

# 一种第四代镍基单晶高温合金的组织稳定性

韩世超<sup>1, 2</sup>, 谢光<sup>2</sup>, 卢玉章<sup>2</sup>, 王栋<sup>2</sup>, 郑伟<sup>2</sup>, 张少华<sup>2</sup>, 申健<sup>2</sup>

(1. 东北大学材料科学与工程学院, 辽宁沈阳 110819; 2. 中国科学院金属研究所, 辽宁沈阳 110016)

**摘要:** 研究了一种第四代镍基单晶高温合金在1 000 °C和1 100 °C长期时效过程中的组织演化。结果表明: 1 000 °C长期时效过程中, 随时效时间延长,  $\gamma'$ 相逐渐长大, 但粗化速率较慢, 其粗化过程符合Ostwald 熟化理论。该温度下, 长期时效1 000 h, 仍有部分 $\gamma'$ 相保持较好的立方度。1 100 °C长期时效500 h后,  $\gamma'$ 相明显筏化。在1 000 °C长期时效2 000 h和1 100 °C长期时效1 000 h后, 合金中均未出现TCP相, 合金具有良好的组织稳定性。

**关键词:** 第四代镍基单晶高温合金; 长期时效; 组织稳定性; TCP;  $\gamma'$ 相

## 作者简介:

韩世超(1996-), 男, 博士生, 主要从事单晶高温合金研究工作。E-mail: schan22h@imr.ac.cn  
通信作者:  
谢光, 男, 研究员, 博士。E-mail: gxie@imr.ac.cn

中图分类号: TG132.3<sup>+</sup>  
文献标识码: A  
文章编号: 1001-4977(2025)09-1209-08

## 基金项目:

国家重点研发计划项目(2021YFA1600603); 航空发动机及燃气轮机基础科学中心项目(P2022-C-IV-001-001); 国家科技重大专项项目(J2019-VI-0010-0124); 国家自然科学基金项目(52271042, U2141206, U2241283)。

## 收稿日期:

2024-08-19 收到初稿,  
2024-10-22 收到修订稿。

镍基单晶高温合金在高温下具有优异的力学性能, 因此, 被广泛应用于航空发动机热端部件等高温高载荷服役环境<sup>[1]</sup>。由于消除了高温下薄弱的晶界, 单晶高温合金中的晶界强化元素含量得以大大降低, 甚至消除, 从而提高了合金的初熔温度<sup>[2]</sup>, 有利于提高合金的承温能力。

镍基单晶高温合金优越的高温力学性能来源于难熔元素的添加导致的基体固溶强化和面心立方结构的 $\gamma'$ 相的强化作用及其与基体的交互作用。 $\gamma'$ 相和基体 $\gamma$ 相之间的相界面为共格关系。 $\gamma$ 和 $\gamma'$ 相通过与位错的交互作用影响合金的蠕变抗力和持久寿命等<sup>[3]</sup>。

第二代和第三代镍基单晶高温合金以添加3%~6% (质量分数%, 下同) Re为标志。Re大幅提高了合金的高温蠕变性能。但是, Re及其他难熔元素是拓扑密排相(Topologically Close-Packed Phases, TCP相)的重要组成部分, 其含量的增加会导致合金组织的不稳定, 促进TCP相的析出。而较高的TCP相含量会严重降低合金的力学性能<sup>[4-7]</sup>。

$\gamma'$ 相是单晶高温合金非常重要的强化相。较高强度的 $\gamma'$ 相, 可以阻碍位错切割 $\gamma'$ 相, 避免形成不利缺陷<sup>[8-9]</sup>。镍基单晶高温合金的强化与 $\gamma'$ 相尺寸、形貌和体积分数等密切相关。Neumeier等<sup>[10]</sup>提出镍基单晶高温合金的蠕变性能和蠕变前 $\gamma'$ 相尺寸相关。Heckl等<sup>[11]</sup>认为 $\gamma'$ 相尺寸为300 nm左右时, 蠕变寿命最长。而Murakumo等<sup>[12]</sup>认为,  $\gamma'$ 相体积分数在60%~70%时, 合金的蠕变性能最好。

长期时效过程中,  $\gamma'$ 相尺寸、体积分数和形貌将发生演化, 同时, 由于组织不稳定, 而导致TCP相析出<sup>[13]</sup>。研究发现, 随时效时间增加,  $\gamma'$ 相体积分数呈现不同的规律, 包括体积分数增加<sup>[14]</sup>、降低<sup>[15]</sup>、先增加后不变<sup>[16]</sup>以及先减少后增加<sup>[17]</sup>等不同规律。Wen等<sup>[18]</sup>在一种一代镍基单晶高温合金高温长期时效试验中, 发现980 °C时效500 h后, 出现 $\mu$ 相, 1 000 h时效后,  $\gamma'$ 相连接筏化。在1 010 °C时效时间只有100 h,  $\mu$ 相已经析出。随1 010 °C时效时间延长,  $\mu$ 相先增加后减少。随时效温度升高和时效时间延长, 合金的持久寿命递减。郭等<sup>[19]</sup>在一种低Re合金中发现, 在1 000 °C时效1 000 h后,  $\gamma'$ 相平均尺寸达到1 mm, 有少量TCP相析出。而Sun等<sup>[20]</sup>对5%Re合金进行1 100 °C长期时效, 发现500 h后,  $\gamma'$ 相筏化严重, 析出了大量TCP相。陈等<sup>[21]</sup>对一种含Ru合金进行1 000 °C长期时效1000 h后, 未发现明显的 $\gamma'$ 相连接筏化, 也没有TCP相析出。然而, 在1 130 °C时效200 h, 合金出现了TCP相, 500 h后 $\gamma'$ 相筏化。

