

Ta 含量对铸造高温合金 DZ411 长期热暴露过程中 γ' 相粗化的影响

师春伟¹, 李 辉², 崔文芳¹

(1. 东北大学材料科学与工程学院, 材料各向异性与织构(教育部)重点实验室, 辽宁沈阳 110819; 2. 中国科学院金属研究所师昌绪先进材料研究中心, 辽宁沈阳 110122)

摘要: 借鉴材料基因工程中高通量实验的做法, 采用快速凝固技术和定向凝固技术制备含Ta浓度梯度的定向合金, 并在900℃进行长期热暴露实验, 研究不同Ta浓度对铸造高温合金热暴露中 γ' 相生长速率的影响。通过对不同热暴露时间 γ' 相尺寸变化的统计, 结合粒子粗化理论计算发现, 随着Ta浓度增加, 粗化速率常数一直在减小。通过合金中有效扩散系数计算发现, 热暴露前期, 高Ta浓度处的 γ' 相形成元素平均扩散系数较低, 使得 γ' 相生长速率放缓。在长期热暴露后期, 高Ta浓度处 γ' 相生长速率依旧缓慢, 并且 γ 相基体间产生了大量位错, 经测量, 两相的相界面间的晶格错配度减小, 阻碍了相形成元素向 γ' 相内迁移, 导致 γ' 相生长速率减缓。

关键词: DZ411铸造高温合金; Ta元素; 长期热暴露; 组织稳定性

作者简介:

师春伟(1995-), 男, 硕士生, 研究方向为铸造高温合金。E-mail: 1785468723@qq.com

通讯作者:

崔文芳, 女, 教授。E-mail: cuiwf@atm.neu.edu.cn

中图分类号: TG146.2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2023)

01-0001-06

基金项目:

国家科技重大专项(J2019-VI-0020-0.35)。

收稿日期:

2022-04-09 收到初稿,

2022-05-22 收到修订稿。

加入高熔点元素的高温合金不仅具有良好的组织稳定性, 而且其抗氧化、抗热腐蚀、抗蠕变等性能也较为优良。铸造高温合金作为关键材料, 被广泛应用于航空航天、交通运输、核工程以及能源动力等领域^[1-2]。20世纪80年代, Gell等人提出镍基高温合金的设计准则, 即减少合金中降低初熔温度的微量元素添加量, 增加难熔元素Ta的含量, 适当地保留Al和Cr元素的添加量, 可使合金的固溶温度降低、 γ' 强化相的体积分数增加。基于此项准则, Gell研制的第一代高温合金PWA1480, 相比于PWA1422具有更加优异的综合力学性能^[3]。铸造高温合金是燃气轮机的关键材料, 要求合金具有数万小时的使用寿命。高温合金中元素对合金的组织稳定性和性能影响都至关重要, 但其含量变化对高温合金长期组织稳定性的影响研究报道较少^[4-5]。其中Ta含量变化对高温合金的组织、氧化性能、热裂倾向和力学性能的影响均有报道, 但未见Ta含量对高温合金长期热暴露下组织稳定性的报道。

本研究不再使用传统的单一成分试验方法, 借用材料基因工程中某一元素浓度梯度变化会对合金的显微组织引起连续变化的研究思路^[6], 制备Ta浓度呈梯度分布的DZ411合金, 探究长期热暴露过程中Ta元素含量对DZ411合金 γ' 相粗化的影响规律, 并旨在为材料基因数据库平台建设提供相应的数据支撑。

1 试验材料与方法

1.1 材料制备

采用VIM-F25大型真空感应熔炼炉进行两种母合金的冶炼, 其主要成分如表1所示。

母合金熔炼完毕后, 为使合金中的元素分布更加均匀, 需采用定向凝固技术(LMC)将两种原始母合金制备成两种定向板, 完成后将DZ411-1进行梯形切割, 放入定向型壳中待用。梯度试样的制备过程如图1所示, 首先利用快速凝固炉(HRS)

