

DZ125 基合金蠕变期间组织演化及 元素的定向扩散

田 宁,赵国旗,闫化锦,张顺科,王光艳

(贵州工程应用技术学院,贵州毕节 551700)

摘要:通过蠕变曲线测试和显微组织形貌观察,结合元素扩散迁移率热力学计算,研究了完 全热处理后DZ125定向凝固镍基高温合金在980℃蠕变过程中γ'相的演化规律。结果表明: 合金完全热处理后并没有消除组织不均匀性,粗大的γ'相位于枝晶间区域,细小γ'相位于枝 晶干区域。在980℃/200 MPa蠕变期间,合金枝晶干区域的γ'相经22 h转变成筏状结构,γ' 相筏化时间随外加应力的减小而延长。在该条件下随蠕变时间延长,合金中γ'相厚度的尺寸 逐渐增大,扭曲程度逐渐增加。蠕变过程中元素Mo、W具有较低的扩散迁移率,Cr、Ti扩散 迁移率居中,而元素Co、Al、Ta具有较高的扩散迁移率。

关键词: 定向凝固镍基合金; 蠕变; 组织演化; 元素扩散; 化学势

作者简介: 田宁(1984-),男,博士, 副教授,研究方向为材料 的组织与性能控制。电话: 18485831984 通讯作者: 赵国旗,男,讲师,博士生, E-mail: zhaoguoqi1986@163. com

中图分类号:TG115.9 文献标识码:A 文章编号:1001-4977(2022) 04-0420-06

基金项目:

贵州省科学技术基金项目 (20201Y198);毕节市科 学技术项目(20192);贵 州省教育厅青年科技人才成 长计划项目(qianjiaoheKYzi [2022]121,qianjiaoheKYzi [2020]145);贵州省科 技计划项目(20192870、 20192843);贵州省高等学校 特色重点实验室(2019053)。 收稿日期: 2021-08-20收到初稿, 2021-11-11收到修订稿。 定向凝固镍基高温合金的微观组织由均匀镶嵌在γ基体中的立方γ'相组成¹¹。 由于定向凝固合金在晶体生长过程中是沿着[001]取向定向生长成为柱状晶结构, 因此与多晶合金相比基本消除了横向晶界,其承温能力和力学性能都得到大幅度的 提高,已被广泛应用于先进航空发动机热端叶片零件的制备^[2-3]。

DZ125合金是目前国内性能水平较好的沉淀强化定向凝固镍基合金,其主要强 化相为γ′相和弥散分布在晶界及晶内的细小碳化物^[4]。DZ125合金一次枝晶间距和二 次枝晶间距均随着溶体处理温度的提高,呈现出先减小后增大的规律,并在1 650 ℃ 溶体处理时出现最小值^[5]。研究表明,虽然定向凝固合金具有较好的力学性能,但服 役期间在高温离心力作用下,蠕变损伤仍是其主要的失效形式。

镍基高温合金在拉伸/压缩蠕变过程中,单晶合金最显著的特征之一是立方 γ' 相快速定向粗化形成择优取向的筏化组织,由于筏化特征对合金蠕变性能有重要影 响,因此,单晶合金在蠕变期间的组织演化得到广泛研究^[6-8]。与单晶镍基合金相 比,定向凝固镍基高温合金具有沿 [001]方向的柱状晶组织^[9-10],合金中存在与应 力轴垂直的纵向晶界,因此合金中存在较多C、Hf、P等晶界强化元素。尽管定向凝 固镍基合金的高温蠕变行为已有文献报道^[11-12]。但在980 ℃温度蠕变期间,DZ125定 向凝固合金在蠕变过程中γ'相是否发生形态演化及各元素在蠕变期间扩散迁移特征 并不清楚。

本文通过对DZ125定向凝固合金进行蠕变性能测试、显微组织形貌观察,研究 定向凝固镍基合金的高温组织演变特征和蠕变行为。采用热力学方法计算各元素的 扩散迁移率,并研究元素的扩散迁移率与相形态演化规律之间关系,试图为合金的 应用提供理论依据。

