

预处理对一种含 Re、Ru 单晶高温合金 显微组织的影响

史文童¹, 刘世忠²

(1. 中国石油大学(北京) 新能源与材料学院, 北京 102249;
2. 北京航空材料研究院 先进高温结构材料重点实验室, 北京 100095)

摘要: 在单晶炉中制备了一种含 Re、Ru 的高代单晶高温合金, 在 1 310 °C 温度下预处理, 分别保温 0.5 h、1 h、2 h、4 h、8 h、16 h、32 h 后空冷, 用 OM 和 SEM 分析了合金铸态和保温不同时间后的组织。研究表明, 合金铸态组织由枝晶干细小 γ' 相、枝晶间粗大 γ' 相、共晶组织、极少量微孔和碳化物组成。随着预处理时间的增加, 保温从 0.5 h 到 4 h, 微孔的尺寸、数量和体积分数稍微增加, 保温 8 h 后, 微孔的数量、尺寸和体积分数显著增多; 微孔由不规则形状逐渐变为规则的圆形或椭圆形。随着预处理时间的增加, 共晶含量逐渐减少, 合金元素枝晶偏析程度减小; 保温从 0.5 h 到 4 h, γ' 相尺寸稍微增加, 保温 8 h 后, γ' 相尺寸显著增加。

关键词: 预处理; 单晶高温合金; 微孔; 共晶

作者简介:

史文童 (2001-), 男, 本科生, 中国石油大学(北京) 新能源与材料学院, 材料科学与工程专业。E-mail: shiwt2001@126.com

中图分类号: TG132.3+2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2022)

08-0962-07

基金项目:

国家科技重大专项 (2017-VI-0002-0071)。

收稿日期:

2022-05-15 收到初稿,

2022-06-06 收到修订稿。

良好的力学和环境性能使单晶高温合金成为先进航空发动机涡轮转子叶片与导向叶片的候选制备材料^[1-4]。涡轮前温度的不断提升, 提高了发动机的使用性能, 对材料的承温能力要求更高^[5-8], 航空发达国家已经公布了综合性能优异的第六代单晶高温合金的化学成分和性能^[9]。单晶高温合金的良好性能主要取决于其优异的显微组织带来的沉淀强化、固溶强化以及界面强化等综合作用^[10-12], 而热处理工艺是使其获得理想显微组织的关键过程^[13-14]。单晶高温合金的高承温能力, 要求增加合金中 Re、Ru、Ta、W 等元素含量, 进而导致枝晶偏析愈发严重, 共晶含量越发上升。为了避免高代单晶高温合金产生初熔, 固溶前通常需要复杂和长时间的预处理扩散过程, 因此预处理制度是高代单晶高温合金获得优异热处理组织的基础。国内外就固溶或时效工艺对低代次单晶合金组织和性能影响已经进行了大量研究工作^[10-18], 但公开文献中关于高代单晶高温合金预处理的研究较少。本文研究了预处理对一种高代 (6.4% Re、5% Ru) 单晶高温合金显微组织的影响, 为确定高代单晶高温合金的热处理工艺提供数据支撑。

1 试验方法

试验采用纯金属原料, 在单晶炉中制备高代次单晶合金试棒, 其化学成分如表 1 所示。采用 X 射线设备分析试棒的晶体取向, 选取 [001] 取向偏离度为 10° 以内的试棒进行后续试验。采用 JMatpro 计算合金的相变温度。采用线切割机把试棒切成长度为 10 mm 的圆柱形小试样, 在非真空箱式电阻炉中分别在 1 310 °C 保温 0.5 h、1 h、2 h、4 h、8 h、16 h、32 h 后出炉, 在空气中冷却。金相试样抛光后, 在光学显微镜下分析微孔形貌和体积分数。试样腐蚀后用光学显微镜分析合金的共晶组织和体积分数, 在场发射扫描电镜下分析 γ' 相的形貌和尺寸、微孔形貌和合金元素的枝晶偏析。

表1 合金的化学成分

Table 1 Nominal chemical compositions of the alloy $w_B/\%$

Cr	Co	Mo	W	Ta	Re	Ru	Al	Hf	C	Ni
4.6	6.5	1.1	4.0	7.6	6.4	5	5.9	0.1	0.006	余量

2 试验结果

2.1 合金的铸态组织

图1为合金的铸态显微组织。由图1a可以看出,合金由整齐排列“十”字枝晶组成,一次枝晶分布均匀,二次枝晶平行排列,未见三次枝晶。枝晶间存在较多白色的共晶组织,反映了合金元素具有较大的枝晶偏析程度^[19]。由图1b可以看出,铸态试样上存在由铸造显微疏松形成的微孔。由图1c可以看出,微孔和