表1 原始母合金的成分配比
Table 1 Compositions of original parent alloys $w_B/\%$

合金名称	Al	Co	Cr	Mo	Ta	Ti	W	B	Ni
DZ411-1	3	9.5	13.7	1.5	2.87	5	4	0.11	余量
DZ411-2	3	9.5	13.7	1.5	5	5	4	0.11	余量

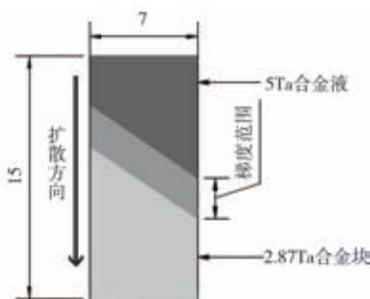


图1 梯度试样制备示意图

Fig. 1 Schematic diagram of preparation of the gradient sample

将DZ411-2定向板完全化开，保温一定时间，并同时会将装有DZ411-1定向板的型壳加热到一定温度，合金块呈熔融状态。DZ411-2合金液保温完成后浇注至型壳内，此时由于合金液的温度较高，会在二者接触面将DZ411-1部分熔化，形成一维无限长扩散偶，静置少许时间使金属液中元素快速扩散。由于合金底部呈熔融态，可在快速凝固炉中实现快速冷却，形成梯度试样。在梯度试样制备过程中，严格控制合金液保温时间、浇注温度、浇注后静置时间、定向抽拉速度等工艺参数^[7-8]。制备完成后对Ta成分梯度板进行标准热处理，具体热处理制度：1 220 °C/2 h，空冷（AC）；1 120 °C/2 h（AC）；850 °C/24 h（AC）。

1.2 长期热暴露试验

将热处理后Ta成分梯度板均匀分成5块，进行长期热暴露试验，温度为900 °C，每隔1 000 h取出一块样品。制备金相样品后，采用王水甘油电解液（王水与甘油体积比为1:1）进行电化学腐蚀，电压为4 V，时

间为10 s。利用FEI INSPECT F50扫描电镜进行组织观察，利用FEI Talos F200X透射电镜观察Ta梯度材料的位错状态，采用X射线衍射分析仪获得合金的衍射图谱，计算相的晶格常数，本次试验采用Cu K α 靶衍射，电压为40 kV，电流为40 mA。

2 结果与讨论

2.1 合金宏观形貌与元素分布

衡量梯度试样制备成功的关键因素是晶粒生长未出现较大角度的偏差，合金中未产生杂晶、小角晶界、再结晶、雀斑、条纹晶等缺陷^[9-10]，且合金中的Ta元素呈梯度分布。采用H₂O₂和HCl浓度比例约为1:1的混合溶液对试样进行浸泡腐蚀，腐蚀时长约为3 min左右，以看见晶界为准，合金的腐蚀形貌如图2所示，合金的晶粒生长良好，未产生明显缺陷。

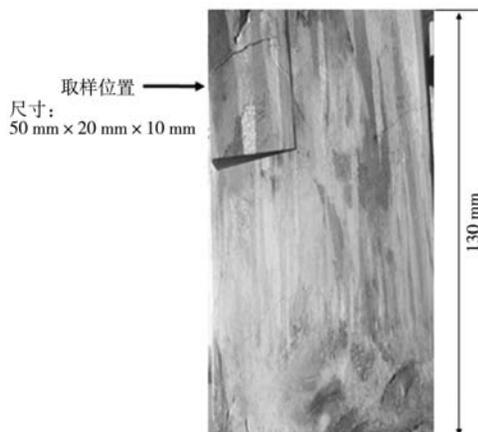


图2 合金宏观腐蚀形貌

Fig. 2 Macro corrosion morphology of alloy

采用线切割机取部分合金块制成EPMA样品（取样位置如图2左上角所示），对该样品进行合金元素含量的测定，测定结果如图3所示。如图3a所示，在距取样合金顶部10~32 mm范围内形成了Ta成分呈梯度下降分