1 试验材料及方法

采用定向凝固技术在真空定向凝固炉中沿 [001] 取向制取直径为16 mm的合金 试棒,其化学成分如表1所示,选取的热处理工艺为:(1180℃,2h,空冷)+ (1230℃,3h,空冷)+(1100℃,4h,空冷)+(870℃,20h,空冷)。合金经四



级热处理后,用线切割将试棒加工成横断面为4.5 mm × 2.5 mm,标距长为15 mm的板状拉伸蠕变试样。

蠕变试样经机械研磨和抛光后,将其置入GWT504 型高温蠕变/持久试验机中,在980 ℃施加150~240 MPa 应力下沿 [001]方向进行蠕变性能测试,并在同样条 件下蠕变不同时间终止试验,停止试验的样品在炉中 冷却,并对其进行SEM组织形貌观察。采用尝试法确 定合金中γ'相的筏形化时间(合金中γ'相已完全转变 成与应力轴垂直的N-型筏状结构,完全消除了粒状γ' 相及与应力轴平行的γ'基体通道)。进一步,采用热 力学方法计算合金中各元素在980 ℃的扩散迁移率,考 察合金在蠕变期间的组织演化规律。

2 试验结果与分析

2.1 合金的组织结构

合金经完全热处理后,样品经腐蚀后的柱状晶组 织在SEM下观察形貌,如图1所示。从图1a可以看到, 合金经热处理后仍保持着完整的枝晶形貌,一次枝晶 沿[001]方向生长,如图中箭头所示,二次枝晶沿 [100]或[100]方向生长,如图中标注所示。经测 量合金横截面上一次枝晶臂的间距为260~340 μm,二 次枝晶臂的间距为90~150 μm。

图1a局部枝晶的放大形貌如图1b所示,可以看 出,合金的组织结构由 γ' 和 γ 相组成,经过完全热处 理后并没有完全消除合金组织不均匀性,细小的立方 γ' 相存在于枝晶干A区域,粗大的 γ' 相存在于枝晶间B区域。由于两枝晶之间存在取向差,故晶界位于枝晶 间区域,如图中箭头所示。在枝晶间B区域的放大形貌 示于图1c,可以看出枝晶间粗大 γ' 相尺寸并不均匀, 约分成两种尺寸的 γ' 相,大尺寸 γ' 相约为1~1.5 μ m, 小尺寸 γ' 相约为0.4~0.6 μ m,并且绝大多数 γ' 相仍保 持立方形态。晶界处于枝晶间区域,晶界两边属于不同晶粒,图1c中晶界如图中长虚线所示,在晶粒C和晶粒D中立方γ′相的排列方向如图中线段所示,可以看出两相邻晶粒C、D中立方γ′相的排列方向的取向差约为20°,如图中标注所示。

2.2 蠕变过程中合金的组织演变

合金在980 ℃/180~220 MPa条件下测定的蠕变曲线 如图2所示。在180、200和220 MPa条件下,在稳态蠕 变期间的应变速率分别为0.017 5、0.022 7和0.033 4%/h, 蠕变寿命分别为161、106.6和50 h。结果表明,随着施 加应力提高,合金在稳态蠕变期间的应变速率增大, 蠕变寿命降低。

可以看出该合金的蠕变存在明显的蠕变初期、 稳态蠕变和加速蠕变特征。其中,蠕变初始阶段时间 较短,但应变速率较大,而稳态蠕变阶段持续时间较 长,应变速率较小。分析认为,在蠕变初始阶段,大 量位错在基体通道中滑动,随着蠕变时间的延长,大 部分γ'相从立方形态逐渐转变为筏状组织形态,在此 过程中与应力轴平行的γ基体通道逐渐减少,大部分 位错只能在与应力轴垂直的基体通道中运动或攀移越 过γ'相,使合金产生变形硬化降低合金的应变速率, 与此同时,随着蠕变的进行,热激活作用不断使位错 产生增殖,而发生回复软化,当变形硬化和回复软化 达到平衡时,合金的应变速率恒定,合金逐渐进入稳 态过程中。