白色析出相与共晶组织相连,这是因为它们形成于最后凝固阶段。由图1d-e可以看出,不同位置的析出强化相尺寸差别较大,枝晶干的 γ' 相尺寸较小,而枝晶间的 γ' 相尺寸较大。在合金冷却过程中,从过饱和的 γ 相中析出 γ' 相,枝晶间比枝晶干含有较多的Al、Ta等 γ' 相形成元素,因此 γ 相在枝晶间比枝晶干的过饱和程度较大, γ' 相在枝晶间比枝晶干的具有较大的生长驱动力^[20],导致枝晶间具有较大尺寸的 γ' 相。定量计算得出,一次枝晶间距约为290 μm ,微孔和共晶的体积分数分别为0.026%和12.4%,枝晶干和枝晶间 γ' 相尺寸分别为372 nm和595 nm。能谱分析表明,枝晶间的白色析出相为碳化物,如图2所示,含有较多的Ta元素。

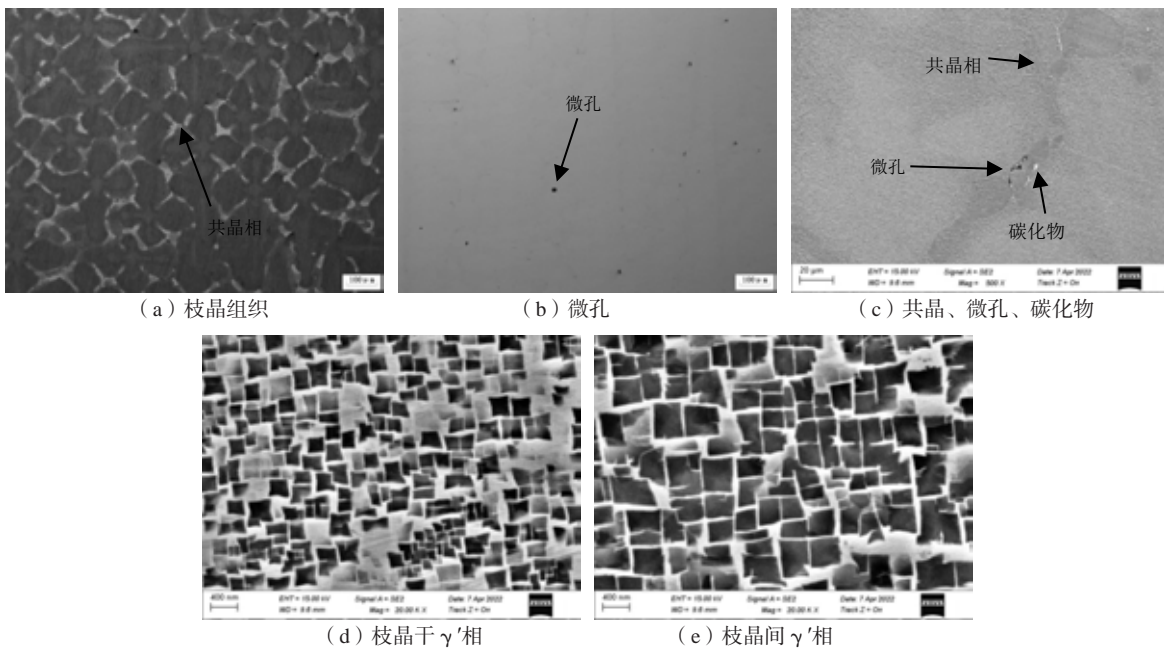


图1 合金的铸态组织

Fig. 1 As-cast microstructure of the alloy

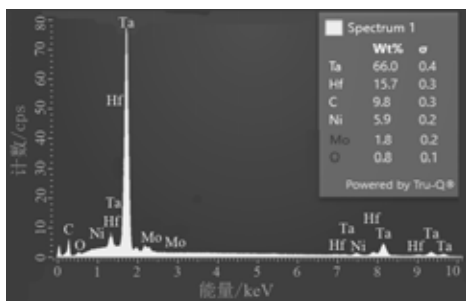


图2 白色析出相能谱

Fig. 2 X-ray EDS spectrum of the white precipitated phase

2.2 微孔含量

合金1 310 $^{\circ}\text{C}$ 保温时间对微孔及体积分数的影响如图3所示。由图3可以看出,保温时间从0.5 h到4 h,随着预处理时间的增加,微孔尺寸、数量变化较小,微

孔体积分数逐渐少量增加。保温8 h后,微孔的数量、尺寸和体积分数都明显增多。

2.3 共晶相

合金1 310 $^{\circ}\text{C}$ 保温时间对共晶相及其体积分数的影响如图4所示。由图4可以看出,随着预处理保温时间的增加,枝晶间的共晶含量逐渐减少,“十”字形枝晶形貌特征的面积逐渐减小,保温32 h后,只剩枝晶干中心的颜色较浅部分圆点区域。随着预处理保温时间增加,枝晶干与枝晶间的颜色差别逐渐减小,这说明合金经过高温预处理,合金元素在枝晶干与枝晶间充分扩散,合金成分均匀化程度增加,枝晶偏析程度逐渐减弱。