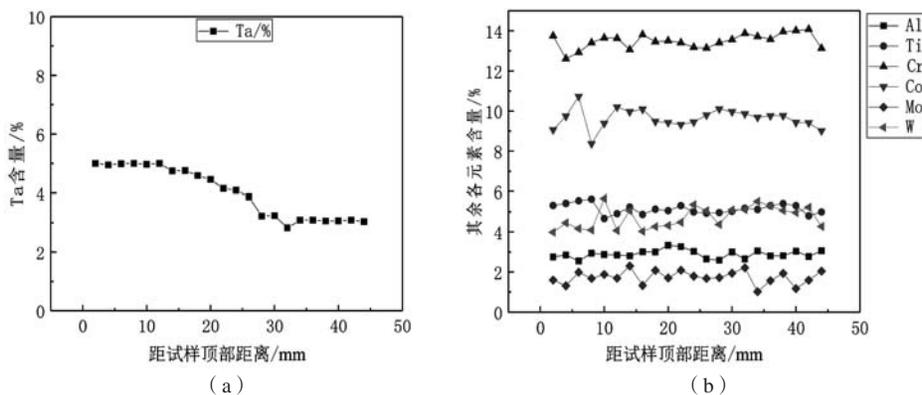


图3 切取样品中各元素的分布

Fig. 3 Distributions of elements in the cutting sample

布,如图3b所示,其他元素基本平稳分布,无较大变化,可以用于后续试验。

2.2 长期热暴露过程中 γ' 强化相形貌变化

在900 °C长期热暴露过程中,随着时间的延长,试样的枝晶干与枝晶间区域的 γ' 相均发生了较大变化,选取Ta浓度为3.0%和4.5%处在枝晶间与枝晶干 γ' 相的演变规律如图4所示。

根据所得的 γ' 强化相的组织信息,使用image-pro plus软件对所得图片进行统计分析,获得每点处Ta元素含量对应的 γ' 相平均尺寸的结果如图5所示。

结合图5通过对比可以发现,无论是在枝晶间还是在枝晶干,随着Ta含量的升高, γ' 相的尺寸在逐渐减小。随着热暴露时间的延长, γ' 相的尺寸在增大,这与奥斯特瓦尔德熟化过程一致。随着热暴露时间的延长, γ' 相并未出现退化,仍保持为近似圆形,未出现 γ' 相连接合并的退化现象。