表1 DZ125合金的化学成分 Table 1 Chemical compositions of DZ125 superalloy w_B/%

Cr	Co	W	Mo	Al	Ti	Та	Hf	В	С	Ni
8.68	9.80	7.08	2.12	5.24	0.94	3.68	1.52	0.012	0.09	余量

(c) 枝晶间区较粗的立方 y'相



(a) (100) 面枝晶形貌

(b)枝晶/枝晶间区域的放大形态形貌
图1 合金完全热处理后的组织形貌
Fig. 1 Microstructures after fully heat treatment







合金在相同条件蠕变不同时间的组织形貌如图3 所示。图3a为合金完全热处理后枝晶干区域的组织形 貌,可以看出,该区域合金的组织结构是立方γ'相以 共格方式嵌入γ基体相中,γ'相呈尺寸约为0.4 μm的 立方体形态。图3b为合金在该条件下蠕变5 h后的组织 形貌,施加应力轴的方向如图中箭头标注所示,可以 看出此时合金部分立方γ'相转变成球状形态,如图中 短箭头所示,另一部分立方γ'相与应力轴垂直方向尺 寸略有伸长,与应力轴平行方向尺寸略有减小,并沿 垂直于应力轴方向相互连接成串状结构,如图中长箭 头所示。蠕变15 h后大部分γ'相已逐渐扩散连接形成 筏状组织但仍有粒状γ'相独立存在,如图3c中短箭头 所示,并且,仍有一部分与应力轴平行的γ基体通道 并未消失,如图中长箭头所示。随蠕变至22 h,合金中 γ'相已完全转变成与应力轴垂直的N-型筏状结构,完 全消除了粒状γ'相及与应力轴平行的γ基体通道,如 图3d所示。因此,定义该合金在980 ℃/200 MPa条件下 的筏形化时间为22 h。

将合金在980 ℃条件下分别施加150、200、220和 240 MPa, 合金蠕变期间γ'相发生筏形化转变的时间分 别为31、22、20和18 h, 其值如图4所示。可见, 合金 在蠕变期间的筏形化时间与施加的应力有关, 随施加 应力的降低, 合金中γ'相的筏形化时间延长。由于γ' 相的筏形化速率取决于元素定向扩散速率, 因此, 根 据图4可以推断, 随施加应力的提高, 元素扩散速度加 快, 是致使γ'相的筏形化时间缩短的主要原因。

合金在980 ℃/200 MPa条件下分别蠕变35、50和 70 h后终止试验, 其 γ '相的形貌分别如图5a、b和c所 示。随蠕变时间延长, 合金中 γ '相厚度逐渐变大, γ ' 相厚度从35 h的0.5 μ m增加至70 h的1.0 μ m, 并且, 扭 曲程度逐渐增加。分析认为,随着蠕变的进行, 元素 不断扩散,导致 γ '相厚度的尺寸逐渐长大,并且随着 蠕变的进行, 合金逐渐发生颈缩现象, 在颈缩区域附 近 γ '相扭曲程度加剧。



图5 合金在980 ℃/200 MPa蠕变不同时间的组织形貌 Fig. 5 Morphologies of γ' phase after alloy crept for different times at 980℃/200 MPa

图4 在980 ℃施加不同应力 γ /相筏形化时间 Fig. 4 Rafting time of γ ' phase under different stresses at 980 ℃

时间/h

3 蠕变过程中元素在 γ/γ' 两相中的分配比及扩 散迁移率

根据图4、图5可以看出,合金在980 ℃蠕变期间立 方γ'相可形成与应力轴垂直的筏状组织,分析认为γ' 相可以形成筏状组织归因于元素的定向扩散,在合金 高温蠕变过程中,γ'相形成元素向γ'相粗化方向进行 扩散,同时γ基体相形成元素向远离γ'相粗化方向扩 散,造成合金γ/γ'两相界面的迁移,使合金中γ'相发 生粗化。因此,在服役条件下元素的扩散速率对合金 的组织稳定性有重要影响。

