试验研究 70 時世 821

# 一种低铼镍基单晶高温合金在长期时效 过程中的组织演化

#### 郭媛媛,刘晨光,张 迈,张轩宁,许剑伟,张 剑,骆宇时

(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:**利用扫描电镜观察了一种低铼镍基单晶高温合金在1000 ℃和1100 ℃长期时效处理不同时间后的组织演化情况。结果表明:在1000 ℃长期时效处理过程中,随着时效时间延长, γ'相逐渐长大,1000 h后大部分γ'相仍保持一定立方度,γ'相边长达到1 µm左右;枝晶内应力的存在导致枝晶干不同区域γ'相呈现不同的形貌;1100 ℃长期时效100 h后,γ'相逐渐合并、连接,500 h后γ'相完全形筏,随时效时间延长,γ/γ'界面位错网间距逐渐减小,筏形组织逐渐粗化;1000 ℃长期时效1000 h和1100 ℃长期时效500 h后仅有少量µ相析出,该合金具有良好的组织稳定性。

关键词: 单晶高温合金; 长期时效; γ'相; TCP相

镍基单晶高温合金在高温下具有优异的力学性能,因此,单晶高温合金成为制造航空发动机涡轮叶片的最佳材料<sup>[1-2]</sup>。镍基单晶高温合金的微观组织主要为基体相γ和强化相γ'。研究表明,当γ'相尺寸在0.45 μm左右,并呈立方体状共格镶嵌在基体中时,合金的力学性能最佳<sup>[3-5]</sup>。单晶高温合金在服役时会经受长时间的高温热暴露,导致γ'强化相发生退化,主要表现为γ'相发生钝化,甚至连接成筏状组织,严重降低合金的力学性能。此外,第二代单晶高温合金中加入了约3%的Re元素,Re元素原子半径较大,固溶强化效果较强,但是Re元素加入过多会增加合金中TCP相析出的倾向,使合金在高温服役的过程中发生脆性断裂,严重降低合金的力学性能<sup>[6-7]</sup>。因此,合金在高温服役的过程中发生脆性断裂,严重降低合金的力学性能<sup>[6-7]</sup>。因此,合金在高温服役期间的组织稳定性对合金的力学性能影响较大,需要通过对合金进行长期时效处理来模拟合金在高温无应力状态时的服役情况,以观察合金微观组织的演化情况。

本文以一种低铼单晶高温合金为研究对象,该合金的高温持久性能已经达到第 二代单晶高温合金水平<sup>[8]</sup>,在服役温度(1000~1100℃)下对合金进行不同时间的 长期时效处理,观察长期时效过程中的微观组织演化,以期为该合金的进一步应用 提供理论和试验依据。

### 1 试验材料和方法

试验材料为一种自行设计的低铼第二代镍基单晶高温合金,合金的名义成分为 Ni-5.4Cr-18.6(Mo+W+Co)-1.5Re-14.4(Al+Ta +Ti)-0.2Hf(wt.%),利用选晶法 在ZGD-2型真空定向凝固炉中以6 mm/min的抽拉速率拉制沿[001]取向生长的单晶合 金试棒。铸态试棒进行热处理后切割成小块试样进行长期时效处理,热处理制度 为1 280 ℃ /1 h +1 290 ℃/1 h +1 300 ℃/2 h +1 305 ℃/10 h A.C. +1 120 ℃/4 h A.C.+870 ℃/20 h A.C.。长期时效处理的温度分别为1 000 ℃和1 100 ℃,保温时间为100 h、200 h、 500 h、1 000 h。采用20 g CuSO<sub>4</sub> +5 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+100 mL HCl+80 mL H<sub>2</sub>O的腐蚀液对金 相试样进行化学腐蚀,利用SU8010N型扫描电镜进行微观组织观察。对不同长期时 效后的 γ /相尺寸进行测量,每个试样选取10张照片的平均值进行统计。