根据经典的粒子生长动力学理论表达式^[11], γ' 析出相的粗化动力学关系可表达为式(1)。

$$d_t^n - d_0^n = kt \tag{1}$$

式中: d_t 为在长期热暴露中 t 时刻 γ' 强化相的平均尺寸; d_0 为热处理态析出相的平均尺寸; k 为粗化速率常

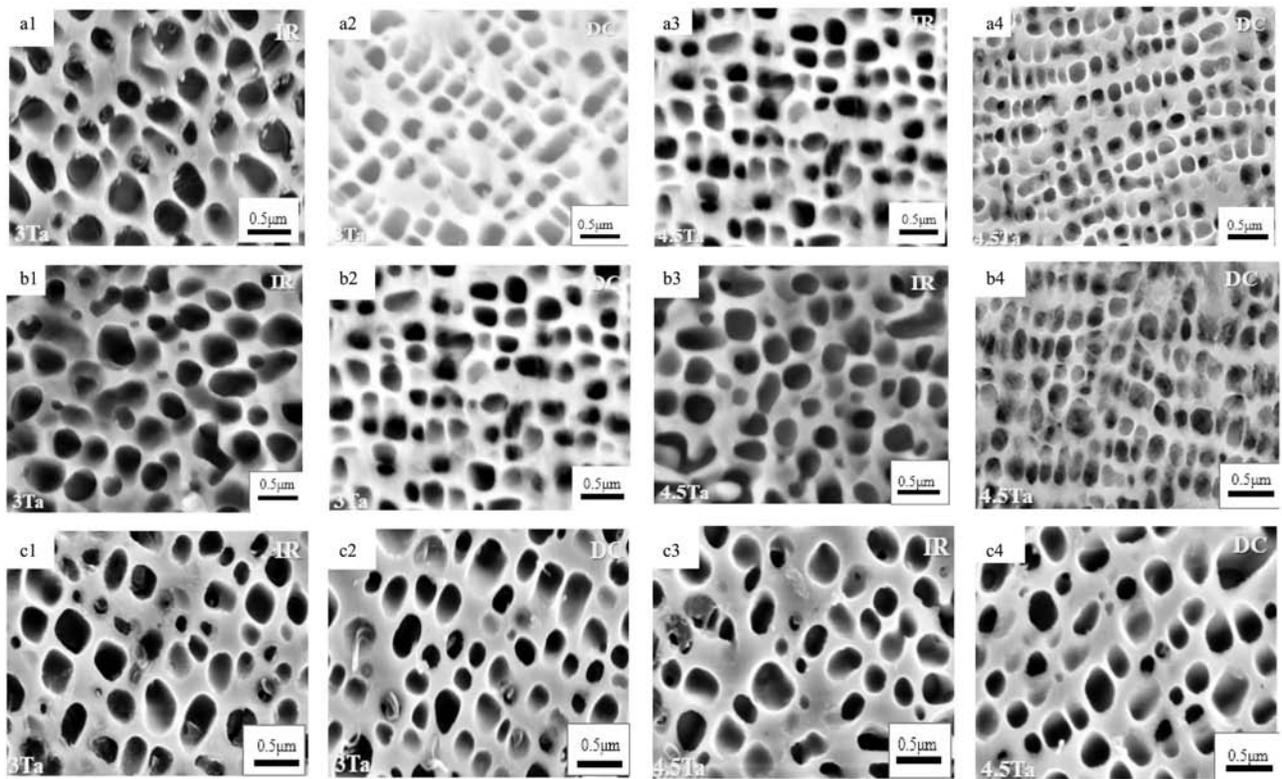


图4 Ta含量为3%和4.5%的合金0 h (a1-a4)、2 000 h (b1-b4)、4 000 h (c1-c4)的枝晶间 (IR)与枝晶干 (DC)的 γ' 强化相的形貌
Fig. 4 Morphology of the interdentritic and dendritic γ' strengthening phases of alloys with 3% and 4.5% Ta content at 0 h (a1-a4), 2 000 h (b1-b4), 4 000 h (c1-c4)

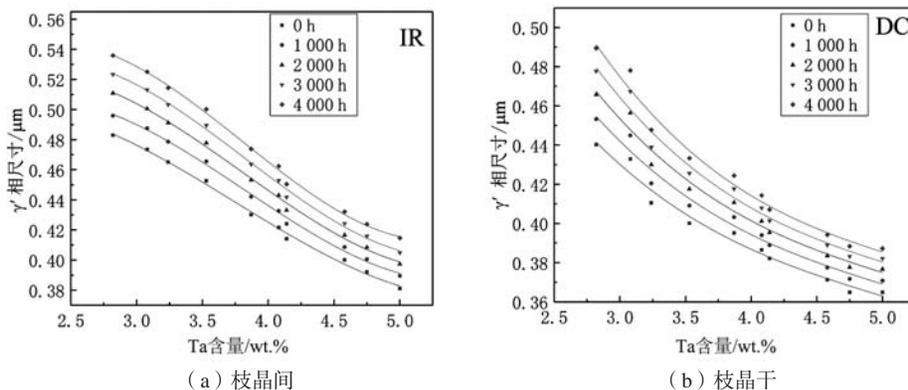


图5 长期热暴露过程中合金枝晶间与枝晶干的 γ' 强化相尺寸变化

Fig. 5 Size changes in γ' strengthening phase between interdentrite and dendrite of alloy during long-term heat exposure

