

固溶时效处理工艺对一种四代镍基单晶高温合金组织及性能的影响

曾强¹, 陈旭辉^{1,2}, 吴保平¹, 燕平¹, 于晓华²

(1. 钢铁研究总院 高温材料研究所, 北京 100081)

(2. 昆明理工大学 材料科学与工程学院, 云南 昆明 650032)

摘要: 研究了固溶时效处理对一研制的 Re、Ru 含量分别为 4.0% (质量分数) 的第 4 代镍基单晶高温合金 DD476 的组织及持久性能的影响。铸态试样存在明显的成分偏析, 由于 Al、Ti 元素较少, 枝晶间的 γ/γ' 共晶组织含量偏低。固溶处理过程中, 共晶组织在 1310 °C 下基本消除, 但直到 1340 °C 才完全消除枝晶干和枝晶间的差异, 且此时除了 Re, 其他元素偏析有明显的改善。4 代单晶的优势在于提高了合金在高温下的力学性能, 尤其是持久性能, 固溶时效后单晶合金在 950 °C/300 MPa 下持久寿命约为 2 代单晶的 2 倍, 而在 1150 °C/100 MPa 下持久寿命与 2 代单晶 MC2 相比更是提高了 10 倍以上。整个固溶时效处理过程中没有出现 TCP 相, 合金中 Ru 元素的添加可能是抑制 TCP 相析出的主要原因。

关键词: 第 4 代镍基单晶高温合金; 固溶时效处理; 显微组织; 持久性能

中图分类号: TG132.3*3

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2022)09-3394-09

发动机的推力从由 1942 年至今提高了大约 83 倍, 大幅度提升航空发动机的推力和推重比, 可以有效地提高引擎效率。为了使航空发动机获得更大的推重比, 对航空发动机涡轮叶片的承温承载的要求不断提高。镍基高温合金拥有良好的抗腐蚀性、抗氧化性、高温力学性能、表面稳定性和组织稳定性^[1-2], 因此镍基合金被广泛地应用于制造航空发动机和燃气轮机高温涡轮叶片等耐热部件^[3,4]。单晶高温合金材料本身也由最初的第 1 代相继发展出以加入 Re 元素为特征的第 2 代、第 3 代单晶高温合金, 并很快得到实际应用。现役美国空军的 F-22 战机发动机叶片采用的就是第 3 代镍基单晶高温合金。与第 1 代单晶相比, 第 2 代、第 3 代单晶的承温能力分别高出 30、60 °C^[5]。但是, 由于第 2 代、第 3 代单晶高温合金中加入较多的 Re 元素, 使合金的组织稳定性下降, 当合金在长时间高温承载时, 易于形成有害的针状或片状的 TCP 相。TCP 相的形成导致单晶高温合金的持久寿命降低, 塑性和韧性恶化, 从而严重地影响了涡轮叶片的性能。

针对此问题, 美、英、日等国研发了以加入 Ru 元素为特征的第 4 代单晶高温合金, 有效地提高了合金的高温抗蠕变性能。同时, 在长时间高温承温承载

过程中, Ru 元素可有效地抑制 TCP 的析出^[6,7]。目前, 美、英、日、法等国对第 4 代镍基单晶高温合金的研发投入了大量的科研力量, 如英国 Rolls-Royce 公司研制的 4 代单晶合金 RR3010 已经应用在最新研制的瑞达 (Trent) 发动机上^[8]; 而我国的单晶合金研制工作还停留在第 2 代、第 3 代, 可用于航空发动机的第 4 代单晶合金的研制工作尚未开展。

第 4 代单晶合金由于加入了高含量的 Re、Ru 元素, 合金的密度较高, 一般在 8.95 g/cm³ 以上; 而且 Re、Ru 同属于贵金属元素, 它们的大量加入使第 4 代单晶的成本大幅度提高。本研究中, 参考了一法国合金成分^[9-11], 研制了一种第 4 代单晶高温合金 DD476, 该合金分别含有约 4% (质量分数) 的 Re 和 Ru 元素, 经测定, 合金的密度为 8.75 g/cm³。相对于 PWA1497、TMS-138、RR3010、TMS-162 等第 4 代单晶高温合金来说, DD476 合金的 Re、Ru 贵重元素之和最少, 密度最低。因此, 该研制合金具有低成本、低密度、高性能等优势。本工作将自主研制的 DD476 合金成分炼制母合金, 并控制单晶试棒后, 对合金铸态、热处理态下的微观组织演变规律进行研究, 并对合金的高温力学性能进行测试, 研究结果可作为今后第 4 代单晶高温合金材料的研发技术储备。

收稿日期: 2021-09-15

作者简介: 曾强, 男, 1974 年生, 博士, 教授, 钢铁研究总院高温材料研究所, 北京 100081, 电话: 010-62182635, E-mail: zengqiang@cisri-gaona.com.cn

1 实验

试验选用一自主研发第4代镍基单晶高温合金 DD476, 用高真空感应炉熔炼母合金后, 单晶试棒采用螺旋选晶法定向凝固制备, 浇铸温度为 1550 °C, 拉制速率 3 mm/min。材料名义成分如表 1 所示, 用化学分析法对合金的主要成分检测后, 可知试棒的实测化学成分与设计成分相当。

差热分析 (DTA) 用样品直径 2.5 mm, 长 3 mm, 样品在同步热分析仪 (STA-449C) 坩埚内进行测试。抽真空净化后, 在氩气 (流量为 25 mL/min) 保护气氛下进行高温试验, 以 10 °C/min 的加热速率由 1000 °C 升温至 1450 °C, 再以 10 °C/min 的加热速率由 1450 °C 降温至 1000 °C, 同时测定 DTA 曲线。

根据不同温度下合金的微观组织、差热分析结果以及参考文献报道的热处理制度, 确定合金的固溶处理温度为两级固溶处理。合金首先在 1310 °C 保温 3 h 后, 为了避免由于升温速度过快使得铸态组织中的共晶发生初熔, 以每小时 3 °C 的速率升温到 1340 °C 后, 继续保温 3 h, 随之空冷。固溶处理后, 对合金进行两级时效处理: 在 1100 °C 保温 4 h, 接着随后在 850 °C 保温 24 h 后空冷^[9]。