可以认为,合金经完全热处理后成分均匀,蠕变 前后 γ '相体积分数无明显变化, γ '相筏形化后,与 应力轴相互平行的 γ 基体通道完全消失全部转化为 γ ' 相。此时,元素*i*的扩散迁移量 ΔX_i (mol, %)可用*i* 元素在 γ '与 γ 两相之间的浓度差表示,即: $\Delta X_i = X_i^{\gamma'} - Y_i^{\gamma^{[13]}}$ 。利用TEM电镜对试样进行EDS成分分析,测定 出合金中 γ '、 γ 两相的化学成分,列于表2,并计算出 ΔX_i 值。

将基本数据带入公式(1),可求得各元素的扩散

激活能 ΔG_i^* 值。

$$\Delta G_i^* = \sum_{j=1, n} \left[\Delta X_j \Delta G_i^{*j} + \frac{1}{2} \sum_{j, k=1, n(j \neq k)} \Delta X_j \Delta X_k \Delta G_i^{*jk} \right] (1)$$

式中: ΔG_i^* 为元素*i*的扩散(迁移)激活能; $\Delta G_i^{*,j}$ 为元 素*i*在元素*j*中的扩散激活能; $\Delta G_i^{*,jk}$ 为元素*i*在元素*j*、 *k*中的扩散激活能。将各元素的扩散激活能带入公式 (2)可计算出各元素在980 ℃的扩散迁移率^[14]。

$$M_i = \frac{1}{RT} \exp\left[\frac{-\Delta G_i^*}{RT}\right]$$
(2)

式中: R为气体常数; T为温度, K。

将计算出的 ΔX_i 值代入式(1)和(2),计算出合 金中各元素在980 °C、200 MPa的扩散迁移率(Mi)示 于表3。

由表3中的数据可以看出,不同元素在合金中具 有不同的扩散迁移率。其中,元素Mo、W具有较低扩 散迁移率,Cr、Ti扩散迁移率居中,而元素Co、Al、 Ta具有较高扩散迁移率。由于元素Al、Ta是γ'相形成 元素,且与元素Ta相比,元素Al的扩散速率较大,因 此,元素Al是合金中γ'相形态演化的控制性环节。

表2 经980 $^{\circ}$ C蠕变50 h后合金中 γ '和 γ 两相的化学成分 Table 2 Chemical compositions of γ ' and γ phases in the alloy after crept for 50 h

W	в	/%	ó

相	Al	Та	Cr	Мо	W	Co	Ti
γ′	6.06 ± 0.5	8.13 ± 0.5	2.74 ± 0.2	0.97 ± 0.2	11.78 ± 0.2	5.94 ± 0.2	1.45 ± 0.2
γ	1.31 ± 0.3	1.52 ± 0.2	8.61 ± 0.2	2.82 ± 0.2	10.85 ± 0.2	7.24 ± 0.2	0.58 ± 0.1

表3 不同温度各元素在合金中的扩散迁移速率 Table 3 Mobilities of the elements diffusion in the alloy at different temperatures

Al	Та	Cr	Мо	W	Со	Ti
5.94×10^{-12}	2.74×10^{-12}	1.28×10^{-12}	6.86×10^{-13}	1.72×10^{-13}	2.97×10^{-12}	1.37×10^{-12}

3 讨论

3.1 元素的定向迁移

由于元素的定向扩散,在高温蠕变期间合金中的 γ'相已经转化为垂直于应力轴的N形筏结构,如图3和 图5所示。分析认为,元素的定向扩散归因于高温蠕变 期间合金中γ'相在不同晶面的晶格应变和能量变化, 其分析如下。

合金经热处理后具有负错配度($\alpha_{\gamma} > \alpha_{\gamma'}$),其 微观结构为立方 γ' 相以共格方式镶嵌在 γ 基体中,在 γ'/γ 两相界面处具有相同的错配应变梯度。在高温蠕 变期间,沿[001]方向施加应力时,立方 γ' 相在不同 晶面发生不同的晶格应变,并改变其界面的晶格应变 能。图6为 γ'/γ 两相在施加拉应力条件下,不同晶面 的晶格应变示意图(根据其对称性,只考虑四分之一 的 γ' 相及其周围的基体相)。由于沿垂直于应力轴方 向的 γ 基体通道刚度较 γ '相小,在蠕变过程中将发生 较大塑性应变,可引起 γ '相各晶面的弹性应变。

