

# 热处理对一种低铼二代单晶高温合金组织和持久性能的影响

张 燕, 李寒松, 鲍 俊

(中国航发商用航空发动机有限责任公司, 上海 200241)

**摘要:** 对一种低铼第二代镍基单晶高温合金进行了热处理工艺的设计与优化, 对合金的微观组织进行了观察并对不同热处理后合金的持久性能进行了测试。研究表明, 通过金相法测出合金发生初熔的温度范围为 $1\ 275\sim 1\ 280\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; 合金经多级固溶处理后, 偏析得到明显改善, 共晶组织基本消除, 且孔隙的数量较少; 合金经 $1\ 100\text{ }^{\circ}\text{C}/4\text{ h A.C.}+870\text{ }^{\circ}\text{C}/20\text{ h A.C.}$  (A2) 和 $1\ 120\text{ }^{\circ}\text{C}/4\text{ h A.C.}+870\text{ }^{\circ}\text{C}/20\text{ h A.C.}$  (A3) 时效处理后,  $\gamma$ '相的尺寸在 $0.45\sim 0.5\ \mu\text{m}$ , 体积分数在 $60\%\sim 70\%$ ; 经A2和A3时效处理后的合金在 $1\ 038\text{ }^{\circ}\text{C}/172\text{ MPa}$ 下持久寿命分别为 $268.02\text{ h}$ 和 $268.48\text{ h}$ , 该低铼合金最终确定的热处理工艺为 $1\ 275\text{ }^{\circ}\text{C}/2\text{ h}+1\ 285\text{ }^{\circ}\text{C}/2\text{ h}+1\ 300\text{ }^{\circ}\text{C}/4\text{ h}+1\ 310\text{ }^{\circ}\text{C}/4\text{ h}+1\ 312\text{ }^{\circ}\text{C}/4\text{ h A.C.}+1\ 100\text{ }^{\circ}\text{C}/4\text{ h A.C.}+870\text{ }^{\circ}\text{C}/20\text{ h A.C.}$ 。

**关键词:** 单晶高温合金; 固溶处理; 时效处理; 微观组织; 持久性能

镍基单晶高温合金具有优异的高温性能, 被用作航空发动机涡轮叶片等关键热端部件的制造中<sup>[1-3]</sup>。单晶高温合金的优秀承温能力主要得益于Re元素的加入, 每一代单晶高温合金的定义基本以Re的含量为界线, 第二代单晶高温合金中加入了3%的Re元素<sup>[4-5]</sup>。Re的原子半径较大, 具有较强的固溶强化效果, 但是Re元素作为一种战略稀缺元素具有较高的成本, 而且Re元素的大量加入会加重合金的枝晶偏析, 同时使得合金在高温服役时析出拓扑密堆相(TCP相)的倾向加大, 对合金的力学性能不利<sup>[6-8]</sup>。因此, 为了保证合金具有良好的组织稳定性, 减少稀贵金属的使用, 研究设计了一种低铼镍基单晶高温合金。

通过对合金进行热处理可以改善合金的显微组织并提高力学性能。固溶处理可以消除合金中严重的枝晶偏析, 改善合金中的元素分布, 使合金的成分均匀化<sup>[9-10]</sup>。目前对于单晶高温合金的固溶处理主要采用分级固溶处理工艺。此外, 应当合理控制固溶处理的温度和时间, 节约能源并减少产生孔洞的数量。对固溶后的合金进行时效处理可以析出 $\gamma$ '相, 改善 $\gamma$ '相尺寸和立方度, 并提高 $\gamma$ '相的体积分数。单晶高温合金通常采用双级时效工艺。因此, 选择合适的热处理工艺保证合金具有良好的组织稳定性, 进而提高合金的力学性能十分重要<sup>[11-12]</sup>。

本研究通过对自行设计的一种低铼第二代单晶高温合金进行不同条件的固溶处理和时效处理, 确定了最佳的热处理工艺制度, 并利用SEM观察合金的微观组织, 同时在 $1\ 038\text{ }^{\circ}\text{C}/172\text{ MPa}$ 条件下对合金进行了持久性能测试, 为低铼第二代单晶高温合金的开发和使用提供了有效的理论和试验依据。