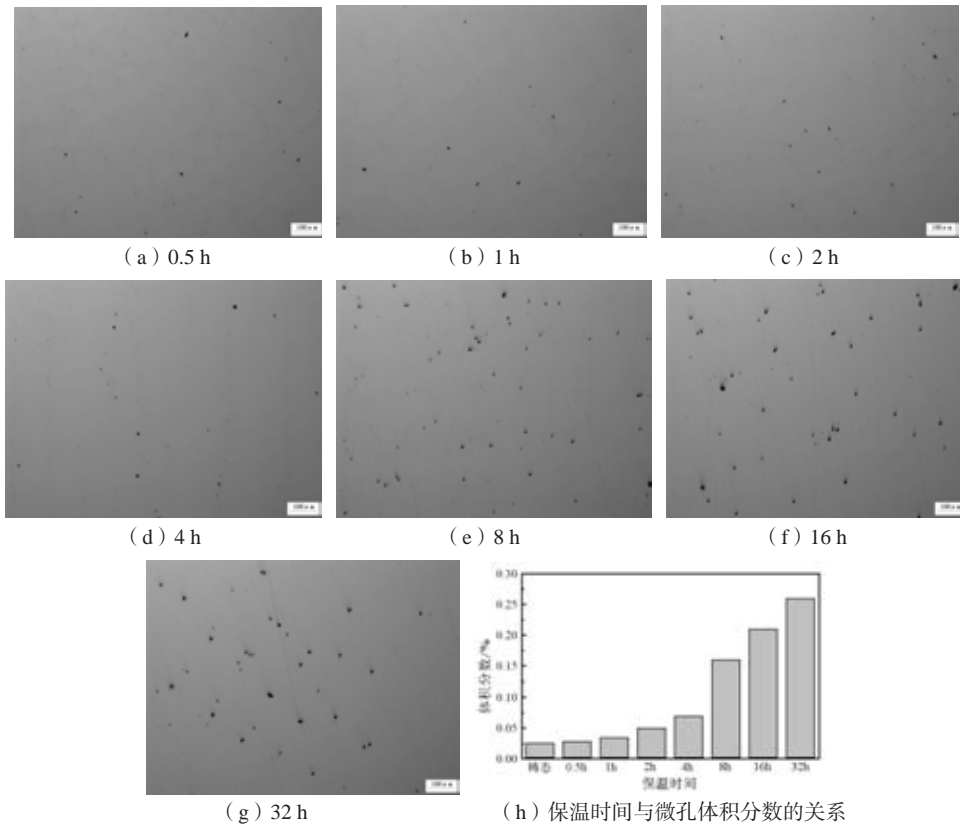


图3 合金预处理保温时间对微孔的影响

Fig. 3 Effect of pretreatment time on the micropore of the alloy

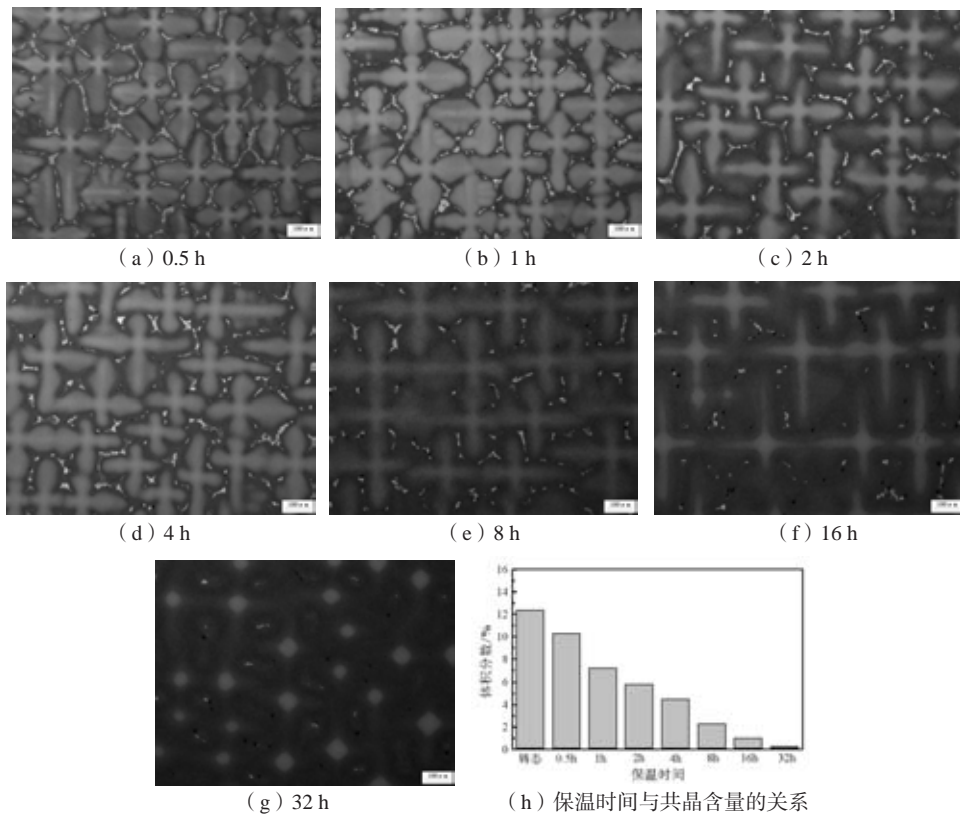


图4 合金预处理保温时间对共晶相的影响

Fig. 4 Effect of pretreatment time on the eutectic phase of the alloy

2.4 高倍下的共晶相和微孔形貌

图5为扫描电镜下不同保温时间后合金共晶组织和微孔形貌。由图可以看出,合金在预处理时,共晶周围的粗大 γ' 相先回溶,从保温0.5 h到保温4 h,粗大 γ' 相逐渐减少,保温8 h后,完全消除了粗大 γ' 相。随着预处理保温时间增加,微孔尺寸增加,微孔由不规则形状逐渐变为规则的圆形或椭圆形。在光学显微镜

下,不能排除微孔可能是初熔组织形成的孔洞。初熔是由于预处理温度或固溶温度设置过高,导致熔点较低的共晶部分发生融化,冷却过程中重新析出,在金相制备过程中,由于掉相产生微孔,这种微孔一般在共晶上,边缘不圆滑,周围有新形成的共晶相。在扫描电镜下,可以清楚地看出,本研究中的微孔不是由于初熔形成的孔洞。