数; n 为粒子生长指数。

文献[10-13]表明,最佳拟合的粒子生长指数(n)为2.9~3.3,取 n 的值为3。Ta含量为3%和4.5%,枝晶干与枝晶间中 γ' 析出相的平均尺寸与时间的关系如图6所示,基本符合式(2)。

$$d_t^3 - d_0^3 = kt \quad (2)$$

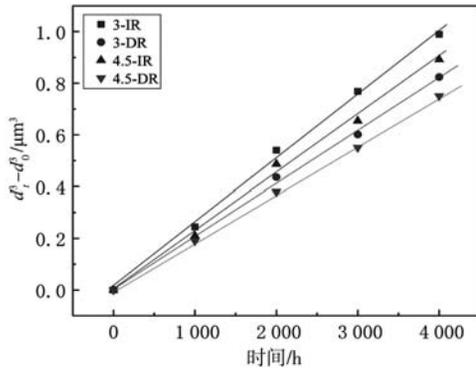


图6 热暴露时间与 γ' 相($d_t^3 - d_0^3$)之间的关系

Fig. 6 Relationship between heat exposure time and ($d_t^3 - d_0^3$) of γ' phases

图5和图7(由图5计算结果得出)表明,随着Ta含量的增加, γ' 析出相的粗化速率下降,Ta作为 γ' 相的形成元素,其浓度增加,会使 γ' 相的形成数量增加。由于Ta原子半径相对较大,以及添加量相对较多,对于其他元素向 γ' 相的扩散迁移起到一定的阻碍作用,这会使 γ' 相的尺寸变小。此外,Ta含量的增加对合金基体中其他元素的扩散速率有一定影响,本研究通过计算有效扩散系数加以证明。

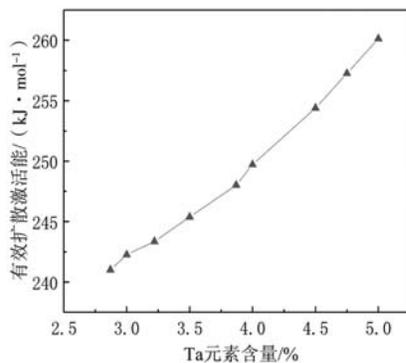
采用(3)和(4)式对合金元素的有效扩散系数 D_{eff} 进行计算^[15-16]。

$$D_{\text{eff}} = D_0^{\text{eff}} e^{-\frac{Q_{\text{eff}}}{RT}} \quad (3)$$

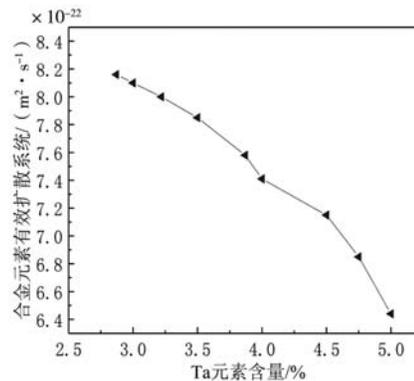
$$Q_{\text{eff}} = Q_{\text{Ni}} + \sum_m X_m Q_{m, \text{Ni}} \quad (4)$$

式中: R 为气体常数; X_m 为元素的摩尔分数; T 为温度。

表2为用于计算扩散系数所需的数据(D_0 和 $Q_{m, \text{Ni}}$)。



(a) 有效扩散激活能



(b) 平均有效扩散系数

图8 合金元素有效扩散激活能及900 °C时平均有效扩散系数

Fig. 8 Effective diffusion activation energy of alloy elements and average effective diffusion coefficient at 900 °C