## 1 试验材料与方法

试验材料为一种自行设计的低铼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)-14.4 (Al+Ta+Ti)-1.5Re-0.2Hf (wt.%), 设计理念为以W部分取代Re。采用选晶法在ZGD-2型真空定向凝固炉中以恒定速率拉制具有[001]取向的单晶试棒。采用金相法对合金的初熔温度进行测试, 根据初熔温度确定合金

作者简介:

张 燕(1982-), 女, 博士, 高级工程师, 研究方向为单晶高温合金的设计和制备。E-mail: 26558148@qq.com

中图分类号: TG132.3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2021)

11-1307-06

收稿日期:

2021-05-14 收到初稿,

2021-06-09 收到修订稿。

的热处理制度。表1和表2分别为合金的固溶和时效热处理制度。将热处理后的单晶试棒机械加工成持久试样后在1 038 °C/172 MPa条件下进行持久性能试验。利用日立S-3400N型扫描电镜进行微观组织的观察。

## 2 结果与分析

### 2.1 铸态合金组织

合金铸态微观组织如图1所示，图1a铸态组织呈典型的枝晶形貌，排列规则、紧密，局部区域已经生长出三次枝晶，枝晶间区域存在黑色的 $\gamma/\gamma'$ 共晶组织，合金的偏析比较严重。铸态合金一次枝晶间距在438  $\mu\text{m}$ 左右， $\gamma/\gamma'$ 共晶的体积分数约为8.34%。枝晶间区域的 $\gamma/\gamma'$ 共晶组织如图1b所示，可以看出共晶组织比较粗大，呈块状或放射状分布。在局部 $\gamma/\gamma'$ 共晶附近，存在富含Ta和Ti的一次碳化物（图1c）。图1d、e所示分别为铸态合金枝晶干和枝晶间区域的 $\gamma'$ 相的形态，可以看出枝晶干和枝晶间区域的 $\gamma'$ 相立方度较差，均呈蝶状分布在基体中。与枝晶间区域相比，枝晶干区域的 $\gamma'$ 相明显更加细小。

### 2.2 合金固溶处理制度的确定

通过金相法测得合金发生初熔的温度区间为1 275 ~ 1 280 °C，因此，分级固溶处理由1 275 °C开始。图2为合金经固溶处理后的枝晶形貌，可以看出

合金的枝晶偏析均得到了一定的改善。S1固溶处理的合金（图2a）中枝晶轮廓仍然比较明显；而经S2固溶处理（图2b）之后，合金中的枝晶轮廓几乎消失，说明枝晶偏析已得到明显改善。铸态及S1和S2固溶处理后合金 $\gamma/\gamma'$ 共晶的体积分数的统计结果如图3a所示。可以看出，合金经S1和S2固溶处理之后，共晶均发生了溶解，特别是合金经S2固溶处理后，几乎没有残余共晶，而经S1固溶处理的合金中残余共晶含量超过了4%。通常情况下，固溶处理后残余共晶的含量应控制在3%以内。因此，初步选择S2作为该合金的固溶处理

