

一种第 3 代单晶高温合金固溶热处理组织研究

马德新^{1,2}, 赵运兴^{1,2}, 李清涛¹, 徐维台¹, 皮立波¹, 李重行¹, 徐福泽^{1,3}

(1. 深圳万泽中南研究院, 广东 深圳 518004)

(2. 中南大学 粉末冶金研究院, 湖南 长沙 410083)

(3. 中南大学 机电工程学院, 湖南 长沙 410083)

摘要: 对一种第 3 代单晶高温合金的试棒进行了固溶热处理试验, 研究了热处理气氛对试棒表面层组织的影响, 探讨了解决贫 Cr 层问题的新方法。结果表明, 在真空状态下进行热处理时, 发现试棒表面出现了深度约为 70 μm 的 Cr、Co 和 Re 等元素的贫化层。在高纯度的氩气气氛中热处理时, 样品出现严重的表面氧化层和熔融层, 深度达到约 1 mm。其原因是高温下充入保护气体时会大大增强炉内气氛的宏观对流, 加速试棒表面的氧化反应和合金元素挥发。为尽量减小炉内气氛对流的影响, 将实验样品装入陶瓷管进行保护, 形成相对密闭的空间, 消除大范围对流的可能性。结果表明, 该措施不但避免了合金表面的氧化反应, 也使高温下各种合金元素的挥发很快达到饱和, 避免了表面层中合金元素的蒸发, 有效防止了试棒表面贫化层的形成。

关键词: 固溶热处理; 单晶高温合金; 微观组织; 贫 Cr 层

中图分类号: TG146.1*5

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2021)09-3320-07

单晶高温合金是航空发动机涡轮叶片的首选材料。随着航空发动机推重比的提高和服役寿命的增加, 对叶片的综合性能提出了更高的要求。为了追求更好的组织、性能和承温能力, 世界各国十分重视高代次单晶高温合金的研发和应用^[1-10], 其中第 3 代单晶高温合金材料已经用于航空发动机热端部件的制造。第 3 代高温合金的主要特征是 Re 含量增加到 6% 左右, Cr 含量控制在 4% 左右, 合金中的难熔元素总量已高达 20%^[11-15]。这类高代次单晶高温合金中添加了较多的 Re 等高熔点、大原子半径、难扩散的合金元素, 显著提高了合金的熔点和固溶热处理温度。固溶热处理完成后, 单晶高温合金还需进行时效处理, 调整 γ' 相的尺寸与形态, 从而使合金既具有很高的强度, 也具有一定的塑性。

Cr 是高温合金中最重要的合金元素之一, 其主要作用是保证合金具有良好的抗氧化和耐腐蚀性能。但是在高温和真空状态下, Cr 比其它合金元素更易挥发, 有研究资料^[16]表明, 在真空度 1×10^{-3} Pa 下, Cr 在 1000 $^{\circ}\text{C}$ 就会蒸发, Ni 在 1120 $^{\circ}\text{C}$ 蒸发, Co 在 1250 $^{\circ}\text{C}$ 蒸发, 而 Mo、W 和 Ta 要在 2000 $^{\circ}\text{C}$ 以上才蒸发。在高温合金铸件的固溶热处理过程中, 往往会发生表面层 Cr 的贫化现象, 即表面层的 Cr 含量减少到低于规定的下限, 这会使铸件的高温性能受到损害^[17]。热处理的温度越高, 压力越低, Cr 元素的挥发就越严

重, 贫 Cr 层就越深。为了减小高温合金铸件表面贫 Cr 层的深度, 常用措施是在真空热处理过程中通入保护气体如氩气, 提高炉内压力, 从而抑制 Cr 元素的挥发^[18,19], 或通过添加富 Cr 的 NiCrAlY 抗氧化涂层, 使贫 Cr 层在高温服役过程中消失^[20]。

高代次单晶高温合金的高熔点和高初熔温度使得试棒的热处理需要在更高的温度下进行, 单晶试棒表面的贫 Cr 问题更加严重, 常用的防止贫 Cr 层的措施难以达到应有的效果。特别是在较大体积的工业真空炉中进行热处理时, 加入保护气体会导致炉内气氛产生较强的对流, 加剧了铸件表面 Cr 等元素的挥发。本工作对一种第 3 代单晶高温合金的试棒进行了固溶热处理试验, 研究了热处理气氛对试棒表面层组织的影响, 探讨了消除贫 Cr 层问题的新方法。

1 实验

采用第 3 代单晶高温合金 WZ30^[14]进行铸件浇注和高温固溶热处理试验, 其化学成分列于表 1。该合金的熔点约为 1416 $^{\circ}\text{C}$, 比第 2 代单晶高温合金的熔点高出约 40 $^{\circ}\text{C}$, 因而它的热处理温度也显著提高。