将固溶和时效处理后的试样去除表面氧化皮, 机械研磨抛光后, 用 3 mL H₃PO₄+10 mL HNO₃+12 mL H₂SO₄ 溶液进行电解腐蚀, 使用 Olympus GX71 型光学显微镜 (OM) 和 Jeol JXA-7800F 扫描电镜 (SEM) 观察宏观和微观组织, 对不同状态合金的微观组织演化规律进行研究。利用 Jeol JXA-8530F 场发射电子探针 (EMPA) 对铸态以及固溶态试样进行成分偏析分析。

2 实验结果

2.1 合金铸态组织

图 1 给出了 DD476 合金的铸态组织, 十字形枝晶

表 1 DD476 合金成分

Table 1 Composition of DD476 alloy (wt%)

Element	Nominal composition	Measured composition
Al	5.5~6.5	5.8
Ti	0.3~0.7	0.5
Ta	4.0~5.0	4.74
Cr	3.5~4.5	3.66
Mo	0.8~1.2	1.04
W	4.5~5.5	5.06
Re	3.5~4.5	4.06
Ru	3.5~4.5	3.66
Hf	0.05~0.15	0.078
Si	<0.2	0.13
Ni	Bal.	Bal.

有序排列, 枝晶间分布着亮白色葵花状、块状的 γ/γ' 共晶组织。共晶组织的体积分数为 3.65%, 与先期研制的第 1 代单晶合金 DD407(4.61%)^[12]和 DD416(约 5.2%)^[13]相比, DD476 合金的共晶含量偏低, 这主要是由于合金中的 γ' 形成元素, 如 Al、Ti 的总含量少于第 1 代单晶合金。

在高倍 SEM 像下, 可观察到蝶形的 γ' 强化相, 它们是在铸件浇注完成后, 冷却过程中析出的, 如图 2a 所示。铸态组织中的共晶形貌为葵花状, 形成于铸件凝固末期, 是典型的铸态共晶形貌, 如图 2b 所示。由于铸态共晶中富集了大量 γ' 形成元素, 如 Al、Ti、Ta 等^[14], 它的存在将会降低合金元素的强化效果。因此, 铸态单晶高温合金需要较长时间的固溶处理, 减少或消除铸态共晶。以增强合金的强化效果, 从而达到改善合金性能的目的。

在镍基高温合金中, Al、Ti 是 γ' 相的形成元素, Ta 是 γ' 相强化元素, 研究认为这 3 种元素主要在 γ' 相中分布; 而 Re、W、Mo 等元素为 γ 相强化元素, 主要分布在基体 γ 相中。明确不同元素在合金中的分配情况对于深入了解这些元素在合金中的强化作用有着重要的借鉴意义。在本研究中, 为了确定不同元素在合金的分布, 尤其是在铸态 γ/γ' 共晶组织中的分布, 利用 X 射线能谱 (EDS) 对合金中共晶组织的成分进行了分析。为了使测量结果最大程度的接近实际共晶成分, 采用面扫描方法, 测量区域如图 3 所示, 测量结

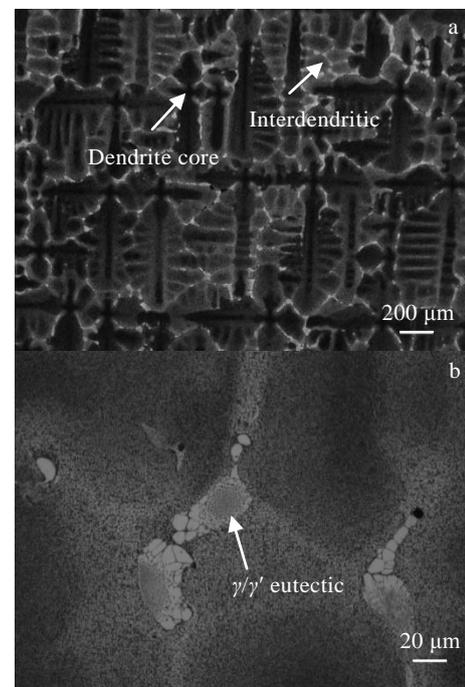


图 1 铸态 DD476 合金显微组织

Fig.1 Microstructures of as-cast DD476 alloy: (a) dendrite core and interdendritic; (b) γ/γ' eutectic

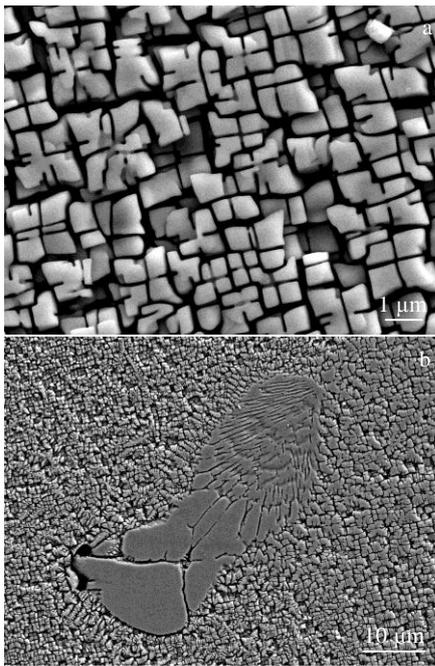


图 2 铸态 DD476 合金中的强化相 γ' 及 γ/γ' 共晶组织形貌
Fig.2 Morphologies of γ' phase (a) and γ/γ' eutectic (b) of as-cast DD476

果列于表 2。由表 2 可以看到，与合金的设计成分或实际测量成分（表 1）相比，Al、Ti、Ta 3 种元素在共晶中的含量明显偏高，说明在合金最后凝固阶段，这些元素大量富集；Mo、W、Cr 3 种元素在共晶中的含量明显低于实测成分，说明这 3 种元素在基体中的含量较多。Ru 元素在共晶中的含量与实测含量相当，都为 4% 左右，说明 Ru 元素在共晶与基体的分布较为均匀，没有明显的偏析倾向。值得注意的是，在共晶中几乎没有检测到 Re 元素，说明在本合金中，Re 主要分布于基体。研究认为，Ru 元素在合金中的加入改变了强化元素的分布行为，因而可以达到抑制 TCP 相的产生^[15]。根据文献报道，Re 元素虽然主要在基体中分布，但也少量分布于共晶中^[10,16]。在本次试验结果中，共晶中几乎没有 Re 的存在，这可能是由于 Ru 元素改变了 Re 在合金中的分配行为，使其更多的在基体中富集。

