

W 含量及组织状态对镍基高温合金晶格常数及错配度的影响

田素贵, 夏丹, 李唐, 孟凡来, 王明罡, 于兴福

(沈阳工业大学 材料科学与工程学院, 沈阳 110023)

摘要: 通过对镍基合金的组织形貌观察和 X 射线衍射分析, 研究元素 W 及组织状态对镍基合金晶格常数及错配度的影响。结果表明, 7.5% W 镍基合金经完全热处理后, 立方 γ' 相以共格方式嵌镶并均匀分布在 γ 基体相中。随元素 W 含量增加, 合金中 γ' 和 γ 两相的合成衍射峰值略有左移, 使 γ' 和 γ 两相的晶格常数增加, 其中 γ' 相晶格常数增加幅度较大的原因是元素 W 较大比例地分布在 γ' 相中, 并由此使合金中两相的晶格错配度由负值转变为正值。经完全热处理后, 合金中 γ 和 γ' 两相有较小的晶格错配度, 在高温拉伸蠕变期间外加应力的作用下, γ 基体相的晶格常数值增加幅度较大, 致使合金中 γ' 和 γ 两相晶格错配度的绝对值增加。

关键词: 镍基合金; 元素 W; X 射线衍射分析; 晶格常数; 错配度

中图分类号: TG132.3⁺2

文献标识码: A

文章编号: 1005-5053(2008)04-0012-05

镍基高温合金中由于具有高体积分数的 γ' 强化相, 在高温下具有良好的蠕变性能, 其原因是 γ' 相为 $L1_2$ 有序结构, 并以共格方式在 γ 基体相中弥散析出, 产生共格应变强化效果, 因而被广泛应用于制作航空发动机的热端部件^[1,2]。由于 γ' 和 γ 两相具有不同的晶格常数, 使其相界面存在晶格错配度。晶格错配度可影响合金的组织稳定性及持久寿命已有文献报道^[3,4], 晶格错配度较小的合金具有较好的组织稳定性及较长的蠕变寿命^[4]。因此, 测算合金的晶格错配度对合金的发展与应用具有重要的意义。

不同合金具有不同的晶格常数和错配度已有文献报道^[5-7]。铸态合金中 γ' 相尺寸较大, 呈现球状形貌, 具有较大的晶格错配度^[5], 镍基合金中随元素 Re 含量的增加, γ' 和 γ 两相的晶格常数增加, 但晶格错配度的绝对值减小^[6]。难溶元素 W 具有较大的原子半径, 并在镍基合金中有较大的溶解度, 因而有较强的固溶强化作用^[8], 随 W 含量的增加, 可有效提高合金的高温蠕变抗力。但 W 含量对镍基合金晶格常数及错配度的影响尚未见文献报道。

据此, 本工作采用 X 射线衍射方法测算合金中

γ' 和 γ 两相的晶格常数, 研究合金处理状态及元素 W 浓度对镍基合金中 γ' 和 γ 两相晶格常数和错配度的影响规律, 并讨论合金中 γ' 和 γ 两相晶格错配度的影响因素。

1 试验方法

在真空非自耗电弧熔炼炉中制备出 Ni-Al-Ta-Mo-Cr-Co-xW 系镍基合金锭, 其合金中 W 的含量分别为: 6%, 7.5% 和 9%, 除元素 Ni 外, 其他元素具有相同的含量。将制备的镍基合金切割成 10mm × 10mm × 2mm 的片状试样, 并分别对试样进行 1280°C, 2h + 1325°C, 4h A.C. + 1080°C, 4h A.C. + 870°C, 24h A.C. 四级热处理。在高温梯度真空定向凝固炉, 将 7.5% W 镍基合金制备成 [001]取向的单晶试棒, 合金试棒经四级热处理后沿 [001]取向和 (100) 晶面切割成片状拉伸蠕变试样, 置入 GW T504 型高温持久蠕变试验机中, 在 1072°C, 13 MPa 条件下进行拉伸蠕变性能测试; 用 S-3400N 型扫描电子显微镜对不同状态合金进行组织形貌观察; 采用日本理学 D/m ax-2500pc 型 X 射线衍射仪及 Cu 靶对上述合金进行 X 射线衍射图谱测定, 测量精确度为 10^{-4} , 并利用 origin PFM 软件对合金中 γ' 和 γ 两相的合成衍射峰进行峰分离, 测定 γ' 和 γ 两相的晶格常数, 进而考察元素 W 含量及组织状态对镍基合金中 γ' 和 γ 两相晶格常数及错配

