

一种镍基单晶合金高温长期时效后的组织与力学性能

Microstructure and Mechanical Properties of a Nickel Base Single Crystal Alloy Long Term Aged at High Temperature

任英磊^{1,2}, 金涛¹, 管恒荣¹, 胡壮麒¹

(1 中国科学院金属研究所, 沈阳 110016;

2 沈阳工业大学材料科学与工程学院, 沈阳 110023)

REN Ying-lei^{1,2}, JIN Tao¹, GUAN Heng-rong¹, HU Zhuang-qi¹

(1 Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China; 2 School of Materials Science and Engineering, Shenyang University of Technology, Shenyang 110023, China)

摘要: 研究了高温长期时效对一种镍基单晶合金组织和在 1010 / 248MPa 条件下的持久性能的影响。结果表明: 950 时效 500h 以前, 合金的持久性能变化不大, 时效 1000h 后合金的持久性能大幅度降低, 1050 时效 100h 后, 合金的持久性能便开始明显下降, 持久性能降低的原因是 相尺寸的增大及形状不规整。合金在 950 时效 500h 和 1050 时效 100h 后, 相开始沿不同的 [100] 方向长大, / 相界面能和弹性应变能的降低是 相长大的驱动力。

关键词: 单晶合金; 长期时效; 相; 持久性能

中图分类号: TG132.3⁺2; TG115.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381 (2004) 02-0014-04

Abstract: The influence of microstructure after long time aging at high temperature on the stress rupture at 1010 / 248MPa was investigated. The results showed that the stress rupture properties of specimens after aging at 950 for less than 500h were not significantly changed, whereas the stress rupture properties were greatly reduced after aging for 1000 hours. Furthermore, the stress rupture properties began to reduce significantly aged at 1050 for 500 hours due to the enlarged size of phase and its anomalous shape. The phases began to grow at direction of [100] after the specimens aging at 950 for 500h and 1050 for 100h. The interfacial energy of / phases and the reduction of elastic strain energy was the driving force for phase's growth.

Key words: single crystal alloy; long term aging; phase; stress rupture

在高温长期时效过程中, 高温合金保持组织和性能稳定性是非常重要的, 长期以来, 高温合金组织与性能稳定性的研究受到了人们广泛的重视^[1-4]。

镍基单晶合金是在普通铸造和定向凝固基础上发展起来的新型高温合金, 单晶合金由于无晶界, 不存在高温晶界弱化及纵向晶界裂纹等问题, 使得单晶合金具有优异的高温力学性能, 主要用作航空发动机涡轮叶片材料。叶片通常在高温、载荷下工作, 所处的状态很复杂, 近年来对叶片材料承受温度的能力要求越来越高。单晶合金中具有高体积分数的 相, 相与 基体保持共格关系, 相的形状、尺寸、分布对单晶合金的力学性能有很大的影响^[5-7]。

因此, 弄清高温长期时效对单晶合金组织与性能的影响是非常重要的, 本工作研究了一种镍基单晶合金在 950 和 1050 经不同时间时效后组织与性能

的变化, 为该合金的研制及安全使用提供依据。

1 材料及实验方法

用真空感应炉熔炼母合金, 在高温梯度定向凝固炉中, 采用选晶法制取 [001] 取向的镍基单晶合金试棒, 合金的成分为 Ni-Cr-Co-Mo-W-Al-Ti-Ta, 试样从 16mm 的单晶试棒上切取, 长期时效试样观察面的法线方向为 [001] 取向, 持久断裂试样观察面的法线方向为 [100] 取向。首先对试样进行热处理, 热处理工艺为 1310 / 4h, AC+ 1080 / 4h, AC+ 870 / 24h, AC; 对热处理后的单晶试样在 950, 1050 分别进行 100, 500, 1000, 1400h 等不同时间的时效处理, 在 1010 / 248MPa 条件下进行持久性能的测试, 在 JSM-6301F 场发射扫描电镜上对合金组织进行观察。