Ru的添加成为第四代镍基单晶高温合金的标志。一些研究人员<sup>[22]</sup>发现, 在含Re

的高温合金中引入Ru元素后,减少了TCP相析出,单晶高温合金的组织稳定性和蠕变性能得到了提高。直到1 130 °C时效500 h,  $\gamma'$ 相才开始筏化。O'hara等<sup>[23]</sup>提出, Ru元素可能引起合金元素在 $\gamma$ 和 $\gamma'$ 两相的逆分配,即通过促进部分难熔元素更多地分配到 $\gamma'$ 相中,从而减少了TCP相的析出<sup>[3]</sup>。此外,也有研究者认为, Ru含量的提高增加了合金在1 100 °C长期时效后的 $\gamma$ 基体体积分数,  $\gamma$ 基体的增加降低了难熔元素的过饱和度,抑制了TCP相的析出<sup>[9]</sup>。但是,也有研究者认为,不同的合金体系中, Ru可能通过影响TCP相形成元素,如Re、Cr等的过饱和度,进而促进TCP相的析出<sup>[24]</sup>。Shi等<sup>[25]</sup>在一种含Ru合金1 100 °C时效200 h后,即发现 $\gamma'$ 相明显筏化, TCP相少量析出, 1 000 h后, TCP相体积分数已经达到0.1 %。

目前, Ru被公认为可以提高镍基单晶高温的组织稳定性,但对其机理尚存在不同解释,需要明确其组织稳定性规律。而且,随着高代次单晶高温合金的研发,以Ru为标志的第四代镍基单晶高温组织稳定性对性能影响较大。航空发动机涡轮叶片长期在高温下服役,而 $\gamma/\gamma'$ 两相结构在高温下会由于元素扩散而发生退化,良好的高温组织稳定性对于单晶叶片长期服役非常重要。因此,需要高度关注高代次单晶高温合金的组织稳定性,为高代次单晶高温合金的应用和安全服役,奠定基础。因此,本研究通过长期时效试验研究了一种新开发的第四代镍基单晶高温合金高温长期热暴露后的组织演化及其组织稳定性,为合金工程化应用奠定基础。

## 1 试验方法

试验材料为中国科学院金属研究所自行设计的一种含3% Ru的第四代镍基单晶高温合金,合金的名义成分为(wt.%) 9Co-16 (Cr+Mo+W+Re) -12 (Al+Ta) -3Ru-0.05C-Ni (余量)。采用螺旋选晶器,通过高速凝固(high rate solidification, HRS)法制备直径16 mm,长220 mm的单晶试棒。通过电子背散射衍射法(Electron Back Scattering Diffraction, EBSD)检测单晶试棒轴向偏离[001]取向的偏差角度。选择取向偏离角度小于12°的试棒进行后续试验。通过宏观腐蚀(腐蚀液为HCl:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=1:1),检查铸态单晶试棒的单晶完整性。对单晶完整性完好的单晶试棒,采用线切割设备切割成6~10 mm长的小块,然后进行如下完全热处理:1 335 °C/10 h (空冷air cooling, AC)+1 150 °C/4 h (AC)+870 °C/24 h (AC)。通过Zeiss Axiovert 200MAT光学金相显微镜观察枝晶和共晶组织。

对完全热处理的试样分别在1 000 °C和1 100 °C的箱式热处理炉中进行100 h、200 h、500 h、1 000 h

和2 000 h的长期时效处理,然后空冷下来,以评测合金的高温组织稳定性。将样品通过线切割设备切除约1 mm,以去除氧化层影响,然后在水磨机上对(001)面分别通过240#、600#、1 000#砂纸粗磨,2 000#砂纸精磨后,使用颗粒度为2.5 μm的水溶金刚石抛光膏对样品表面进行抛光,至表面光滑无划痕。然后采用10 g CuSO<sub>4</sub>+50 mL HCl+100 mL H<sub>2</sub>O的腐蚀液对金相试样进行化学腐蚀。采用配有能量色散光谱仪(EDS)探头的ZEISS Sigma 500场发射扫描电子显微镜(SEM)观察合金的显微组织。

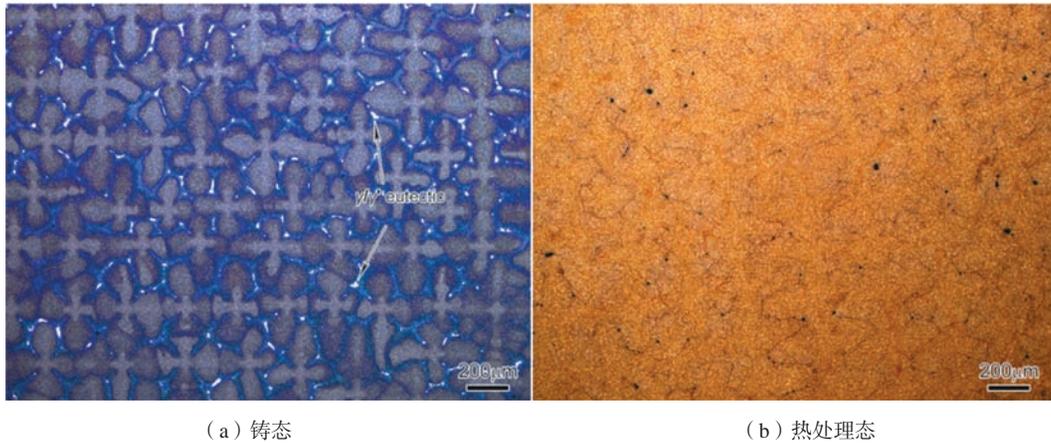
对不同时效条件的样品,分别于枝晶干和枝晶间各取至少五张照片,计算 $\gamma'$ 相体积分数和尺寸,并以平均值作为统计结果。其中 $\gamma'$ 相体积分数为图片中 $\gamma'$ 相的面积百分比,具体统计方法如下:通过Photoshop软件对统计的区域进行涂色,使用Image-Pro Plus软件对涂色区域进行面积测量,由于部分样品筏化严重,计算每个 $\gamma'$ 相平均面积后,使用等效圆的直径作为 $\gamma'$ 相尺寸。对于规则形状的 $\gamma'$ 相粒子,沿其一定方向的两条平行线与粒子的交点之间的距离定义为Feret直径(Feret Diameter),不同方向的Feret直径存在最大值与最小值,采用Image-Pro Plus软件中的Feret(max)和Feret(min)模块对涂色后的 $\gamma'$ 相进行平均Feret直径的最大值和最小值的测量,以其比值Feret Ratio值<sup>[26]</sup>判断 $\gamma'$ 的立方度。