收稿日期: 2007-10-03; 修订日期: 2007-12-16

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (项目编号: 50571070)

作者简介: 田素贵 (1952-), 男, 教授, 主要研究方向为高温合金。

度的影响。

2 试验结果与分析

2.1 元素 W 含量对镍基合金晶格常数及错配度的影响

不同 W 含量的镍基合金经完全热处理后,测定的 X 射线衍射图谱(仅取局部角度)特征如图 1。由于选用的合金中仅为 γ 和 γ' 两相所组成,且 γ 和 γ' 两相具有相近的晶格常数,因此谱线中的衍射峰为 γ 和 γ' 两相衍射强度的叠加。由图 1 可以看出,叠加衍射峰的形状并不完全对称,曲线右侧斜率较大,曲线左侧斜率较小。由于合金中 γ' 相的体积分数较大,约为 70%, γ 相的体积分数仅为 30%,因此在 X 射线衍射峰中, γ' 相衍射峰强度较高,而 γ 相的衍射强度较弱,根据 γ' 相晶格常数的大小,分离衍射峰可位于曲线的左侧或右侧。

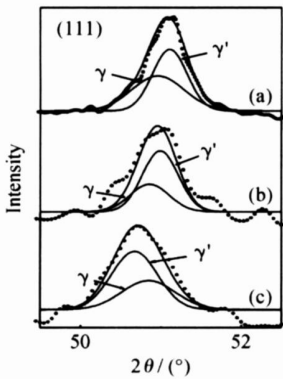


图 1 不同合金 X 射线衍射谱线的比较

Fig. 1 Comparison of XRD diffraction patterns for different superalloys

(a) 6% W; (b) 7.5% W; (c) 9% W

W 含量分别为 6%、7.5% 和 9% 的镍基合金经 X 射线衍射谱线测定,特征谱线分别示于图 1 中的 (a)、(b) 和 (c)。比较可知,6% W 镍基合金中 γ 和 γ' 两相的合成衍射峰较宽(图 1a),表明 γ' 和 γ 两相晶格常数差别较大;随 W 含量增加到 7.5% (图 1b),镍基合金中的合成衍射峰逐渐左移,且合成衍射峰变窄,表明 γ' 和 γ 两相的晶格常数差别逐渐减小;当 W 含量进一步增加到 9% 时(图 1c),镍基合金中合成衍射峰再次逐渐左移, γ' 和 γ 两相的合成衍射峰由窄变宽,表明 γ' 和 γ 两相的晶格常数逐渐增加。

将合成衍射谱线分离成 γ' 和 γ 两相的衍射峰,分别示于各自合成谱线的下方。从图 1a 可以看出,

在 6% W 镍基合金的分离衍射谱线中, γ' 相的衍射峰强度较高,位于谱线的右侧,而 γ 相的衍射峰位于 γ' 相衍射峰的左侧,表明 γ 基体相的晶格常数较大,合金具有负的晶格错配度,其值为 $\delta_{W 6\%} = -0.283\%$ 。与 6% W 合金相比较,7.5% W 合金的合成衍射峰略有左移,对称分布的特征增强, γ' 相的分离衍射峰仍位于右侧(图 1b),表明合金中 γ' 和 γ 两相的晶格常数增加,且晶格错配度的绝对值减小,其值为 $\delta_{W 7.5\%} = -0.163\%$ 。随合金中 W 含量进一步增加到 9%, γ 和 γ' 相的合成衍射峰进一步左移(图 1c),同时从分离衍射峰中可以看到,较强的 γ' 相衍射峰由原来的右侧逐渐移至分离衍射峰的左侧,并使 γ 相的分离衍射峰位于谱线的右侧,表明合金中随元素 W 含量的增加, γ' 和 γ 两相的晶格常数进一步增加,其中 γ' 相晶格常数值增加的幅度较大,使合金中 γ' 和 γ 两相的晶格错配度转变为正值,值为 $\delta_{W 9\%} = 0.320\%$ 。测算出的不同合金中 γ' 和 γ 两相晶格常数和晶格错配度值示于表 1。