2 试验结果与分析

合金经 950 长期时效后, 在 1010 / 248MPa 条件下进行了持久性能测试, 结果见表 1。可以看出, 时效时间低于 500h 时, 合金持久性能与时效前相比变化不大, 进一步延长时效时间, 合金持久性能呈下降趋势, 时效 1000h 后持久性能明显降低。合金在 1050 长期时效后, 在 1010 / 248MPa 条件下进行了持久性能的测试, 结果表明时效 100h 后, 合金持久性能开始下降约 42%, 时效 500h 后的合金持久性能与时效 100h 相比, 略有下降。时效时间超过 1000h 后, 持久寿命大幅度降低, 时效 1000h 后的持久寿命为时效前的 16% (见表 2)。

表 1 合金经 950 长期时效后在 1010 / 248MPa 条件下的持久性能

Table 1 Stress rupture properties of alloy at 1010 / 248MPa after aging at 950

Aging time/h	Rupture life/h	σ / %	ϵ / %
0	60	24.5	38.6
100	58.5	33.5	50.6
500	55.6	27.5	42.9
1000	45.6	30.0	48.3
1400	45.2	31.8	45.7

表 2 合金经 1050 长期时效后在 1010 / 248MPa 条件下的持久性能

Table 2 Stress rupture properties of alloy at 1010 / 248MPa after aging at 1050

Aging time/h	Rupture life/h	σ / %	ϵ / %
0	60	24.5	38.6
100	35	39.6	46.0
500	32	45.9	50.2
1000	10	88.9	61.7
1400	9.5	47.6	55.0

图 1 为 1310 / 4h, AC + 1080 / 4h, AC + 870 / 24h, AC 处理后合金的组织形貌, 相呈立方状规整分布。图 2 为经热处理后的合金在 950 长期时效后的组织形貌, 可以看出时效时间对合金的组织形貌有一定的影响, 与时效前相比, 时效 500h 后, 相开始沿不同的 [100] 方向连接长大, 相尺寸稍有增加, 见图 2a。随时效时间延长, 相呈迷宫状形貌, 尺寸明显增加, 时效时间超过 1000h 后, 相尺寸变化不大, 逐渐趋于恒定。对时效 1400h 的合金组织进行了背散射观察, 见图 2b, 结果表明无有害相析出, 说明合金组织稳定。

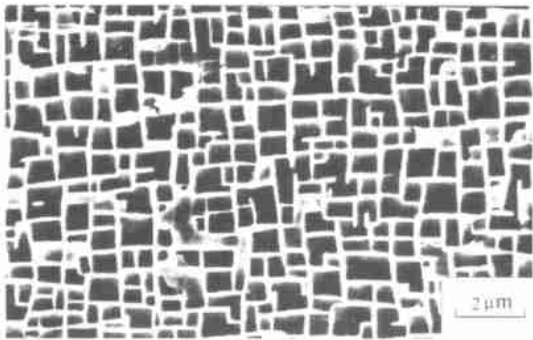


图 1 合金经 1310 / 4h, AC + 1080 / 4h, AC + 870 / 24h, AC 处理后的显微组织

Fig. 1 Microstructure of alloy treated at condition of 1310 / 4h, AC + 1080 / 4h, AC + 870 / 24h, AC