## 2 试验结果

### 2.1 合金铸态和热处理态组织

合金的铸态组织和完全热处理态组织,如图1所示。合金的铸态组织为图1(a)中典型的“十字”形的枝晶形态,可见枝晶间白亮的 $\gamma/\gamma'$ 共晶相。统计铸态组织中的共晶体积分数,约为0.87%。图1(b)为合金经过固溶和两级时效后的完全热处理组织,合金中的共晶组织完全消除。和铸态组织相比,热处理态合金的“十字”特征枝晶形貌不明显,枝晶轮廓消失,表明完全热处理后,合金枝晶间和枝晶干的元素偏析程度降低。

图2为合金铸态和热处理态的 $\gamma'$ 相形貌。图2(a)和(b)分别为铸态合金的 $\gamma'$ 相形貌。可以看到,铸态组织 $\gamma'$ 相尺寸差异较大,形状为立方状或蝶状。经完全热处理后, $\gamma'$ 相转变为规则的立方状, $\gamma$ 基体通道将其分割。热处理后,合金不同区域微观组织,如图2(c)和(d)所示, $\gamma'$ 相平均尺寸分别为271 nm和315 nm,枝晶干和枝晶间的 $\gamma'$ 相不均匀性得到有效改善。 $\gamma'$ 相平均体积分数达到67%。整体上来说, $\gamma'$ 相平均尺寸约为292 nm。

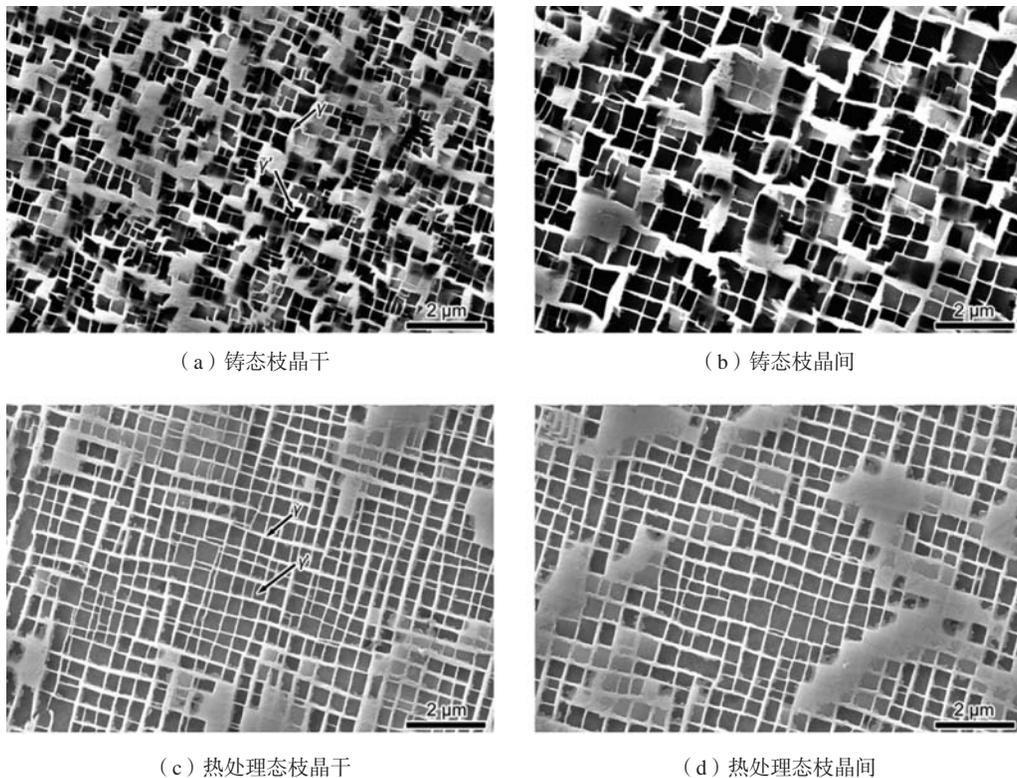


(a) 铸态

(b) 热处理态

图1 合金组织

Fig. 1 Microstructures of the alloys



(a) 铸态枝晶干

(b) 铸态枝晶间

(c) 热处理态枝晶干

(d) 热处理态枝晶间

图2 合金的 $\gamma'$ 相形貌Fig. 2  $\gamma'$  phase morphologies of the alloys

## 2.2 长期时效过程中 $\gamma'$ 相的演化

分别在1 000 °C和1 100 °C下进行了不同时间的长期时效试验。图3 (a-e) 和 (f-j) 分别为1 000 °C和1 100 °C长期时效不同时间后的 $\gamma'$ 相形貌。合金经1 000 °C长期时效100 h和200 h后(图3 (a)与图3 (b)),  $\gamma'$ 相无明显的形貌变化, 仍保持较好的立方状; 1 000 °C长期时效500 h(图3 (c))后,  $\gamma'$ 相有所增大, 部分 $\gamma'$ 相发生了连接, 出现了长方形区域,

