

含 Ru 镍基单晶高温合金显微组织和持久性能研究

王 刚

(中国航空工业发展研究中心, 北京 100029)

摘要: 采用扫描电子显微镜、电子探针和持久性能测试等手段, 研究了一种含Ru镍基单晶高温合金的显微组织、偏析行为和持久性能。结果表明, 铸态下, Re、W和Ta、Al分别强烈偏析于枝晶干和枝晶间, 而Ru及其他元素分布趋于均匀。标准热处理后, 合金枝晶干处的 γ' 相均呈立方状, 体积分数和尺寸为63%和0.48 μm 。合金在980 $^{\circ}\text{C}/250\text{ MPa}$ 、1 100 $^{\circ}\text{C}/140\text{ MPa}$ 和1 120 $^{\circ}\text{C}/135\text{ MPa}$ 条件下的持久寿命分别是364 h、125 h、78 h。长期热处理后, γ' 相发生长大粗化, 至500 h, 发生筏排, 但未析出TCP相, 表明合金具有较好的组织稳定性; 至300 h, 合金在1 120 $^{\circ}\text{C}/135\text{ MPa}$ 条件下的持久寿命降至56 h。

关键词: 单晶高温合金; Ru; 热处理; 显微组织

镍基单晶高温合金因具有较高的承温能力和优异的综合性能而成为先进航空发动机的关键材料。近几十年来, 镍基单晶高温合金已发展至第四代, 其中, 定向凝固工艺的发展产生了第一代单晶高温合金; 随后通过成分调整, 添加Re元素以及提高难熔元素(W、Mo、Ta等)含量形成第二、三代单晶高温合金^[1]。第三代合金在获得较高的承温能力和蠕变强度的同时, 产生了新的组织问题, 即更易形成TCP有害相^[2]。TCP相富含难熔元素, 该相的析出会使基体中的难熔元素含量降低, 弱化了这些元素的固溶强化效果。此外, TCP相为脆性相, 容易成为裂纹源和裂纹扩展的快速通道, 最终严重恶化合合金的高温蠕变性能^[3]。在此基础上, 研究者发现, 添加Ru元素可以改善合金的组织稳定性, 从而产生了以Ru为成分特征的第四代单晶合金。研究表明, Ru可提高单晶高温合金的液相线温度、组织稳定性和高温蠕变性能^[4-5]。

目前, 国内外对Ru元素改善合金组织稳定性的机制还存在争议^[6-7], 研究集中在Ru元素改善组织稳定性和蠕变性能机制等方面^[8-9]。作者研究了一种含Ru镍基单晶高温合金的显微组织、偏析行为、长期热处理组织和持久性能。

1 试验材料与方法

采用螺旋选晶法在定向凝固炉上制备单晶试棒, 其尺寸为 $\phi 15\text{ mm} \times 160\text{ mm}$ 。利用劳厄背散射法测定试棒的结晶取向, 选取偏离[001]方向小于 10° 的单晶试棒。合金化学成分列于表1中。

通过差示扫描量热仪(DSC)测量合金的相变点及固、液相线温度, 升温速率为 $10\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 。为防止合金在高温固溶热处理时出现初熔, 固溶处理分阶段进行。合金首先在低温下进行预处理, 提高其初熔温度, 然后进行高温处理, 固溶热处理制度为: 1 310 $^{\circ}\text{C}/2\text{ h}+1\text{ }320\text{ }^{\circ}\text{C}/2\text{ h}+1\text{ }330\text{ }^{\circ}\text{C}/8\text{ h}$, 空冷。随后进行1 100 $^{\circ}\text{C}/4\text{ h}$, 空冷和870 $^{\circ}\text{C}/20\text{ h}$, 空冷的二级时效热处理。合金试棒热处理后, 参照HB5150—96进行高温持久性能测试, 取两根试样测试数据。

作者简介:

王 刚(1982-), 男, 主要从事航空科技情报工程咨询。E-mail: dongshang121@163.com

中图分类号: TG132.3+2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2019)03-0227-05

收稿日期:

2018-07-30 收到初稿,
2018-12-06 收到修订稿。

合金显微组织观察在徕卡DM4000M型光学显微镜和ZEISS SUPRA 55型场发射扫描电镜 (SEM) 下进行。利用Image-Pro软件统计 γ' 相的尺寸, 用点分析法统计共晶和 γ' 相的体积分数, 相同样品采集5~8张照片。

采用JEOLJXA-8800R型电子探针 (EPMA) 测定合金元素含量, 相同样品取5~8对点进行测定, 统计其平均值, 用于确定元素偏析情况。图1为测定点位置及标记, 其中位置1和5位于枝晶间, 位置3位于枝晶干。