表1 合金的固溶处理制度

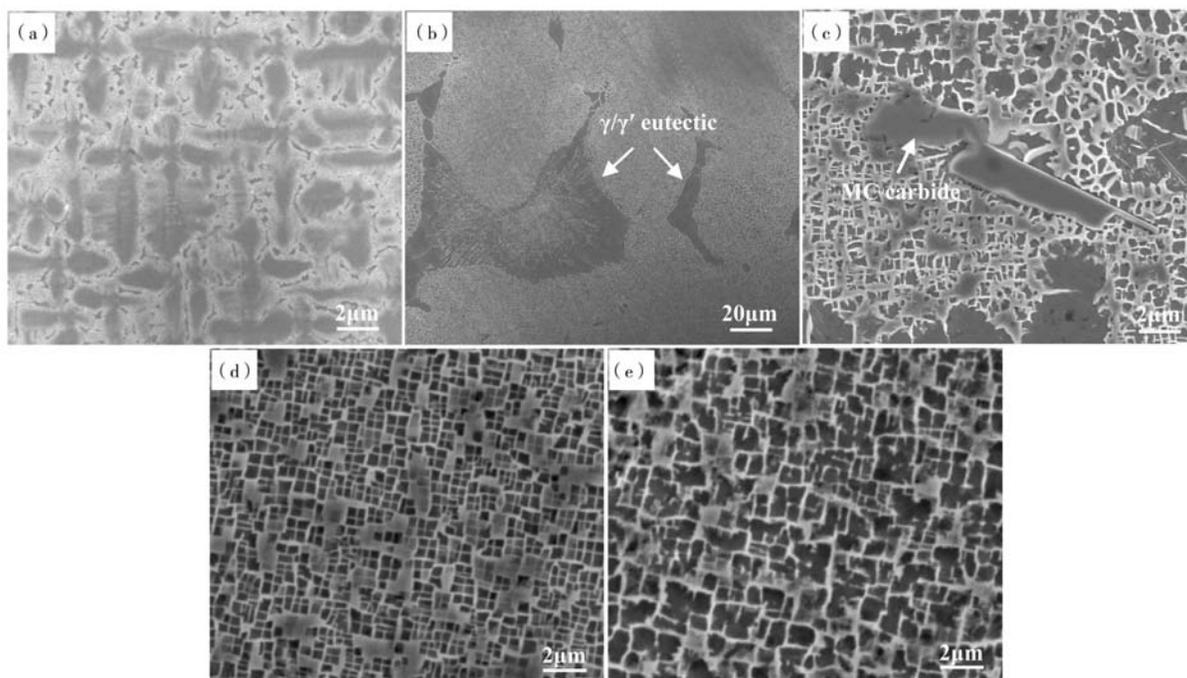
Table 1 Solution treatment process of the alloy

序号	固溶处理制度
S1	1 275 °C/2 h+1 285 °C/2 h+1 300 °C/4 h+1 310 °C/4 h A.C.
S2	1 275 °C/2 h+1 285 °C/2 h+1 300 °C/4 h+1 310 °C/4 h+1 315 °C/4 h A.C.
S3	1 275 °C/2 h+1 285 °C/2 h+1 300 °C/4 h+1 310 °C/4 h+1 312 °C/4 h A.C.

表2 合金的时效处理制度

Table 2 Aging treatment process of the alloy

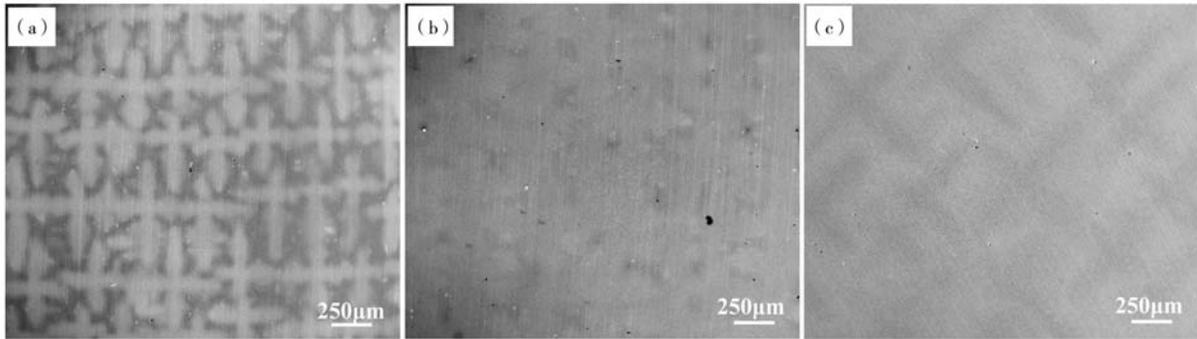
序号	时效处理制度
A1	1 080 °C/4 h A.C.+870 °C/20 h A.C.
A2	1 100 °C/4 h A.C.+870 °C/20 h A.C.
A3	1 120 °C/4 h A.C.+870 °C/20 h A.C.