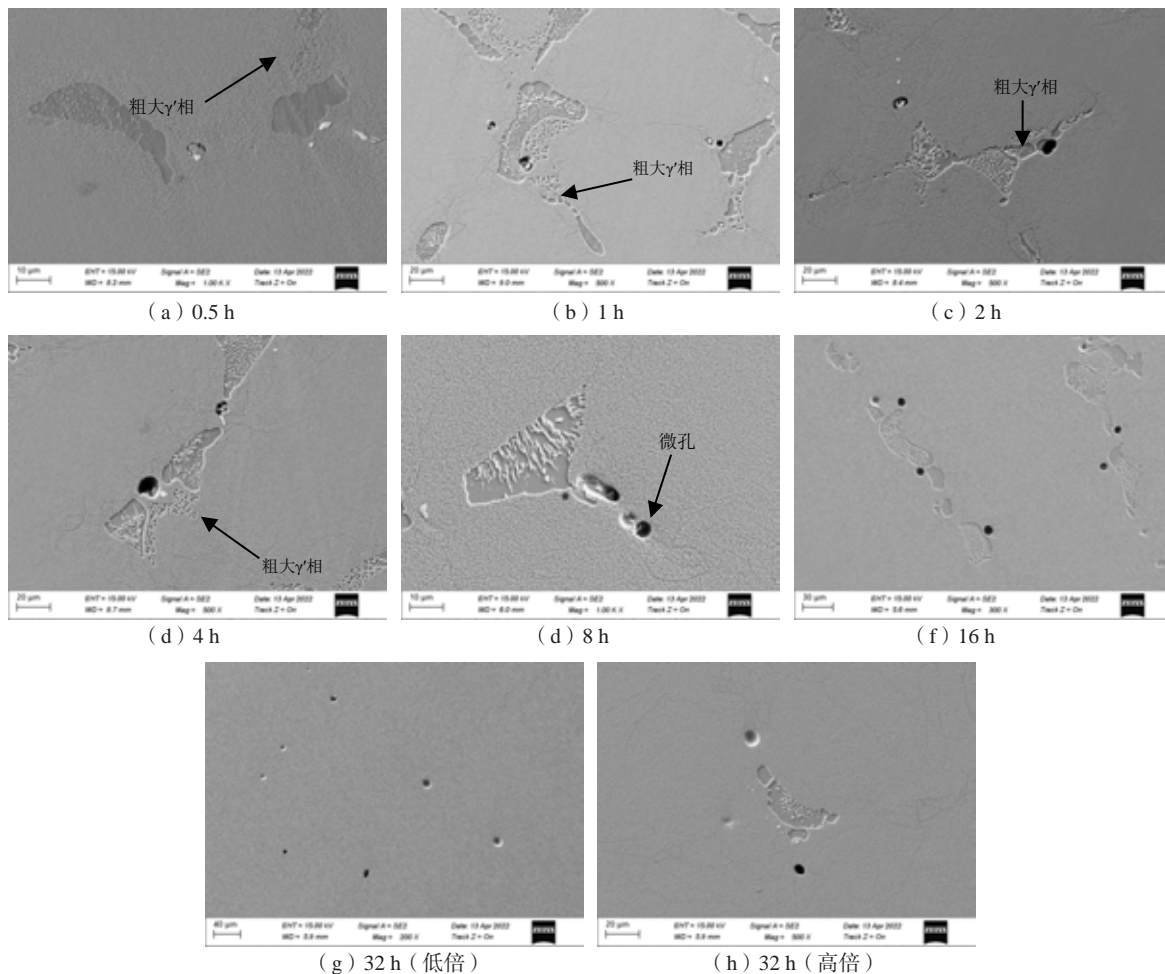


图5 不同保温时间后合金孔洞和共晶扫描电镜形貌

Fig. 5 SEM microstructures of micro-pore and eutectic of the alloy after pretreatment for different times

2.5 γ' 相组织

图6为不同保温时间后合金枝晶干 γ' 相组织。由图看出,合金在1 310 °C保温时, γ' 相逐渐溶解形成 γ 相组织;冷却过程中从 γ 相中再次析出细小立方化较好的 γ' 相^[14]。保温从0.5 h到4 h,随着预处理时间的增加, γ' 相尺寸增加较少。保温8 h后, γ' 相尺寸明显增加。保温32 h后, γ' 相尺寸与铸态组织中的尺寸相当。

3 分析和讨论

为了获得优异的力学性能,单晶高温合金的热处理工艺非常重要^[10-18]。单晶高温合金通常采用预处理+固溶+时效的热处理工艺^[13]。预处理+固溶处理能够消除共晶和粗大 γ' 相、减小元素枝晶偏析,实现显微组织均匀化,形成均匀细小的 γ' 相^[11, 14];通过时效处理调整 γ' 相的尺寸、形态和体积分数^[16]。由于高代单晶高温合金含有大量的共晶组织,采用预处理避免合金直接固溶时出现初熔,预处理温度应在固溶温度以下。

利用JMatPro计算了合金的相图,各平衡相析出温度见图7。由图7可以看出,随着温度降低,依次析出 γ 相、 γ' 相、碳化物、 μ 相,各相析出温度见表2。由相图推测合金固溶处理温度应在1 335 °C以下,在1 310 °C进行预处理已高于 γ' 相的回溶转变温度。

利用JMatPro计算了合金的相图,各平衡相析出温度见图7。由图7可以看出,随着温度降低,依次析出 γ 相、 γ' 相、碳化物、 μ 相,各相析出温度见表2。由相图推测合金固溶处理温度应在1 335 °C以下,在1 310 °C进行预处理已高于 γ' 相的回溶转变温度。

