命直接相关.

5 结论

(1) 用原子分数及所含晶胞数的方法导出 Ni 基合金元素理想分配比为

$$R_i = \frac{C - C_{\gamma'}}{C_{\gamma'} - C} \cdot \frac{C_{\gamma'}}{C_{\gamma}}$$

元素理想分配系数分别为

$$(P_{\gamma})_i = \frac{1}{1 + R_i}$$

$$(P_{\gamma'})_i = \frac{R_i}{1 + R_i}$$

则 γ 和 γ' 相成分分别为

$$(C_{\gamma})_i = \frac{(P_{\gamma})_i C_i}{\sum_j (P_{\gamma})_j C_j}$$

$$(C_{\gamma'})_i = \frac{(P_{\gamma'})_i C_i}{\sum_j (P_{\gamma'})_j C_j}$$

并有

$$(P_{\gamma})_i + (P_{\gamma'})_i = 1$$

(2) 根据已发表文献中提供的合金成分和 γ 及 γ' 成分的实验数据算得元素分配系数, 利用式 (1) 中相成分计算式算得的 C_{γ} 及 $C_{\gamma'}$ 与实验值吻合较好。

(3) 根据 EDAX 对原树枝状晶各典型区域成分测定结果和使用分配系数法算得枝晶各区域的 C_{γ} 及 $C_{\gamma'}$, 并借助渡边公式可算得枝晶各典型区域两相的点阵常数, 计算所得室温未变形试样枝晶各区域两相点阵常数及错配度与实测值一致或十分接近。

(4) 持久断裂试样原树枝状晶各区元素再分布与 γ 和 γ' 相成分再分布直接有关。两相中元素再分布的特点是, W, Cr 和 Co 呈负分布 ($C_{\text{intd.}}/C_{\text{core}} < 1$), 其再分布程度以 W 的最大, Cr 的次之, Co 的最小; Ta, Ti 和 Ni 呈正分布 ($C_{\text{intd.}}/C_{\text{core}} > 1$), Al 呈负分布 ($C_{\text{intd.}}/C_{\text{core}} < 1$), 其中 Ta 和 Al 的再分布行为突出, Ti 和 Ni 的正分布程度很小。

(5) 持久断裂试样原树枝状晶 3 个典型区域 γ 和 γ' 相中的 $C_{\text{Ta}}/C_{\text{W}}$ 和 $C_{\text{Ta}}/C_{\text{Al}}$ 呈梯度分布。Ta 和 W 分别在枝晶间和枝晶干中的含量较高, 此外 Ta 几乎全部处于 γ' 相中, 而 W 则多处于 γ 相中; 两相中的 $C_{\text{Ta}}/C_{\text{Al}} < 1$, 两相的该浓度比值近乎有 10 倍以上之差。

(6) 热处理后未变形试样中负分布元素 W, Cr 和 Co 的原子分数按枝晶干、枝晶臂和枝晶间的顺序略有递增, 而持久变形至断裂试样其含量则按此顺序递减; 持久断裂试样中正分布元素 Ta, Ti 和 Ni 的含量均按此顺序递增, 负分布元素 Al 则相反。

(7) 持久寿命较长的试样两相中各元素的再分布倾向及 $C_{\text{Ta}}/C_{\text{W}}$ 和 $C_{\text{Ta}}/C_{\text{Al}}$ 的比值梯度均较小; 而持久寿命较短的试样情况则相反, 其中以持久寿命最短试样的元素再分布程度及比值梯度最大。