2 试验结果

2.1 铸态组织

单晶高温合金铸态组织为非平衡态组织, 虽然消除了晶界, 但仍存在枝晶微观偏析。微观偏析是合金重要的凝固特征, 对枝晶生长特性、共晶凝固缺陷等具有重要影响^[10-11]。图2所示为合金铸态组织形貌。可以看出, 试棒横截面上的枝晶组织形貌 (图2a所示), 二次枝晶间距平均为252 μm 。枝晶间分布着白色衬度的 γ/γ' 共晶组织 (图2b箭头所示), 平均体积分数为12%。共晶在合金凝固后期形成, 富含Al、Ti等元素, 其数量在一定程度上反映了成分偏析程度, 数量多, 则表明偏析严重。单晶合金在凝固过程中会产生溶质再分配, 形成偏析, 从而影响不同区域的显微组织形态^[12]。图3显示了合金元素的枝晶偏析情况, 表明Re和W强烈偏析于枝晶干; Ta、Al和Ti强烈偏析于枝晶间; 而Ru、Cr和Mo无明显偏析。

图4为铸态合金的DSC测试曲线, 在该图中温度范围只取了1 000 $^{\circ}\text{C}$ 以上部分。图中存在一个放热峰, 为

熔化峰。由此得出, 合金固液相线温度分别为1 375 $^{\circ}\text{C}$ 和1 418 $^{\circ}\text{C}$ 。

2.2 固溶热处理组织

铸态下的共晶组织熔点低, 能够降低合金的初熔温度, 同时消耗大量的 γ' 相形成元素, 从而显著降低合金的使用温度和性能。因此, 应通过固溶热处理尽可能多的减少或完全消除该组织。为使合金不出现初熔, 并使难熔合金元素分布更加均匀化, 合金首先在

表1 试验合金的化学成分

Table 1 Chemical composition of experimental alloy $w_B/\%$

Cr	Mo	W	Re	Ru	Ta	Al	Ti	Ni
3.8	1.0	4.9	3.5	3.0	4.8	6.0	0.5	余量

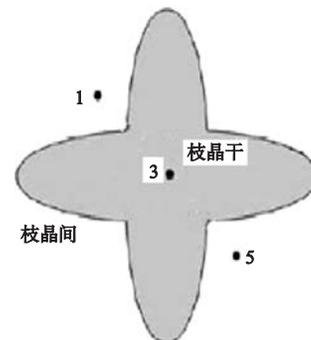
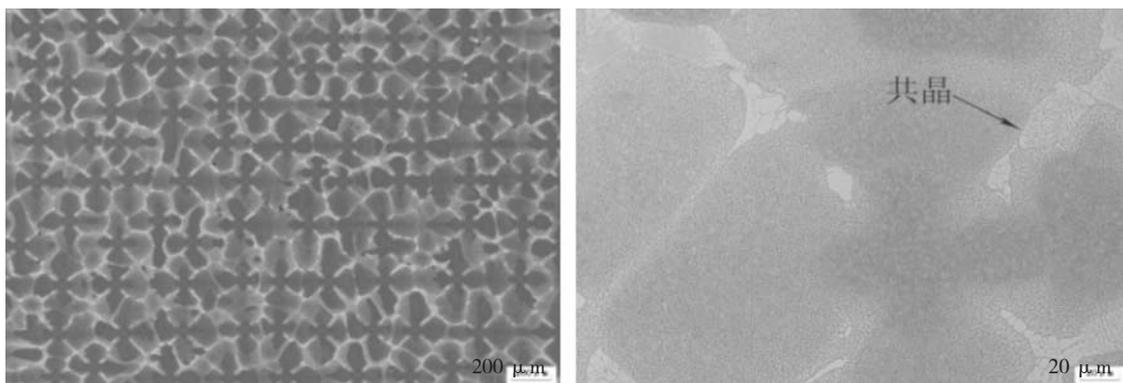


图1 合金元素在枝晶干和枝晶间分析位置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of measurement positions of alloying elements in the dendrite core and interdendritic region



(a) 枝晶组织

(b) γ/γ' 共晶组织

图2 合金铸态组织

Fig. 2 As-cast microstructure of experimental alloy

较低的温度下进行均匀化预处理，来提高合金的初熔温度，而后提高温度再次进行分段处理。

图5为合金经不同固溶温度处理后的残留共晶，表明随着固溶温度的提高，合金残留共晶数量逐渐减少，最终完全溶于基体。1 310 °C时，共晶体积分数约为2.7%（图5a），至1 320 °C时降为0.9%（图5b），