当沿着[001]方向施加应力时,垂直于应力轴





的 γ 基体通道发生塑性应变,这将导致立方 γ '相的 (001)晶面沿 [100]和 [010]方向承受剪切应力, 如图6上侧箭头标注所示,由此,可引起该晶面 γ 基体 相的晶格发生收缩应变。该晶格的压缩或挤压应变, 可以排斥A1、Ta和Ti等 γ '相形成元素,并提高水平基 体通道中的化学势。并且沿 [001]取向施加的拉应 力,可引起立方 γ '相的(100)和(010)晶面发生晶 格扩张应变,并导致两个晶面的原子之间产生间隙, 提高应变能。

因此, γ '相可形成筏状结构的基本原理为: 在拉 伸的过程中垂直于应力轴的 γ 基体通道中的A1、Ta和 Ti等 γ '相形成元素被排出 γ 基体通道,进入到(001) 面两相邻 γ '相之间,可促进立方 γ '相沿着 [100]和 [010]方向定向生长。并且,在 γ '相定向生长的过程 中,竖直通道中的 γ 基体形成元素Mo和Cr受到排斥, 在化学位梯度的作用下,可将其排斥到水平 γ 基体通 道中,这可更加促进 γ '相的定向生长。

3.2 元素扩散的驱动力

定向凝固镍基高温合金完全热处理后 γ '相以共格 形式镶嵌在 γ 基体中,两者具有不同的晶格常数,因 此方 γ '相与 γ 基体相之间具有一定的错配应力,在无 外加应力时两相之间的错配应力具有对称分布特征。 当施加 [001]方向拉伸应力时, γ '相不同晶面处的错 配应力分布发生变化,致使合金中 γ '/ γ 两相发生晶 格畸变,可加速元素的扩散及 γ '相的定向生长^[15]。如 果认为,外加应力引起的晶格应变能变化与晶体中原 子间势能的变化幅度等价,则可用原子间势能的变化 表示晶格应变能的变化,则施加应力使原子间势能、 界面能及 γ/γ '两相的错配应力变化是促使合金中发生 原子扩散及 γ '相定向生长的驱动力,可表示为: $F = \Delta W + |\Delta G_{\rm S}| + |\Delta \delta| \tag{3}$

式中: W为原子势能; G为界面能; δ 为 $\gamma ' / \gamma$ 两相错配 应力。

因此,合金在[100]拉伸蠕变期间,元素定向扩 散驱动力可表示为:

$$F_{\rm M} = \frac{2A}{3a_0} \left[1 - \frac{E}{(E + \sigma_{\alpha})} \right] + \left[\Delta G_{\rm S} \right] + \frac{B}{2E} \left(\sigma_{\alpha} - \sigma_{\rm mis} \right)^2 \quad (4)$$

式中: A, B为常数; E为弹性模量; a_0 为未施加应力 时, 合金中 γ' 、 γ 两相的平均晶格常数; σ_{α} 为外加应 力; σ_{mis} 为错配应力。式中第一项为施加应力致使合金 中原间势能的变化关系, 第二项为组织演化前后的界 面能变化关系, 第三项为施加应力引起 γ/γ' 两相错配 应力的变化关系。

可以看出,随着外加应力σ_α增大,原子间势能及 γ/γ'两相错配应力增大,因此随施加应力提高,元素 扩散的驱动力增大,γ'相的筏形化速率提高,以上分 析与图4的结果相一致。

4 结论

(1)经完全热处理后,DZ125定向凝固合金在枝 晶间/干仍然存在组织结构的不均匀性,在枝晶干区域 的立方 γ '相尺寸细小,而枝晶间区域的立方 γ '相尺寸 粗大。

(2)在980 ℃/200 MPa蠕变期间,DZ125定向凝 固合金枝晶干区域的γ'相经22 h转变成与应力轴垂直 的筏状形态,并且γ'相筏化时间随外加应力的减小而 延长;在该条件随着蠕变时间的延长,合金中γ'相厚 度的尺寸逐渐长大,扭曲程度逐渐增加。