作者简介: 郭媛媛(1993-),女,工 程硕士,工程师,主要从事 单晶高温合金研究工作。电 话:010-62498231,E-mail: guoyuanyuanjida@163.com 通讯作者: 张剑,男,研究员。电话, 010-62498231,E-mail: zhangijan620@foxmail.com

中图分类号:TG132.3 文献标识码:A 文章编号:1001-4977(2022) 07-0821-06

收稿日期: 2021-12-26 收到初稿, 2022-01-13 收到修订稿。



### 2 试验结果和分析

#### 2.1 铸态和热处理态组织

合金铸态微观组织如图1所示,图1a中铸态组织 呈典型的枝晶形貌,排列规则紧密,局部区域出现三 次枝晶,枝晶间区域存在黑色的 $\gamma/\gamma'$ 共晶组织,合金 的枝晶偏析明显。铸态合金一次枝晶间距在400  $\mu$ m左 右, $\gamma/\gamma'$ 共晶的体积分数约为8.5%。合金经多级固 溶处理后,枝晶偏析得到明显改善,枝晶轮廓基本消 失, $\gamma/\gamma'$ 共晶组织基本溶解,如图1b所示。图1c和d 分别为铸态及完全热处理后合金中的 $\gamma'$ 相形貌,可以 看出,铸态合金中γ'相尺寸较粗大,形状呈立方状或 蝶状。而热处理态合金组织主要为黑色的边长0.45 μm 左右的立方体,γ'相镶嵌在白色的γ基体通道中,γ' 相分布较为均匀,体积百分含量为65%左右。

#### 2.2 长期时效过程中 y'相的演化

长期时效可以在一定程度上模拟高温合金叶片 的实际服役过程,合金完全热处理后,在1000 ℃和 1100 ℃进行了不同时间长期时效试验。图2为经不同 温度和时间长期时效处理后合金中γ/相形貌的演化情



a) 1000 ℃/100 h; (b) 1000 ℃/200 h; (c) 1000 ℃/500 h; (d) 1000 ℃/1000 h; (e) 1100 ℃/100 h; (f) 1100 ℃/200 h; (g) 1100 ℃/500 h; (h) 1100 ℃/1000 h 图2 不同条件长期时效后 γ ′相形貌

Fig. 2 Morphologies of the  $\gamma$  ' phase after long term aging at different conditions



况。可以看出,合金经1000 ℃长期时效100 h(图2a) 后,  $\gamma$ '相尺寸与热处理态相比略有增大,约为 0.52 µm;1000 ℃长期时效200 h(图2b)后, $\gamma$ '相 尺寸增加至0.65 µm左右,除了少量的 $\gamma$ '相发生了连 接变成条状外,大多数的 $\gamma$ '相仍保留较好的立方度; 1000 ℃长期时效500 h后(图2c), $\gamma$ '相的边角处发 生钝化, $\gamma$ '相的立方度下降;1000 ℃长期时效1000 h 后(图2d), $\gamma$ '相尺寸约为1 µm左右,发生连接、合 并的 $\gamma$ '相数量明显增加,部分 $\gamma$ '相的形态呈条形或L 形。

合金经1 100 ℃长期时效100 h(图2e)后,  $\gamma$ '相 已经失去立方体状形貌,大部分的 $\gamma$ '相发生了连接与 合并,变成长条状或L状,并且基体通道明显宽化; 1 100 ℃长期时效200 h(图2f)时, $\gamma$ '相形貌与100 h 时相似,而尺寸略有增加; 1 100 ℃长期时效500 h(图 2g)后,合金中 $\gamma$ '相已经连接合并成筏形组织; 1 100 ℃ 长期时效1 000 h(图2h)后,合金中的筏状组织的宽 度和1 100 ℃长期时效500 h时相比明显增加,同时, 基体相γ被打断形成短条状结构,从而被γ'相"反包 围",即发生了拓扑倒置现象。