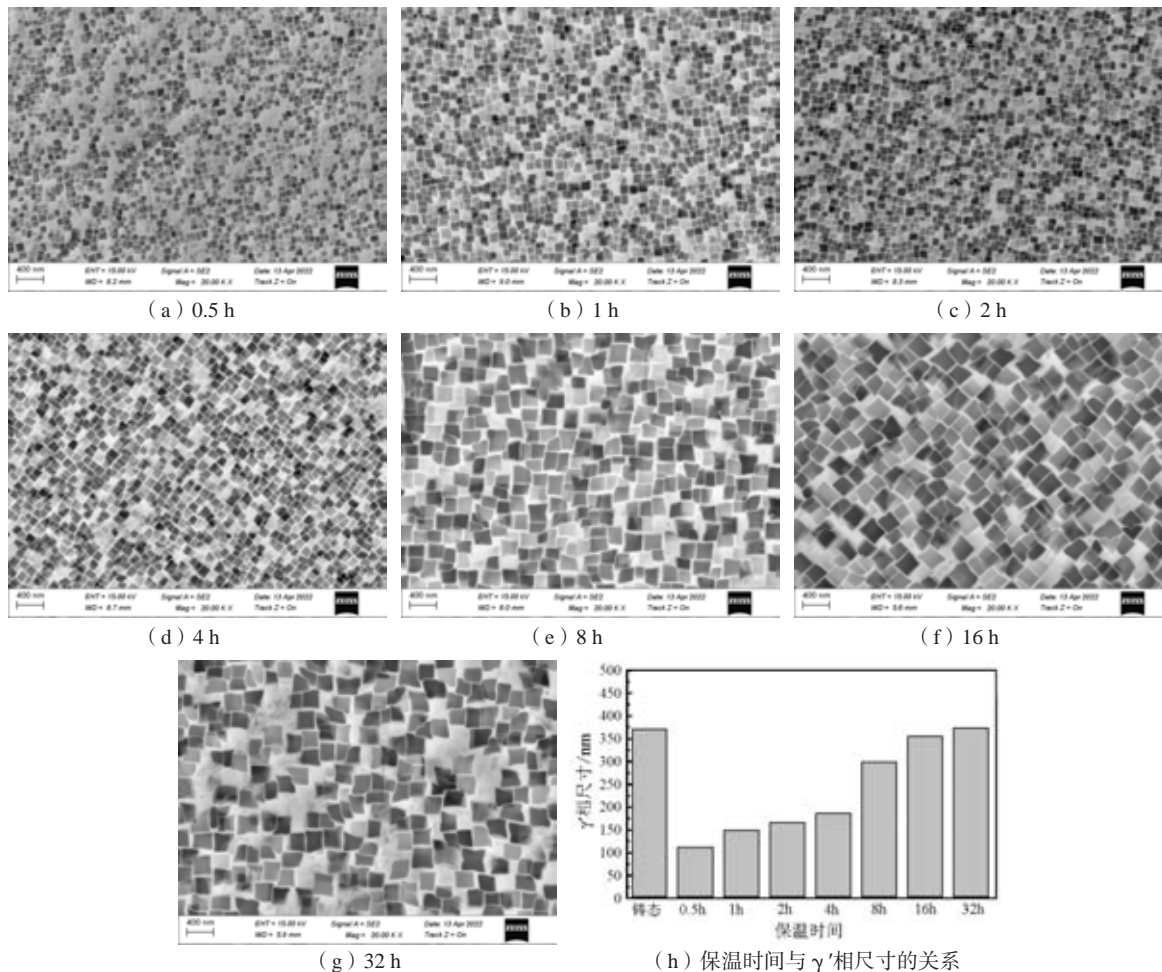


图6 预处理保温时间对合金γ'相的影响

Fig.6 Effect of pretreatment time on the γ' phase of the alloy

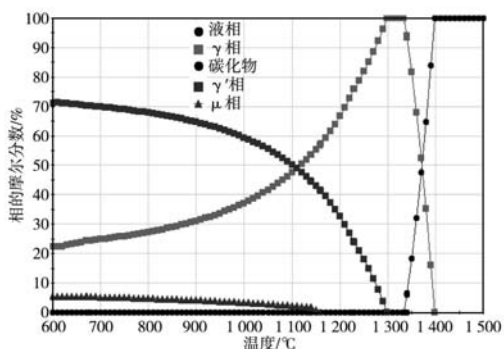


图7 合金中各相的析出温度曲线

Fig.7 Temperature curves of precipitation phases of the alloy

表2 合金的相变特征温度

Table 2 Phase transformation temperature of the alloy

相变过程	相变温度/°C
L→γ开始	1 397
L→γ+MC开始	1 346
L→γ结束	1 335
γ→γ'开始	1 298
γ→γ'+μ开始	1 163

在单晶高温合金的制备过程中，微孔有两种来

源：一是凝固最后阶段因枝晶间液体补缩不足形成铸造显微疏松^[21]，其形状不规则，如图1b所示；第二种为热处理过程中形成的微孔^[22]。

在单晶高温合金定向凝固晶体生长时，溶质元素在枝晶干和枝晶间重新分布，造成了合金元素枝晶偏析^[10]。在预处理保温过程中，由于元素枝晶偏析导致元素在枝晶间与枝晶干的相互扩散不平衡，导致产生微孔^[23]。