表 1 室温条件下不同合金中 γ' 和 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 in the different superalloys at RT

W%	6	7.5	9
$\alpha_{\gamma'}/\text{nm}$	0.36076	0.36084	0.36089
$\alpha_{\gamma}/\text{nm}$	0.35931	0.36025	0.36204
Misfit / %	-0.283	-0.163	0.320

2.2 处理工艺对合金中 γ' 和 γ 两相晶格常数和错配度的影响

将 7.5% W 合金制备成单晶试棒,并分别进行 $1325^{\circ}\text{C} \times 4\text{h}$ 固溶处理、完全热处理及将合金在 1072°C , 13MPa 条件下进行拉伸蠕变 48h 直到断裂。将上述三种不同状态的合金进行 X 射线衍射谱线测定,以测算各自的晶格常数和错配度。合金经完全热处理和拉伸蠕变后,测定的 X 射线衍射谱线分别示于图 2a 和 b。由于固溶处理态合金与完全热处理态合金的合成谱线峰相近,测算的晶格常数略小,故固溶态合金的谱线及计算值略去。

与完全热处理态合金的衍射谱线相比,合金经拉伸蠕变后合成衍射峰略有左移,衍射峰宽度增加(图 2),将合成衍射谱线分离成 γ' 和 γ 两相的衍射峰后,分别示于各自合成谱线的下方。比较可知,经拉伸蠕变后,合金中 γ' 和 γ 两相的晶格常数略有增加,其中 γ' 相的晶格常数由 0.36025nm 增加到 0.36047nm ,增加幅度为 0.00022nm , γ 相的晶格常

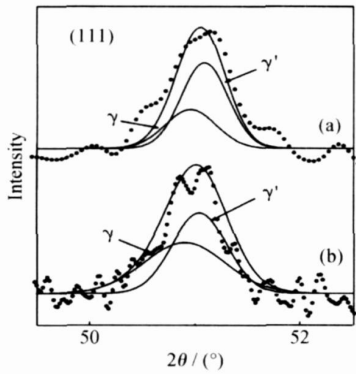


图 2 不同状态 7.5% W 合金的 X 射线衍射谱线
(a) 完全热处理; (b) 137MPa 1072°C, 48h 拉伸蠕变

Fig. 2 XRD diffraction patterns of 7.5% W superalloy at different states
(a) full heat treatment (b) tensile creep for 48h under the applied stress of 137MPa at 1072°C

数由 0.36084nm 增加到 0.36148nm, 增加幅度为 0.00064nm, 而晶格错配度由 -0.163% 增加到 -0.281%。不同状态合金在室温测定的晶格常数和错配度值示于表 2。

表 2 室温条件下不同状态 7.5% W 合金中 γ' 和 γ 两相的晶格常数与错配度

Table 2 Lattice parameters and misfits of γ' and γ phases in 7.5% W superalloy with different states at RT

State	γ / nm	γ' / nm	Misfit / %
Full heat treated	0.36084	0.36025	-0.163
Tensile	0.36148	0.36047	-0.281

2.3 镍基合金在不同处理条件下的组织形貌

7.5% W 铸态镍基单晶合金经不同工艺处理, 并进行电解深腐蚀后的组织形貌示于图 3, 进行 1280°C × 2h 均匀化处理, 使合金中低熔点元素充分扩散, 以避免合金在高温固溶处理期间发生初熔, 之后在 1325°C 进行保温 4h 的固溶处理, 使合金在凝固期间形成的共晶组织完全溶解, 并使合金元素充分扩散, 以获得成分均匀的组织结构, 在随后的空冷过程中, 弥散的细小立方 γ' 相自 γ 基体中析出, 其中立方 γ' 相边长尺寸较小, 约为 200nm (图 3a), 经 1080°C × 4h 一次时效后, γ' 与 γ 两相仍保持共格界面, 立方 γ' 相的边长尺寸长大约 400 ~ 500nm, 且分布均匀, 再经 870°C × 24h 二次时效处理后, 立方 γ' 相的边长尺寸变化不大, 且规则排列, 形貌如图 3b。

