

# 加 Re 新型单晶高温合金熔体与 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 型壳界面状况研究

The Study on the Boundary Condition between  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Mould Shell and a New Type Single Crystal Superalloy with Re

曾 强, 张德堂, 马书伟, 张 勇, 曹腊梅 (北京航空材料研究院, 北京 100095)

ZENG Qiang, ZHANG De-tang, MA Shu-wei, ZHANG Yong, CAO La-mei  
(Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

**摘要:** 对加入 Re 的新型单晶高温合金与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  型壳之间的界面状况进行了研究。结果表明, 在 1550 °C 下, 熔融的合金液体不会与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  型壳产生反应,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  型壳是与 DD3+ 2Re (wt%) 新一代单晶配合良好的材料。

**关键词:** 高温合金; 型壳; 界面

中图分类号: TG21 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381 (2001) 05-0020-02

**Abstract:** The boundary condition between  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mould shell and a new type single crystal superalloy has been investigated. The results show that the melted superalloy does not react with  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mould shell, and the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mould shell is a good kind of material to match the DD3+ Re (2%wt) superalloy.

**Key words:** superalloy; mould shell; interface

单晶高温合金的发展速度很快, 第二、三代单晶合金的出现和应用, 使得航空发动机和地面燃气轮机的性能大幅度提高。随着难熔金属元素 (Ta, Re, W, Mo, Hf, Y) 加入量的增加, 使发动机涡轮进口温度提高了近 300 °C<sup>[1]</sup>。尤其是 Re 元素, 它对单晶合金的蠕变强度的影响很大<sup>[2,3]</sup>, 3% Re 和 6% Re 是第二代、第三代单晶合金的主要特征<sup>[4]</sup>。Hf, Y 等元素加入到高温合金中, 在熔炼时, 与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  型壳发生了剧烈的反应。Re 的加入是否会与现有的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  型壳反应, 这个问题对于含 Re 合金的熔模铸造技术显得异常重要。因此, 研究加 Re 熔体与型壳的界面反应将对熔模铸造技术的研究提供依据<sup>[6]</sup>, 对新型型壳、型芯的研制和铸造返回料的再利用提供可靠的技术保障。

## 1 实验材料和方法

试验材料采用新研制的 DD3+ 2Re (wt%) 新一代单晶, 型芯、型壳材料的主要成分为  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$ , 并将其制成 12mm × 12mm × 12mm 的陶瓷坩埚。将合金切成 12mm × 12mm × 12mm 的立方体, 磨掉接触层, 在砂轮上打掉尖角后, 放入坩埚中。将盛有合金的坩埚放入真空炉中, 在 1550 °C 中使其熔化, 并保温 1h, 随炉冷却后取出。

铸件脱壳后, 合金表面与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷型壳界面接

触表面分别通过能谱和 X 射线衍射进行了成分和晶体结构分析。试样表面真空蒸镀金膜后用扫描电镜观察。

## 2 试验结果与讨论

### 2.1 金属表面

用肉眼观察, 合金与型壳界面的接触表面呈灰白色, 与未加 Re 时的界面接触表面相似, 无明显的粘砂现象。

对试样的横截面进行光学金相观察表明, 界面处的合金组织结构与合金基体组织相同, 粗大的枝晶组织由基体到界面, 未发现任何的变化, 如图 1 所示。

利用扫描电镜对合金进行低倍观察表明, 接触表面不均匀, 表面粘有一层白色物质 (图 2)。从图中可明显看出, 白色物质由大小不等的颗粒组成。

为了确定接触表面的成分, 对其表面进行面能谱分析, 结果表明, 接触表面的白色物由 Al 和 O 两种元素构成。

对接触表面进行 X 射线衍射分析, 其 XRD 图谱及数据如图 3 所示。

它与 ASTM 卡片 43-1484 号的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  数据吻合, 证实金属壳模界面有大量的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  相存在。