$\gamma$ 基体通道出现粗化。如图3 (d) 所示, 1 000 °C时效1 000 h后,  $\gamma'$ 存在区域性的不均匀, 部分区域 $\gamma/\gamma'$ 两相仍保持规则的立方形态, 而部分区域 $\gamma'$ 相连接筏化较明显, 且伴随着 $\gamma$ 基体通道的连接和长大。1 000 °C时效2 000 h(图3 (e))后,  $\gamma'$ 相筏化加剧, 立方状的 $\gamma'$ 相基本消失, 各区域的长条状 $\gamma'$ 趋向于平行而均匀地分布, 但也存在部分“L”形而沿两个方向筏化的 $\gamma'$ 相。

相较于1 000 °C, 100 h长期时效, 图3 (a), 合金经1 100 °C长期时效100 h后, 已经有部分 $\gamma'$ 相连接合并为长方形, 图3 (f)。1 100 °C长期时效200 h后, 部分 $\gamma'$ 相连接成短条状, 也存在部分区域的 $\gamma'$ 相仍保持较好的立方度, 图3 (g)。1 100 °C长期时效500 h后, 合金中的 $\gamma'$ 相连接合并, 且明显粗化为条状, 图3 (h)。同时存在垂直分布的条状 $\gamma'$ 相和“L”形 $\gamma'$

相, 即 $\gamma'$ 相发生了明显的不同方向的筏化。在1 100 °C时效1 000 h, 图3 (i)后, 与500 h时, 图3 (h)相比, 筏化的 $\gamma'$ 相宽度明显增加, 部分 $\gamma'$ 基体通道被截断为短的条状。部分区域连接的粗大 $\gamma'$ 相围绕短条状 $\gamma'$ 相而分布, 即发生了拓扑反转现象。在1 100 °C时效2 000 h后, 条状 $\gamma'$ 相和 $\gamma'$ 相区域的长宽比降低, 演变为块状的不均匀分布区域。

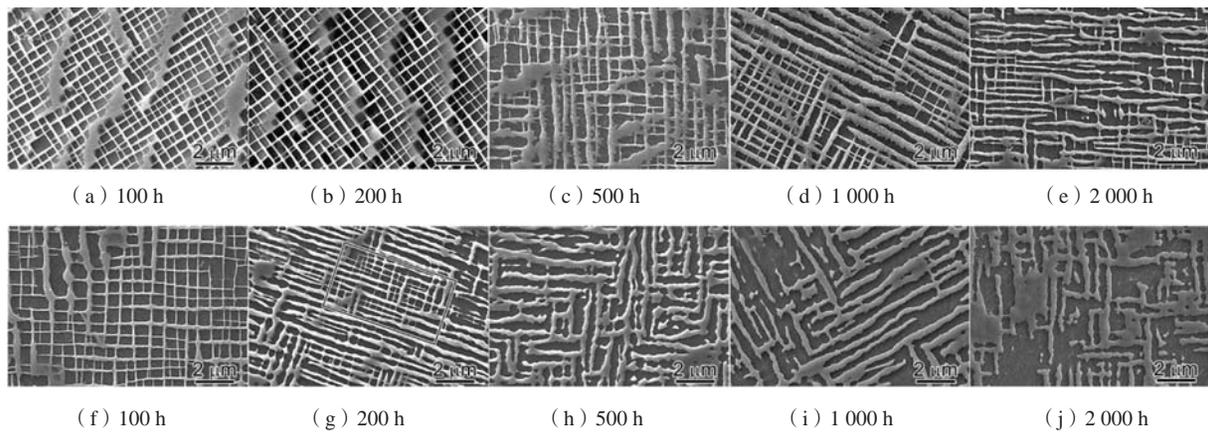
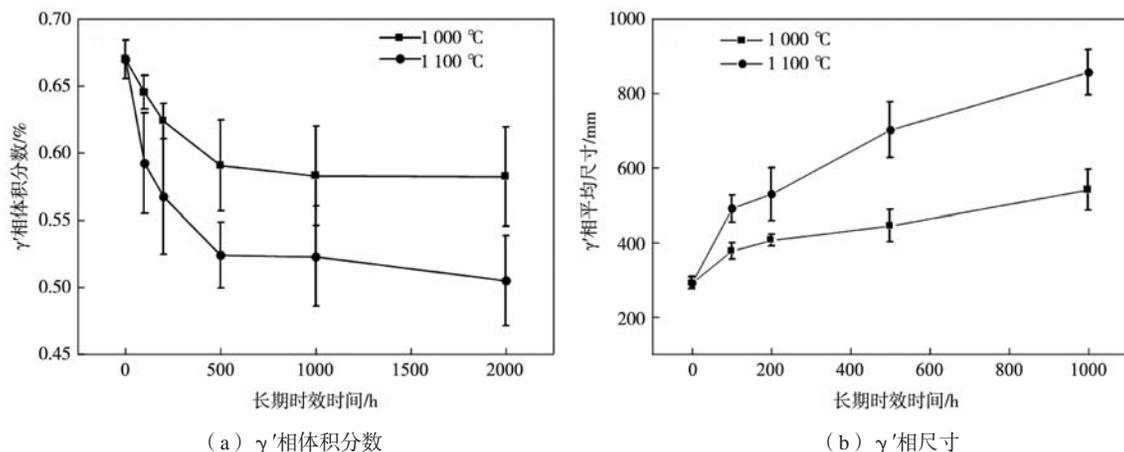


图3 1 000 °C (a-e) 和1 100 °C (f-j) 长期时效不同时间后 $\gamma'$ 相的形貌

Fig. 3 Microstructures of  $\gamma'$  phases after long-term aging at 1 000 °C (a-e) and 1 100 °C (f-j) for different times