采用常规的熔模法制备氧化铝陶瓷型壳, 每个型壳可浇注 16 根直径为 15 mm 的单晶试棒。所用熔铸设备为 VIM-IC/DS/SC 真空定向凝固炉, 实验条件与

收稿日期: 2020-09-21

基金项目: 深圳市发展和改革委员会项目(SZDRC 20181000); 广东省重点领域研发计划项目(2019B010935001)

作者简介: 马德新, 男, 1955 年生, 博士, 教授, 深圳万泽中南研究院, 广东 深圳 518004, E-mail: d.ma@gi.rwth-aachen.de

表1 第3代单晶高温合金 WZ30 的化学成分

Table 1 Nominal composition of the alloy WZ30 ($\omega/\%$)

Cr	Co	W	Mo	Al	Ti	Ta	Re	Nb	Ni
3.5	6.0	6.5	0.4	5.8	0.15	8.0	4.95	0.1	Bal.

生产单晶叶片铸件相同。浇注前将陶瓷型壳安装在炉内激冷板上,升入加热区并抽真空。加热器升温到1550℃时,将坩埚中的合金料熔化并过热至1550℃,然后通过漏斗浇注入型壳。将型壳以3 mm/min的速度抽拉下降,穿过挡热板进入冷却区,从而形成试棒从下至上的定向冷却和定向凝固,并经选晶器实现单晶生长。定向凝固完成后从炉中取出型壳,破壳取出试棒后切割浇注系统,经过表面清理和深腐蚀后,检查所有试棒的单晶完整性,然后留下一根试棒进行铸态微观组织的金相分析,对其它试棒在15.0VPT-4022/24HVIQ型热处理炉中进行固溶热处理。热处理分3组在以下不同条件下进行。实验1:炉内真空气氛,真空度为 1×10^{-4} Pa;实验2:炉内抽真空,升温到900℃以上后加氩气分压500 Pa;实验3:炉内真空气氛(同实验1),但试棒被装入不同形状、大小和密封条件的陶瓷保护管内。

需要指出的是,实验2因结果比较特殊(见后)而重复进行了1次,但仍得到相同结果。由于在实验1和实验2的条件下都不能有效消除铸件表面的贫Cr层,因而设计并实施了实验3,改变了试棒的热处理条件,并取得了理想效果(见后)。

以上3种实验的固溶热处理制度相同,都为:1280℃/9 h+1310℃/7.5 h+1325℃/9.5 h+1340℃/6 h+氩气冷淬。值得注意的是,此固溶热处理制度的最高温度为1340℃,比第2代单晶高温合金(如DD5)的相应温度(1300℃)高了40℃,这是因为这2代高温合金的熔点相差了约40℃。

热处理完成后,将每组实验中的1个样品(分别记为样品1、样品2和样品3)沿中心剖开,得到横截面和纵截面试样,镶嵌后进行研磨、抛光和腐蚀。用NIKON MM-400光学显微镜(OM)观察金相组织,重点检验表面边界层的情况,用FEI Quanta 650 FEG扫描电镜(SEM)和EDS进行微观组织和成分分析。

2 结果与讨论

2.1 铸态组织

图1a和1b分别为WZ30试棒铸件横截面和纵截面的金相组织,由于合金元素偏析严重,使得铸态组织的树枝状特征非常明显。树枝状晶体为 γ 相基体(含有在固相状态析出的 γ' 粒子),枝晶之间的亮白色不规

则团状物为凝固后期从液体中生成的 γ/γ' 共晶组织,经测量其体积分约为9.4%,明显高于一般第1代和第2代单晶高温合金铸态组织中的 γ/γ' 共晶含量。这些大量的 γ/γ' 共晶需通过后续的固溶热处理来消除。试棒中的一次枝晶间距较小,经测量约为240 μm ,这可缩短固溶热处理过程中合金元素的固相扩散距离,有利于 γ/γ' 共晶的固溶和组织成分的均匀化。

2.2 热处理组织

样品1、2和3使用了相同的热处理设备和热处理制度,除了表面区域以外,得到了相同的热处理组织。但由于采取了不同的保护措施,在试棒周围形成不同的气氛,因而表面组织相差很大。

2.2.1 样品1(真空气氛)

图2为样品1横截面内部区域典型的微观组织OM照片。由于固溶热处理使铸件中的成分得到很大程度的均匀化,腐蚀后的枝晶组织已不如铸态清晰,但仍然能够辨别枝晶的排列状况。铸态组织中原有的大量 γ/γ' 共晶组织已基本完全固溶,热处理后几乎没有发现残余共晶。样品的微观疏松比例约为0.25%,没有出现初熔现象,说明所用的固溶热处理制度是合理的。图3是样品1内部基体典型的SEM照片,显示了固溶热处理后采用氩气冷淬产生的微小 γ' 相颗粒,尺寸约为0.4 μm 。