采用扫描电镜中的能谱分析仪对不同预处理时间后的合金中Re、Ru、W、Mo、Ta、Al元素进行了枝晶偏析分析，分析结果如图8所示。由图可以看出，铸态试样的枝晶间含有较多的Al、Ta，枝晶干含有较多的Re、W、Mo，而Ru元素在枝晶干与枝晶间的分布较为均匀，轻微偏析于枝晶干。预处理保温时，枝晶间的Al、Ta向枝晶干处扩散，枝晶干的Re、W、Mo向枝晶间扩散。但由于Al、Ta的扩散系数远比Re、W、Mo的大，造成元素在枝晶干和枝晶间的不平衡扩散，即柯肯达尔效应^[24]。Al、Ta元素在枝晶间具有较大的扩散通量，从而使枝晶间具有较高的空位浓度，空位聚集后形成微孔。随着预处理保温时间的增加，元素

扩散通量增加,合金元素的枝晶偏析程度降低,如图8所示,形成的微孔数量和体积分数也相对增多,如图3所示。

因此,根据相图计算推测1 310 °C高于合金的 γ' 相回溶温度,单晶合金中的共晶相含有较多的 γ' 相。预处理过程中,共晶相和 γ' 相回溶,转变成基体 γ 相。随着预处理保温时间增加,共晶相回溶量逐渐增加,

直到保温32 h,共晶相含量为0.3%。对于 γ' 相,预处理过程中一方面回溶,另一方面,枝晶间的Al、Ta、Hf等 γ' 相形成元素向枝晶干扩散。随着保温时间增加,枝晶干的Al、Ta、Hf元素含量增加,枝晶偏析减弱。空冷过程中, γ' 相重新从基体 γ 相析出,从而具有较高的长大驱动力。因此,随着预处理保温时间增加, γ' 相的尺寸增加。