四级完全热处理态单晶合金在 1072°C, 137MPa 条件下拉伸蠕变 48h 后, 合金中 γ' 相沿垂直于应力轴方向形成 N 型筏状组织, 形貌如图 4。此时, γ' 相已经粗化, 有较多位错切入 γ' 相中, 且在 γ 基体和 γ' 相之间存在界面位错网 (图 4 中箭头)。

3 讨论

由于元素 W 有较大的原子半径 ($r = 0.141\text{nm}$), 因此随着 W 含量从 6% 增加到 9%, 镍基合金中 γ 和 γ' 相的衍射峰逐渐左移 (图 1), 使合金中两相的晶格常数逐渐增大, 其中 γ' 相的晶格常数由 0.35931nm 增大到 0.36204nm, 增加幅度为 0.00273nm, γ 基体相的晶格常数值由 0.36076nm 增加到 0.36089nm, 增加幅度为 0.00013nm。如果

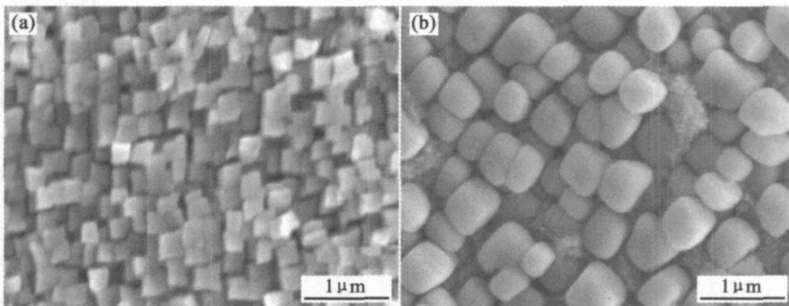


图 3 7.5% W 镍基单晶合金在不同状态下的组织形貌
(a) 固溶处理; (b) 完全热处理

Fig. 3 Morphology of γ' phase after alloy heat treated under different conditions
(a) solution treatment (b) full heat treatment

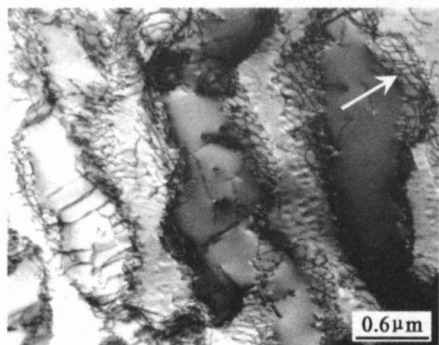


图 4 经 1072℃, 137MPa 拉伸蠕变 48h 后的组织形貌

Fig. 4 Morphology of γ' rafted phase after the alloy crept for 48h under the applied stress of 137 MPa at 1040°C

认为合金中两相晶格常数的增加完全由合金中溶入较多元素 W 所致, 由于 γ' 相晶格常数增加的幅度较大, 表明合金中较大比例的元素 W 分布在 γ' 相中 (与文献 [9] 的试验结果相一致), 并可提高 γ' 相的蠕变强度。由于合金中 γ' 相的体积分数较大, 约为 70%, 因此, 随元素 W 浓度的提高可较大幅度地提高合金的蠕变寿命。

与四级完全热处理态合金相比较, 合金经高温拉伸蠕变后, 合金中 γ 和 γ' 两相的晶格常数增加, 其中, γ 相的晶格常数由 0.36084nm 增加到 0.36148, 增加幅度为 0.00064nm, γ' 相的晶格常数由 0.36025 增加到 0.36047nm, 增加幅度为 0.00022nm。比较可知, 在拉伸蠕变期间, 合金中 γ 基体相的晶格常数有较大幅度的增加, 而 γ' 相晶格常数增加的幅度较小, 表明合金在拉伸蠕变期间, γ 基体相有较好的塑性, γ' 相为合金的强化相。在拉伸蠕变期间, 由于合金中 γ 基体塑性相的存在, 起到协调应变减缓应力集中的作用, 故可提高合金的高温蠕变性能。

4 结 论

(1) 在 γ 和 γ' 双相镍基合金的 X 射线衍射谱线中, 衍射峰不对称的原因是由于 γ 和 γ' 两相衍射峰的叠加所致, 根据分离衍射峰可测算出合金中 γ 和 γ' 两相的晶格常数及晶格错配度。

