

固溶处理工艺对一种镍基单晶高温合金长期时效后持久性能的影响

王楠^{1,2}, 刘纪德², 朱崇伟², 张志鹏², 徐伟¹, 李金国²

(1. 东北大学 轧制技术及连轧自动化国家重点实验室, 辽宁 沈阳 110016)

(2. 中国科学院金属研究所 师昌绪先进材料创新中心高温结构材料研究部, 辽宁 沈阳 110016)

摘要: 通过对一种传统镍基单晶高温合金在不同热处理工艺条件下的固溶和时效进行实验, 研究了固溶时间和长期时效对合金微观组织和性能的影响。结果表明: 镍基单晶高温合金较佳的热处理工艺为: 1310 °C/4 h (空冷) + 1130 °C/4 h (空冷) + 899 °C/16 h (空冷)。经过固溶处理后, 极大程度避免不利 TCP 相的析出, 获得尺寸较小、立方度较高的强化相 γ' 的微观组织。不同热处理制度下, 合金持久断裂寿命和延展率相差较小。变形过程中, 脆性针状 TCP 相优先破碎, 证实其不是裂纹萌生处。而枝晶间的薄弱碳化物/基体界面提供了裂纹的源头。

关键词: 镍基单晶高温合金; 长期时效; 热处理工艺; 微观组织; 持久性能

中图分类号: TG146.1⁺5

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2024)11-3129-07

航空发动机对推力和推重比要求的不断提升, 对发动机叶片的承温和承载能力提出了更高和更迫切的需求^[1-5]。而镍基单晶高温合金以其优异的力学性能、抗氧化能力和组织稳定性等被广泛地关注并成功地应用于航空航天结构部件中。镍基单晶高温合金从第 1 代到第 5 代综合性能的不断提升主要依靠通过多种难溶元素的不断加入, 如: Re、Ru、Ir 等^[6-8]。然而, 难熔元素的不断增加, 镍基高温合金体系的密度显著增高, 从而造成合金稳定性显著下降。特别是以针状或片状的 TCP 等不利相的析出造成单晶高温合金持久性能降低, 强度和塑性显著恶化, 直接导致高温合金发动机叶片使用寿命大幅度降低。可见, 通过进一步成分调控实现镍基高温合金的组织性能优化是极其困难的。

单晶高温合金的一个重要优势是能够充分发挥后处理工艺中热处理的作用^[9-11]。特别是其中的固溶处理和时效处理, 直接影响和决定了析出相 γ' 的体积分数和形貌, 而析出相 γ' 是强化型镍基单晶高温合金的主要强化相, 对合金性能起到决定性作用^[12-14]。另外, 热处理过程可直接影响甚至改变枝晶间化合物的析出顺序和种类, 进而直接决定了发动机叶片的使用性能^[15-18]。可见, 通过调控热处理制度来调控析出相 γ' 的体积分数、形貌和尺寸, 进而提升合金的使用性能是极其有效的途径^[19-21]。本研究采用一种传统的镍基单晶高温合金, 采用不同固溶时间和超长期时效方法进行试验。进而确定

不同热处理制度对镍基单晶高温合金析出相 γ' 和枝晶间化合物等组织的演变规律, 进一步揭示对持久性能的影响机制。

1 实验

本实验采用第 2 代镍基单晶高温合金 DD5, 试验用母合金锭的熔炼, 在高精度真空感应炉中完成。随后采用定向凝固工艺, 通过螺旋选晶法制备单晶试棒。单晶棒内的单晶生长方向严格沿着晶体取向 [001] 方向生长, 即 Z 轴//[001], 取向偏离误差允许在 10° 之内。单晶棒的尺寸为 $\Phi 16$ mm × 220 mm。采用线切割设备从热处理态单晶棒顶端 (冒口端) 10~50 mm 范围内切取样品进行微观组织观察, 从单晶棒底端 (选晶器端) 20~90 mm 位置制备持久试样。试样两端为固定端, M14 mm 的螺纹花样固定端, 中间承受载荷区域尺寸为 $\Phi 5$ mm × 25 mm。

本实验先采用两种初级热处理工艺 A, A-1: 1310 °C/2 h (空冷) + 1130 °C/4 h (空冷) + 899 °C/16 h (空冷); A-2: 1310 °C/8 h (空冷) + 1130 °C/4 h (空冷) + 899 °C/16 h (空冷)。2 种热处理工艺都包含二级时效工艺。时效温度完全相同 (899 °C), 但高温 (1310 °C) 固溶的时间不同。试样在初始热处理工艺后, 随即在 1093 °C 高温时效温度下, 长期时效 500 h, 观察高温时效温度和长时间时效对组织结构的演变。随后, 为了进一步深入分析固溶处理对性能的影响, 突出固溶处理对材料组织和