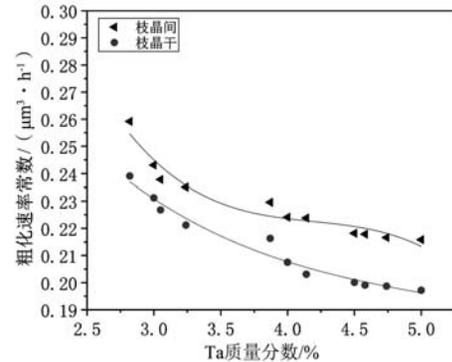


图7 不同Ta含量 γ' 相粗化速率常数

Fig. 7 Coarsening rate constant of the γ' phase under different Ta contents

表2 各元素 D_0 值以及在镍中的扩散激活能
Table 2 D_0 value of each element and diffusion activation energy in nickel

元素	$D_0 / (\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	$Q_{m, \text{Ni}} / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
Cr	5.2×10^{-4}	289
Co	7.5×10^{-5}	285.1
W	8.0×10^{-6}	264
Ta	2.2×10^{-5}	251
Al	1.3×10^{-4}	256
Ti	4.1×10^{-4}	275
Mo	1.2×10^{-4}	281.3
Ni	2.3×10^{-4}	287

D_{eff} 采用算术平均值的方法进行计算。不同Ta浓度的合金有效扩散系数计算结果如图8所示。

上述计算是对于扩散通道是纯 γ 相的理论计算,是适用于前期合金中晶格缺陷较少的合金理论。在长期热暴露的后期,随着时间的延长, γ/γ' 间的错配应力会得到释放,并由此产生相间位错,这些位错在 γ/γ' 相界面进行沉积聚合^[17-18]。图9为时效时间达到2 000 h、4 000 h时,Ta含量为3.0%与4.5%的合金在[100]带轴下观测到的界面错配位错。

如图9所示,在热暴露时间达到2 000 h时,无论是高Ta浓度处,还是低Ta浓度处,合金中均没有位错产生,当长期时效达到4 000 h时,高Ta浓度处形成的位错数量较多,且分布不规则, γ' 相作为合金的强化相,相对于 γ 相,其强度要高,因此大部分位错分布于 γ 相中,合金在长期热暴露过程中,未受其他力的干扰,位错的大量增殖与合金的晶格错配度呈现一定的关系^[19-20]。针对这一现象,利用XRD对Ta含量为

4.5%,并经过2 000 h和4 000 h热暴露的样品进行分析,结果如图10所示。通过对比发现,在长期热暴露前期, γ 相与 γ' 相对应的衍射峰差异较大,因此 γ 相与 γ' 相的晶格错配度较大,但在热暴露后期, γ 相与 γ' 相衍射峰差异变小, γ 相与 γ' 相的错配度减小。晶格错配度的减小使得在长期热暴露后期,限制了 γ' 相的形成元素迁移到 γ' 相中,由于缺乏生长所需的元素,导致 γ' 相的生长速度会相应放缓。

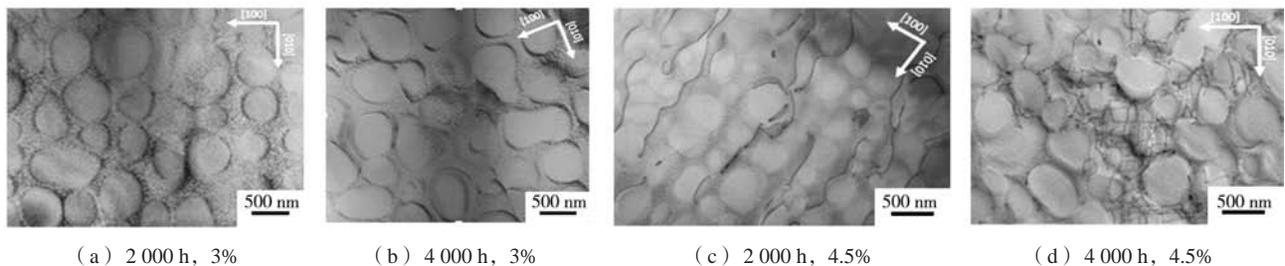


图9 热暴露2 000 h、4 000 h, Ta含量为3%、4.5%时 γ/γ' 相界面错配位错堆积形貌

Fig. 9 Morphologies of mismatch dislocation stacking in γ/γ' phase with 3% and 4.5% Ta contents after thermal exposure for 2 000 h and 4 000 h