合金经1 000 ℃长期时效100 h后,大部分γ'相呈 立方体形态,但是在枝晶干不同区域γ'相呈现了不同 的形态。如图3a所示,在枝晶干的2、3、4三个区域, γ'相的形态与图2b所示的组织一致,但在枝晶干的1、 5两区域,发现γ'相已经连接成筏形组织(图3b),筏 形组织的方向与[100]方向一致。图3c为枝晶干处两种 不同γ'相形态的过渡区域。有研究表明<sup>[9-10]</sup>,这种在长 期时效过程中,枝晶干不同区域的γ'相形态的差异与 枝晶干的残余应力有关。枝晶应力是在合金冷却的过 程中枝晶干和枝晶间收缩系数存在差别所致<sup>[11]</sup>。枝晶 干残余应力的方向决定了γ'相的形筏方向。在枝晶干1 和5两区域存在沿[010]方向分布的枝晶应力,由于试验 合金具有负错配度,因此,在此区域γ'相连接形成与 应力方向垂直的N型筏结构。



图3 1000 ℃长期时效100 h后枝晶干不同区域 γ ′相的形态

Fig. 3 Morphologies of the  $\,\gamma\,'$  phase at different regions of dendrite arm after long term aging at 1 000  $\,^\circ\!\! \mathbb{C}$  for 100 h

相关研究表明<sup>[12-13]</sup>,单晶高温合金在长期时效时,  $\gamma$ '相的长大行为由 $\gamma$ 相和 $\gamma$ '相中不同种类的元素扩散 所控制,同时,其长大方式也会按照Ostwald熟化方式 进行,即在合金元素的扩散作用控制下,使得较小 $\gamma$ ' 颗粒消溶,而大颗粒 $\gamma$ '相长大。长期时效过程中, $\gamma$ ' 相尺寸随长期时效时间变化遵循LSW粗化模型,其描 述如式(1)所示: 式中: $r_i$ 为长期时效处理t时间时  $\gamma$ '相颗粒的平均半径 值; $r_0$ 为完全热处理后  $\gamma$ '相颗粒的平均半径值(注:对 于立方体状  $\gamma$ '相,半径值为边长的1/2);t为长期时效 时间;K为常数。图4a为合金经1000 ℃长期时效处理 后  $\gamma$ '相尺寸随时间的变化的统计结果,图4b中可以看 出,拟合曲线中 $r_i^3 - r_0^3$ 与长期时效时间t呈近似线性关 系,拟合度R为0.99,与LSW模型所述一致。





Fig. 4 Relationship between the size of  $\,\gamma\,'$  phase and time after long term aging at 1 000  $\,^\circ\!{\rm C}$ 

#### 2.3 长期时效过程中 TCP 相的析出

合金经1 000 ℃长期时效1 000 h和1 100 ℃长期时 效500 h后均发现了白色针状相的析出(图5)。1 000 ℃/ 1 000 h后在枝晶干上偶有析出白色长针状相(图5a), 在1 100 ℃时,随着长期时效时间的延长,合金中析出 相的数量略有增加,但总含量仍然很低,小于1 %(图 5b, c)。图6a为1 100 ℃长期时效1 000 h后合金中的白 色针状和短棒状析出相,可以看出,析出相与基体之 间存在一定的取向关系。EDS分析(图6b)表明析出相 富含Re、W、Co等元素,相关文献[14]和经验推测该析 出相为TCP相中的µ相。文献[15]表明,µ相是在长期时 效的过程中由基体相 γ 中析出的,在析出的过程中发 生 γ→μ+γ'的转变,即μ相析出时消耗了基体中大量的 W、Re、Co等元素,同时排出Al、Ti、Ta等γ'相形成 元素,导致在μ相周围形成γ'相膜,这与图6a中μ相被 γ'相包围的结构一致。长期时效过程中析出的TCP相 是一种脆性相,在合金服役的过程中极易发生应力集 中,成为裂纹源,合金的性能下降。因此,在合金设 计的过程中,应合理控制难熔元素的含量,避免合金 在服役时析出过多TCP相。本试验合金经过1 000 ℃和 1 100 ℃不同时间的长期时效处理后,合金枝晶干处的 TCP相的含量低于2%,说明与其他二代单晶高温合金 相比<sup>[15]</sup>,该低铼单晶高温合金在高温长期时效过程中 具有良好的组织稳定性。