(3)在蠕变过程中元素Mo、W具有较低的扩散 迁移率,Cr、Ti扩散迁移率居中,而元素Co、Al、Ta 具有较高的扩散迁移率。

参考文献:

- [1] 吴笑非,宋尽霞,康永旺,等. 微量元素对定向凝固高温合金DZ125微观组织和力学性能的影响 [J]. 航空材料学报,2021,41 (3):126-132.
- [2] YANG X G, DONG C L, SHI D Q, et al. Experimental investigation on both low cycle fatigue and fracture behavior of DZ125 base metal and the brazed joint at elevated temperature [J]. Materials Science & Engineering A, 2011, 528: 7005–7011.
- [3] HU X A, YANG X G, SHI D Q, et al. Constitutive modeling of a directionally solidified nickel-based superalloy DZ125 subjected to thermal mechanical creep fatigue loadings [J]. Rare Met, 2019, 38: 922–936.
- [4] 张京,郑运荣,冯强.基于蠕变损伤的定向凝固DZ125合金恢复热处理研究 [J].金属学报,2016,52 (6):717-726.
- [5] 张军,杨敏,王常帅,等.DZ125高温合金熔体超温处理定向凝固组织的演化规律[J].铸造技术,2009,30(9):1108-1111.
- [6] 梁爽,孙雪娇,刘智鑫,等.一种2%Ru 镍基单晶合金的高温蠕变行为及断裂特征 [J].铸造,2020(9):971-976.
- [7] 吴兴超,李永胜,黄梦琼,等.镍基高温合金γ/相粗化的三维相场法研究进展 [J].稀有金属,2016(3):287-294.
- [8] 崔仁杰,黄朝晖,管凯,等.一种镍基单晶高温合金长期时效后γ'相的粗化动力学 [J].材料热处理学报,2020(6):154–161.
- [9] 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.
- [10] 王晓娟,刘林,赵新宝,等.添加碳和硼改善第三代镍基定向凝固高温合金的显微组织和偏析行为 [J]. 材料导报,2019,33 (20):109-116.



- [12] 顾欣,杜洪强,于兴福,等. 吹砂时间对定向凝固DZ125合金再结晶厚度及蠕变性能的影响 [J]. 铸造,2017(3): 228-233.
- [13] 于兴福,田素贵,卢旭东,等.单晶镍基合金蠕变期间γ相的定向生长及影响因素[J].稀有金属材料与工程,2009(3):434-438.

试验研究

- [14] ENGSTROM A, HOGLOUND L, AGREN J. Computer simulation of diffusion in multiphase systems [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 1994, 25 (6): 1127–1134.
- [15] TIAN S G, CHEN C R, ZHANG J H. Evolution and analysis of γ' rafting during creep of single crystal nickel base superalloy [J]. Materials Science and Technology, 2001, 17 (6): 736–744.

Microstructure Evolution and Element-Diffusion Mobility of DZ125 Nickel-Based Superalloy During Creep

TIAN Ning, ZHAO Guo–qi, YAN Hua–jin, ZHANG Shun–ke, WANG Guang–yan (School of Mechanical Engineering, Guizhou University of Engineering Science, Bijie 551700, Guizhou, China)

Abstract:

Through the creep-curve test and the observation of the microstructure morphology, combined with the thermodynamic calculation of element diffusion mobility, the γ' phase evolution law of directionally solidified nickel-based superalloy after complete heat treatment during creep at 980 °C was studied. The results showed that the microstructure heterogeneity of the alloy was not eliminated after complete heat treatment, the coarse γ' phase was located in the interdendritic area, and the fine γ' phase was located in the dendrite dry area. During creep at 980 °C /200 MPa, the γ' phase in the alloy dendrite dry region transformed into rafted structure after 22 h, and the γ' phase rafting time increased with the decrease of the applied stress. Under this condition, with the extension of creep time, the size of the γ' phase thickness and the degree of distortion increased gradually. During the creep, elements Mo and w had low diffusion mobility, and Cr and Ti had medium diffusion mobility, while the elements Co, Al and Ta had high diffusion mobility.

Key words:

directionally solidified nickel-based superalloy; creep; microstructure evolution; element diffusion; chemical potential