在合金长期时效过程中, 随着 $\gamma/\gamma'$ 相形貌的变化,  $\gamma'$ 相的体积分数和尺寸随之发生变化。统计长期时效过程中 $\gamma'$ 相体积分数, 如图4 (a) 所示。由于1 100 °C不同时间长期时效后, 合金在200 h已出现了明显的筏化区域。因此将严重筏化的区域等效为相同面积的圆进行尺寸统计, 存在较大误差。除此之外, 对于筏排组织也存在测量通道宽度等统计方式, 因此相关测量结果仅作为参考。统计1 000 h内长期时效样品的 $\gamma'$ 相平均尺寸, 如图4 (b) 所示。图4 (a) 所示为1 000 °C和1 100 °C的长期时效过程中 $\gamma'$ 相体积分数

变化。相同时间段内, 1 100 °C长期时效后,  $\gamma'$ 相体积分数下降幅度更大。从初始阶段至500 h, 1 000 °C和1 100 °C长期时效过程均出现 $\gamma'$ 相体积分数的快速下降, 在500 h至2 000 h的时效过程中,  $\gamma'$ 相体积分数降低的程度放缓, 且逐渐趋于稳定。比较不同温度1 000 h后的 $\gamma'$ 相体积分数, 可发现, 相比于500 h至1 000 h阶段, 1 000 °C长期时效样品的 $\gamma'$ 相体积分数变化不大, 而1 100 °C长期时效样品在1 000 h至2 000 h阶段的 $\gamma'$ 相体积分数减小稍快。



(a)  $\gamma'$ 相体积分数

(b)  $\gamma'$ 相尺寸

图4 长期时效不同时间后 $\gamma'$ 相的平均体积分数和尺寸

Fig. 4 Average volume fractions and sizes of  $\gamma'$  phases after long term aging for different times

由于分别对多个枝晶间和枝晶干区域进行了统计,误差棒在一定程度上反映了 $\gamma'$ 相分布的区域不均匀性。在1 000 °C长期时效过程中,200 h以内, $\gamma'$ 相体积分数的区域不均匀程度较低,图4(b)所示 $\gamma'$ 相尺寸的误差棒变化趋势也与之相符。1 000 °C不同时间长期时效后, $\gamma'$ 相平均尺寸不断增大,但在200 h前增长速度较快,而200 h后, $\gamma'$ 相平均尺寸的增速减缓,但尺寸不均匀程度增加。相比而言,1 100 °C长期时效样品的 $\gamma'$ 相大小在200 h已经有明显的差异,且平均尺寸已经接近1 000 °C时效1 000 h后的样品。

高代次单晶高温合金中的难熔元素含量较高, $\gamma$ 基体具有较高的过饱和度,在长期服役中有析出TCP相的倾向。如Sato等<sup>[27]</sup>观察到两种含Ru合金在1 000 °C长期时效1 000 h后,均出现了不同含量的TCP相,而本合金1 000 °C长期时效2 000 h和1 100 °C长期时效1 000 h后,均未发现TCP相的析出,如图5(a)和(b)所示。在1 100 °C长期时效2 000 h后,仅观察到极其少量的针状TCP相的析出,如图5(c)所示。由于TCP相数量极少,且尺寸较小,无法进行TCP相面积分数的有效统计。

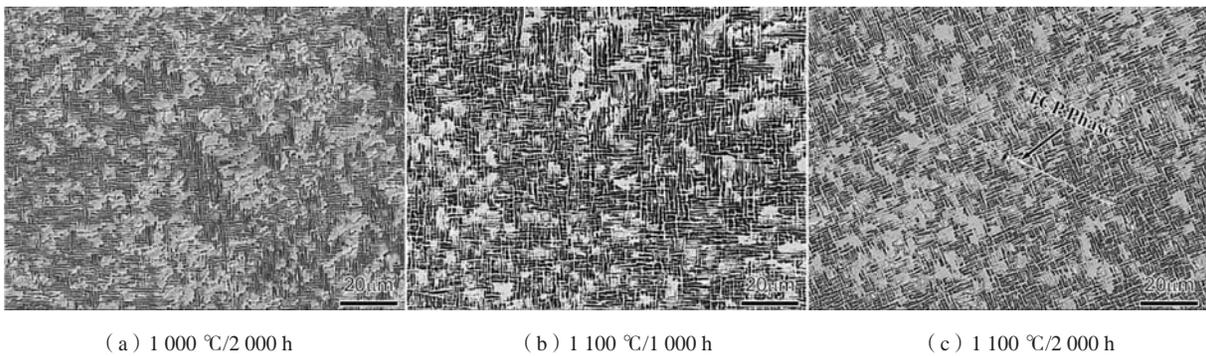


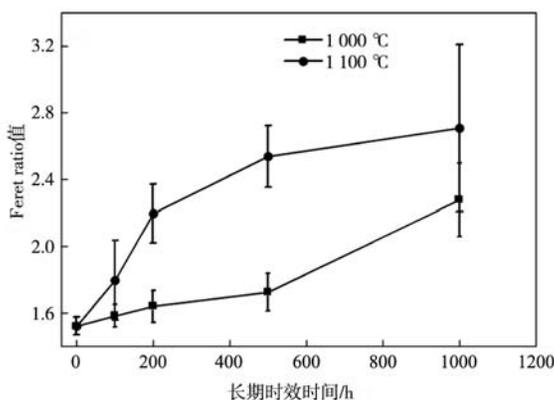
图5 不同温度和时间长期时效后的析出相

Fig. 5 Precipitated phases after long-term aging at different temperatures and times