收稿日期: 2024-01-06

作者简介: 王楠, 女, 1993 年生, 博士生, 东北大学轧制技术及连轧自动化国家重点实验室, 辽宁 沈阳 110016, E-mail: 2290049@stu.neu.edu.cn

性能作用,对初级热处理 A 工艺进行深入研究,仍采用初级热处理工艺 A 中的固溶温度 1310 °C,定义 4 种不同固溶时间分别为 B-1: 1310 °C/2 h (空冷)+; B-2: 1310 °C/4 h (空冷); B-3: 1310 °C/8 h (空冷); B-4: 1310 °C/16 h (空冷)。此时不再进行工艺 A 中的二级时效处理 (1130 °C/4 h+899 °C/16 h),随即在 1093 °C 长期时效 500 h。实现高温时效温度和长时间时效对组织结构演变的观察。

试样首先进行表面打磨去表面氧化皮,分别采用 300#、600#、900#、1200#、2000#砂纸进行打磨,随后采用手动抛光机在抛光布上进行抛光。用镍基高温合金专用腐蚀液 (20 mL H₂O+20 mL HCl+4 g CuSO₄) 进行腐蚀,采用光学显微镜 (OM, ZSISS 200MAT) 和扫描电镜 (SEM, INSPECT F50) 进行微观组织观察。采用能谱 (EDS, INSPECT F50) 对析出相进行成分分析。持久试样在高温蠕变试验机以 1070 °C/160 MPa 条件下进行持久试验。

2 结果与讨论

2.1 热处理工艺对微观组织的影响

单晶镍基高温合金经过 2 种二级时效热处理工艺: A-1 试样经过 1310 °C/2 h (空冷)+1130 °C/4 h (空冷)+899 °C/16 h (空冷); A-2 试样经过 1310 °C/8 h (空冷)+1130 °C/4 h (空冷)+899 °C/16 h (空冷)。镍基单晶高温合金的一级时效是为了获得弥散均匀的 γ' 相,二级时效是为了使一级时效析出的 γ' 相具有更好的立方

度^[22]。由图 1 可知,2 种热处理工艺获得的单晶高温合金的强化相 γ' 体积分数均较高,且析出相 γ' 立方度较高,在基体 γ 中均匀弥散分布,尺寸分布波动较低,合金微观组织的均匀性均较好。然而,经过长时间固溶处理的合金析出相 γ' 的尺寸相较于短时间固溶处理的合金略大,且出现了个别尺寸较大的析出相 γ' 的现象。同时,2 种热处理工艺条件下的组织中均出现了呈颗粒状和骨骼状的碳化物,如图 1a 和 1c 中的亮白色处。碳化物的出现显著影响周围强化相 γ' 的析出,并对其形貌、立方度、尺寸产生恶化影响。通过微观组织特征分析,有必要对初级热处理制度进行进一步修正并深入探究高温固溶时间和长期时效对微观组织的演变和持久性能的影响。

图 2 是试样经过初级热处理 A-1 工艺: 1310 °C/2 h (空冷)+1130 °C/4 h (空冷)+899 °C/16 h (空冷),随即在 1093 °C 进行长期时效 500 h 的显微组织照片。由图 2 可知,试样在 1093 °C 长期时效后,析出相 γ' 发生了明显的筏化现象, γ' 相沿着一方向发生合并伸长,另一方向尺寸发生收缩,甚至出现了拓扑反置现象。然而,枝晶干处筏化现象较枝晶间区域更为规整, γ/γ' 两相界面较为平直,说明析出相 γ' 在筏化过程中元素扩散和界面迁移的速度较快,阻碍较少,如图 2a 所示。枝晶间区域的析出相 γ' 筏化现象不规整, γ' 相很难呈现平直的长条状, γ/γ' 两相界面呈现波浪状甚至较大褶皱。该现象说明析出相 γ' 在筏化过程中元素扩散和界面迁移的速度较慢或受到阻碍较多,如图 2b 所示。枝晶干的微观组织较枝晶间的更为细小。图 3 是试样经过第 2 种初级热处理 A-2 工