1 330 °C时共晶全部溶于基体（图5c）。经固溶热处理后，合金过饱和 γ 基体在空冷过程中析出细小 γ' 相。图6所示为试验合金固溶热处理后 γ' 相的典型形貌。经1 330 °C固溶热处理后， γ' 相形状不规则，枝晶干处 γ' 相的体积分数和尺寸分别约为50%和0.27 μm （图6a），而枝晶间处的 γ' 相体积分数和尺寸较大，

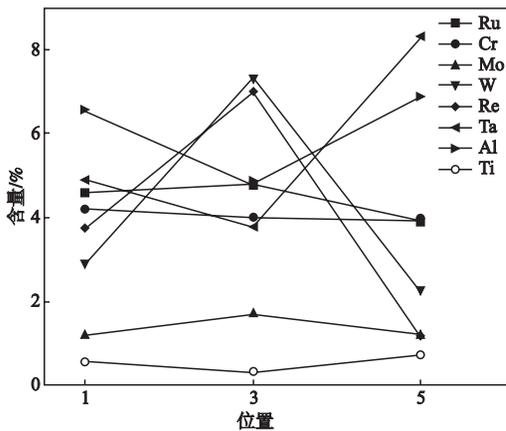


图3 合金元素偏析行为

Fig. 3 Segregation behaviour of alloying elements in experimental alloy

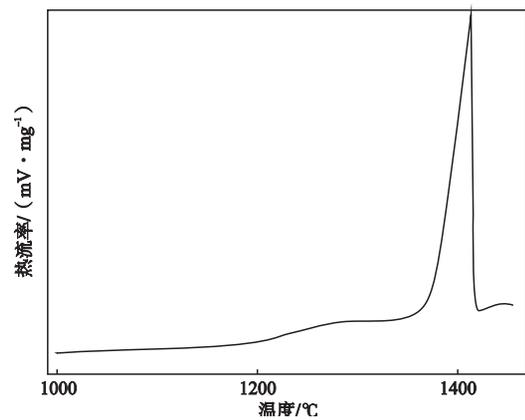
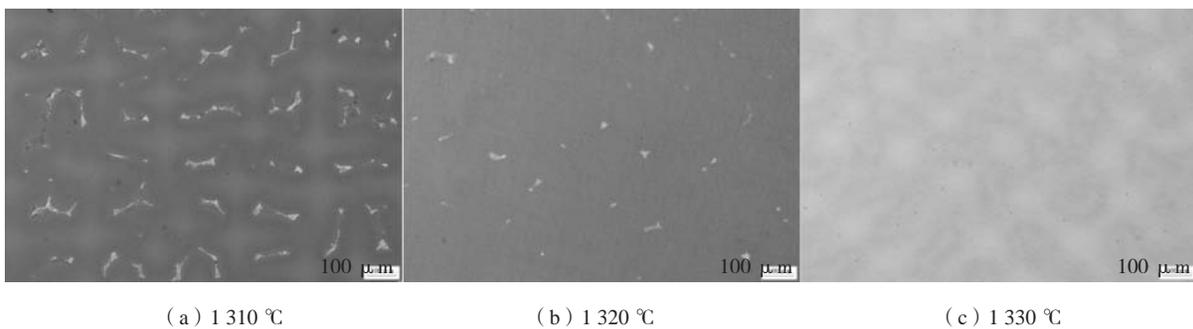


图4 合金铸态DSC曲线

Fig. 4 DSC heating curve of experimental alloy



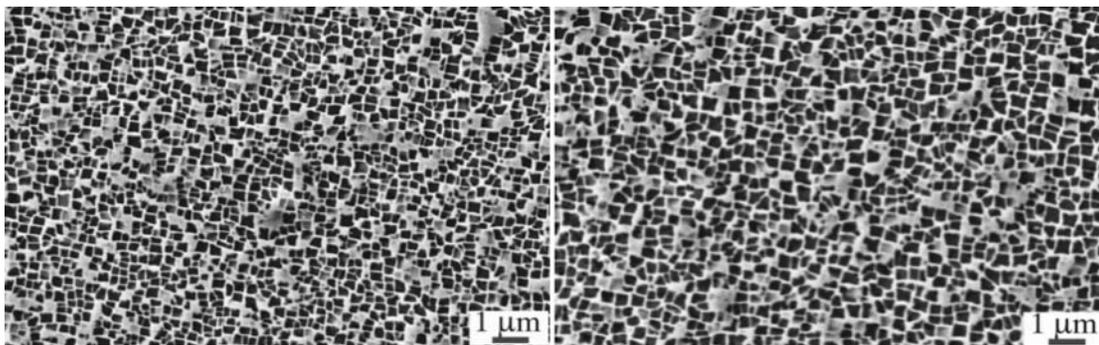
(a) 1 310 °C

(b) 1 320 °C

(c) 1 330 °C

图5 合金固溶热处理后的共晶组织

Fig. 5 Typical microstructure of experimental alloy after solid solution heat treatment