图4为样品1靠近外表面的纵截面金相组织。可以看到在所有表面上都出现了约70 μm 厚的亮白色边界层。

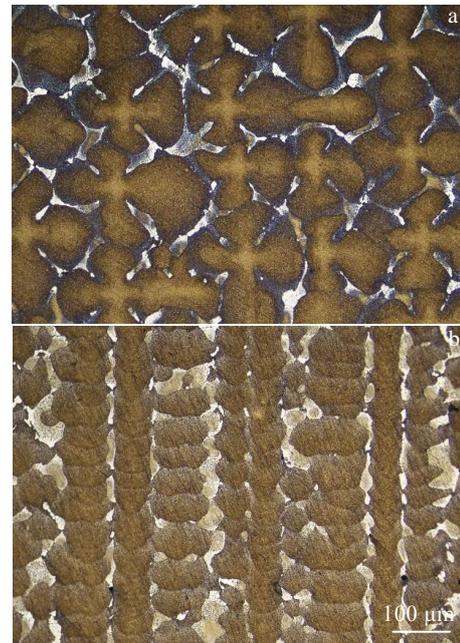


图1 铸态试棒的金相组织

Fig.1 Microstructures of transverse (a) and longitudinal (b) section of the as-cast sample

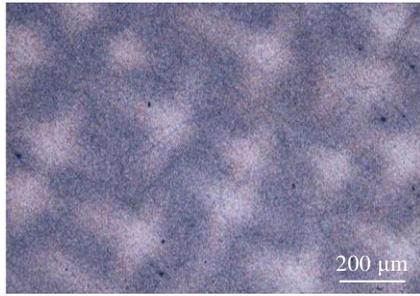


图 2 样品 1 固溶热处理后内部组织的 OM 照片

Fig.2 Transverse section OM microstructure of sample 1 after the solution heat treatment

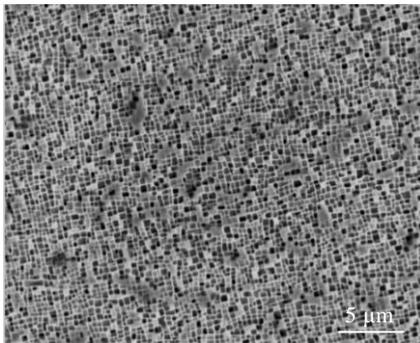


图 3 样品 1 固溶热处理后内部组织的 SEM 照片

Fig.3 SEM image of sample 1 after solution heat treatment

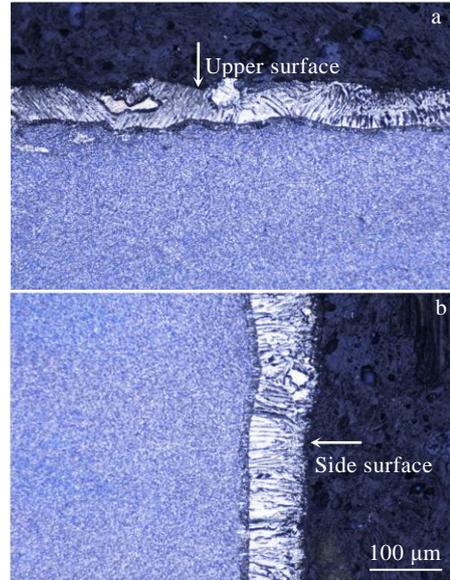


图 4 样品 1 靠近上表面和侧表面纵截面组织的 OM 照片

Fig.4 OM images of the upper surface (a) and side surface (b) of sample 1

图 5 为样品 1 表面附近区域 EDS 元素线扫描结果。表明样品表面边界层确实是贫 Cr 层。与内部基体相比，表面层中 Cr 的浓度降低了约一半。除了 Cr 以外，表面层中元素 Co 和 Re 的浓度也明显降低。与此相反，元素 Ni、Al 和 Ta 的浓度则明显上升，而元素 W 的变化不明显。所以，样品 1 表面层是 Cr、Co 和