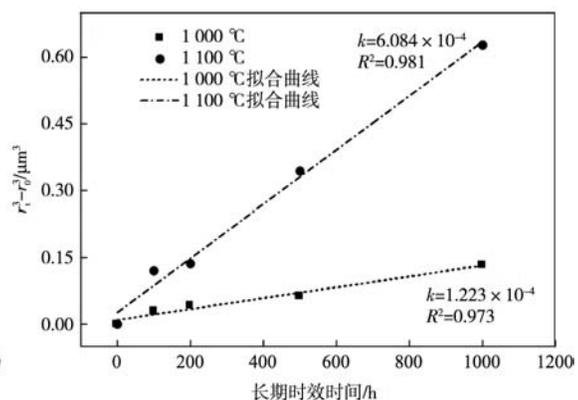
### 3 分析讨论

镍基单晶高温合金的 $\gamma'$ 相通常分为球形、立方体形、长方体形和中间态等。 $\gamma'$ 相的立方度可通过Feret Ratio参数来表征<sup>[26]</sup>。Feret Ratio值为Feret直径的最大值与最小值的比值。对于球状 $\gamma'$ 相,其Feret Ratio=1,立方体形的 $\gamma'$ 相,其Feret Ratio= $\sqrt{2}$ ,而长方体形 $\gamma'$ 相,其Feret Ratio> $>\sqrt{2}$ 。统计长期时效1 000 h以内的样品的 $\gamma'$ 相平均Feret Ratio值,如图6(a)所示。

合金 $\gamma'$ 相在1 000 °C和1 100 °C长期时效过程中,还发生了粗化、连接和筏化。对于第二相( $\gamma'$ 相)的长大,Ostwald<sup>[28]</sup>提出了Ostwald熟化理论,即小尺寸第二相粒子溶解,大尺寸第二相粒子长大。Lifshitz、Slyozof和Wagner<sup>[29-30]</sup>对Ostwald理论进一步研究,提出了模拟过饱和固溶体中沉淀相生长的LSW理论。单晶高温合金 $\gamma'$ 相粗化过程的研究中,LSW理论也得到了进一步的完善<sup>[31]</sup>。



(a) Feret Ratio值



(b) 粗化速率

图6 不同时间长期时效后 $\gamma'$ 相的Feret Ratio值和粗化速率

Fig. 6 Feret Ratio values of  $\gamma'$  phases and coarsening rates after long-term aging at different times

LSW粗化模型中,  $\gamma'$ 相尺寸和时间的关系如式(1)所示<sup>[31]</sup>:

$$r_t^3 - r_0^3 = kt \quad (1)$$

式中:  $r_t$ 和 $r_0$ 分别为长期时效时间 $t$ 和初始时间点时 $\gamma'$ 相的尺寸(正方形边长的一半/等效圆半径);  $k$ 为第二相粒子的生长参数,受基体-相界面能、沉淀相摩尔体积、基体内元素的扩散系数和浓度以及温度等的影响。 $\gamma'$ 相尺寸的LSW模型拟合结果,如图6(b)所示。

依据LSW模型拟合 $\gamma'$ 相尺寸 $r_t$ 与时效时间 $t$ 的关系,图6(b)拟合曲线中, $r_t^3 - r_0^3$ 和长期时效时间 $t$ 呈近似的线性关系。其中,1000℃和1100℃的LSW模型的拟合度 $R^2$ 分别为0.97和0.98,拟合优度较好, $k$ 值分别为 $1.22 \times 10^{-4}$ 和 $6.08 \times 10^{-4} \mu\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ ,即长期时效过程中, $\gamma'$ 相以此速率粗化。由于1100℃的较多时间点已经发生了 $\gamma'$ 相的严重筏化,且存在如统计筏排宽度等不同方法,因此粗化速率仅供参考。在此模型下,本合金1000℃的粗化速率与Song等<sup>[32]</sup>研究的一种四代单晶高温合金(3.5 wt.% Ru)1000℃的 $\gamma'$ 相粗化速率接近。

完全热处理后,合金的Ferret Ratio值约为1.52,接近,即热处理后, $\gamma'$ 的立方度较好。1000℃长期时效至200 h阶段, Ferret Ratio值增加较缓慢, $\gamma'$ 相的立方形状能较好地保持。结合图4(a)和(b)分析可知, $\gamma'$ 相尺寸一直增加,同时,体积分数减少。200 h前,较小尺寸 $\gamma'$ 相溶解,较大尺寸 $\gamma'$ 相长大。500 h后, $\gamma'$ 相继续长大。同时, Ferret Ratio值也迅速增加。在1000 h时, Ferret Ratio值超过2.2。此时, $\gamma'$ 相的立方度已经严重恶化。在1000℃长期时效2000 h后, $\gamma'$ 相筏化较为严重,可能源于残余应力分布的不均匀性<sup>[33]</sup>。而在1100℃长期时效过程中,高温加速了元素扩散,导致 $\gamma'$ 相发生了更严重的筏化。因此,在200 h的时效之

后,1100℃的样品的立方度已经快速恶化,在之后的时效过程中由于筏排组织的连接粗化, Ferret Ratio值的增速减缓。

TCP相作为高温合金中一种脆性有害相,其大量析出将降低合金的高温力学性能。同时,TCP相的形成元素主要为固溶强化元素,TCP相的析出将消耗固溶强化元素,从而降低固溶强化效果。在1000℃时效2000 h后,未发现合金析出TCP相,而在1100℃长期时效2000 h后,有微量的TCP相的析出,且TCP相位于微孔附近如图5(c)。TCP的析出与难熔元素在基体中的过饱和度相关。时效温度的提高(1100℃)使合金形成大量筏化 $\gamma'$ 相、基体通道宽化甚至拓扑反转,使扩散距离增加。一旦局部发生元素过饱和,难以迅速通过扩散缓解,进而析出TCP相。此外,铸造和长时间元素扩散会导致微孔等缺陷的产生,有研究者认为缺陷会对TCP相析出产生影响<sup>[32]</sup>。因此,在2000 h出现了TCP相。