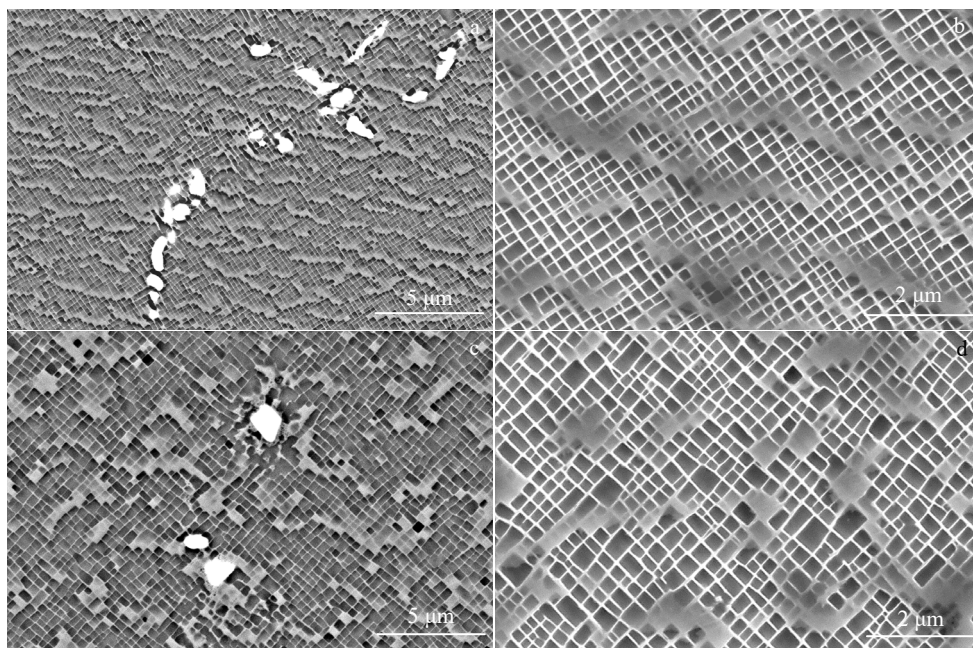


图 1 经过 2 种初级热处理工艺 A-1 和 A-2 的合金微观组织

Fig.1 SEM microstructure of alloys by two heat treatment regimes: (a-b) A-1 and (c-d) A-2

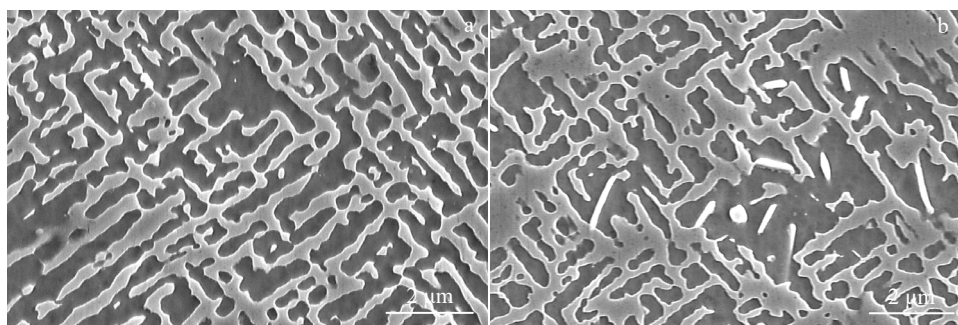


图 2 经过初级热处理 A-1 工艺后在 1093 °C 长期时效 500 h 后的合金微观组织

Fig.2 SEM images of the alloy after heat treatment regime A-1 followed by long-term aging at 1093 °C for 500 h: (a) dendrite stem and (b) interdendrite

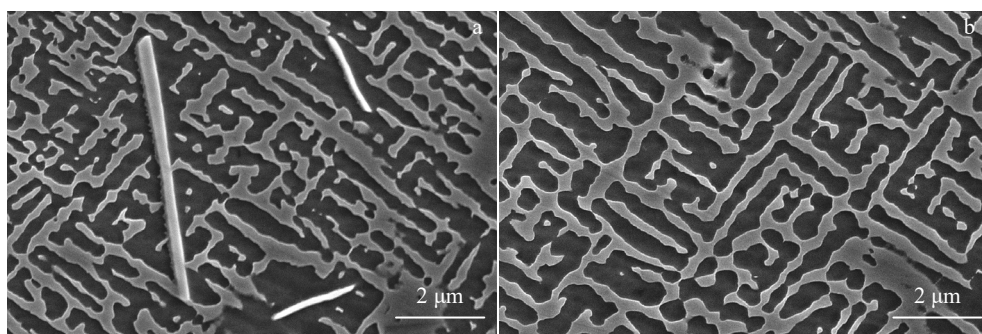


图 3 经过初级热处理工艺 A-2 工艺后在 1093 °C 长期时效 500 h 后的合金 SEM 微观组织

Fig.3 SEM images of the alloy after the heat treatment regime A-2 followed by long-term aging at 1093 °C for 500 h: (a) dendrite stem and (b) interdendrite