 (a) 1000 ℃/1000 h
 (b) 1100 ℃/500 h
 (c) 1100 ℃/1000 h

 图5 1000 ℃和1100 ℃长期时效不同时间后合金的析出相分布

Fig. 5 Distribution of the precipitates in the alloys after long term aging at 1 000 °C and 1 100 °C for different time



图6 1100 °C 长期时效1000 h后合金中µ相的形貌和成分 Fig. 6 The morphology and composition of the  $\mu$  phase in the alloy after long term aging at 1100 °C for 1000 h

#### 2.4 长期时效过程中位错网的形成

镍基单晶高温合金在高温时效过程中,合金元素 进行扩散, γ/γ'两相的晶格常数发生变化,为了释放 两相界面之间的错配应力, γ/γ'相界面上逐渐产生大 量错配位错,随着位错数量的不断增多,位错反应形 成界面位错网。利用高分辨扫描电镜观察1 100 ℃长 期时效后的试样,发现在γ/γ'界面处存在大量的位错 网(图7),而1 000 ℃长期时效时,由于时效温度相 对较低,  $\gamma / \gamma$  '两相界面位错网不明显。图7为合金在 1 100 ℃长期时效100 h和500 h后的界面位错网形貌,可 以看出,位错网主要呈四边形,且随着长期时效时间延 长,界面位错网越来越致密。本试验所用单晶高温合金 具有负的晶格错配度,其晶格错配度的大小决定了界面 位错网的密度,界面位错网的形成释放了  $\gamma$  和  $\gamma$  '两相 之间的错配应力。 $\gamma / \gamma$  '错配度越大,界面位错网越密 集,界面位错网间距越小。 $\gamma / \gamma$  '错配度 $\delta$ 与平衡界面位



(a) 100 h
 (b) 500 h
 图7 合金1 100 ℃长期时效不同时间后的界面位错网
 Fig. 7 Interfacial dislocation networks in the alloy after long term aging at 1 100 ℃ for different time

错网间距*d*和柏氏矢量*b*之间满足式(2)的关系<sup>[16]</sup>,因此,说明随着长期时效时间的延长,γ/γ′错配度的绝对值逐渐增大。

$$|\delta| = \frac{b}{d} \tag{2}$$

### 3 结论

(1)在1000 ℃长期时效处理过程中,随着时效
 时间延长,γ'相逐渐长大,1000 h后大部分γ'相仍保

持一定立方度,γ'相边长约为1 μm左右;枝晶内应力 的存在导致枝晶干部分区域γ'相形成筏结构。

试验研究

(2)1100 ℃长期时效100 h后, γ'相逐渐合并、
 连接,500 h后γ'相完全形筏,随时效时间延长,γ/γ'
 界面位错网间距逐渐减小,筏形组织逐渐粗化。