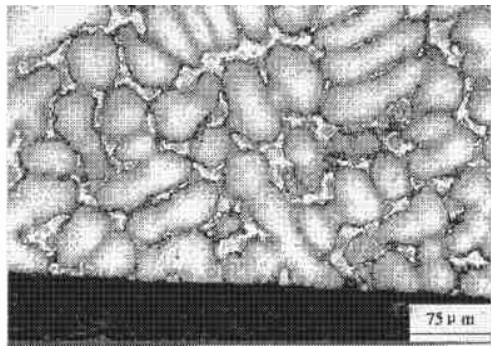


图1 DD3+ 2Re (wt%) 合金基体与界面处形貌

Fig. 1 The boundary morphology of DD3+ 2Re (wt%) superalloy and mould shell

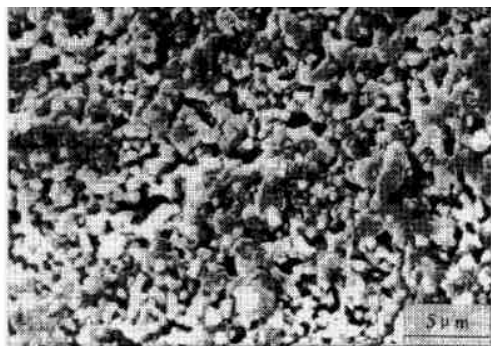


图2 DD3+ 2Re (wt%) 合金接触表面

Fig. 2 The interface on the side of DD3+ 2Re (wt%) superalloy

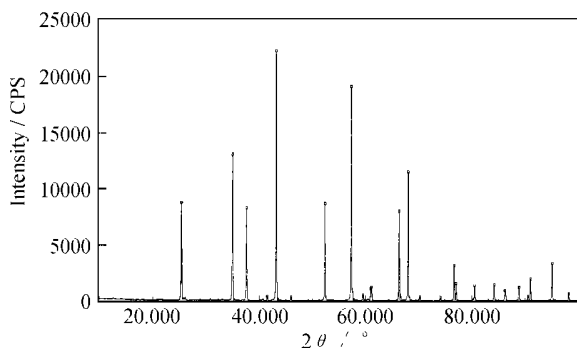


图3 DD3+ 2Re (wt%) 合金表面接触面的 X 射线衍射图谱

Fig. 3 The XRD pattern of the interface on the side of DD3+ 2Re (wt%) superalloy

## 2.2 型壳表面分析

利用扫描电镜对型壳表面进行了观察, 可以看到, 它们是由粗大颗粒组成, 这些颗粒无规则的罗列在一起, 之间存在着空隙。并且, 接触表面上有大小不一的白色圆形颗粒, 直径在  $1\text{ }\mu\text{m}$  左右, 如图4所示。

对粘着于型壳表面的小颗粒做能谱分析 (图5), 发现其与 DD3+ 2Re (wt%) 合金基体成分相近, 说

明型壳接触表面上的白色颗粒为吸附在型壳表层上的金属基体。

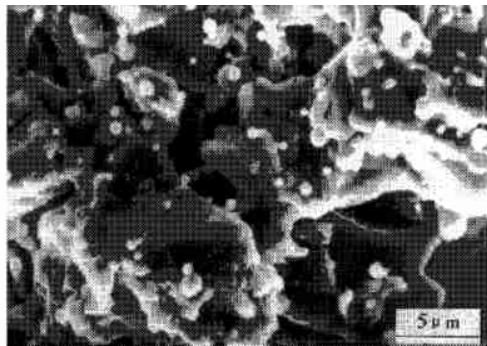


图4 型壳表面接触面形貌

Fig. 4 The interface on the side of mould shell

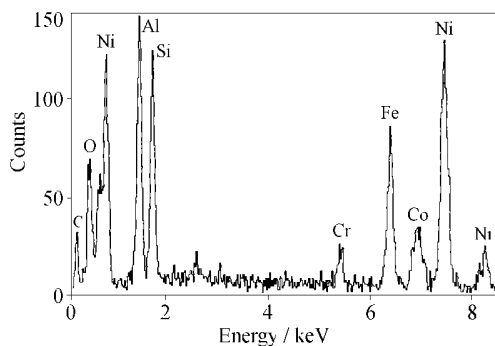


图5 型壳表面点分析衍射图谱

Fig. 5 The pattern of point analysis on the surface of mould shell

## 2.3 分析结果

以上的试验结果表明, DD3+ 2Re (wt%) 高温合金在  $1550^\circ\text{C}$  下熔化时, Re 的加入不会使其与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  型壳产生反应。