(a) 枝晶形貌；(b)  $\gamma/\gamma'$  共晶形貌；(c) MC碳化物；(d) 枝晶干区域 $\gamma'$ 相；(e) 枝晶间区域 $\gamma'$ 相

图1 合金铸态组织形貌

Fig. 1 Microstructure of as cast alloy



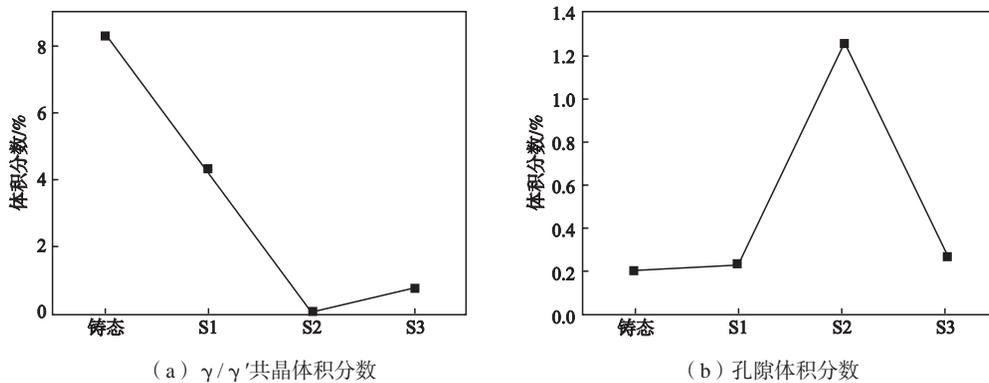
(a) S1固溶处理

(b) S2固溶处理

(c) S3固溶处理

图2 低铼合金经不同固溶处理后的枝晶形貌

Fig. 2 Dendrite morphologies of alloys with low rhenium after different solution treatments

(a)  $\gamma/\gamma'$ 共晶体积分数

(b) 孔隙体积分数

图3 铸态及不同热处理态合金中孔隙和 $\gamma/\gamma'$ 共晶体积分数Fig. 3 Volume fractions of pores and  $\gamma/\gamma'$  eutectic in both as cast and different heat treated alloys

制度。然而，S2固溶处理具有更高的固溶温度和更长的固溶时间，且合金经S2固溶处理后产生的固溶微孔数量明显增多。铸态及两种固溶处理后合金中孔隙体积分数的统计结果如图3b所示，可以看出，经S1、S2固溶处理后合金中孔隙的含量均高于铸态。固溶处理后合金中微孔的产生主要来自两个过程，一方面，合金在凝固时由于没有得到有效补缩会形成缩孔缺陷；另一方面，固溶处理过程中，合金中空位的浓度急剧增加，当较多空位聚集时便会产生固溶孔。此外，空位聚集产生的微孔可以集中在缩孔缺陷处并使其尺寸增大，这将严重降低合金的力学性能。S3固溶处理是在S2固溶处理的基础上降低了最后一级固溶处理的温度，由图3可知，S3固溶处理的合金中孔隙的含量低于S2，并且残余共晶含量远远低于铸态和S1固溶处理的合金。因此，选择S3固溶处理作为该低铼合金最终的固溶处理制度。经S3固溶处理后，合金枝晶干（图4a）和枝晶间区域（图4b）的 $\gamma'$ 相均呈不规则立方体状分布在 $\gamma$ 基体中，且尺寸接近，平均尺寸大约为0.26  $\mu\text{m}$ 。与铸态组织相比，固溶处理后的 $\gamma'$ 相更加细小。

枝晶干和枝晶间区域的组织所呈现出的差异主要是由合金的偏析所致。通常用元素偏析比 $K_i$ （式1）来衡量合金的偏析程度：

$$K_i = C_{\text{dendrite}}^i / C_{\text{interdendrite}}^i \quad (1)$$

其中： $C_{\text{dendrite}}^i$ 、 $C_{\text{interdendrite}}^i$ 分别为 $i$ 元素在枝晶干和枝晶间的浓度。