2.2 铸态合金差热分析 (DTA)

在 2.1 节中对合金的铸态组织研究表明，DD476

镍基单晶高温合金由 γ 基体、 γ' 强化相以及 γ/γ' 共晶组成，有大量的 γ' 相强化元素偏析在共晶组织中。为了使合金获得最好的高温力学性能，铸态合金要进行长时间的固溶处理，减少或尽量消除低熔点的 γ/γ' 共晶含量，提高合金的初熔温度并且使偏析的强化元素回溶到基体中，发挥他们的强化作用，改善合金的力学性能。基于以上原因，需要对合金的凝固特性进行研究，了解合金中各相的相变温度，所得出的试验结果将为制定合金的固溶热处理工艺提供重要参考。

铸态合金 DD476 的差热分析曲线如图 4 所示。差热曲线中存在 4 个峰值，分别标记为 A、B、C 和 D。很明显，D 点可视为合金的熔点，为 1415 °C；C 点是合金开始熔化的温度点，为 1368 °C。A 峰和 B 峰确定要参考铸态合金的显微组织，由图 1 和图 2 可知，铸态合金由 γ' 相、 γ 基体和共晶相构成。因此 A 峰（1255 °C）为 γ' 开始回溶温度。由于在差热分析过程中升温速度快，共晶中的强化元素来不及向基体中扩散，因此 B 峰（1350 °C）可视为合金共晶的熔化温度。由上述分析可以知道，共晶熔化点 B 与合金熔化点 C 之间的温差为 18 °C。一般认为，合金中 γ' 相完全回溶与合金初熔点间的温差为合金的热处理窗口。由于单晶合金的固溶处理含有多级台阶保温及缓慢升温过程，需要 10 h 以上的时间来完成；此过程中共晶强化元素有充分的扩散时间，可避免共晶熔化。这与差热分析过程中出现共晶熔化是不同的。

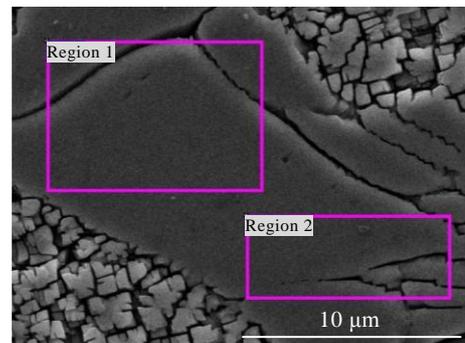


图 3 铸态 DD476 合金中 EDS 分析的 γ/γ' 共晶区域
Fig.3 γ/γ' eutectic regions of EDS analysis for as-cast DD476 alloy

表 2 图 3 中标记 γ/γ' 共晶区域的 EDS 分析结果

Table 2 EDS analysis results of γ/γ' eutectic regions marked in Fig.3 for DD476 ($\omega/\%$)

Region	Al	Ti	Ta	Cr	Ru	Mo	W	Ni
1	7.25	1.27	10.14	1.90	4.12	0	3.18	72.14
2	7.01	1.11	8.85	2.06	3.80	1.28	2.91	72.98

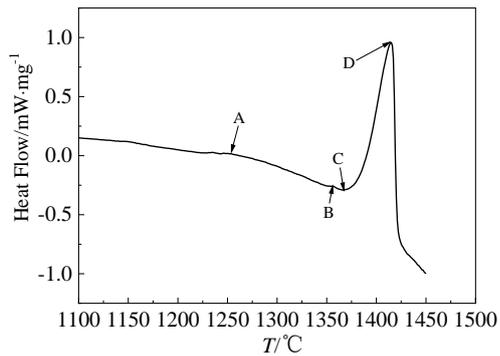


图 4 铸态 DD476 合金升温过程的差热分析曲线

Fig.4 Differential thermal analysis curve of as-cast DD476 alloy during heating

2.3 固溶处理工艺及显微组织

固溶处理工艺对合金的高温力学性能有巨大的影响, 正确的固溶处理工艺可以说在很大程度上决定了合金的力学性能。因此, 需要通过合金的差热分析参考其凝固特性且进行大量的热处理试验来获得适当的固溶处理工艺。固溶处理的目的是最大限度的减少或消除铸造时产生的枝晶间与枝晶干之间存在的成分偏析以及使分布在枝晶间的 γ/γ' 共晶组织回溶到基体中, 提高合金中各强化元素的均匀化程度。

考虑到合金均匀化即强化元素扩散的过程, 需要较长的时间来完成; 同时, 为了避免热处理时升温过快导致合金部分区域初熔, 本研究设计了多种试验对合金的固溶处理工艺进行摸索, 具体工艺方案如下: (1) 1310 °C/3 h, 空冷 (AC); (2) 1310 °C/3 h + 1325 °C/3 h, 空冷 (AC); (3) 1310 °C/3 h + 1330 °C/3 h, 空冷 (AC); (4) 1310 °C/3 h + 1335 °C/3 h, 空冷 (AC); (5) 1310 °C/3 h + 1340 °C/3 h 空冷 (AC)。

不同试验工艺对应的固溶组织如图 5 所示。在经过 1310 °C 热处理后, 虽然基本消除了铸态时的 γ/γ' 共晶组织, 但还可以明显的观察到枝晶间与枝晶干的存在, 如图 5a 所示。随着固溶处理温度的提高, 枝晶间与枝晶干间的差异越来越不明显 (图 5a~5e)。经过 1340 °C 固溶处理后, 已经完全消除了枝晶间与枝晶干间的差异 (图 5e), 且没有观察到初熔现象, 说明合金在此温度可固溶均匀。

为了对固溶后的合金有进一步的理解, 在高倍 SEM 下对合金的显微组织进行了观察, 如图 6 所示。

与在 OM 下观察组织相对应, 图 6 显示的是在 SEM 观察下不同固溶温度合金的组织形貌。由图 6 可见, 不同温度固溶处理后的高倍组织接近, 都是由非常细小的 γ' 相构成。这些细小的 γ' 是在固溶后冷却过程中形成的, 冷却速度越快, γ' 的尺寸越小。