由于TCP相常被认为是电子化合物。因此,研究者从电子因素发展了相计算(PHACOMP)的方法,计算合金的平均电子空位数( $\bar{N}_v$ 值),以表征合金析出TCP相的倾向。有研究者提出, $\bar{N}_v$ 值低于2.32的合金具有更低的TCP相析出倾向<sup>[35]</sup>。也有研究者以参数 $d$ 轨道能( $\bar{M}_d$ 值)来表征TCP相的析出倾向,含Ru合金的TCP相析出倾向临界 $\bar{M}_d$ 值为0.918<sup>[36]</sup>。合金的 $\bar{N}_v$ 值和 $\bar{M}_d$ 值的计算如式(2)和式(3)所示:

$$\bar{N}_v = \sum C_i (N_v)_i \quad (2)$$

$$\bar{M}_d = \sum C_i (M_d)_i \quad (3)$$

式中: $C_i$ 为元素在基体中的原子分数,  $(N_v)_i$ 和 $(M_d)_i$ 分别为各元素对应的参数,其值如表1所示。

表1 不同元素的 $(N_v)_i$ 和 $(M_d)_i$ 值  
Tab. 1 Values of  $(N_v)_i$  and  $(M_d)_i$  for different elements

参数	C	Al	Cr	Co	Mo	Ru	Re	Ni	Ta	W
$(N_v)_i$	6.66	7.66	4.66	1.66	4.66	2.66	3.66	0.66	5.66	4.66
$(M_d)_i$	0	1.9	1.142	0.777	1.55	1.006	1.267	0.717	2.224	1.655

计算得到合金 $\bar{N}_v$ 值为1.84, $\bar{M}_d$ 值为0.89,均远小于TCP相析出的临界值,即本合金TCP相析出倾向较低,与图5所示情况相符,表明合金具有较高的组织稳定性。

## 4 结论

(1) 本研究中的第四代镍基高温合金 $\gamma'$ 相在高温

下具有良好的稳定性。1000℃长期时效200 h, $\gamma'$ 相形貌无明显变化,2000 h后,仍有部分立方状的 $\gamma'$ 相存在;1100℃长期时效100 h内,没有明显的 $\gamma'$ 相退化,1000 h后出现拓扑反转。

(2) 在1000℃长期时效过程中,本研究中的第四代镍基高温合金的 $\gamma'$ 相粗化方式与LSW模型相符,粗化速率为 $1.22 \times 10^{-4} \mu\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ , $\gamma'$ 相粗化速率较低。

(3) 本研究中的第四代镍基高温合金元素配比合理, TCP相析出倾向小, 组织稳定性好。1 000 °C长期时效2 000 h和1 100 °C长期时效1 000 h后, 均未析出

TCP相。在1 100 °C长期时效2 000 h后, 仅有极其微量的TCP相的析出, 组织稳定性较好。

#### 参考文献:

- [1] REED C. The superalloys: fundamentals and applications [M]. Cambridge University Press, 2006.
- [2] 张健, 王莉, 谢光, 等. 镍基单晶高温合金的研发进展 [J]. 金属学报, 2023, 59 (9): 1109-1124.
- [3] HOBBS A, ZHANG L, RAE F, et al. The effect of ruthenium on the intermediate to high temperature creep response of high refractory content single crystal nickel-base superalloys [J]. Materials Science and Engineering A, 2008, 489 (1-2): 65-76.
- [4] ACHARYA V, FUCHS E. The effect of stress on the microstructural stability of CMSX-10 single crystal Ni-base superalloys [J]. Scripta Materialia, 2006, 54 (1): 61-64.
- [5] DILOGENT F, CARON P. On the creep behavior at 1 033 K of new generation single-crystal superalloys [J]. Materials Science and Engineering A, 2004, 385 (1-2): 245-257.
- [6] QI D, WANG D, DU K, et al. Creep deformation of a nickel-based single crystal superalloy under high stress at 1 033 K [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 735: 813-820.
- [7] 张健, 王莉, 王栋, 等. 镍基单晶高温合金的研发进展 [J]. 金属学报, 2019, 55 (9): 1077-1094.
- [8] 高强, 刘丽荣, 彭志江, 等. 高温长期时效对dd5单晶高温合金显微组织和持久性能的影响 [J]. 铸造, 2018, 67 (3): 257-260, 264.
- [9] 黄乾尧, 李汉康. 高温合金 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2000.
- [10] NEUMEIER S, PYCZAK F, GOKEN M. The influence of ruthenium and rhenium on the local properties of the  $\gamma$ - and  $\gamma'$ -phase in nickel-base superalloys and their consequences for alloy behavior [C]// Superalloys 2008 (Eleventh International Symposium). TMS, 2008: 109-119.
- [11] HECKLA A, NEUMEIER S, GÖKEN M, et al. The effect of Re and Ru on  $\gamma/\gamma'$  microstructure,  $\gamma$ -solid solution strengthening and creep strength in nickel-base superalloys [J]. Materials Science and Engineering A, 2011, 528 (9): 3435-3444.
- [12] MURAKUMO T, KOBAYASHI T, KOIZUMI Y, et al. Creep behaviour of Ni-base single-crystal superalloys with various  $\gamma'$  volume fraction [J]. Acta Materialia, 2004, 52 (12): 3737-3744.
- [13] 王旭东, 杨忠, 刘丽荣. Al含量对单晶高温合金1 100 °C长期时效后组织和持久性能的影响 [J]. 铸造, 2021, 70 (5): 565-570.
- [14] QIN X. Evolutions of microstructures and mechanical properties of two cast Ni-based superalloys during long-term thermal exposure [J]. Acta Metallurgica Sinica, 2010, 46 (2): 213-220.
- [15] TAWANCY M, ABBAS M, AL-MANA I, et al. Thermal stability of advanced Ni-base superalloys [J]. Journal of Materials Science, 1994, 29 (9): 2445-2458.
- [16] QIN X, GUO J, YUAN C, et al. Long-term thermal exposure responses of the microstructure and properties of a cast Ni-base superalloy [J]. Materials Science and Engineering A, 2012, 543: 121-128.
- [17] 周慧, 龙海波, 毛圣成, 等. Ni基单晶高温合金中 $\gamma'$ 粗化行为的电子显微学研究 [J]. 电子显微学报, 2022, 41 (5): 491-498.
- [18] WEN T, LI J, LIU L, et al. Effect of long-term aging on microstructure evolution and stress rupture properties of Ni-based single crystal superalloy [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2012, 41 (2): 230-234.
- [19] 郭媛媛, 刘晨光, 张迈, 等. 一种低铈镍基单晶高温合金在长期时效过程中的组织演化 [J]. 铸造, 2022, 71 (7): 821-826.
- [20] SUN J, LIU J, LI J, et al. Microstructural degradation after thermal exposure of a Re-containing single crystal superalloy [J]. Materials Characterization, 2021, 178: 111279.
- [21] 陈瑞志, 刘丽荣, 郭圣东, 等. 一种6Re/3Ru镍基单晶高温合金微观组织的稳定性和高温持久性能 [J]. 材料研究学报, 2023, 37 (10): 721-730.
- [22] ARGENCE D, VERNAULT C, DESVALLEES Y, et al. MC-NG: A 4th generation single-crystal superalloy for future aeronautical turbine blades and vanes [C]// Superalloys 2000 (Ninth International Symposium). TMS, 2000: 829-837.
- [23] WALSTON S, O'HARA S, ROSS W, et al. Rene' N6: Third generation single crystal superalloy [C]// Superalloys 1996 (Eighth International Symposium). TMS, 1996.
- [24] CHEN J, FENG Q, SUN Z. Topologically close-packed phase promotion in a Ru-containing single crystal superalloy [J]. Scripta Materialia, 2010, 63 (8): 795-798.