(a) 枝晶干

(b) 枝晶间

图6 合金固溶热处理后的典型显微组织

Fig. 6 Typical microstructure of the dendrite core and interdendritic region in experimental alloy after solid solution heat treatment

分别为55%和 $0.33\ \mu\text{m}$ (图6b)。

2.3 热处理组织和持久性能

固溶处理后对合金进行时效处理,以调整 γ' 相的数量、尺寸和形状。时效处理过程中 γ' 相会沿固溶析出的细小 γ' 相继续析出并长大,其形貌变化主要取决于应变能和界面的共同作用,时效温度下 γ 相和 γ' 相仍保持共格关系, γ' 相的形貌主要取决于应变能的作用。试验合金时效热处理后,枝晶干处的 γ' 相呈规则立方形,尺寸约为 $0.48\ \mu\text{m}$ 。合金在 $980\ \text{C}/250\ \text{MPa}$ 、 $1\ 100\ \text{C}/140\ \text{MPa}$ 和 $1\ 120\ \text{C}/135\ \text{MPa}$ 条件下的持久寿命和伸长率分别是364 h、125 h、78 h

和25%、24%、18%。镍基高温合金在非加载下的高温长期热暴露过程中, γ' 相按照Ostwald方式长大,大的 γ' 相长大,小的 γ' 相溶解,且其长大过程是受合金元素扩散控制的过程。图7所示为合金在 $1\ 100\ \text{C}$ 经不同热暴露时间处理后的组织形貌。当试验合金经 $1\ 100\ \text{C}/100\ \text{h}$ 后,枝晶干处 γ' 相尺寸增大至 $0.87\ \mu\text{m}$;时间延长至300 h后, γ' 相进一步长大,出现定向长大趋势;至500 h, γ' 相出现筏排化现象,但未析出TCP相,表明合金具有较好的组织稳定性。试验合金长期热处理300 h后,在 $1\ 120\ \text{C}/135\ \text{MPa}$ 条件下的持久寿命降低至56 h。

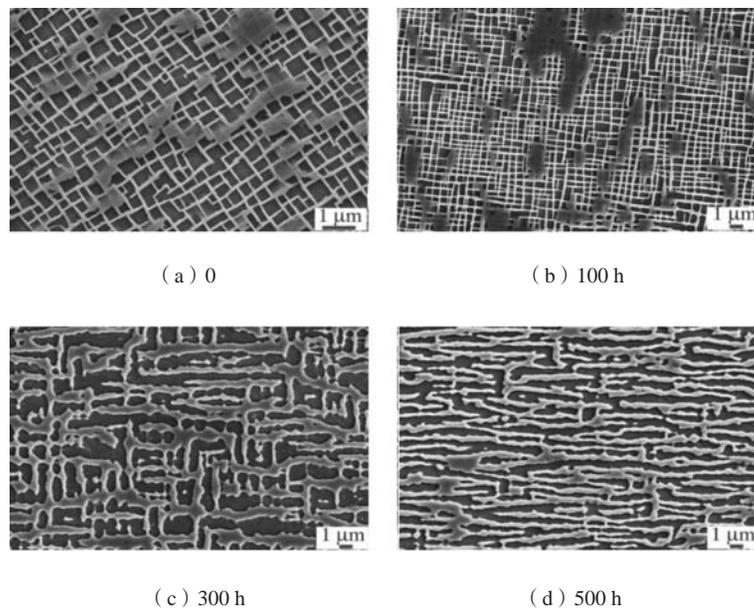


图7 试验合金经 $1\ 100\ \text{C}$ 不同时间热处理后枝晶干处的典型组织

Fig. 7 Typical microstructure in the dendrite cores of alloy after heat treatment at $1100\ \text{C}$ for 0 h (a), 100 h (b), 300 h (c) and 500 h (d)

3 结论

(1) 合金铸态下,Re和W强烈偏析于枝晶干,Ta和Al偏析于枝晶间,Ru及其他元素分布趋于均匀。经 $1\ 330\ \text{C}$ 固溶热处理温度后,共晶组织全部溶于基体,枝晶干处 γ' 相为不规则形状,体积分数和尺寸分别约为50%和 $0.27\ \mu\text{m}$ 。