(3)1000 ℃长期时效1000 h和1100 ℃长期时效
 500 h后仅有少量μ相析出,合金具有良好的组织稳定性。

#### 参考文献:

- WANG G L, LIU J L, LIU J D, et al. Effect of orientation on stress-rupture property and related deformation microstructure of a Ni-base Re-containing single-crystal superalloy at 900 °C [J]. Acta Metallurgica Sinica (English Letters), 2021, 4 (5): 719–728.
- [2] QI D Q, 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, 35: 813–820.
- [3] SHI Z X, LI J R, LIU S Z, et al. Creep properties and microstructure evolution of nickel-based single crystal superalloy at different conditions [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2014, 24 (8): 2536–2543.
- [4] DING Q Q, BEI H B, ZHAO X B, et al. Processing, microstructures and mechanical properties of a Ni-based single crystal superalloy [J]. Crystals, 2020, 10 (572): 1–14.
- [5] 李金国, 刘丽荣, 陈立佳, 等. 长期时效对一种镍基单晶高温合金组织演化及持久性能的影响 [J]. 稀有金属材料与工程, 2012, 41 (2): 230-234.
- [6] AI C, LI S S, ZHAO X B, et al. Influence of solidification history on precipitation behavior of TCP phase in a completely heat-treated Ni<sub>3</sub>Al based single crystal superalloy during thermal exposure [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 722: 740–745.
- [7] 史振学,刘世忠,赵金乾. C含量对一种单晶高温合金组织和持久性能的影响 [J]. 有色金属材料与工程,2018,39(5): 1-6.
- [8] WUKUSICK C S, BUCHAKJIAN L. Property-balanced nickel-base superalloys for producing single crystal articles: US6074602[P]. 2000-6-13.
- [9] LIU J L, JUN T, YU J 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: 890–897.
- [10] 孙晶霞. 一种镍基单晶高温合金组织稳定性及持久性能的研究 [D]. 沈阳: 沈阳工业大学, 2019.
- [11] EPISHIN A, BRÜCKNER U, FEDELICH B, et al. Effects of segregation in nickel-base superalloys: dendritic stresses[C]//Superalloys 2004. TMS, Warrendale, PA, 2004: 537–543.
- [12] SHI Z X, LI J R, LIU S Z. Effect of long term aging on microstructure and stress rupture properties of a nickel based single crystal superalloy [J]. Progress in Natural Science: Materials International, 2012, 22 (5): 426–432.



[13] 杨金龙,王冲,孙乃荣,等.长期时效对两种镍基高温合金组织稳定性的影响[J].热加工工艺,2019,48(2):186-191.

- [14] MA S Y, LI X Q, ZHANG J X, et al. Atomic arrangement and formation of planar defects in the μ phase of Ni-base single crystal superalloys [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 766: 775–783.
- [15] 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.
- [16] DIRAND L, CORMIER J, JACQUES A, et al. Measurement of the effective γ/γ' lattice mismatch during high temperature creep of Nibased single crystal superalloy [J]. Materials Characterization, 2013, 77: 32–46.

## Microstructural Evolution of a Kind of Nickel Base Single Crystal Superalloy with Low Content of Rhenium During Long Term Aging

GUO Yuan-yuan, LIU Chen-guang, ZHANG Mai, ZHANG Xuan-ning, XU Jian-wei, ZHANG Jian, LUO Yu-shi

(Science and Technology on Advanced High Temperature Structural Materials Laboratory, AECC Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

#### Abstract:

The microstructural evolution of nickel base single crystal superalloy with low rhenium after long term aging at 1 000 °C and 1 100 °C for different times was observed by SEM. The results showed that during long term aging at 1 000 °C , with the aging time increasing,  $\gamma'$  phase particles grew up gradually. After long term aging for 1 000 h, most of  $\gamma'$  phase still kept cubic, and the size of  $\gamma'$  particles reached about 1  $\mu$ m. The existence of internal stress in dendrites led to different morphologies of the  $\gamma'$  phase at different regions in dendrites. After long term aging at 1 100 °C for 100 h, the  $\gamma'$  phase gradually linked and merged, and the  $\gamma'$  phase rafted completely after long term aging for 500 h. With the increase of aging time, the spacing of dislocation networks at  $\gamma/\gamma'$  interface decreased and the rafting structure coarsened gradually. After long term aging at 1 000 °C for 1 000 h and 1 100 °C for 500 h, only a small amount of  $\mu$  phase precipitated, and the alloy had good microstructural stability.

#### Key words:

single crystal superalloy; long term aging;  $\gamma'$  phase; TCP phase