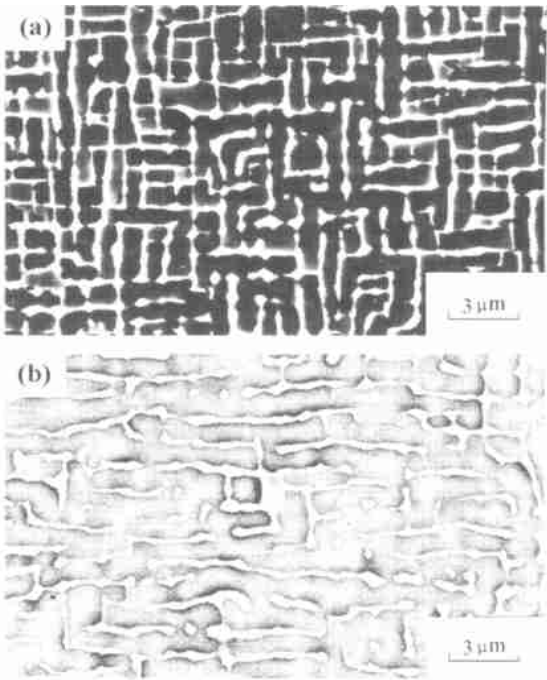


图 2 950 长期时效后合金的显微组织

Fig. 2 Microstructure of alloy after long time aging at 950 (a) 500h; (b) 1400h

合金经 1050 长期时效后的组织形貌见图 3, 由于时效温度较高, 由扩散控制的 相連結过程明显加快, 时效 100h 后, 相开始沿 [100] 方向长大, 见图 3a。随时效时间的延长, 大 相长大, 小 相溶解, 相厚度明显增加, 对 1050 时效 1400h 后的合金进行了背散射组织观察, 见图 3b, 结果表明合金中无有害相析出, 可以确定合金在 1050 时效 1400h 后的组织是稳定的。

单晶合金具有高体积分数的 相, 相与 基体之间保持共格关系, 相的形貌、尺寸、分布对单晶合金的力学性能有显著的影响, 相尺寸合适且规整分布时, 单晶合金能获得均匀的变形结构, 相对位

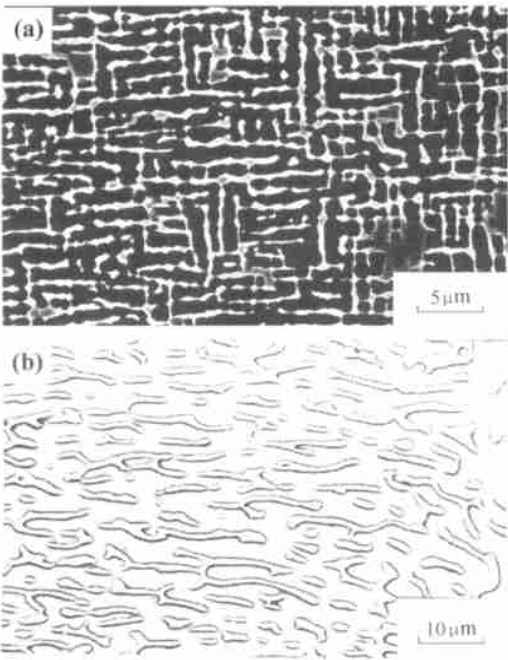


图 3 1050 长期时效后合金的显微组织
Fig. 3 Microstructure of alloy after long time aging at 1050
(a) 100h; (b) 1400h

错的阻碍作用最大, 单晶合金持久性能最好。另外, 完善的 筏状组织对提高合金的持久性能也非常有利。高温长期时效后合金的持久性能发生了变化, 表明时效后合金的持久性能与显微组织的变化密切相关, 950 时效 100h 后, 相尺寸与时效前相比没有变化, 只是 相正方度略有下降, 相对位错的阻碍作用没有受到影响, 持久断裂后形成了完善的筏状相, 见图 4a, 因此合金的持久性能与时效前几乎一样。950 时效 500h 后, 相尺寸略有长大, 持久断裂后形成了比较完善的筏状相, 见图 4b, 相的强化作用略有下降, 合金的持久性能稍有降低。时效 1400h 后, 相平均尺寸明显增大, 相形状不规整, 持久断裂后形成筏状组织不够完善, 见图 4c, 造成合金持久性能大幅度下降。合金在 1050 时效 100h 后, 相尺寸就已增大, 持久断裂后形成了比较粗大的不连续的筏状相, 见图 5, 合金持久性能与时效前相比明显降低, 随着时效时间的增加, 相尺寸不断增大, 相形状越来越不规整, 致使合金的持久性能越来越低, 持久断裂后形成了粗大的极其不完善的筏状组织, 相对位错的阻碍作用显著降低, 时效 1400h 以