当 $K_i > 1$ 时，元素在枝晶干的浓度大于枝晶间，说明合金元素在枝晶干处偏聚，为正偏析；当 $K_i < 1$ 时，元素在枝晶干的浓度小于枝晶间，则合金元素大部分偏聚在枝晶间，为负偏析<sup>[13]</sup>。表3为铸态和S3固溶处理的合金试样经EPMA点分析后枝晶干和枝晶间元素成分分布情况，可以看出，在铸态合金中存在枝晶偏析，Co、Mo、W、Re元素在枝晶干处偏聚，而Al、Ti、Ta元素明显偏聚在枝晶间。由枝晶干和枝晶间不同元素的浓度计算出的偏析比可知，在铸态时，正偏析元素中Re的偏析最严重，偏析比为1.33，而在枝晶间区域，Ta发生最强烈负偏析，偏析比为0.57。合金经S3固溶处理后，各合金元素的偏析比更接近于1，元素的均匀化程度较高，偏析得到明显改善。

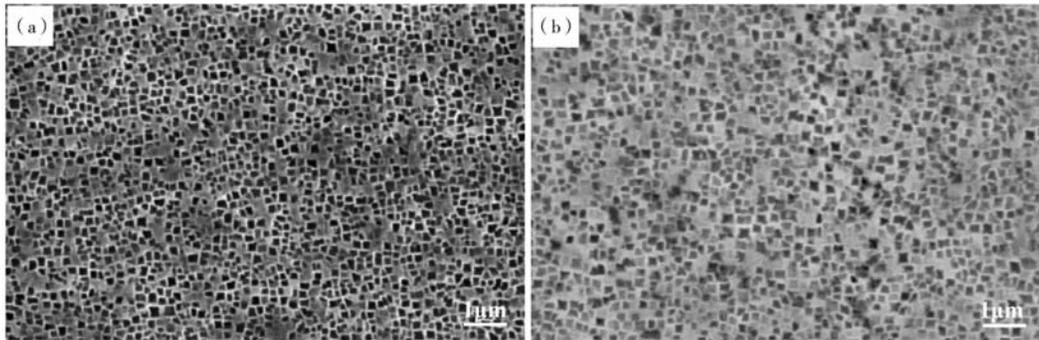
(a) 枝晶干区域  $\gamma'$  相(b) 枝晶间区域  $\gamma'$  相图4 S3固溶处理后合金中  $\gamma'$  相形态Fig. 4 Morphologies of  $\gamma'$  phases in alloy after solution treatment S3