- [25] SHI Z, LIU S, WANG X, et al. Microstructure stability of a Ru-containing nickel based single crystal superalloy [J]. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2017, 182: 012057.
- [26] PYCZAK F, DEVIRENT B, MUGHRABI H. The effects of different alloying elements on the thermal expansion coefficients, lattice constants and misfit of nickel-based superalloys investigated by X-ray diffraction [J]. Superalloys, 2004: 827–836.
- [27] SATO A, HARADA H, YOKOKAWA T, et al. The effects of ruthenium on the phase stability of fourth generation Ni-base single crystal superalloys [J]. Scripta Materialia, 2006, 54 (9) : 1679–1684.
- [28] OSTWALD W. Über die vermeintliche isomerie des roten und gelben quecksilberoxyds und die oberflächenspannung fester körper [J]. Zeitschrift für Physikalische Chemie, 1900, 34U (1) : 495–503.
- [29] LIFSHITZ M, SLYOZOV V. The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions [J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1961, 19 (1) : 35–50.
- [30] WAGNER C. Theorie der alterung von niederschlägen durch umlösen (Ostwald-reifung) [J]. Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie, 1961, 65 (7–8) : 581–591.
- [31] BALDAN A. Review progress in Ostwald ripening theories and their applications to the  $\gamma'$ -precipitates in nickel-base superalloys part II nickel-base superalloys [J]. Journal of Materials Science, 2002, 37 (12) : 2379–2405.
- [32] SONG W, WANG X, LI J, et al. Role of Ru on the microstructural evolution during long-term aging of Ni-based single crystal superalloys [J]. Acta Metallurgica Sinica (English Letters), 2020, 33 (12) : 1689–1698.
- [33] LIU J, JIN T, YU J, et al. Effect of thermal exposure on stress rupture properties of a Re bearing Ni base single crystal superalloy [J]. Materials Science and Engineering A, 2010, 527 (4–5) : 890–897.
- [34] HECKL A, NEUMEIER S, CENANOVIC S, et al. Reasons for the enhanced phase stability of Ru-containing nickel-based superalloys [J]. Acta Materialia, 2011, 59 (17) : 6563–6573.
- [35] WOODYATT L, SIMS C, BEATTIE H. Prediction of sigma-type phase occurrence from compositions in austenitic superalloys [J]. Transactions of the Metallurgical Society of Aime, 1966, 236 (4) : 519–527.
- [36] CARON P. High  $\gamma'$  solvus new generation nickel-based superalloys for single crystal turbine blade applications [C]// Superalloys. 2000: 737–746.

---

## Microstructural Stability of a 4th Generation Nickel-Based Single Crystal Superalloy

HAN Shi-chao<sup>1,2</sup>, XIE Guang<sup>2</sup>, LU Yu-zhang<sup>2</sup>, WANG Dong<sup>2</sup>, ZHENG Wei<sup>2</sup>, ZHANG Shao-hua<sup>2</sup>, SHEN Jian<sup>2</sup>  
(1. School of Materials Science and Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, Liaoning, China; 2. Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, Liaoning, China)

### Abstract:

The microstructure evolution of a fourth-generation nickel-based single crystal superalloy during long-term aging at 1 000 °C and 1 100 °C was investigated. The results show that, during the long-term aging at 1 000 °C, with the increasing of aging time, the  $\gamma'$  phase gradually grows, but the coarsening rate is relatively slow, and its coarsening process is in accordance with the Ostwald ripening theory. After long-term aging at 1 000 °C for 1 000 h, some of the  $\gamma'$  phase still keeps a good cuboidal shape. After long-term aging at 1 100 °C for 500 h, the  $\gamma'$  phase obviously presents rafting. After long-term aging at 1 000 °C for 2 000 h and 1 100 °C for 1 000 h, no TCP phase precipitates, and the alloy has good microstructure stability.

### Key words:

the 4th generation Nickel-based single crystal superalloy; long term aging; microstructure stability; TCP;  $\gamma'$  phase