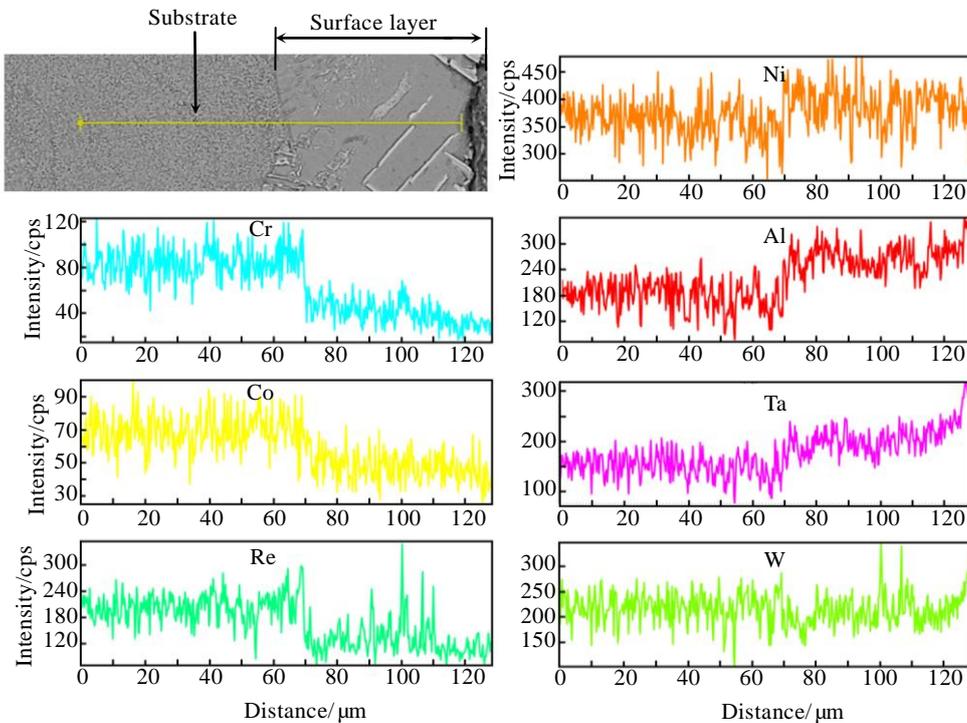


图 5 样品 1 表面边界层与基体间的 EDS 元素线扫描

Fig.5 EDS element line scanning along marked line of sample 1

Re 的贫化层，同时也是 Ni、Al 和 Ta 的富集层。另外值得注意的是元素 Al，一般在高温合金固溶处理后的边界层中 Al 与 Cr 一样呈贫化状态，但在本实验中却呈现与 Cr 相反的富化现象。

2.2.2 样品 2 (加氩气分压)

样品 2 的固溶热处理是在炉内施加 500 Pa 氩气分压的条件下进行的。其内部组织与在真空气氛下进行固溶热处理的样品 1 (图 2 和图 3) 完全相同，没有残余的粗大 γ' 相和 γ/γ' 共晶组织，也没有初熔出现。图 6a 为样品 2 某个边角处微观组织。可看到相邻的上表面和侧表面都具有较厚的表面层，最厚处可达 1 mm。经腐蚀处理后可见该表面层由 2 层组成 (图 6b)，最外层是较薄的氧化皮，在氧化皮和内部基体之间有一层较厚的熔融层，此处在高温热处理时发生了部分熔化，之后以枝晶形态重新凝固。

采用 SEM-EDS 对样品 2 表面附近区域进行了 EDS 元素线扫描 (图 7)，所测路径总长度为 1700 μm 。可以看到，样品外表面是富 Al 的氧化层，厚度约为 140 μm 。外表层和内部基体之间是厚度约为 1100 μm 的过渡层，发生了部分熔融，也出现 Cr 和 Co、Re、Ta、W 等元素的贫化。只有 Ni 和 Al 呈现相对富集，这与图 5 中样品 1 的贫 Cr 层成分检测结果相似。

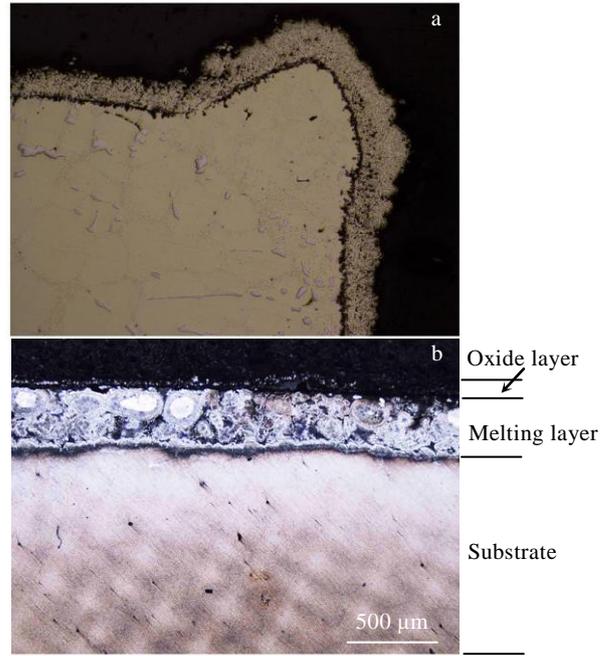


图 6 样品 2 表面附近的横截面在腐蚀前和腐蚀后的 OM 照片
Fig.6 OM images of sample 2 near the surface before (a) and after etching (b)