(2) 合金经标准热处理后,枝晶干处的 γ' 相呈规则立方形,尺寸约为 $0.52\ \mu\text{m}$ 。经 $1\ 100\ \text{C}/100\ \text{h}$ 后,枝晶干处 γ' 相尺寸增大至 $0.87\ \mu\text{m}$,至500 h, γ' 相出现筏排化现象。合金经 $1\ 100\ \text{C}/300\ \text{h}$ 处理后,在 $1\ 120\ \text{C}/135\ \text{MPa}$ 的持久寿命由81 h降至56 h。

参考文献:

- [1] REED R C. The superalloys fundamentals applications [M]. New York UK: Cambridge University Press, 2006.
- [2] ACHARYA M V, FUCHS G E. The effect of long-term thermal exposures on the microstructure and properties of CMSX-10 single crystal Ni-base superalloys [J]. Materials Science and Engineering, 2004, A 381 (1-2): 143-153.
- [3] RAE C M F, R C. The precipitation of topologically close-packed phases in rhenium-containing superalloys [J]. Acta Materialia, 2001, 49 (19): 4113-4125.
- [4] WALSTON S, CETEL A, MACKAY R, et al. Joint development of a fourth generation single crystal superalloy [R/OL]. [2018-05-02]. <http://gltrs.grc.nasa.gov>.
- [5] ZHANG J, MURAKUMO T, KOIZUMI Y, et al. Interfacial dislocation networks strengthening a fourth-generation single-crystal TMS-138 superalloy [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2002, 33 (12): 3741-3746.
- [6] HOBBS R A, ZHANG L, RAE CMF, et al. Mechanisms of topologically close-packed phase suppression in an experimental ruthenium-bearing single-crystal nickel-base superalloy at 1100°C [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2008, 39 A (5): 1014-1025.
- [7] YOKOKAWA T, OSAWA M, NISHIDA K, et al. Partitioning behavior of platinum group metals on the γ and γ' phases of Ni-base superalloys at high temperatures [J]. Scripta Materialia, 2003, 49 (10): 1041-1046.
- [8] CARROLL L J, FENG Q, MANSFIELD J F, et al. Elemental partitioning in Ru-containing nickel-base single crystal superalloys [J]. Materials Science and Engineering, 2007, A457 (1-2): 292-299.
- [9] 陈晶阳, 胡聘聘, 冯强, 等. Ru对镍基单晶热暴露组织演变及持久性能的影响 [J]. 稀有金属材料与工程, 2011, 40 (12): 2111-2116.
- [10] 黄乾尧, 李汉康. 高温合金 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2000: 144-146.
- [11] 张胜霞, 刘刚, 刘林, 等. 固溶处理参数对一种单晶高温合金微观偏析的影响 [J]. 铸造, 2012, 61 (1): 84-88.
- [12] 水丽, 杨彦红. 热处理对一种镍基单晶高温合金组织及性能的影响 [J]. 铸造, 2008, 57 (9): 953-955.

Microstructure and Stress-Rupture Property of a Ru-Containing Ni Base Single Crystal Superalloy

WANG Gang

(Aviation Industry Development Research Center of China, Beijing 100029, China)

Abstract:

The microstructure, segregation behaviour and stress-rupture property of a Ru-containing Ni base single crystal superalloy has been investigated by means of SEM, EPMA and mechanical test. The results showed strong segregate of Re and W in the dendritic regions and Ta and Ti in the interdendritic regions under the as-cast condition, as well as relatively homogeneous distribution for Re and other elements. After standard heat treatment, the γ' precipitates in the dendritic regions are cuboidal in morphology with a volume fraction of 63% and a mean size of 0.48 μm . The stress-rupture lives are 364 h, 125 h and 78 h under different test conditions of 980 $^{\circ}\text{C}$ /250 MPa, 1 100 $^{\circ}\text{C}$ /140 MPa and 1 120 $^{\circ}\text{C}$ /135 MPa, respectively. Long-term heat treatment at 1 100 $^{\circ}\text{C}$ resulted in coarsening of γ' precipitates, and rafting structure after 500 h annealing, but no TCP phase precipitated, which indicated that the Ru-containing Ni base single crystal superalloy have better the structural stability. The stress-rupture life at 1 120 $^{\circ}\text{C}$ /135 MPa reduced to 56 h after heat treatment for 300 h.

Key words:

single crystal superalloy; Ru; heat treatment; microstructure