艺：1310 °C/8 h（空冷）+1130 °C/4 h（空冷）+899 °C/16 h（空冷），随即在 1093 °C 进行长期时效 500 h 的显微组织图。由图 3 可知，试样在 1093 °C 长期时效后，析出相 γ' 同样发生了明显的筏化和拓扑反置现象。

对图 3 和图 2 的微观组织进行对比分析可知：图 3 和图 2 相比，最为显著的区别是在枝晶干处析出了不利的 TCP 相。从筏化程度上，图 3 筏化程度更为显著，析出相 γ' 的体积分数高于图 2 合金。另外，枝晶干和枝晶间的粗大 γ' 相的界面均较平直，未有出现图 2 中枝晶间的 γ/γ' 界面的波浪状和较大褶皱。枝晶干的微观组织与枝晶间的更为接近。这是由于较高的固溶温度 1310 °C 和较长的固溶时间 8 h 使得合金中的各类原子有足够的时间进行充分的扩散，枝晶间和枝晶干的成分进行较大程度的均匀化，导致时效后的在枝晶间和枝晶干的微观组织没有显著的差别。

为进一步探究固溶时间对组织演变的影响，采用 4 种不同固溶时长进行固溶处理，随后在 1093 °C 进行长期时效 500 h，试样的微观组织如图 4 所示。随固溶时间的延长，合金析出的 TCP 相的含量在固溶时间为 4 h 最低，

在固溶时间为 16 h 最高，呈现先下降后上升的趋势，如图 4b 和 4d。这是由于较长的固溶时间，导致难溶元素较大程度上回熔到基体 γ 中，以固溶原子的形式在基体 γ 中存在，特别是提高了 TCP 相的形成元素 W、Ta、Re 等元素在基体 γ 中的含量。并在随后的时效过程中，达到形成 TCP 相的元素含量要求，导致在冷却过程中析出不利 TCP 相^[23]。然而，并不是随着固溶时间的延长就能满足形成 TCP 相的成分要求，其 W、Ta、Re 等 TCP 形成元素含量以及某些重要形成元素含量存在阈值，通过原子扩散满足成分阈值要求，才能达到形成 TCP 相的驱动力（TCP 相和母相自由能差）^[24]，这也是随着固溶时间增长的初始阶段，TCP 相含量不增加反而降低的主要原因。

2.2 热处理工艺对持久性能的影响

对不同固溶时间的样品时效 500 h 后，进行了多组 1070 °C/160 MPa 条件的持久试验，结果变化趋势如图 5 所示。结果表明不同的固溶时间对持久寿命和延伸率的影响并不显著。2.1 节中讨论了不同热处理制度下，合金的 TCP 相的析出含量有明显不同，但对持久性能的影响