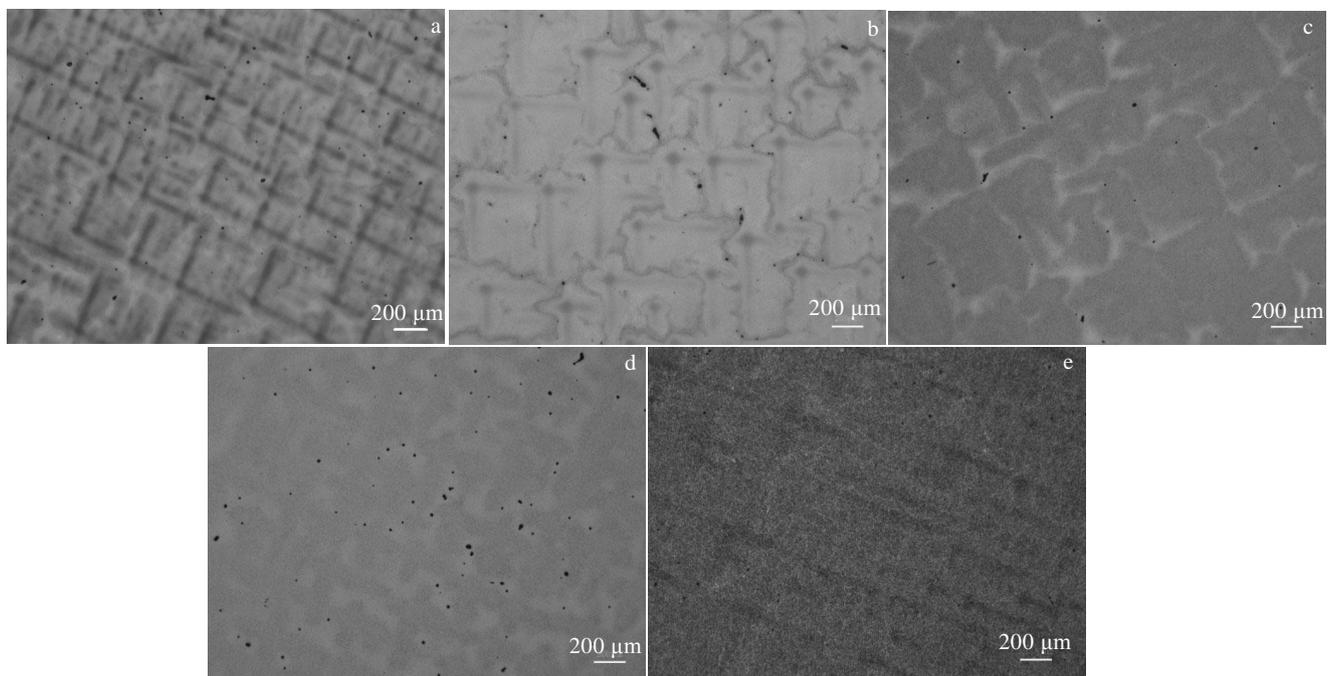


图 5 不同热处理工艺下 DD476 合金的固溶组织

Fig.5 Microstructures of DD476 alloy under different solution heat treatments: (a) 1310 °C/3 h, AC; (b) 1310 °C/3 h+1325 °C/3 h, AC; (c) 1310 °C/3 h+1330 °C/3 h, AC; (d) 1310 °C/3 h+1335 °C/3 h, AC; (e) 1310 °C/3 h+1340 °C/3 h, AC

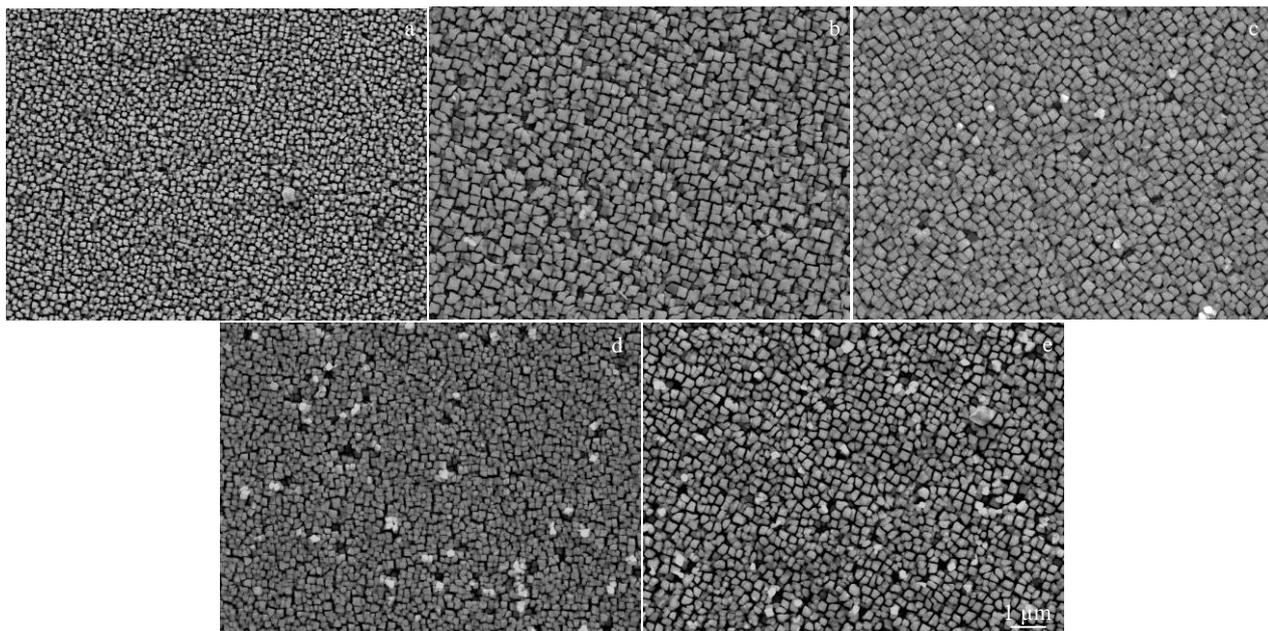


图 6 不同热处理工艺下合金重新析出的强化相 γ' 形貌

Fig.6 Re-precipitated γ' phase morphologies of DD476 under different solution heat treatments: (a) 1310 °C/3 h, AC; (b) 1310 °C/3 h+1325 °C/3 h, AC; (c) 1310 °C/3 h+1330 °C/3 h, AC; (d) 1310 °C/3 h+1335 °C/3 h, AC; (e) 1310 °C/3 h+1340 °C/3 h, AC