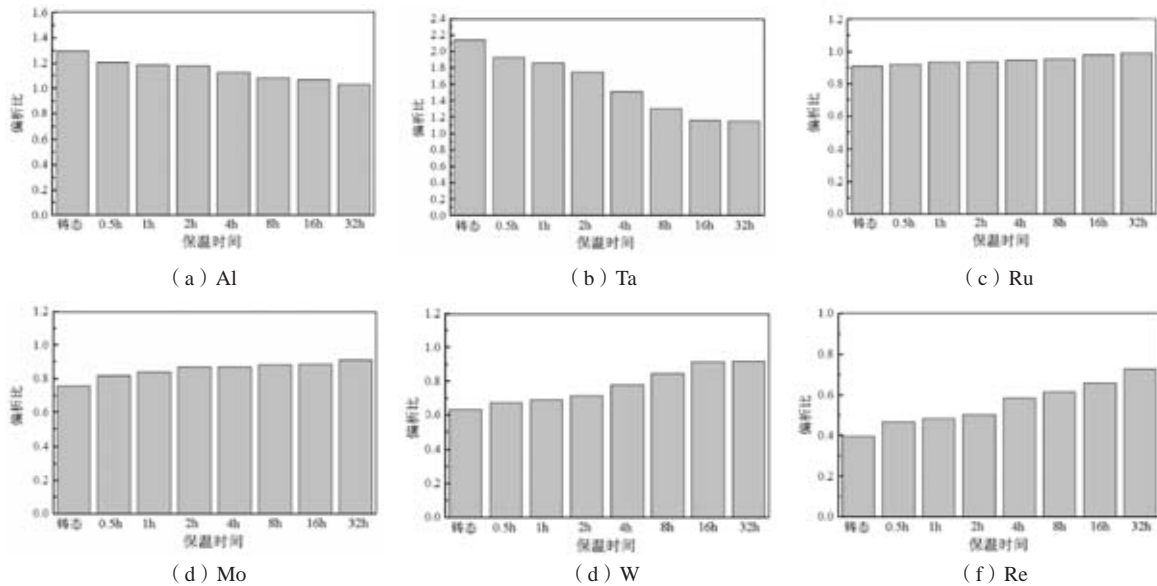


图8 预处理保温时间对合金元素的枝晶偏析的影响

Fig. 8 Effect of pretreatment time on element segregation ratios of the alloy

4 结论

(1) 合金铸态组织由枝晶干细小 γ' 相、枝晶间粗大 γ' 相、共晶组织、极少量微孔和碳化物组成。

(2) 随着预处理时间的增加,保温时间从0.5 h到4 h,微孔的尺寸、数量和体积分数稍微增加;保温8 h

后,微孔的数量、尺寸和体积分数显著增多;微孔由不规则形状逐渐变为规则的圆形或椭圆形。

(3) 随着预处理时间的增加,共晶含量逐渐减少,合金元素枝晶偏析程度减小;保温从0.5 h到4 h, γ' 相尺寸稍微增加,保温8 h后, γ' 相尺寸显著增加。

参考文献:

- [1] CARON P, KHAN T. Evolution of Ni-based superalloys for single crystal gas turbine blade applications [J]. Aerospace Science Technology, 1999, 3: 513-523.
- [2] 史振学, 刘世忠, 赵金乾, 等. DD15单晶高温合金900 °C的热腐蚀性能 [J]. 铸造, 2021, 70 (7): 828-832.
- [3] 史振学, 刘世忠, 李嘉荣. 抽拉速率对DD15单晶高温合金组织和力学性能的影响 [J]. 铸造, 2020, 69 (8): 803-807.
- [4] WALSTON W S, O'HARA K, ROSS E W, et al. RenéN6: third generation single crystal superalloy [C]//Superalloys1996. Warrendale, PA: TMS, 1996: 27-34.
- [5] ERICKSON G L. The development and application of CMSX-10 [C]//Superalloys1996. Warrendale, PA: TMS, 1996: 35-44.
- [6] ARGENCE D, VERNAULT C, DESVALLEES Y, et al. MC-NG: Generation single crystal superalloy for future aeronautical turbine blades and vanes [C]//Superalloys 2000. Warrendale, PA: TMS, 2000: 829-837.
- [7] WALSTON S, CETEL A, MACKAY R, et al. Joint development of a fourth generation single crystal superalloy [C]// Superalloys2004. Pennsylvania, PA: TMS, 2004: 15-24.
- [8] KOIZUMI Y, KOBAYASHI T, YOKOKAWA T, et al. Development of next-generation Ni-base single crystal superalloys [C]// Superalloys 2004. Pennsylvania: TMS, 2004: 35-44.
- [9] KAWAGISHI K, YEH A, YOKOAWA T, et al. Development of an oxidation-resistant high-strength sixth-generation single crystal-crystal superalloy TMS-238 [C]//Superalloys 2012. Pennsylvania: TMS, 2012: 189-195.
- [10] HEGDEA S R, KEARSEY R M, BEDDOES J C. Designing homogenization-solution heat treatments for single crystal superalloys [J].