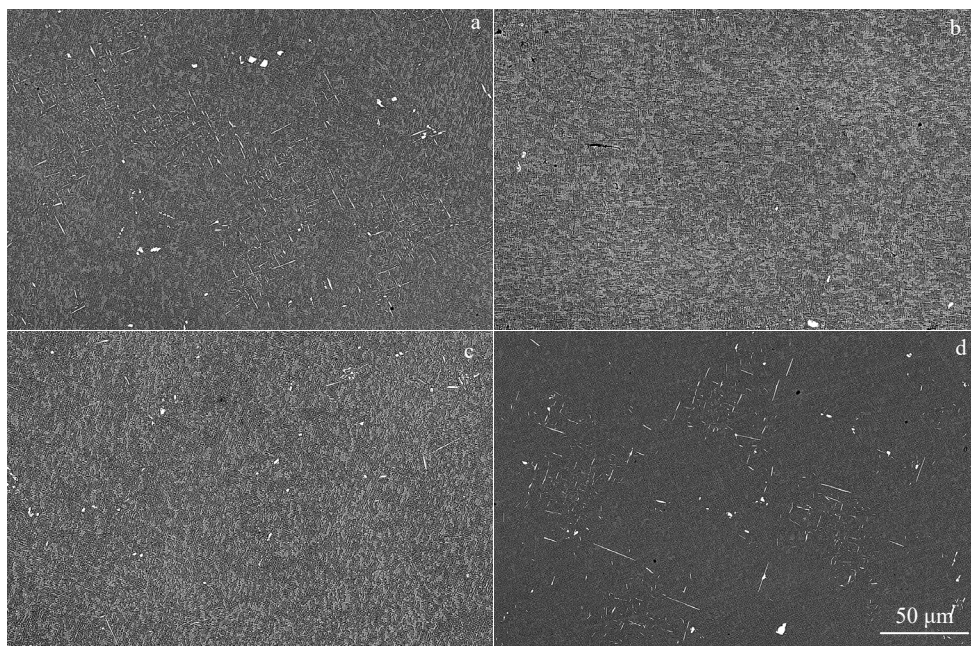


图 4 试样经 B 工艺后的微观组织

Fig.4 SEM images of alloys after solution treatment regime B: (a) B-1, (b) B-2, (c) B-3, and (d) B-4

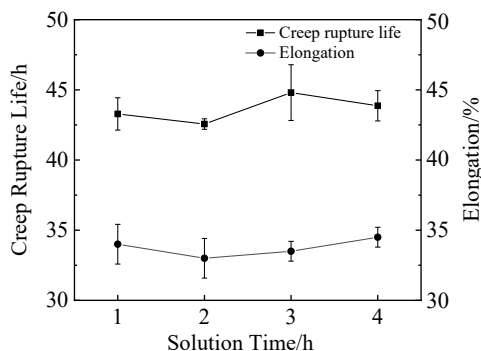


图 5 试样经 B 工艺后在 1070 °C, 160 MPa 条件下持久试验结果

Fig.5 Results of creep rupture life test at 1070 °C, 160 MPa after heat treatment regime B

并不显著。说明 TCP 相并不是持久拉伸过程中断裂的主要原因。对持久试样纵剖面进行断口形貌分析, 其显微组织特征如图 6 所示。尽管不同热处理工艺下的试样的持久寿命差别不大, 但试样缩颈区的显微组织特征明显不同, 经过 2 h 固溶处理的试样缩颈区存在大量的裂纹, 然而 16 h 固溶处理的试样缩颈区裂纹数量较少。可见, TCP 相在持久拉伸过程中不是裂纹形成的源头。

(1) TCP 相在持久断裂中的作用

为探究 TCP 相在持久断裂中的作用, 沿样品纵剖面在不同固溶时间的样品断口附近的 TCP 相进行了观察, 观察表明 4 种不同热处理样品中, 均出现部分 TCP

相由于脆性较大发生脆性断裂, 如图 7 所示。并对 TCP 相进行了 EDS 成分分析, 证明此针状析出相为富 W、Ta、Mo、Re 的 TCP 相, 并排除了针状碳化物的可能性。该结果进一步证实了 TCP 相并未明显影响试样持久断裂寿命, 不是持久拉伸过程中裂纹的源头。为进一步探究决定持久寿命的关键因素, 将对试样缩颈区裂纹处相组成和元素分布进行深入的讨论。

(2) 碳化物在持久断裂中的作用

为了探究碳化物对裂纹的影响, 对断口附近的组织做进一步观察。大部分微裂纹产生于枝晶间, 多出现在白亮化合物附近。说明变形过程白亮化合物与基体的界面处容易发生脱离, 导致裂纹产生, 如图 8a~8d。同时, 对微裂纹附近的白亮化合物进行 DSC 成分分析, 确定其是富含 C、Ta、Hf 等的碳化物, 如图 8e~8h。可以推出, 枝晶间碳化物是持久断裂过程中主要的裂纹源。

为深入分析固溶时间对断口断裂的影响机制, 对持久断裂断口进行了显微形貌分析, 如图 9 所示。典型的断裂断口形貌为韧性断口、脆性断口和韧-脆混合断口^[21]。图 9 中可清楚观察到韧窝特征, 可判定 2 种热处理制度下的试样均是韧性断裂。说明试样断裂前产生明显宏观塑性变形, 呈现一种缓慢撕裂的过程, 在裂纹扩展过程中不断地消耗能量。变形过程中, 尽管脆性碳化物和薄弱碳化物/基体界面提供微裂纹源头, 但合金仍具备较高的塑性和韧性, 获得了较高的综合力学性能。