图 7 给出的合金在 1340 °C 保温 3 h 后，随炉冷却到 1200 °C 后空冷的 γ' 相形貌。与图 6e 相比，随炉冷却的 γ' 相的尺寸明显长大。由于大尺寸的 γ' 相会对合金的力学性能产生不利的影响，并且在后续的时效处理过程中很难消除。因此，为了避免此现象的发生，在合金固溶完毕后，须立即空冷。

DD476 合金铸态及 1340 °C 固溶后合金各元素的 EPMA 结果如图 8 所示。图 8a~8f 分别给出了铸态合金 Al、Ti、Ta、Re、W、Ru 元素的面分布图，Al、Ti、Ta 元素显著偏析在枝晶间区域，Re、W 元素偏析在枝晶干，而 Ru 元素没有明显的偏析行为。由图 8g~8l 的 1340 °C 固溶后各元素的偏析面分布图可以看出，Al、Ti、Ta、W 元素经过 1340 °C 的固溶处理后偏析情况大大改善，但是 Re 元素还明显的偏析在枝晶干。

分别统计了合金铸态和 1340 °C 固溶后枝晶干 (DC) 与枝晶间 (ID) 的成分，如表 3 所示。用枝晶干成分与枝晶间成分的比值大小 k' (偏析系数) 来判断元素偏析的程度。 $k' > 1$ ，偏析在枝晶干； $k' < 1$ ，偏析在枝晶间。各元素的偏析系数 k' 值越接近 1 (尤其是 Re 元素^[5,17,18]) 元素分布越均匀，同一种合金的高温力学性能越好。

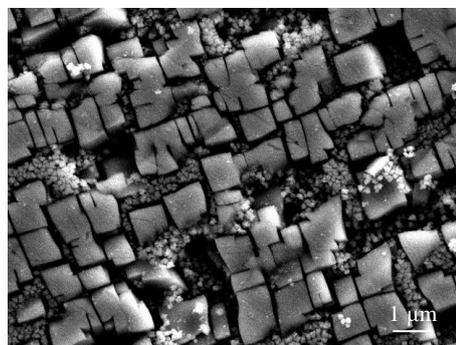


图 7 1340 °C 固溶后随炉冷却的 γ' 形貌

Fig.7 Morphology of furnace cooling γ' phase at 1340 °C after solution heat treatment

2.4 时效工艺及显微组织

时效处理，又称第二相沉淀处理，目的是单晶合金在经过固溶处理后，处于热力学亚稳态的组织以脱溶的方式析出强化相 γ' ，并在其长大的过程中调整其尺寸、形貌，提高合金的高温塑性及稳定性改善合金的综合性能。合金的后续热处理采用两级时效工艺，第 1 级时效制度为在 1100 °C 保温 4 h 后空冷；第 2 级时效制度为在 850 °C 保温 24 h 后空冷。

一级时效温度不仅要与合金的涂层扩散稳定相近, 而且要确保获得尺寸适当且均匀分布的 γ' 相; 2 级时效的目的在于降低 γ 和 γ' 两相的错配度, 增加 γ' 相的立方度而且在一次 γ' 相间析出尺寸超细的二次 γ' 相, 以进一步强化合金的力学性能。2 次时效后的合金组织如图 9 所示。

DD476 合金在经过一次时效后, 基体中析出了大

量且均匀分布的一次 γ' 相呈圆角立方状, 其尺寸在 $0.4\sim 0.6\ \mu\text{m}$ 之间, 如图 9a 所示。研究表明, γ' 相的形貌与 γ 基体和 γ' 析出物之间的错配度密切相关。一般来说, 错配度值为 $0.5\%\sim 1.0\%$ 的合金中 γ' 相呈立方形^[19]。经过 $850\ \text{°C}$ 二次时效后, 由图 9b 可见, γ' 相的立方度进一步提高, 而且有非常细小的二次 γ' 相在相对粗大的一次 γ' 相间弥散分布。