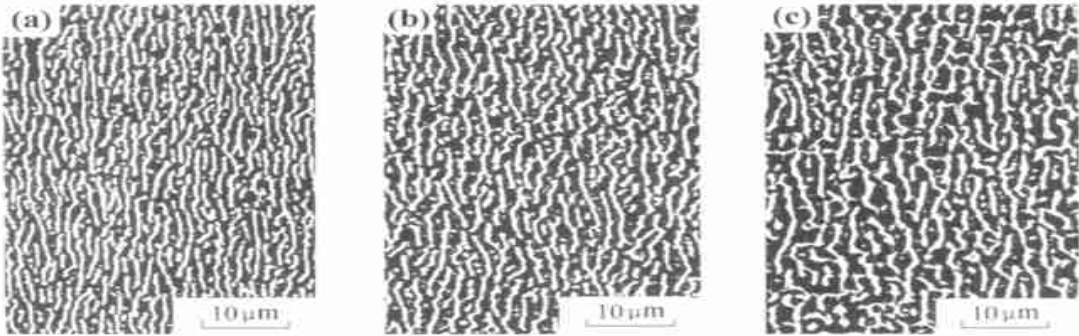


图 4 950 不同时间时效后持久断裂试样的显微组织 (应力轴方向为水平方向)
Fig. 4 Microstructure of stress ruptured specimens after aging at 950 for different times (the orientation of stress axis is horizontal direction) (a) 100h; (b) 500h; (c) 1400h

后, 合金在 1010 / 248M Pa 条件下的持久寿命仅为 9. 5h。

合金经热处理后, 相呈立方状规整分布, 相与基体保持共格关系, (001) 晶面中 [100] 方向具有较低的杨氏模量, 沿 [100] 方向具有较大的弹性应力梯度。因此, (001) 晶面的 / 两相界面在 [100] 方向具有比其它晶向较高的弹性应变能^[8], 相长大是受合金元素扩散控制的过程。950 时效 500h 时在弹性应变能和界面能的共同作用下, 相沿 [100] 方向开始长大, 随时效时间的延长, 在 / 两相共格界面出现位错网^[9]。界面网的存在协调了两相的共格错配应力, 改变了原立方相存在的弹性应力场, 沿相中心至边缘, 弹性应力梯度消失。共格弹性应变仅存

在于两相界面位错网之间的局部区域, 弹性应变梯度驱使合金元素定向扩散的作用减弱, 界面能的降低是相长大的惟一动力, / 相界面面积减小, 界面能降低, 使得相不断长大。但是, 950 长期时效时, 由于温度不高, 合金元素扩散速度较慢, 界面能降低幅度不大, 因而相长大速度也比较慢, 时效 1000h 后, 相相貌几乎没有变化, 说明相长大受到了 / 相界面共格错配应力的限制, 相厚度趋于恒定。1050 长期时效时, 由于时效温度较高, 合金元素扩散速度快, 界面能降低幅度大, 致使相长大速度明显快于 950 长期时效。

3 结论

(1) 950 时效 500h 以前, 合金的持久性能变化

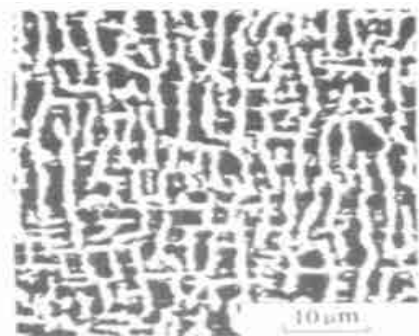


图 5 1050 时效 100h 持久断裂后试样的显微组织 (应力轴方向为水平方向)

Fig. 5 Microstructure of stress ruptured specimen after aging at 1050 for 100h (the orientation of stress axis is horizontal direction)

参考文献

- [1] TAWANCY H M. Long-term ageing characteristics of hastelloy alloy X [J]. J Mater Sci, 1983, 18: 2976– 2986.
- [2] LAI G Y. An investigation of the thermal stability of a commercial Ni-Cr-Fe-Mo alloy (hastelloy alloy X) [J]. Metall Trans A, 1978, 9A: 827– 833.
- [3] 王淑荷, 郭建亭, 赖万慧, 等. GH903 高温合金 650 长期时效后的组织与性能 [J]. 金属学报, 1990, 26: A432– 435.
- [4] 姜文辉, 姚向东, 管恒荣, 胡壮麒. DZ40M 钴基高温合金 950 长期时效后的组织与性能 [J]. 金属学报, 1998, 35: 1289– 1292.
- [5] CARON P and KHAN T. Improvement of creep strength in a nickel-base single crystal superalloy by heat treatment [J]. Mater Sci and Eng, 1983, 61: 173– 184.
- [6] CARON P, et al. Creep deformation anisotropy in single crystal superalloys [C]. IN Superalloy [C]. 1988, 215– 224.
- [7] MACKAY RA, NATHAL M V, PEARSON D D. Influence of the molybdenum on the creep properties of nickel-base superalloy single crystals [J]. Metall Trans A, 1990, 21A: 381– 388.
- [8] MULLER L, et al. Modelling thermal misfit stresses in nickel-base superalloys containing high volume fraction of γ' phase [J]. Acta metall Mater, 1992, 40 (6): 1321– 1327.
- [9] 田素贵. 单晶镍基合金组织演化与蠕变行为及微观特征的研究 [D]. 沈阳: 东北大学, 1998.