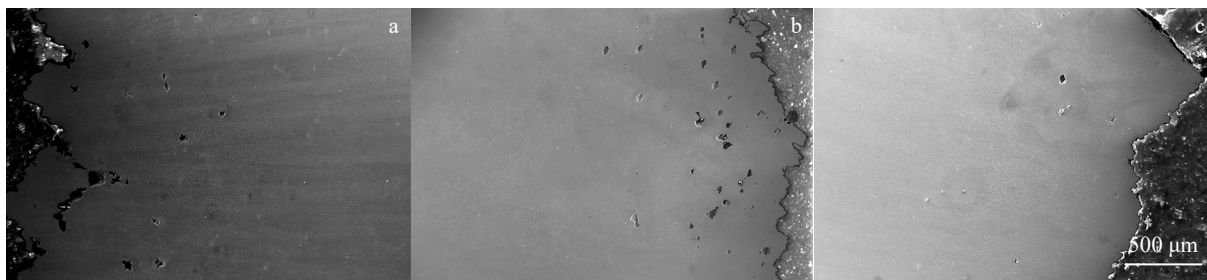


图 6 试样经过 B 工艺后进行 1070 °C/160 MPa 持久试验的断口形貌分析

Fig.6 Fracture morphologies of the samples by lasting test at 1070 °C, 160 MPa after heat treatment regime B: (a) B-1, (b) B-2, and (c) B-4

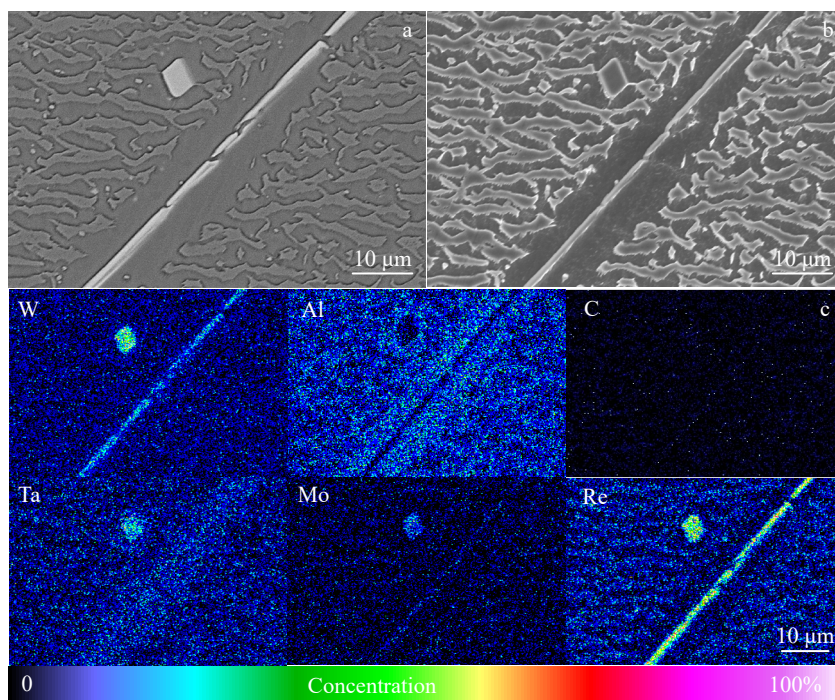


图 7 TCP 相在试样持久断裂过程中显微形貌 SEM 照片及 EDS 面扫

Fig.7 SEM images (a–b) and EDS mappings (c) of TCP phase in the process of creep rupture test