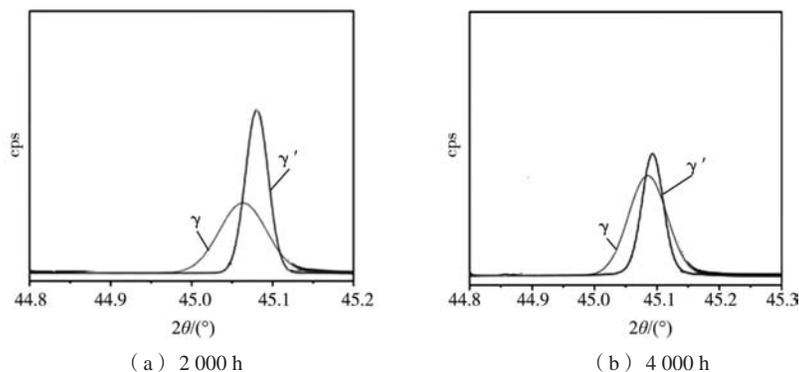


图10 Ta含量为4.5%处合金经2 000 h和4 000 h热暴露后的XRD衍射图谱

Fig. 10 XRD diffraction patterns of alloy with Ta content of 4.5% after 2 000 h and 4 000 h thermal exposure

3 结论

(1) 在铸造高温合金梯度试样中,随着Ta含量的提高, γ' 相的尺寸在逐渐减小。

(2) 随着长时热暴露时间的延长, γ' 相的尺寸在逐渐增大,梯度试样中高Ta浓度处 γ' 相的尺寸增速放缓。

(3) 随着Ta浓度梯度的增加, γ' 相形成元素的扩散速率逐渐减慢,使得 γ' 强化相的生长元素难以得到

补充,因而生长速率变缓,粗化速率常数减小。

(4) 热暴露后期,梯度试样中高Ta浓度处产生大量位错,虽然有利于元素的扩散,但合金的晶格错配应力得到释放,晶格错配度减小, γ' 相形成元素进入 γ' 相内部受到限制,使得合金的生长得不到足够元素补充,生长放缓。位错与晶格错配度共同作用使得高Ta浓度处合金的粗化速率产生变化。

参考文献:

- [1] ROLLS-ROYCE P. The jet engine [M]. London: Rolls-Royce, 1986: 45-55.
- [2] CUMPSTY N. Jet propulsion-a simple guide to the aerodynamics and thermodynamic design and performance of jet engines [M]. New York: Cambridge University Press, 2019: 3-20.
- [3] GELL M, DUHL D N, GIAMEI A F. The development of single crystal superalloy turbine blades [M]. Warrendale: Minerals, Metals & Materials Soc, 2018, 205-214.
- [4] SONG P, LIU M, JIANG X, et al. Influence of alloying elements on hot corrosion resistance of nickel-based single crystal superalloys coated with Na_2SO_4 salt at 900 $^\circ\text{C}$ [J]. Materials & Design, 2021, 197: 109197.