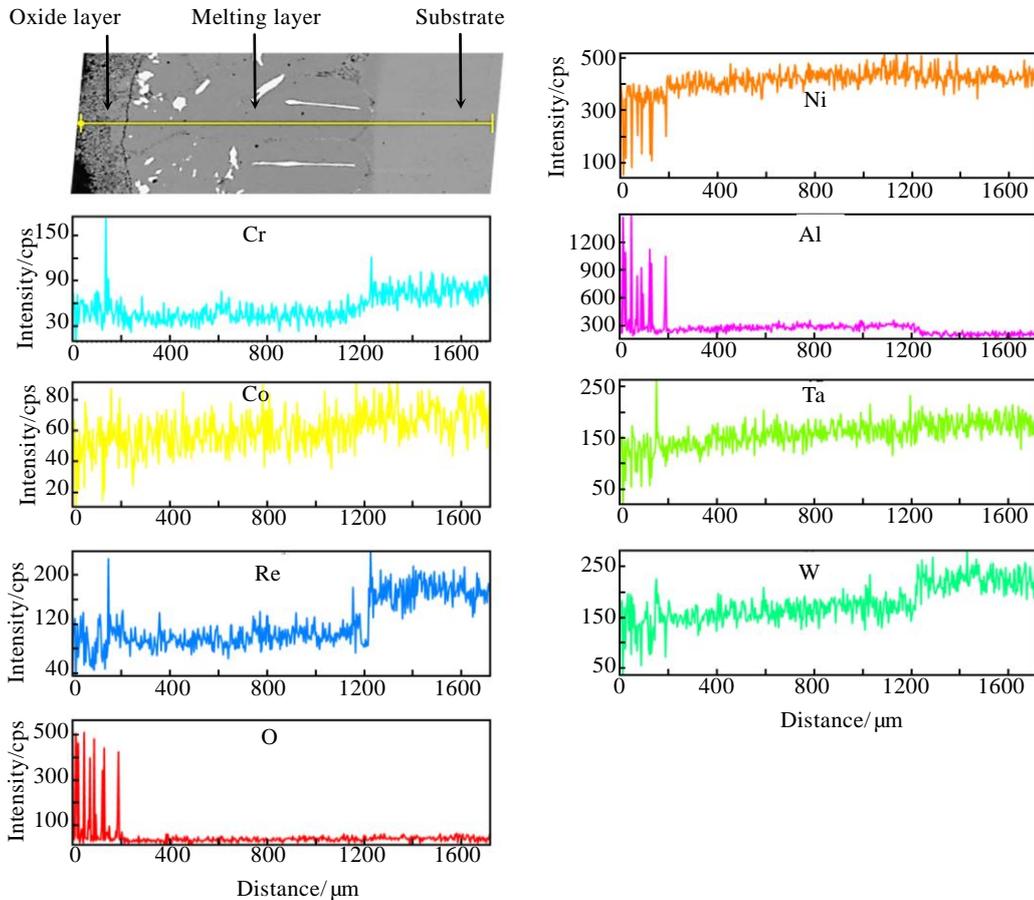


图 7 样品 2 表面附近区域的 EDS 元素线扫描

Fig.7 EDS element line scanning along marked line of sample 2

值得注意的是,虽然在样品 1 和样品 2 的表面都检测出贫 Cr 层,但 2 种贫 Cr 层的组织和成分并不相同。样品 1 的热处理是在真空状态下进行的(实验 1),表面贫化层中 3 种难熔元素(Re、W 和 Ta)的变化趋势各不相同(图 5)。元素 Re 和 Ta 在表面区域分别发生明显的贫化和富集现象,而 W 则无明显变化,总的效果并未引起合金熔点的明显降低,因此没有发生局部熔融现象。而在施加氩气分压进行热处理(实验 2)的样品 2 中发现,贫化层不但明显变厚,还发生了严重的初熔现象。同时,贫化层里的 3 种难熔元素 Re、Ta 和 W 均减少(图 7),这些难熔元素的同时贫化,造成合金熔点及固相线温度的降低,导致发生局部重熔现象,使得贫 Cr 层变成熔融层(图 6)。