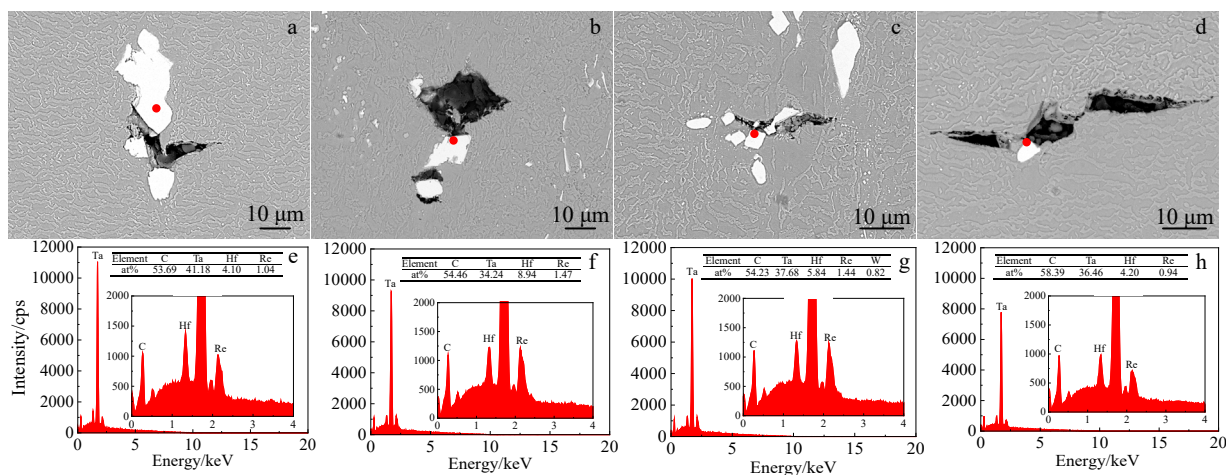


图 8 试样持久断裂断口处 SEM 照片与对应的裂纹源处碳化物 DSC 成分分析

Fig.8 SEM images of the fracture of the specimen with different solution time and the corresponding DSC component analyses of the crack source: (a, e) B-1, (b, f) B-2, (c, g) B-3, and (d, h) B-4

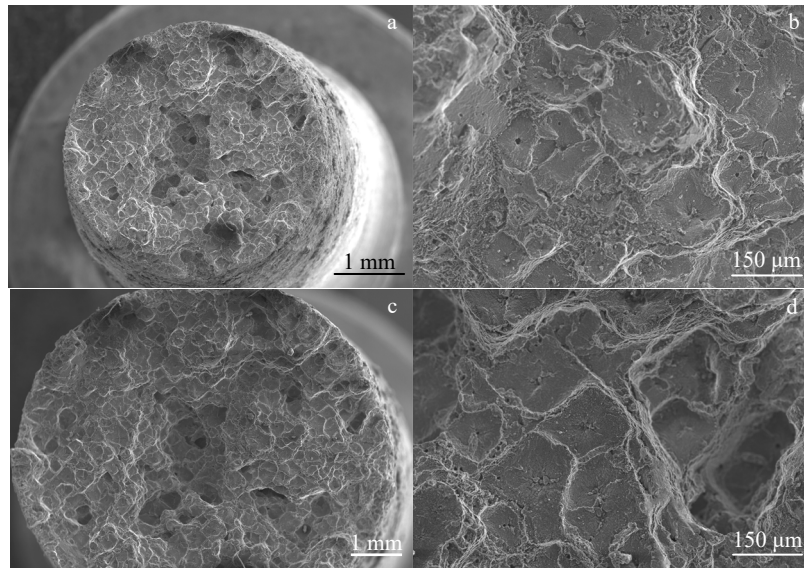


图 9 试样经过 A 工艺后持久断裂断口处 SEM 照片

Fig.9 SEM images of the creep rupture fracture in the samples after heat treatment regime A: (a-b) A-1 and (c-d) A-2

3 结 论

1) 镍基单晶高温合金较佳的热处理工艺包括固溶和二级时效: 1310 °C/4 h (空冷) + 1130 °C/4 h (空冷) + 899 °C/16 h (空冷)。经过固溶处理后, 极大程度避免析出不利 TCP 相析出, 获得尺寸较小、立方度较高的强化相 γ' 的微观组织。

2) 不同热处理制度下, 合金持久断裂寿命和延展率相差较小。变形过程中, 脆性针状 TCP 相优先破碎, 不是裂纹萌生处。而枝晶间的薄弱的碳化物/基体界面提供了裂纹的源头。