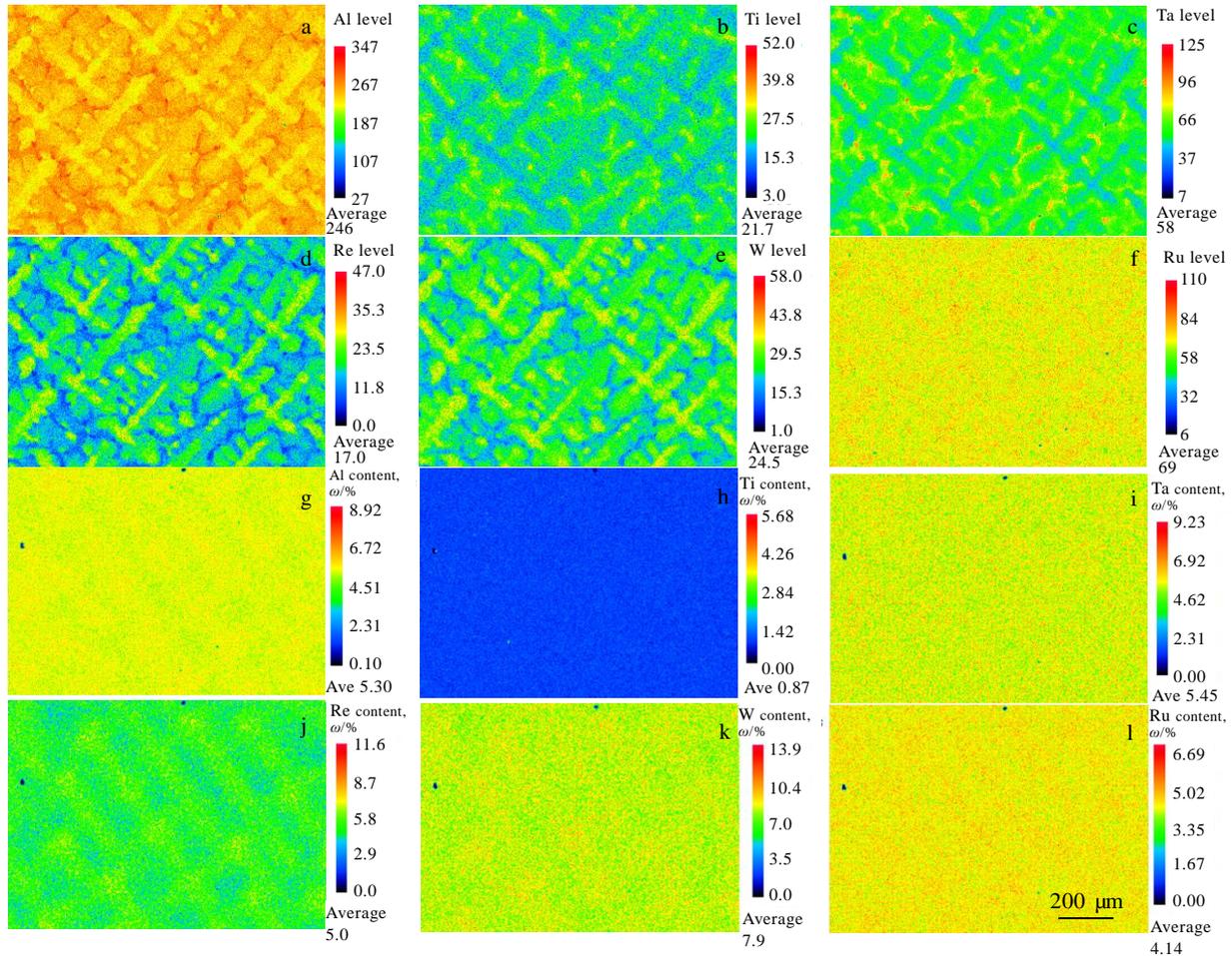


图 8 DD476 合金铸态及 $1340\ \text{°C}$ 固溶后合金各元素的 EPMA 分布

Fig.8 EPMA mapping results of Al (a, g), Ti (b, h), Ta (c, i), Re (d, j), W (e, k), Ru (f, l) of DD476 alloy as-cast (a~f) and after solution heat treatment at $1340\ \text{°C}$ (g~l)

表 3 铸态及 $1340\ \text{°C}$ 固溶处理后的 DD476 合金中枝晶干(DC)和枝晶间(ID)的平均成分及偏析系数

Table 3 Average composition of dendritic core (DC) and interdendritic (ID) regions and the resulting partitioning coefficients (k') of DD476 alloy as-cast and after solution heat treatment at $1340\ \text{°C}$ ($\omega/\%$)

Element	As-cast			After solution heat treatment at $1340\ \text{°C}$		
	DC	ID	k'	DC	ID	k'
Al	3.28	3.98	0.82	5.16	5.45	0.95
Ti	0.61	0.93	0.65	0.87	0.86	1.01
Ta	2.90	4.73	0.61	5.37	5.59	0.96
Re	5.24	2.48	2.11	5.84	4.42	1.32
W	6.28	3.59	1.75	8.21	7.77	1.06
Ru	3.17	3.01	1.05	4.28	4.10	1.04

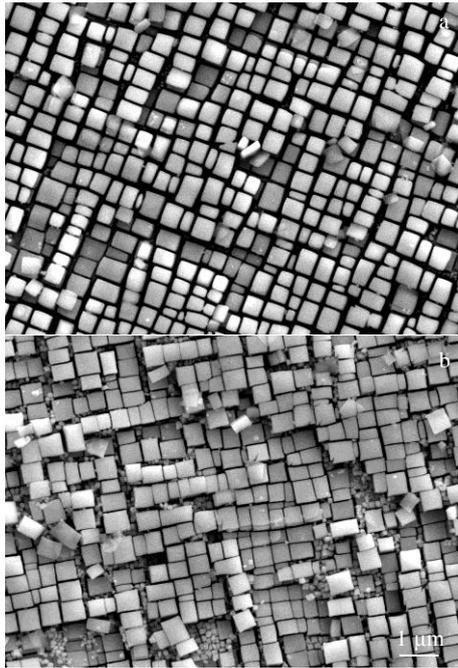


图 9 DD476 单晶合金时效处理后 γ' 相形貌

Fig.9 Morphologies of γ' phase for DD476 single crystal superalloy after aging treatment: (a) 1100 °C/4 h, AC; (b) 850 °C/24 h, AC

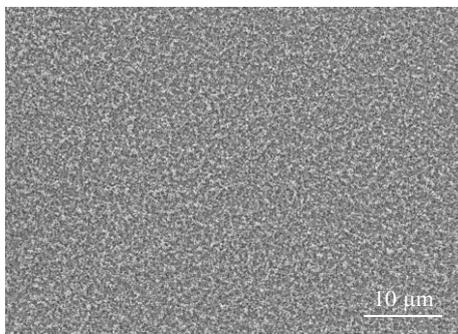


图 10 经固溶及二级时效处理后的 DD476 合金组织

Fig.10 Microstructures of DD476 alloy after solution heat treatment and secondary aging treatment

在较低倍数下,从图 10 中可以看到,经过完全热处理后合金的组织均匀,未发现析出有害的 TCP 相。

2.5 经固溶时效处理后合金的持久性能

第 4 代单晶合金的优势在于提高了单晶合金在高温下的力学性能,尤其是持久性能且不易析出 TCP 相。为了检验初研 DD476 合金的高温性能,本研究在 950 °C/300 MPa 和 1150 °C/100 MPa 条件下测试了合金的持久断裂寿命。结果如表 4 所示。由表 4 可见,

合金在 950 °C/300 MPa 和 1150 °C/100 MPa 条件下的持久断裂寿命分别约为 402 和 80 h,与文献报道的性能相当^[9]。

在图 11 中列出了在 950 °C/300 MPa 下一些 2 代单晶合金与在研 DD476 合金持久断裂寿命的对比。可以看到,DD476 合金的持久寿命明显高于其它合金,相当于表中所列 2 代单晶持久寿命的 2 倍。研究认为^[20,21],Re 元素的加入形成短程有序的 Re 原子团,在高温下不仅增大自己而且增大其他元素在 Ni 中的空位形成能和迁移能,因此阻碍合金中元素在基体中的扩散,降低 γ' 相的粗化速率,阻碍位错运动从而提高合金的高温持久寿命。与 2 代单晶合金(一般含有 3%左右的 Re 元素)相比,DD476 合金的含 Re 量较高,为 4%。在高温蠕变过程中,对其它强化元素的扩散有着更强的阻碍作用,而且,也会进一步降低 γ' 相的粗化速率,这很有可能是 DD476 合金的持久断裂寿命高于其它 2 代单晶合金的原因。