- [5] 郭建亭. 高温合金材料学 [M]. 北京: 科学出版社, 2008.
- [6] 宿彦京, 付华栋, 白洋, 等. 中国材料基因工程研究进展 [J]. 金属学报, 2020, 56 (10): 1313-1323.
- [7] 胡汉起. 金属凝固原理 [M]. 北京: 机械工业出版社, 2007.
- [8] 史振学, 刘世忠, 李嘉荣, 等. 抽拉速率对DD15单晶高温合金组织和力学性能的影响 [J]. 铸造, 2020, 69 (8): 803-807.
- [9] 马德新, 王富, 孙洪元, 等. 高温合金单晶铸件中杂晶缺陷的试验研究 [J]. 铸造, 2019, 68 (6): 558-566.
- [10] 马德新, 王富, 孙洪元, 等. 高温合金单晶铸件中条纹晶缺陷的试验研究 [J]. 铸造, 2019, 68 (6): 567-573.
- [11] JACKSON K. Kinetic processes: crystal growth, diffusion and phase transitions in materials [J]. Materials today, 2004, 7: 63.
- [12] JIANG X W, WANG D, XIE G, et al. The effect of long-term thermal exposure on the microstructure and stress rupture property of a directionally solidified Ni-based superalloy [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2014, 45 (13): 6016-6026.
- [13] 杨飞. B、Al和Ti对K325合金组织和性能的影响 [D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2021.
- [14] FOOTNER P K, RICHARDS B P. Long-term growth of superalloy γ' particles [J]. Journal of Materials Science, 1982, 17 (7): 2141-2153.
- [15] WU Q, LI S S, MA Y, et al. First principles calculations of alloying element diffusion coefficients in Ni using the five-frequency model [J]. Chinese Physics B, 2012, 21 (10): 109102.
- [16] JUNG S B, YAMANE T, MINAMINO Y, et al. Interdiffusion and its size effect in nickel solid solutions of Ni-Co, Ni-Cr and Ni-Ti systems [J]. Journal of Materials Science Letters, 2019, 11 (20): 1333-1337.
- [17] CARROLL L J, FENG Q, POLLOCK T M. Interfacial dislocation networks and creep in directional coarsened Ru-containing nickel-base single-crystal superalloys [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2018, 39 (6): 1290-1307.
- [18] HE C, LIU L, HUANG T, et al. The effects of misfit and diffusivity on γ' rafting in Re and Ru containing Nickel based single crystal superalloys—details in thermodynamics and dynamics [J]. Vacuum, 2021, 183: 109839.
- [19] CAMPBELL C E, BOETTINGER W J, KATTNER U R. Development of a diffusion mobility database for Ni-base superalloys [J]. Acta Materialia, 2002, 50 (4): 775-792.
- [20] LONG H, WEI H, LIU Y, et al. Effect of lattice misfit on the evolution of the dislocation structure in Ni-based single crystal superalloys during thermal exposure [J]. Acta Materialia, 2016, 120: 95-107.

Effect of Ta Content on γ' Phase Coarsening During Long-Term Thermal Exposure of DZ411 Cast Superalloys

SHI Chun-wei¹, LI Hui², CUI Wen-fang¹

(1. Key Laboratory of Material Anisotropy and Texture (Ministry of Education), School of Materials Science and Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, Liaoning, China; 2. Shi Changxu Advanced Materials Research Center, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110122, Liaoning, China)

Abstract:

Based on the practice of high-through put experiment in material genetic engineering, directional alloys containing Ta concentration gradient were prepared by LMC and HRS directional solidification method. Long term heat exposure experiments were carried out at 900 °C to study the effects of different Ta concentrations on the growth rate of the γ' phase in the alloys. First, the change of size of the γ' phase was statistically analyzed, and then through the theoretical calculation of particle coarsening, it is found that the coarsening rate constant decreased with the increase of the Ta concentration. Through the calculation of effective diffusion coefficient in the alloy, it is found that at the high Ta concentration in the early stage of the heat exposure, the average diffusion coefficient of the γ' phase forming elements was low, which made the growth rate of the γ' phase slows down. In the late stage of the long-term heat exposure, at high Ta concentration, the growth rate of the γ' phase was still slow, and a large number of dislocations were generated between the γ phase matrix. After measurement, the lattice mismatch between the γ/γ' phase interfaces of the two phases decreases, which hinders the orientation of γ' phase forming elements in γ' phase migration, and γ' phase growth rate becomes slow.

Key words: DZ411 cast superalloys; Ta element; long-term heat exposure; microstructure stability