参考文献 References

- [1] Chen Bofan(陈柏凡), Li Hui(李 辉). *Materials for Mechanical Engineering*(机械工程材料)[J], 2013, 37(5): 18
- [2] Jiang Qian(蒋 倩), Jiang Lihe(蒋立鹤), Huang Yunfeng(黄云峰) et al. *China Metal Forming Equipment & Manufacturing Technology*(锻压装备与制造技术)[J], 2021, 6(56): 127
- [3] Wang Zhe(王 哲), Liu Yong(刘 永), Wang Man(王 蔓) et al. *Hot Working Technology*(热加工工艺)[J], 2017, 46(24): 4
- [4] Chen Rongzhang(陈荣章). *Journal of Materials Engineering*(材料工程)[J], 1995, 23(8): 3
- [5] Wang Huan(王 欢), Ning Likui(宁礼奎), Tong Jian(佟 健) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(1): 247
- [6] Li J G, Wang N, Liu J D et al. *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2024, 195: 9
- [7] Zhao Yunsong(赵云松), Zhang Jian(张 剑), Luo Yushi(骆宇时) et al. *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2015, 51(10): 1261
- [8] Wu Dan, Tian Lixi, Ma Chaoli. *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2015, 44(6): 1345
- [9] Hegde S R, Kearsey R M, Beddoes J C. *Materials Science and Engineering A*[J], 2010, 527: 5528
- [10] Li Yang, Liang Xiaoyu, Yu Yefeng et al. *Chinese Journal of Mechanical Engineering: Additive Manufacturing Frontiers*[J], 2022, 1(1): 100019
- [11] Zhang Yan(张 燕), Li Hansong(李寒松), Bao Jun(鲍 俊). *China Foundry*(铸造)[J], 2021, 70(11): 1307
- [12] Li Rongzhi(李荣之), Cao Zhengkuan(曹征宽), Ou Hongyan(欧红燕) et al. *Sichuan Metallurgy*(四川冶金)[J], 2021, 43(4): 34
- [13] Yang Jinlong(杨金龙), Wang Chong(王 冲), Sun Nairong(孙乃荣) et al. *Hot Working Technology*(热加工工艺)[J], 2019, 48(2): 189
- [14] Wang Andong(王安东), Ma Yashuo(马亚硕), Shi Yichao(施轶超) et al. *Hot Working Technology*(热加工工艺)[J], 2020, 49(12): 113
- [15] Yang Yuxuan(杨雨轩), Wang Ye(王 晔), Liu Guohuai(刘国怀) et al. *Heat Treatment of Metals*(金属热处理)[J], 2022, 47(11): 1
- [16] Zhang Shengxia(张胜霞), Liu Gang(刘 刚), Liu Lin(刘 林) et al. *China Foundry*(铸造)[J], 2012, 61(1): 84
- [17] Li Nan(李 楠), Jin Tao(金 涛), Liu Jinlai(刘金来) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2008, 37(5): 789
- [18] Fan Zhidong(范志东), Li Ji(李 季), Ma Yichao(马翼超) et al.

- Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2019, 48(4): 1288
- [19] Zhang Jun(张俊), Zhang Aibin(张爱斌), Tan Yongning(谭永宁) *et al. Journal of Aeronautical Materials*(航空材料学报)[J], 2010, 30(3): 4
- [20] Ran Rong, Wang Yang, Ren Fuqiang *et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2023, 34(7): 2204
- [21] Pineau A, Benzerger A A, Pardoën T. *Acta Materialia*[J], 2016, 107: 424
- [22] Yao Jiangwei, Yu Weidong, Yao Dingpan. *Journal of Applied Polymer Science*[J], 2008, 110(6): 3778
- [23] Huo Jiajie(霍嘉杰). *Effect of Co, Cr, Mo, Ru Additions on TCP Phase Evolution and Creep Behavior at 950 °C in 4th Generation Ni-Base Single Crystal Superalloys*(Co、Cr、Mo、Ru 对第四代镍基单晶 TCP 相演变及 950 °C蠕变行为影响的研究)[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2018
- [24] Wang Minggang(王明罡). *Influences of Re on TCP Phase Morphology and Creep Behavior of Single Crystal Nickel-Based Superalloys*(元素 Re 对单晶镍基合金 TCP 相形态及蠕变行为的影响)[D]. Shenyang: Shenyang University of Technology, 2010

Effect of Solution Treatment on Creep Rupture Properties After Long-Term Aging of Nickel-Based Single Crystal Superalloy

Wang Nan^{1,2}, Liu Jide², Zhu Chongwei², Zhang Zhipeng², Xu Wei¹, Li Jinguo²

(1. The State Key Laboratory of Rolling and Automation, Northeastern University, Shenyang 110016, China)

(2. Shi-Changxu Innovation Center for Advanced Materials, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

Abstract: The effects of solution time and long-term aging on microstructure evolution and mechanical properties of a traditional nickel-based single crystal superalloy under different heat treatment conditions were studied. The results demonstrate that the best heat treatment regime is 1310 °C/4 h (AC)+1130 °C/4 h (AC)+899 °C/16 h (AC). After the solution treatment, the precipitation of adverse phase of TCP has been avoided and thus the preferable microstructure is obtained with small size and high degree of cubic of strengthening γ' phase. The difference in creep rupture life and elongation is slight under different heat treatment regimes. During the deformation, the brittle TCP phase is broken first, demonstrating that it is not the crack initiation. However, the weak carbide/matrix interface in inter-dendrites is the source of cracks.

Key words: nickel-based single crystal superalloy; long-time aging; heat treatment regime; microstructure; durational properties

Corresponding author: Liu Jide, Ph. D., Professor, Shi-Changxu Innovation Center for Advanced Materials, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, P. R. China, Tel: 0086-24-23971787, E-mail: jdl Liu@imr.ac.cn