在  $1550^\circ\text{C}$  下, 根据 Gibbs-Helmholtz 方程,

$$G = H - TS$$

其中,  $G$  为生成自由能,  $H$  为标准生成焓,  $S$  为标准熵,  $T$  为温度。

可根据由物理化学手册<sup>[7]</sup>所提供的数据, 由此公式算出  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的生成自由能为  $-1102\text{ kJ}$ , 可知  $\text{ReO}_2$  的生成自由能为  $-15.4\text{ kJ}$ ,  $\text{SiO}_2$  的生成自由能为  $-566.9\text{ kJ}$ 。

由此可知, 在此温度下,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  与  $\text{SiO}_2$  的生成自由能要比  $\text{ReO}_2$  的生成自由能低, 故 Re 的加入不可能与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  反应生成  $\text{ReO}_2$ , 也不可能与  $\text{SiO}_2$  发生反应。

由于  $\text{Al}_2\text{O}_3$  型壳疏松,  $1550^\circ\text{C}$  时, 熔融的金属液体与其充分接触, DD3+ 2Re (wt%) 合金凝固时在界面处必然要粘接一层  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 而疏松的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  型壳中的空隙就像毛细管一样, 会吸附一些金属液滴, 凝固

(下转第8页)

(1) 在原位复合材料中, 先产生弥散强化。从其透射组织中可看出, 细小的  $\text{Al}_3\text{Ti}$  均匀弥散分布在  $\text{Al}$  基体晶粒内。在拉伸变形过程中, 细小弥散分布的  $\text{Al}_3\text{Ti}$  相与位错发生交互作用, 由于位错无法切过, 故只能绕过。滑移位错与析出相发生缠绕, 许多位错在析出相前终止, 造成位错在析出相前的塞积, 从而对复合材料产生强化作用, 如图 9 所示。

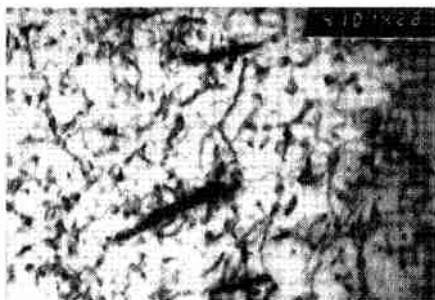


图 9 原位复合材料中的位错组态

Fig. 9 Dislocation form of  $\text{Al}_3\text{Ti}/\text{ZL101}$  in situ composite

(2) 细晶强化。晶粒细化产生的晶界强化是原位复合材料的重要机制之一。晶粒度与屈服强度之间的关系符合 Hall-Petch 公式:

$$\sigma_s = \sigma_0 + Kd^{-1/2}$$

(3)  $\text{Al}$  基体与增强相热膨胀系数的差异使基体内产生残余热应力, 从而产生加工硬化, 提高强度。

(4) 原位反应的自身特点也决定了原位复合材料具有较高的强度。在  $\text{Al}_3\text{Ti}/\text{ZL101}$  原位复合材料中,  $\text{Al}_3\text{Ti}$  相与基体结合强度高, 能够有效地完成载荷从基体向增强相的传递, 使  $\text{Al}_3\text{Ti}$  颗粒自身发挥更高的承载能力, 从而有较高的强度。