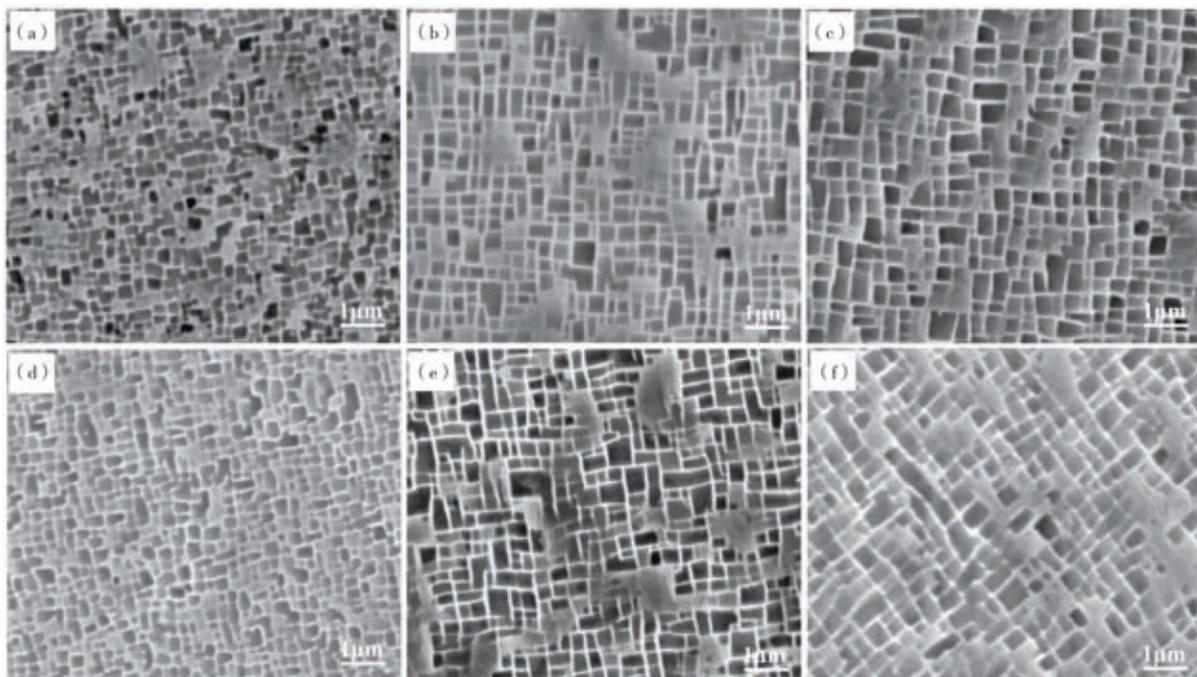
表3 铸态和S3处理后合金中枝晶干和枝晶间元素成分分布

Table 3 Composition distribution of dendrite and interdendritic elements in as cast and S3 treated alloys

项目	区域	Al	Ti	Cr	Co	Mo	Ta	W	Re	$w_B / \%$
铸态	枝晶干	4.97	0.51	6.18	11.57	0.64	2.99	9.44	2.61	
	枝晶间	5.54	0.80	6.27	11.00	0.52	5.29	7.40	1.96	
	$K_i$	0.897	0.638	0.986	1.052	1.231	0.565	1.276	1.332	
S3处理	枝晶干	5.41	0.73	6.01	10.94	0.67	4.87	7.63	3.16	
	枝晶间	5.67	0.74	6.20	10.72	0.60	5.08	7.47	2.89	
	$K_i$	0.954	0.986	0.969	1.021	1.117	0.959	1.021	1.093	

### 2.3 时效处理对合金显微组织和持久性能的影响

$\gamma'$ 相是单晶高温合金中主要的强化相，研究  $\gamma'$ 相形态的演变对单晶高温合金具有重要意义。有研究表明<sup>[14]</sup>，当  $\gamma'$ 相体积分数在60%~70%、尺寸在0.45~0.5  $\mu\text{m}$ ，并且具有较高立方度时，对合金的持久性能最有利，这与时效处理对  $\gamma'$ 相形态和尺寸的调控密不可分。图5a-c所示为S3固溶处理后的合金经不同条件一次时效之后  $\gamma'$ 相形貌，可以看出，与固溶处理之后的组织相比， $\gamma'$ 相明显长大，呈规则立方状分布在基体中。同时， $\gamma'$ 相的尺寸随一次时效温度的升高而增大。经1 080  $^{\circ}\text{C}/4\text{ h}$ 时效处理后的合金，由于时效温

(a) 1 080  $^{\circ}\text{C}/4\text{ h}$ ; (b) 1 100  $^{\circ}\text{C}/4\text{ h}$ ; (c) 1 120  $^{\circ}\text{C}/4\text{ h}$ ;(d) 1 080  $^{\circ}\text{C}/4\text{ h}+870\text{ }^{\circ}\text{C}/20\text{ h}$ ; (e) 1 100  $^{\circ}\text{C}/4\text{ h}+870\text{ }^{\circ}\text{C}/20\text{ h}$ ; (f) 1 120  $^{\circ}\text{C}/4\text{ h}+870\text{ }^{\circ}\text{C}/20\text{ h}$ 图5 合金经时效处理后  $\gamma'$  相形貌Fig. 5 Morphologies of  $\gamma'$  phase in alloy after aging treatment

度较低,  $\gamma'$ 相的尺寸明显较小, 而且立方度较差。而合金经1 100 °C/4 h和1 120 °C/4 h处理后,  $\gamma'$ 相均有较高立方度。图5d-f所示为合金经870 °C/20 h二次时效处理之后 $\gamma'$ 相的形态, 和一次时效相比,  $\gamma'$ 相的尺寸和立方度均有一定提升, 同时 $\gamma$ 基体通道变宽。时效处理后, 合金中 $\gamma'$ 相平均尺寸和体积分数的统计结果如表4所示, 可以看出合金经A2和A3两种时效处理后 $\gamma'$ 相的尺寸和体积分数均满足要求, 因此最终的时效工艺还需根据持久性能测试的结果进行进一步的确定。