收稿日期: 2003-05-13; 修订日期: 2003-11-10

作者简介: 任英磊 (1964–) 男, 副教授, 博士研究生, 现主要从事高温合金及金属基复合材料方面的研究, 联系地址: 沈阳工业大学材料科学与工程学院金属材料工程教研室 (110023)。

不大, 时效 1000h 后合金的持久性能大幅度降低, 1050 时效 100h 后, 合金的持久性能便开始明显下降, 持久性能降低的原因是 相尺寸的增大及形状不规整。

(2) 合金在 950 时效 500h 和 1050 时效 100h 后, 相开始沿不同的 $[100]$ 方向长大。

(3) γ/γ' 相界面能和弹性应变能的降低是 相长大的驱动力, 长期时效过程中无有害相析出, 合金的组织是稳定的。

(上接第 13 页)

对于空气活化 40min 和二氧化碳活化 1h 的碳纳米管, 它们分别在空气活化的粉体和二氧化碳活化的粉体中都具有比表面积最大和中孔的孔容比例最高的优势, 由它们制备的双电层电容器的比电容在各自的电容器序列中都是最高的。但由空气活化的碳纳米管制备的电极板, 相应的电容器的比电容的提高幅度高于二氧化碳活化的碳纳米管制备的电极板制成的电容器, 前者最多提高 1 倍, 后者最多提高 60%, 这是由于空气对碳纳米管的活化作用更显著, 如前所述。

图 5, 6 还显示随活化时间的延长, 电容器的等效串联电阻下降, 这是由于随活化时间延长, 影响导电性的非晶碳等杂质被去除的比例增加, 使相应的基于碳纳米管的双电层电容器电极板电阻下降。

3 结论

高温空气和二氧化碳活化可以改变碳纳米管的聚集状态和本征结构, 有效地提高粉体的比表面积。利用活化后的碳纳米管粉体制备的双电层电容器的

比电容显著提高, 等效串联电阻有所下降, 比电容与粉体活化时间有关。说明对碳纳米管进行气体活化是提高碳纳米管双电层电容器性能的有效途径。

参考文献

- [1] 张彬, 等. 双电层电容器碳纳米管固体极板的制备 [J]. 电子学报, 2000, 28 (8): 13– 15.
- [2] HAMADA N, et al. New one-dimensional conductors: graphitic microtubules [J]. Phys Rev Lett, 1992, 68 (2): 1579– 1581.
- [3] NOMOTO S, et al. Advanced capacitors and their application [J]. J Power Source, 2001, 97-8: 807– 811.
- [4] SONG H K, et al. Electrochemical Impedance Spectroscopy of Porous Electrodes: the Effect of Pore size Distribution [J]. Electrochemical Acta, 1999, 44 (20): 3513– 3519.
- [5] QU D, SHI H. Studies of activated carbons used in double-layer capacitors [J]. J Power Source, 1998, 74 (1): 99– 107.
- [6] ENDO M, TAKEUCHI K, IGARASHI S. The production and structure of pyrolytic carbon nanotubes (PCNTs) [J]. J Phys Chem Sol, 1993, 54 (12): 1841– 1848.

收稿日期: 2002-01-13; 修订日期: 2003-12-16

作者简介: 李辰砂 (1969–), 男, 助理研究员, 博士研究生, 现从事碳纳米管的基础与电学领域的应用研究, 联系地址: 清华大学核研院新材料研究室 (102201)。