参考文献

- [1] Link T, Epishin A, Brückner U. *Scr Mater*, 1998; 39: 1463
- [2] Link T. *Private Communication*, 1999
- [3] Peng Z F, Ren Y Y, Mei Q S, Fan B Z, Yan P, Zhao J C, Wang Y Q, Sun J H. *Acta Metall Sin*, 1999; 35: 902
(彭志方, 任遥遥, 梅青松, 樊宝珍, 燕平, 赵京晨, 王延庆, 孙家华. *金属学报*, 1999; 35: 902)
- [4] Peng Z F, Ren Y Y, Mei Q S, Fan B Z, Yan P, Zhao J C, Wang Y Q, Sun J H. *Scr Mater*, 2000; 42: 1959
- [5] Dreshfield R L. *Metall Trans*, 1971; 2: 1341
- [6] Dreshfield R L. *Metall Trans*, 1974; 5: 71
- [7] Watanabe R, Kuno T. *Tetsu Hagané*, 1975; 61: 2274
(渡边力藏, 九重常男. *铁と钢*, 1975; 61: 2274)
- [8] Harada H, Yamazaki M. *Tetsu Hagané*, 1979; 65: 1059
(原田広史, 山崎道夫. *铁と钢*, 1979, 65: 1059)
- [9] Harada H, Yamazaki M, Koizumi Y, Sakuma N, Furuya N, Kamiya H. *High Temperature Alloys for Gas Turbines 1982*, Liege, Belgium: D Reidel Publishing Co., 1982: 721
- [10] Harada H, Ohno K, Yamagata T, Yokokawa T, Yamazaki M. In: Reichman S, Duhl D N, Maurer G, Antolovich S, Lund C eds., *Superalloys 1988*, Warrendale, PA: AIME, 1988. 733
- [11] Woo C S, Kim H T, Chun S S, Choi J. *Scr Metall Mater*, 1993; 29: 1085
- [12] Nathal M V, Ebert L J. *Metall Trans*, 1985; 16A: 1849
- [13] Trinckauf K, Nembach E. *Acta Metall Mater*, 1991; 39: 3057
- [14] Schmidt R, Feller-Kniepmeier M. *Scr Metall Mater*, 1993; 29: 863
- [15] Svetlov I L, Golovko B A, Epishin A I, Abalakin N P. *Scr Metall Mater*, 1992; 26: 1353
- [16] Schmidt R, Feller-Kniepmeier M. *Scr Metall Mater*, 1992; 26: 1919
- [17] Brückner U, Epishin A, Link T. *Acta Mater*, 1997; 45: 5223
- [18] Brückner U, Epishin A, Link T, Dressel K. *Mater Sci Eng*, 1998; 247A: 23
- [19] Völkl R, Glatzel U, Feller-Kniepmeier M. *Acta Mater*, 1998; 46: 4395
- [20] Krieger O H, Baris J M. *Trans ASM Q*, 1969; 62: 195
- [21] Magrini M, Badan B, Ramous E. *Z Metallkd*, 1983; 74: 314
- [22] Department of Chemical Analysis, Central Iron and Steel Research Institute. *New Metall Mater*, 1977; 35: 60
(钢铁研究总院化学分析室. *新金属材料*, 1977; 35: 60)
- [23] Compiling Group of Metallographic Atlas for High Temperature Alloys. *Metallographic Atlas for High-Temperature Alloys*. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1979: 25
(高温合金金相图谱编写组. *高温合金金相图谱* 北京: 冶金工业出版社, 1979: 25)
- [24] Blavette D, Bostel A. *Acta Metall*, 1984; 32: 811
- [25] Pollock T M, Argon A S. *Acta Metall Mater*, 1994; 42: 1859
- [26] Glatzel U. *Microstructure and Internal Strains of Undeformed and Creep Deformed Samples of A Nickel-Base Superalloy*. Berlin: Verlag Dr Köster, 1994: 10
- [27] Harf F H. *Metall Trans*, 1985; 16A: 993
- [28] Caron P, Khan T. *Mater Sci Eng*, 1983; 61: 173
- [29] Socrate S, Parks D M. *Acta Metall Mater*, 1993; 41: 2185
- [30] Peng Z F, Ren Y Y, Mei Q S, Liu Y, Yan P, Wang Y Q. *Acta Metall Sin*, 2001; 37: 171
(彭志方, 任遥遥, 梅青松, 刘艳, 燕平, 王延庆. *金属学报*, 2001; 37: 171)
- [31] Fredholm A, Strudel J L. In: Gell M, Kortovich C S, Bricknell R H, Kent W B, Radovich J F eds., *Superalloys 1984*, Warrendale, PA: AIME, 1984: 211
- [32] Ganghoffer J F, Hazotte A, Denis S, Simon A. *Scr Metall Mater*, 1991; 25: 2491