Materials Science and Engineering A, 2010, 527: 5528–5538.

- [11] LI P, LI S S, HAN Y F. Influence of solution heat treatment on microstructure and stress rupture properties of a Ni₃Al base single crystal superalloy IC6SX [J]. Intermetallics, 2011, 19: 182–186.
- [12] 白雪峰, 任英磊, 王文珍, 等. 热处理对含铼镍基单晶高温合金显微组织的影响 [J]. 铸造, 2006, 55 (2): 619–622.
- [13] YU J J, SUN X F, ZHAO N R, et al. Effect of heat treatment on microstructure and stress rupture life of DD32 single crystal Ni-base superalloy [J]. Materials Science and Engineering A, 2007, 460-461: 420–427.
- [14] FUCHS G E. Improvement of creep strength of a third generation, single-crystal Ni-Base superalloy by solution heat treatment [J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2002, 11: 19–25.
- [15] WANG J, ZHANG L T, CHEN K, et al. Morphology and chemical composition of γ'/γ phases in Re-containing Ni-based single crystal superalloy during two-step aging [J]. Transaction Nonferrous Metal Society of China, 2010, 21: 1513-1517.
- [16] 陈柏凡, 李辉. 一种第二代镍基单晶高温合金固溶时效处理工艺的确定 [J]. 机械工程材料, 2013, 37 (5): 18–22.
- [17] 任英磊, 金涛, 管恒荣, 等. 热处理制度对一种单晶镍基高温合金 γ' 相形貌演化的影响 [J]. 机械工程材料, 2001, 25 (4): 7–10.
- [18] 王志辉, 赵乃仁, 李金国, 等. 热处理工艺对SRR99镍基单晶高温合金组织和性能的影响 [J]. 材料工程, 2008 (12): 46–50.
- [19] GUNGOR M. A statistically significant experimental technique for investigating microsegregation in cast alloys [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 1989, 20 (11): 2529–2533.
- [20] 杜炜, 魏朋义, 李建国, 等. 中速生长条件下单晶高温合金组织及偏析研究 [J]. 金属学报, 1998, 34 (4): 356–361.
- [21] 郑运荣. Hf在铸造高温合金凝固过程中的作用 [J]. 金属学报, 1986, 22 (2): 119–124.
- [22] LINK T, ZABLER S, EPISHIN A, et al. Synchrotron tomography of porosity in single-crystal nickel-base superalloys [J]. Materials Science and Engineering A, 2006, 425 (1–2): 47.
- [23] 李相伟, 王莉, 刘心刚, 等. HRS和LMC工艺对第三代镍基单晶高温合金DD33中显微孔洞的影响 [J]. 材料研究学报, 2014, 28 (9): 656–662.
- [24] 韩东宇, 姜卫国, 肖久寒, 等. 截面尺寸和固溶制度对单晶高温合金DD33中显微孔洞的影响 [J]. 材料研究学报, 2018, 32 (3): 168–176.

Effect of Pretreatment on the Microstructure of a Single Crystal Superalloy Containing Re and Ru

SHI Wen-tong¹, LIU Shi-zhong²

(1. College of New Energy and Materials, China University of Petroleum, Beijing 102249, China; 2. Science and Technology on Advanced High Temperature Structural Materials Laboratory, Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

Abstract:

The high generation single crystal superalloys containing Re and Ru were manufactured in a directionally solidified furnace. The pretreatment was carried out at 1310 °C and held for 0.5 h, 1 h, 2 h, 4 h, 8 h, 16 h and 32 h, respectively. The as-cast microstructure and the microstructure after pretreatment for different time were studied by OM and SEM. The results showed that the as-cast microstructure was made up of the fine γ' phase in dendrite, the coarse γ' phase, γ/γ' eutectic, very little micropores and carbides in interdendrite zone. With the increasing of the pretreatment time, the size, number and volume fraction of micropores were slightly increased as the insulation from 0.5 h to 4 h, but they were significantly increased after the insulation 8 h. Micropores gradually changed from irregular shape to round or oval shape. The volume fraction of γ/γ' eutectic and element segregation ratios of the alloy were gradually decreased with the increasing of the pretreatment time. The size of the γ' phase was slightly increased as the insulation from 0.5 h to 4 h, but that was significantly increased after the insulation 8 h.

Key words:

pretreatment; single crystal superalloy; micropore; eutectic