在时效处理过程中,  $\gamma'$ 相可以依附在固溶后颗粒状 $\gamma'$ 相上析出并长大。在 $\gamma'$ 相长大的过程中, 生长较快的 $\gamma'$ 相由于尺寸较大可以将周围较小的 $\gamma'$ 相吞并,

表4 时效处理后 $\gamma'$ 相尺寸及体积分数统计  
Table 4 Statistics of size and volume fraction of  $\gamma'$  phase after aging

时效处理	第一次时效处理后 $\gamma'$ 相尺寸/ $\mu\text{m}$	第二次时效处理后 $\gamma'$ 相尺寸/ $\mu\text{m}$	$\gamma'$ 相体积分分数/%
A1	0.29	0.34	63.8
A2	0.43	0.45	64.3
A3	0.45	0.47	63.1

### 3 结论

(1) 合金经S3固溶处理后,  $\gamma/\gamma'$ 共晶组织基本消除, 枝晶偏析明显改善, 且孔隙的数量较少。

(2) 合金经一次时效处理后,  $\gamma'$ 相尺寸和立方度均增加, 合金经二次时效处理之后,  $\gamma'$ 相的立方度进一步提高。合金经A2和A3时效处理后,  $\gamma'$ 相的尺寸在0.45~0.5  $\mu\text{m}$ , 体积分数在65%左右。

减少界面面积, 降低界面能。合金在时效时,  $\gamma'$ 相的形态由界面能和弹性应变能共同控制, 界面能和弹性应变能的降低是 $\gamma'$ 相长大的驱动力。因此, 当时效温度由1 080 °C升至1 100 °C后,  $\gamma'$ 相的立方度明显提高, 此时 $\gamma'$ 相的形态主要由弹性应变能控制, 立方状的 $\gamma'$ 相有利于使应变能降低。

合金在1 038 °C/172 MPa条件下的持久性能如表5所示。由表5可知, 经A2和A3两种时效处理后的合金的持久寿命均在200 h以上, 且相差不大, 均达到了第二代单晶高温合金的水平<sup>[15]</sup>。因此, 对合金最终确定的热处理工艺为: 1 275 °C/2 h+1 285 °C/2 h+1 300 °C/4 h+1 310 °C/4 h+1 312 °C/4 h A.C.+1 100 °C/4 h A.C.+870 °C/20 h A.C.。

表5 1 038 °C/172 MPa下持久性能测试结果  
Table 5 Results of stress rupture properties tests under different conditions

热处理	持久寿命/h	伸长率/%	面积收缩率/%
S3+A2	268.02	47	50
S3+A3	268.48	37	47

(3) 经A2和A3时效处理后的合金在1 038 °C/172 MPa下持久寿命均超过200 h, 并且达到了第二代单晶高温合金的水平。

(4) 该低铼单晶高温合金最终确定的热处理工艺为1 275 °C/2 h+1 285 °C/2 h+1 300 °C/4 h+1 310 °C/4 h+1 312 °C/4 h A.C.+1 100 °C/4 h A.C.+870 °C/20 h A.C.。