如前所述,本次固溶热处理实验 2 是在施加 500 Pa 氩气分压的条件下进行的。一般情况下,在高温合金真空热处理过程中,通过通入保护气体来提高炉内压力是消除表面贫 Cr 层的常用措施。之前也曾用本试验中热处理设备对第 2 代单晶高温合金 DD5 试样进行固溶热处理,在 1300 °C 下通过施加 500 Pa 的氩气分压,有效消除了试棒表面的贫 Cr 层。但在对第 3 代单晶高温合金 WZ30 的热处理过程中施加氩气分压时,试棒表面不仅没有消除贫 Cr 层,还出现了严重的氧化和熔融现象。当时认为这种反常结果是氩气不纯造成的,但检测结果表明氩气的纯度没有问题。为了验证实验结果的可靠性,在同样条件下又重复了一次实验 2,仍然得到了如图 6 所示的相同的表面层组织,表明实验结果也没有问题。这是由于热处理时通入保护气体会产生两方面的作用,一方面会提高炉内压力,抑制 Cr 等元素的挥发;但另一方面却使炉腔内大空间的气体对流更加强烈,造成比一般真空状态下更严重的氧化反应和合金元素蒸发。从实验 2 的结果来看,对于 WZ30 合金显然是第 2 种因素作用更大,最终导致出现明显的氧化层和贫 Cr 熔融层。第 3 代单晶高温合金 WZ30 固溶处理时温度较高(1340 °C),时间较长,合金元素的挥发更严重,不能简单套用一般高温合金的热处理方法来消除贫 Cr 层。

2.2.3 样品 3 (陶瓷管保护)

在实验 3 的热处理过程中,炉腔气氛保持为真空状态,这与实验 1 相同。但试棒并不是裸露在炉腔气氛中,而是放置在相对密封的陶瓷管内。热处理后,样品 3 内部组织与样品 1 和样品 2 相似(图 2 和图 3),没有残余的粗大 γ' 相和 γ/γ' 共晶组织,也没有初熔出现。本试验结果与实验 1 和实验 2 的最大区别在于,陶瓷管的保护使得试棒表面没有出现贫 Cr 层,也没有出现氧化层和熔融层(图 8)。在试验过程中发现,

不论陶瓷管的形状和大小有何差别,也不论陶瓷管中试棒是稀疏还是密集摆放,只要密封条件不是很差,都能取得同样的结果。这样,第 3 代高温合金固溶热处理出现的贫 Cr 层问题可以得到有效解决,铸件表面与内部实现了组织均匀性(图 8)。

图 9 为样品 3 表面区域成分分布的测量结果,各种元素包括 Cr 的成分从内部到表面基本没有发生变化。最外表面是由于打在了氧化铝夹杂上,显示出仅有 Al 和 O 2 种元素组成,其它元素含量都为 0。由于在试棒表面附近基本没有发生成分的变化,也就不存在贫 Cr 层。其原因在于,试棒装入陶瓷管后处于相对封闭的空间,高温热处理时试棒表面 Cr 元素虽然仍会挥发,但在密闭空间里会迅速富集并很快达到饱和。试棒表面 Cr 元素的继续挥发得到抑制,因而不会出现明显的贫 Cr 层。同理,试棒表面其它元素的挥发和贫化也得到有效抑制。

需要指出的是,陶瓷保护管所形成的封闭式小空间是相对炉腔的开放式大空间而言。实验 3 中使用了不同密封程度的陶瓷管。结果表明,陶瓷管并不需要完全密封,就可以对试棒起到足够的保护作用。即使存在明显可见的间隙,保护管内与管外的扩散和对流也非常有限。这与完全裸露放置在炉腔中相比,陶瓷管中试棒表面元素挥发的损耗可以大大减少。特别是对于温度高、时间长和炉腔内充有气体的热处理过程,这种改善就更加明显。

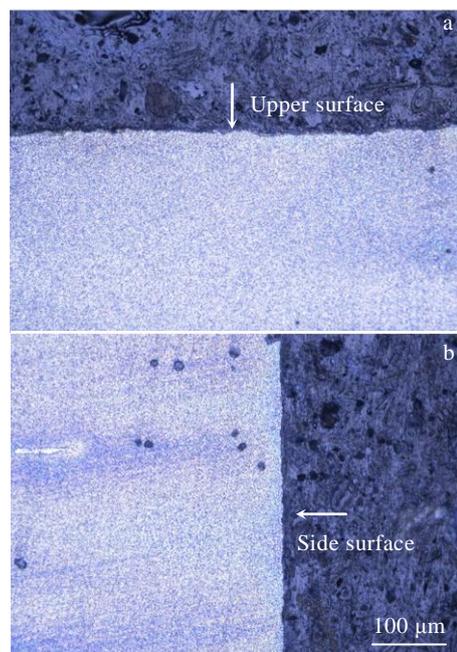


图 8 样品 3 的纵截面组织 OM 照片

Fig.8 Longitudinal section OM images of sample 3: (a) upper surface and (b) side surface