在 1150 °C/100 MPa 条件下,DD476 合金的高温持久性能具有更加明显的优势。与 2 代单晶合金 MC2 相比,DD476 合金的持久寿命提高了 10 倍以上。此温度下合金的持久寿命与合金中 γ' 相的含量相关。一般来说,合金中 γ' 相的含量随着温度的升高而减少。由于 MC2 合金中不含 Re 元素,合金中 γ' 相回溶温度

表 4 典型温度下合金的持久性能

Table 4 Stress-rupture properties for DD476 alloy at typical temperature

Temperature/ °C	Load stress/ MPa	Time/ h	Elongation/ %	Area reduction/ %
950	300	402.67	30	36
1150	100	80.17	17	53

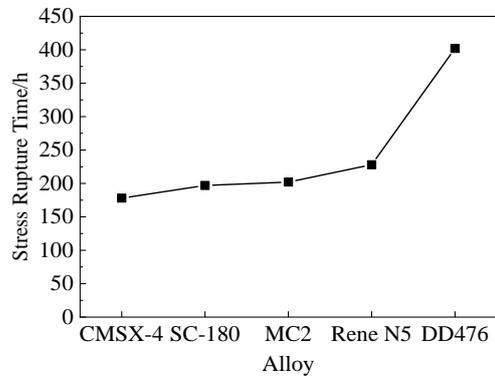


图 11 不同合金在 950 °C/300 MPa 下持久断裂寿命对比

Fig.11 Stress rupture time of different alloys at 950 °C/300 MPa

较低。在 1150 °C 持久试验过程中, MC2 合金中 γ' 相的含量可能明显低于 DD476 合金, 这有可能是两合金持久寿命差异的主要原因。Rene N6 是 1 种第 3 代单晶合金, 其含 Re 量约为 6%。图 12 为不同合金在 1150 °C /100 MPa 下持久断裂寿命对比。从图 12 可以看出, Rene N6 合金的持久寿命也低于 DD476 合金。这可能有两方面的原因, 一方面, Rene N6 合金的 γ' 相回溶温度偏低, 在温度 1150 °C 下, γ' 相的含量可能偏低; 另一方面, 即便是经过多级、长时间的固溶处理, 也难以完全消除 Rene N6 中的残余共晶, 而共晶中残留较多的 γ' 相强化元素, 这可能弱化了 γ' 相对合金的强化作用, 因而降低了合金的持久寿命。

3 分析与讨论

随着定向凝固技术的产生也就是单晶的发展使得晶界强化元素得以去除, 增加了合金的固相线^[5]。固相线温度的升高使合金可以在热处理期间实现 γ' 相的完全溶解, 因此单晶合金可以在热处理窗口 (γ' 溶解温度与合金初熔温度的差值) 内改善显微结构。在固溶冷却过程和随后的时效过程中, γ' 相可以重新析出并生长到最佳尺寸。单晶合金提供了独特的机会来控制 γ' 相的尺寸和形貌, 以获得最优异的性能。根据文献^[22]单晶合金的持久性能对 γ' 相的尺寸十分敏感, 当通过固溶和时效处理后, γ' 相呈立方状且尺寸为 0.5 μm 左右时, 在 [001] 取向上的持久性能最好。

固溶处理制度最开始被开发出来仅为溶解 γ' 相以及 γ/γ' 共晶组织。然而, 随着镍基单晶高温合金的不断发展导致合金中难熔元素含量增加, 特别是 Re 和 W 含量的增加, 在浇铸过程中这些元素被分配到枝晶干, 导致了更高的偏析程度。固溶处理不仅使铸态组织中的强化相 γ' 回溶基体中而且减少了铸态组织中的成分偏析情况。

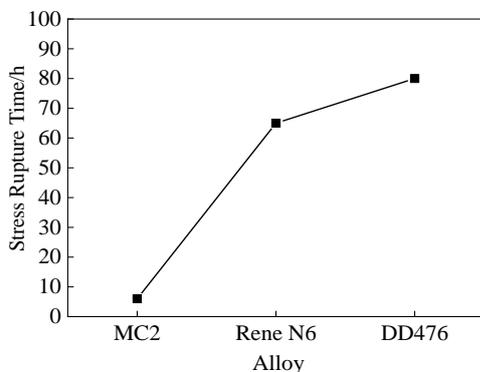


图 12 不同合金在 1150 °C/100 MPa 下持久断裂寿命对比

Fig.12 Stress rupture time of different alloys at 1150 °C / 100 MPa

过多的 Re 元素还会使组织稳定性下降, 易析出脆性的 TCP 相, 降低合金性能。因此, 如图 10 所示, DD476 合金中 Ru 的加入显著的抑制了 TCP 相的析出。

对 1340 °C 固溶处理后试样的显微组织观察表明, γ' 相回溶充分, γ/γ' 共晶在热处理中完全溶解。在 1340 °C 固溶处理后其他元素有着较良好的均匀化程度, 然而 Re 元素分配到枝晶干区域的成分偏析仍然存在。一般来说, 较高的固溶处理温度会导致更完全的均匀化程度, 特别是对于扩散速度较慢的元素 (即 Re), 本研究中 DD476 合金的固溶处理制度还有待以后的研究完善, 以进一步降低 Re 的偏析程度。

γ' 相的尺寸、体积分数、固溶处理效果、孔洞、共晶组织和 TCP 相对单晶合金的高温低应力的持久性能有影响。根据文献报道^[23], 枝晶间未完全溶解的共晶组织会显著降低合金的高温持久性能。TCP 相在单晶合金中主要通过 2 种方式影响合金的持久性能。一是脆性的针状或片状的 TCP 相, 易成为裂纹源或裂纹扩展方向; 二是大量的 TCP 相会消耗强化元素 Re、W、Cr 和 Mo 等, 从而降低基体强度。本研究中, DD476 合金在经过 1340 °C 的固溶处理后, 显微组织中均未观察到残余的 γ/γ' 共晶组织以及 TCP 相, 因此合金的持久性能较好。