(2) 镍基合金中随元素 W 含量由 6% 增加到 9%, 合成衍射峰值略有左移, 致使合金中 γ' 和 γ 两

相的晶格常数增加, 其中 γ' 相晶格常数增加幅度较大的原因是由于元素 W 较大比例地分布在 γ' 相中, 使合金中两相的晶格错配度由负值转变为正值。

(3) 经固溶和完全热处理后, 合金中 γ 和 γ' 两相具有最小的晶格错配度, 两相保持共格界面。高温拉伸蠕变期间在外加应力作用下, γ 基体相的晶格常数值增加幅度较大, 使合金晶格错配度的绝对值增加。

参考文献:

- [1] LU W, PRETORIUST, ROSNER H, *et al* TEM observation and computer simulation of the interaction of superlattice dislocations with disordered γ -precipitates in L₂-ordered γ' -(Ni Co)₃ (Al Ti) intermetallics [J]. Materials Science and Engineering 1997, A234-236: 687-691.
- [2] KOCHIKI IZAZONO, EIICHI SATO, KAZUKO KURIBAYASHI Internal stress-induced single-crystal superplasticity in ni-base superalloys [J]. Scripta Materialia 1999, 41(3): 263-267.
- [3] GILLES R, MUKHERJI D, TOBBENS D, *et al* Neutron X-ray and Electron-diffraction Measurements for the Determination of γ/γ' Lattice Lattice in Ni-base Superalloys [J]. J. Appl Phys A, 2002, 7: 1446-1448.
- [4] MULLER L, GLATZEL U, FELLER-KNEPMEIER M. Modelling the thermal misfit stresses in nickel-base superalloys containing high volume fraction of γ' phase [J]. Acta Metall Mater 1992, 40(6): 1321-1327.
- [5] 孟凡来, 田素贵, 王明昱, 等. 单晶镍基合金的组织演化及对晶格错配度的影响 [J]. 材料研究学报, 2007, 21(3): 225-229.
- [6] 李唐, 田素贵, 孟凡来. 元素铈对一种镍基合金晶格常数及 γ/γ' 错配度的影响 [A]. 动力与能源用高温结构材料, 第十一届中国高温合金会议论文集 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2007. 478-481.
- [7] VOLKER MOHLES Computer simulations of particle strengthening the effects of dislocation dissociation on lattice mismatch strengthening [J]. Materials Science and Engineering 2001, A319-321: 206-210.
- [8] 阳大云, 张炫, 金涛, 等. 钴、钨和钽对镍基单晶高温合金持久性能的影响 [J]. 稀有金属材料与工程, 2005, 34(8): 1295-1297.
- [9] NATHAL M V, EBERT L J The influence of cobalt, tantalum, and tungsten on the microstructure of single crystal nickel-base superalloys [J]. Metall Trans, 1985, 16A: 1849-1862.

Influence of Element W and Microstructure Evolution on Lattice Parameters and Misfits of Nickel-Base Superalloys

TIAN Su-gui, XIA Dan, LI Tang, MENG Fan-lai, WANG Ming-gang, YU Xing-fu
(Shenyang University of Technology, Shenyang 110023, China)

Abstract By means of microstructure observation and XRD diffraction analysis, the influence of element W and microstructure evolution on the lattice parameter and misfit of the nickel-based superalloys was investigated. Results show that, after full heat treatment, the γ' phase in the 7.5% W nickel-based superalloy is coherently embedded and homogeneously distributed in the γ matrix phase. The diffraction peaks of the γ'/γ phases in the nickel-based superalloy move towards left side with the increase of the element W, which results in the increase of the lattice parameters of γ'/γ phases. The reasons of the parameter increase of γ' phase in the large extent is attributed to the more element W distributed in γ' phase, which causes the misfit of γ'/γ phases to transform into the positive value from the negative value. After full heat treatment, a lower misfit value of γ'/γ phases is displayed in the superalloy, and the parameter of γ phases increases in the large extent at the role of the applied stress during tensile creep, therefore increases the absolute value of the misfit of γ'/γ phases.

Key words nickel-based superalloys; element W; XRD analysis; parameter; misfit