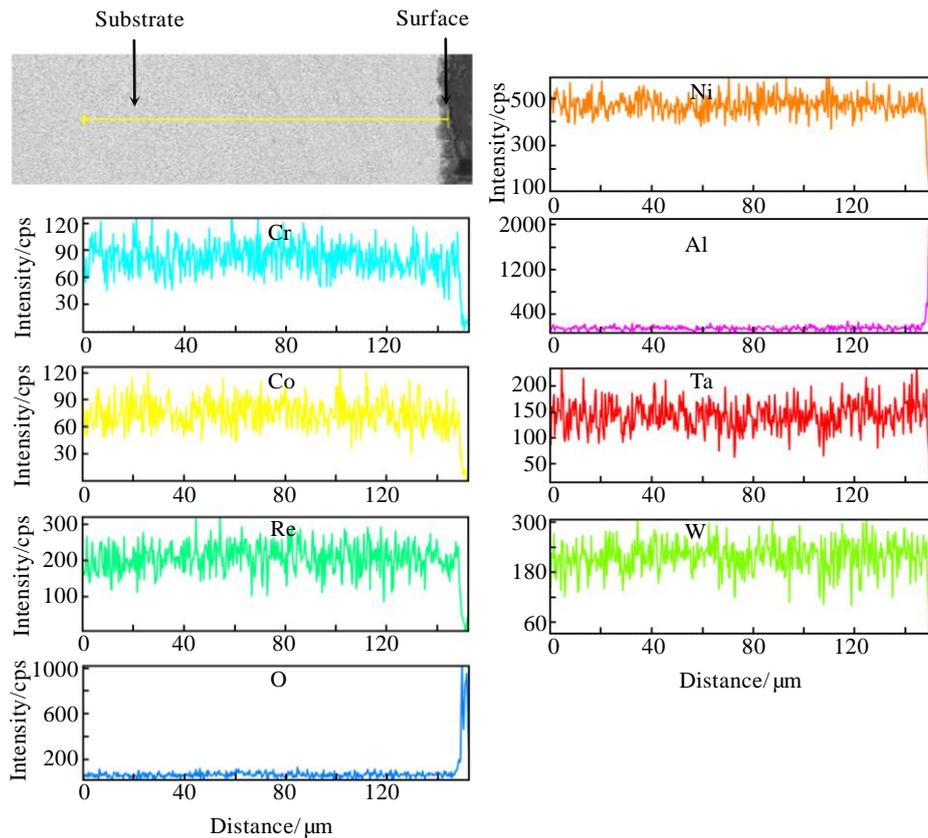


图9 样品3表面附近的EDS元素线扫描

Fig.9 EDS element line scanning along marked line of sample 3

3 结论

1) 在真空状态下对第3代高温合金WZ30试棒铸件进行固溶热处理时, 试棒表面会出现Cr、Co和Re的贫化层, 元素Ni、Al和Ta的浓度则相对升高, 元素W的变化不明显。

2) 加500 Pa氩气分压进行固溶热处理时, 试棒表面会出现贫Cr熔融层及氧化层。其原因是在较高的固溶温度下施加氩气分压明显促进了炉内气体的对流, 加剧了试棒表面合金元素的挥发和氧化反应。而难熔元素Re、Ta和W的同时贫化, 会造成合金局部熔点和固相线温度降低, 导致熔融现象发生。

3) 将合金样品装入陶瓷保护管中进行固溶热处理, 可以形成相对密闭的空间, 使高温下Cr等元素的挥发很快达到饱和而趋于停止, 避免了这些元素的继续丧失, 防止了铸件表面贫化层的出现。