4 结论

1) 合金铸态组织主要有枝晶干、枝晶间以及 γ/γ' 共晶组成, Re 元素主要分布在基体中, Ru 元素在共晶组织和基体的分布较均匀, 没有明显的偏析倾向。

2) 合金的初熔温度为 1368 °C, 共晶熔化温度为 1350 °C。

3) 随着固溶处理温度的升高, 枝晶间和枝晶干的差异越来越不明显, 经过 1340 °C 的固溶处理以后, 已经基本消除了枝晶干和枝晶间的差异, 且没有观察到明显的初熔, 说明在此温度下合金可以固溶均匀。

4) 铸态合金的 Al、Ti、Ta 元素显著偏析在枝晶间, Re、W 元素偏析在枝晶干, Ru 元素没有明显的偏析行为。经过 1340 °C 固溶处理后, 除了 Re 其他元素偏析情况改善、均匀化程度提高。

5) 经过完全热处理后合金中析出了大量且分布均匀的立方一次 γ' 相, 其尺寸在 0.4~0.6 μm 之间, 且有非常细小的二次 γ' 相在相对粗大的一次 γ' 相间弥散分布。

6) 合金在 950 °C/300 MPa 及 1150 °C/100 MPa 条件下的持久断裂寿命分别为 402 和 80 h; 在 950 °C/300 MPa 下持久断裂寿命约为第 2 代单晶的 2 倍; 在 1150 °C/100 MPa 下 DD476 与第 2 代单晶 MC2 相比合金的持久寿命提高了 10 倍以上。

参考文献 References

- [1] Nathal M V, Ebert L J. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 1985, 16(3): 427
- [2] Tresa M, Pollock *et al.* *Journal of Propulsion and Power*[J], 2006, 22(2): 361
- [3] Ford D A, Arthey R P. *Superalloys II*[M]. New York: Wiley, 1987
- [4] Harris K, Erickson G L, Sikkenga S L *et al.* *Journal of Materials Engineering and Performance*[J], 1992, 2(4): 481
- [5] Reed R C. *The superalloys: Fundamentals and Applications* [M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2006
- [6] Rowland L J. *Creep and Microstructural Stability of Ruthenium Containing Nickel-Base Single Crystal Superalloys*[M]. Detroit: University of Michigan, 2005
- [7] Du Yunling(杜云玲), Niu Jianping(牛建平), Wang Xinguang (王新广) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2018, 47(4): 1248
- [8] 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
- [9] Argence D, Vermault C, Desvallces Y *et al.* *Superalloys 2000*[J], 2000: 829
- [10] Caron P. *Superalloys 2000*[C]. Chatillon: ONERA, 2000: 737
- [11] Caron P, Lavigne O. *ONERA Aerospace Lab Journal*[J], 2011 (3): 1
- [12] Gao Sifeng(高斯峰). *Hot Working Technology*(热加工工艺)[J], 2015, 44(21): 79
- [13] Wang F, Ma D, Zhang J *et al.* *Journal of Crystal Growth*[J], 2014, 389: 47
- [14] Cao K, Yang W, Zhang J *et al.* *Journal of Materials Research and Technology*[J], 2021, 11(19): 474
- [15] Carroll L J, Feng Q, Mansfield J F *et al.* *Materials Science & Engineering A*[J], 2007, 457(1-2): 292
- [16] Reed R C, Yeh A C, Tin S *et al.* *Scripta Materialia*[J], 2004, 51(4): 327
- [17] Heckl A, Neumeier S, Göken M *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2011, 528(9): 3435
- [18] Yokokawa T, Osawa M, Nishida K *et al.* *Scripta Materialia* [J], 2003, 49(10): 1041
- [19] Sims C T. *Superalloys 1984*[M]. New York: General Electric Company Schenectady, 1984: 399
- [20] Buchon A, Bostel A, Blavette D. *Journal de Physique Colloques*[J], 1989, 50(C8): 401
- [21] Giamei A F, Anton D L. *Metallurgical Transactions A*[J], 1985, 16(11): 1997
- [22] Mitchell R J, Preuss M, Hardy M C *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2006, 423(1-2): 282
- [23] Wilson B C, Hickman J A, Fuchs G E. *JOM*[J], 2003, 55(3): 35

Effect of Solution and Aging Heat Treatment on Microstructures and Stress Rupture Properties of Fourth Generation Ni-Based Single Crystal Superalloy

Zeng Qiang¹, Chen Xuhui^{1,2}, Wu Baoping¹, Yan Ping¹, Yu Xiaohua²

(1. High Temperature Materials Institute, Central Iron & Steel Research Institute, Beijing 100081, China)

(2. Faculty of Materials Science & Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650032, China)

Abstract: Effect of solution and aging heat treatment on microstructures and stress rupture properties of a fourth generation Ni-based single crystal superalloy with content of 4.0wt% Re and Ru was investigated. The results show that the as-cast alloy exists significant composition segregation. Due to less Al and Ti elements, interdendritic γ/γ' eutectic content is low. During the solution heat treatment, the eutectic is almost dissolution after 1310 °C. However, the differences between dendrite core and interdendritic is completely eliminated until 1340 °C and the segregation of other elements except Re is significantly improved. The advantage of the fourth generation Ni-based single crystal is to improve the mechanical properties at high temperature, especially stress rupture properties. After solution and aging heat treatment, the stress rupture life of DD476 is about twice than that of the second generation single crystal superalloy at 950 °C /300 MPa and is more than 10 times compared with the second generation single crystal superalloy MC2 at 1150 °C/100 MPa. There is no TCP (topologically close-packed) precipitation during the whole heat treatment because of the addition of Ru element in DD476.

Key words: fourth Ni-based single crystal superalloy; solution and aging heat treatment; microstructure; stress rupture property

Corresponding author: Zeng Qiang, Ph. D., Professor, High Temperature Materials Institute, Central Iron & Steel Research Institute, Beijing 100081, P. R. China, Tel: 0086-10-62182635, E-mail: zengqiang@cisri-gaona.com.cn