### 3 结论

(1)  $\text{Al}_3\text{Ti}/\text{ZL101}$  原位复合材料的最佳成分配比重量百分比为:  $\text{Mg}$  0.35%,  $\text{Si}$  7%,  $\text{Ti}$  3.5%。其制备工艺为: 在特定温度下, 往  $\text{ZL101}$  基体材料中加入  $\text{TiO}_2$ , 发生直接反应, 形成  $\text{Al}_3\text{Ti}/\text{ZL101}$  复合材料; 在正确的制备工艺下, 所生成的增强相  $\text{Al}_3\text{Ti}$  的形态为杆状, 平均尺寸 0.5  $\mu\text{m}$  左右, 均匀弥散地分布于  $\text{Al}$  晶粒内部; 其所制备的  $\text{Al}_3\text{Ti}/\text{ZL101}$  原位复合材料, 室温强度和布氏硬度分别达到 348 MPa 和 112, 延伸率 4.7%, 弹性模量达到 91 GPa。

(2) 与基体  $\text{ZL101}$  相比, 该原位复合材料热处理后的强度提高, 硬度提高, 延伸率也提高, 这是原位复合材料与外加增强体的复合材料的最大不同。

(3) 原位复合材料中, 多种强化机制同时起作用, 复合材料强度的提高是多种强化机制综合作用的结

果。其中, 细晶强化和弥散强化是主要强化机制。

### 参考文献

- [1] 张国定, 赵昌正. 金属基复合材料 [M]. 上海: 上海交通大学出版社, 1996.
- [2] 严有为, 魏伯康等. 金属基原位 (In Situ) 复合材料的研究现状及发展趋势 [J]. 特种铸造及有色合金, 1998 (1): 47.
- [3] 李春玉, 李英. 原位反应复合法制备金属基复合材料的进展 [J]. 材料工程, 1998 (11): 8-11.
- [4] Mohanty P S, Gruzleski J E. Mechanism of Grain Refinement Aluminum [J]. Acta Mater, 1995, 43 (5): 2001-2012.
- [5] 廖恒成, 方位贤等. 铸造  $\text{Al-Si}$  合金熔体处理-晶粒细化 [J]. 特种铸造及有色合金, 1999, (3): 49-53.
- [6] 张淑英, 陈玉勇等. 喷射沉积  $\text{Al-5.5Cu/TiAl}_3$  自生复合材料的微观组织及界面结构 [J]. 中国有色金属学报, 1999, 9 (1): 8-14.

收稿日期: 2000-10-31; 修订日期: 2001-03-15

作者简介: 赵玉厚 (1961-), 男, 汉, 副教授, 硕士。主要从事铝基复合材料研究, 联系地址: 西安交通大学材料科学与工程学院 (710049)。

本文编辑: 李海霞

\* \* \* \* \*

(上接第 21 页)

后, 它们成颗粒状分布在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  基体上。

### 3 结论

(1)  $\text{Re}$  是化学性质稳定的元素, 它到 DD3 单晶合金加入不会促进该合金与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  型芯、型壳的界面反应;

(2) 现有的型壳材料为良好的铸造材料。

### 参考文献

- [1] Zheng Yunrong. Superalloys, 1988, ed. D N Duhl et al, TMS, 1988, 335.
- [2] G L Erickson. The Second Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing, June 1995, Korea, 8.
- [3] W S Walston. Superalloys, 1996, ed. R D Kissinger, et al, TMS, 1996, 27.
- [4] 李嘉荣等. 材料工程, 1998, 1: 3.
- [5] 郑运荣, 马书伟. 理学 X 射线衍射仪用户协会论文选集, 1997, 10 (2): 65.
- [6] M 吉莫尼斯. 航空材料学报, 1991, 9, 11 (3): Supp. 62.
- [7] Robert C West. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 78th 5-1.

收稿日期: 2000-05-22; 修订日期: 2001-02-15

作者简介: 曾强 (1974-), 男, 助理工程师, 联系地址: 北京市 81 信箱 4 分箱 (100095)。

本文编辑: 全宏声