#### 参考文献:

- [1] 张琰斌, 刘林, 黄太文, 等. 一种含硼第三代镍基单晶高温合金的初熔及固溶处理 [J]. 稀有金属材料与工程, 2017, 46 (10): 3105-3110.
- [2] 张卫国, 刘林, 赵新宝, 等. 定向凝固高温合金的研究进展 [J]. 铸造, 2009, 58 (1): 1-6.
- [3] PARASCHIV A, MATAACHE G, PUSCASU C. The effect of heat treatment on the homogenization of CMSX-4 single-crystal Ni-based superalloy [J]. Transportation Research Procedia, 2018, 29: 303-311.
- [4] ZHANG Z, WEN Z, YUE Z. Effects of Re on microstructure evolution of nickel-based single crystal superalloys [J]. Applied Physics A, 2020, 126 (9): 1-12.
- [5] YAN H J, TIAN S G, ZHAO G Q, et al. Deformation features of a high Mo nickel-based single crystal superalloy during creep at high temperature [J]. Key Engineering Materials, 2019, 4784: 35-42.
- [6] ZHANG Y, ZHANG J, LI P, et al. Characterization of topologically close-packed phases and precipitation behavior of P phase in a Ni-based single crystal superalloy [J]. Intermetallics, 2020, 125: 1-9.
- [7] LONG H, MAO S, LIU Y, et al. Structural evolution of topologically closed packed phase in a Ni-based single crystal superalloy [J]. Acta Materialia, 2019, 185: 233-244.
- [8] PESSAH M, CARON P, KHAN T. Effect of  $\mu$  phase on the mechanical properties of a nickel-base single crystal superalloy [C] // Super alloys 1992, Champion, PA: TMS, 1992: 567-576.

- [9] SHENG P, GUANG X, WEI Z, et al. Effect of W and Re on deformation and recrystallization of solution heat treated Ni-based single crystal superalloys [J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2015, 51 (2): 239–248.
- [10] FENCHENG L, XIN L, WEIWEI Z, et al. Effects of solution treatment temperature on microstructures and properties of laser solid forming GH4169 superalloy [J]. *Rare Metal Materials & Engineering*, 2010, 39 (9): 1519–1524.
- [11] DING Q, BEI H, ZHAO X, et al. Processing, microstructures and mechanical properties of a Ni-based single crystal superalloy [J]. *Crystals*, 2020, 10 (7): 1–14.
- [12] 王欢, 宁礼奎, 佟健, 等. 两种热处理对镍基单晶高温合金CMSX-4微观组织和持久性能的影响 [J]. *稀有金属材料与工程*, 2020, 49 (1): 247–256.
- [13] 崔仁杰, 黄朝晖, 管凯, 等. 热处理工艺对第二代镍基单晶高温合金DD5组织和性能的影响 [J]. *材料热处理学报*, 2019, 40 (6): 45–51.
- [14] MITCHELL R J, PREUSS M, HARDY M C, et al. Influence of composition and cooling rate on constrained and unconstrained lattice parameters in advanced polycrystalline nickel-base superalloys [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2006, 423 (1): 282–291.
- [15] WUKUSICK C S, BUCHAKJIAN L. Property-balanced nickel-base superalloys for producing single crystal articles: US6074602 [P]. 2000-6–13.

---

## Effect of Heat Treatment on Microstructure and Stress Rupture Properties of a Low Rhenium Nickel Base Single Crystal Superalloy

ZHANG Yan, LI Han-song, BAO Jun

(AECC Commercial Aircraft Engine Cooperation Ltd., Shanghai 200241, China)

### Abstract:

In this paper, the heat treatment process of a low rhenium nickel base single crystal superalloy was designed and optimized. The microstructure of the alloy was observed and the stress rupture properties of the alloy after different heat treatments were tested. The initial melting temperature determined by metallographic test was between 1 275 °C and 1 280 °C. After multi-stage solution treatment, the segregation was significantly improved, and the number of pores was small. After aging at 1 100 °C /4 hA.C.+870 °C /20 hA.C. (A2) and 1 120 °C /4 hA.C.+870 °C /20 hA.C. (A3), the size of  $\gamma'$  phase was between 0.45  $\mu\text{m}$  and 0.5  $\mu\text{m}$ , and the volume fraction of  $\gamma'$  phase was between 60% and 70%. The stress rupture life of the alloy aged by A2 and A3 at 1 038 °C /172 MPa were 268.02 h and 268.48 h, respectively. The final heat treatment process was determined as 1 275 °C /2 h+1 285 °C /2 h+1 300 °C /4 h+1 310 °C /4 h+1 312 °C /4 hA.C.+1 120 °C /4 hA.C.+870 °C /20 hA.C..

### Key words:

single crystal superalloy; solution treatment; aging treatment; microstructure; stress rupture property