4) 上述各种条件下经固溶热处理试验后的试棒表面组织虽有很大差别, 但内部基体的微观组织却基本相同, 说明热处理气氛仅对表面层组织产生影响, 并不影响内部组织。

参考文献 References

- [1] Li Xiang Wei(李相伟), Wang Li(王莉), Liu Xingang(刘心刚) *et al. Chinese Journal of Materials Research*(材料研究学报)[J], 2014, 28: 656
- [2] Walston S, Cetel A, Mackay R *et al. Superalloys 2004*[C]. Warrendale: TMS, 2004: 15
- [3] Caron P. *Superalloys 2000*[C]. Warrendale: TMS, 2000: 737
- [4] Sato A, Harada H, Yen A C *et al. Superalloys 2008*[C]. Warrendale: TMS, 2008: 131
- [5] Sato A, Yen A C, Kobayashi T *et al. Energy Mater*[J], 2007, 2(1): 19
- [6] Sato A, Harada H, Kobayashi T *et al. Journal of the Japan Institute of Metals*[J], 2006, 70: 196
- [7] Walston W S, O' Hara K S, Ross E W *et al. Superalloys 1996*[C]. Warrendale: TMS, 1996: 27
- [8] Erickson G L. *Superalloys 1996*[C]. Warrendale: TMS, 1996: 37
- [9] Wu Zhongtang(吴仲堂), Zhong Zhengang(钟振纲), Dai Xiuyan(代修彦) *et al. Aviation Maintenance & Engineering*(航空制

- 造工程[J], 1996(2): 3
- [10] Li Y, Su B, Wu X R. *Journal of Aeronautical Materials*[J], 2001, 21(3): 43
- [11] Li Jiarong(李嘉荣), Liu Shizhong(刘世忠), Shi Zhenxue(史振学) *et al. Journal of Iron and Steel Research*(钢铁研究学报)[J], 2011, 23(S2): 337
- [12] Chen Jinyang, Zhao Bin, Feng Qiang *et al. Acta Metallurgica Sinica*[J], 2010, 46(8): 897
- [13] Cao Lamei(曹腊梅), Li Xianghui(李相辉), Chen Jingyang(陈晶阳) *et al. Journal of Materials Engineering*(材料工程)[J], 2011, 10: 23
- [14] Xiong Jiangying(熊江英), Zhang Jianting(张建庭), Long Anping(龙安平). *Chinese Patents*(中国专利), CN109797433 A[P]. 2019
- [15] Hu Zhuangqi(胡壮麒), Liu Lirong(刘丽荣), Jin Tao(金涛) *et al. Aeroengine*(航空发动机)[J], 2005, 31(3): 1
- [16] Editorial Board of Heat Treatment Manual(热处理手册编委会). *Heat Treatment Manual*(热处理手册)[M]. Beijing: China Machine Press, 2001: 482
- [17] Lao Yueling(劳曰玲). *Journal of Materials Engineer*(材料工程)[J], 1993(7): 12
- [18] Zhang Shanqing(张善庆), Xi Shoumou(席守谋), Li Xiaohong(李晓红). *Journal of Materials Engineering*(材料工程)[J], 2009(S1): 283
- [19] Li Jing(李晶), Hou Jinbao(侯金保), Wu Song(吴松). *Journal of Materials Engineering*(材料工程)[J], 2010(10): 69
- [20] Tian Sugui(田素贵), Lu Xudong(卢旭东), Wang Tao(王涛) *et al. Transactions of Materials and Heat Treatment*(材料热处理学报)[J], 2011, 32(11): 109

Study on the Solution Heat Treated Microstructure of a Third Generation Single Crystal Superalloy

Ma Dexin^{1,2}, Zhao Yunxing^{1,2}, Li Qingtao¹, Xu Weitai¹, Pi Libo¹, Li Zhongxing¹, Xu Fuze^{1,3}

(1. Wedge Central South Research Institute, Shenzhen 518004, China)

(2. Powder Metallurgy Research Institute, Central South University, Changsha 410083, China)

(3. School of Mechanical and Electrical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The solution heat treatment experiment was carried out on the casting samples of a third generation single crystal superalloy. The influence of the heat treatment atmosphere on the surface layer structure of the test bar was studied, and a new method to solve the problem of the poor Cr layer was discussed. The results show that under high vacuum atmosphere, a depletion layer of alloying elements such as Cr, Co and Re is observed beneath the sample surface, with a depth of about 70 μm . When the furnace chamber is filled with argon gas to protect the sample, unexpectedly, the oxidation of the sample surface occurs and the depletion incipient melting zone in a depth of about 1 mm is detected. The unusual phenomena may be attributed to the filling of the protective gas which causes the strong convection in the furnace chamber at high temperature, in spite of the high purity of the used argon gas. When the sample is enclosed in a ceramic tube during the heat treatment, the sample is located in a narrow space and isolated from the strong convection in the large furnace chamber. In this case, the reaction of casting sample with the furnace atmosphere is effectively suppressed during the heat treatment. Moreover, the evaporation of the alloying elements becomes quickly saturated within the narrow closed space, effectively preventing the formation of a depleted layer on the surface of the casting.

Key words: solution heat treatment; single crystal superalloy; microstructure; Cr-depletion layer

Corresponding author: Zhao Yunxing, Candidate for Ph. D., Wedge Central South Research Institute, Shenzhen 518004, P. R. China, E-mail: zyxcsu@163.com