

恢复热处理固溶温度对 DD11 单晶合金组织及持久性能的影响

刘晨光, 杨振宇, 郑素杰, 沈滨, 赵云松, 吴庆辉, 郑帅, 张剑

(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: 为修复单晶合金涡轮叶片退化组织及提高其持久性能, 对一种第二代镍基单晶合金 DD11 进行 1 070 °C/3 000 h 长期时效处理后再进行恢复热处理, 研究了恢复热处理工艺中固溶温度对 DD11 单晶合金组织和持久寿命的影响。结果表明: 恢复热处理可以有效消除长期时效处理试样中粗大 γ' 相组织并恢复其体积含量, 使合金的组织和持久寿命恢复到完全热处理状态。

关键词: DD11 单晶合金; γ/γ' 相组织; 恢复热处理; 固溶温度

DD11 合金是由北京航空材料研究院自主研制的一种第二代镍基单晶高温合金, 其 Re 含量为 3% (质量分数), 具有良好的高温力学性能, 镍基单晶高温合金主要应用于制备航空发动机的涡轮叶片^[1-3]。然而, 发动机涡轮叶片在长期服役过程中承受复杂的热-应力耦合作用, 这使得其 γ/γ' 相组织逐渐退化导致叶片力学性能不断降低, 从而极大降低叶片甚至发动机的使用寿命^[4-6]。

恢复热处理技术是镍基高温合金在长期服役后, 使其退化组织恢复到使用前的 γ/γ' 相组织及力学性能的有效方法^[7]。通过将长期服役的高温合金叶片进行恢复热处理, 可以将粗大的 γ' 相组织重新固溶、析出, 使组织得以恢复。恢复热处理的主要难点在于设计合理的温度及时间等工艺参数, 使退化组织得到最大程度的恢复^[8]。

不少研究者对高温合金的恢复热处理进行了详细的研究。董键等^[9]研究了 JC6y 合金的组织演化和恢复热处理, 结果表明, 经过长时高温服役后, 恢复热处理工艺可以使 γ' 相组织得到恢复。张京等^[10]研究了 DZ125 合金叶片的服役损伤, 研究发现恢复热处理很大程度上消除了合金的粗大 γ' 相, 可以基本恢复其原有组织和力学性能。李秋良等^[11]研究了 DZ125 高温合金涡轮叶片的恢复热处理工艺, 结果表明, 经恢复热处理后, 原来的椭球状 γ' 相基本全都变为立方体形状, 相组织基本恢复到退化前状态。罗亮等^[12]研究了 DZ466 合金的恢复热处理工艺, 结果表明, 恢复热处理使长期时效后的 γ' 相形貌基本恢复到标准热处理态。

目前, 针对 DD11 单晶合金的恢复热处理尚无相关研究和报道。本文重点研究了恢复热处理工艺中的固溶温度对 DD11 单晶合金组织和持久性能的影响。在恢复热处理工艺中采用不同的固溶温度, 观察 γ/γ' 相组织发生的变化, 这将为制定 DD11 单晶合金的恢复热处理工艺提供有效而可靠的依据。

1 试验材料与方法

本研究以第二代镍基单晶合金 DD11 (化学成分见表 1) 为研究对象。DD11 标准热处理制度为 1 290 °C/1 h+1 300 °C/1 h+1 310 °C/2 h+1 318 °C/6 h (空冷)+1 130 °C/4 h (空冷)+870 °C/32 h (空冷)。对标准热处理后的试样进行 1 070 °C/3 000 h 的长期时效处理, 之后, 对长期时效态试样进行了一系列恢复热处理试验, 恢复热处理工艺中固溶温度分别设定为 1 230 °C、1 250 °C、1 270 °C、1 290 °C 和 1 310 °C, 一级时效

作者简介:

刘晨光 (1981-), 男, 工程师, 研究方向为单晶高温合金性能及制备工艺。
E-mail: liuchengguang2021@aliyun.com

中图分类号: TG132.3⁺2
文献标识码: A
文章编号: 1001-4977 (2021) 05-0560-05

收稿日期:

2021-01-12 收到初稿,
2021-03-05 收到修订稿。

温度均为1 130 ℃，二级时效温度均为870 ℃。对标准热处理试样、长期时效试样及恢复热处理试样进行组织及持久性能测试，对比分析恢复热处理工艺对组织及其持久性能的影响。标准持久性能试样标距内直径5 mm，标距长度25 mm，总长度60 mm，持久测试条件为1 070 ℃/140 MPa。

由于单晶合金的枝晶区域凝固偏析造成的结构形貌特征差异，为避免组织观察的分散性，统一观察二次枝晶臂区域的 γ/γ' 相组织。试样沿垂直于[001]方向进行剖切，以观察(100)晶面组织形貌，试样经研磨、抛光后用化学法腐蚀掉 γ' 相，腐蚀液配方为：5 g CuSO_4 +25 mL HCl +20 mL H_2O +5 mL H_2SO_4 。使用场发射扫描电镜（型号：FEINanoSem450）对试样组织进行观察。

利用透射电镜（型号：TalosF200X）观察组织中的位错形貌。透射电镜试样采用机械研磨至厚度50 μm 以下，对试样进行双喷电解减薄，电解液为：90% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ +10% HClO_4 。在透射电镜（TEM）下，电子束入射方向为 $B=[001]$ ，操作矢量 $g=\langle 020 \rangle$ 的双束条件下拍摄照片，观察 γ/γ' 相界面位错形貌。

2 试验结果与分析

2.1 合金初始态和长期时效后的微观形貌和持久性能

图1a为扫描电镜（SEM）下观测得到的DD11合

金标准热处理态的组织形貌， γ/γ' 相组织结构清晰可见，立方状 γ' 强化相镶嵌在 γ 相基体中。图1b为透射电镜（TEM）下观测组织形貌，通道界面清晰，无位错线存在。经分析 γ' 相的平均尺寸约为400 nm，体积分数约为65%，标准热处理态试样在1 070 ℃/140 MPa下的持久寿命为362.5 h。图2a、b分别为DD11合金在1 070 ℃下保温3 000 h后的SEM和TEM组织形貌。图2a显示长期时效使得立方状 γ' 相发生粗化，局部 γ' 相沿水平方向长大并连接在一起，同时 γ' 相体积分数降至52%。图2b中可见合金中 γ/γ' 相界面处存在的位错网。长期时效后合金1 070 ℃/140 MPa条件下持久寿命降低至130.4 h。

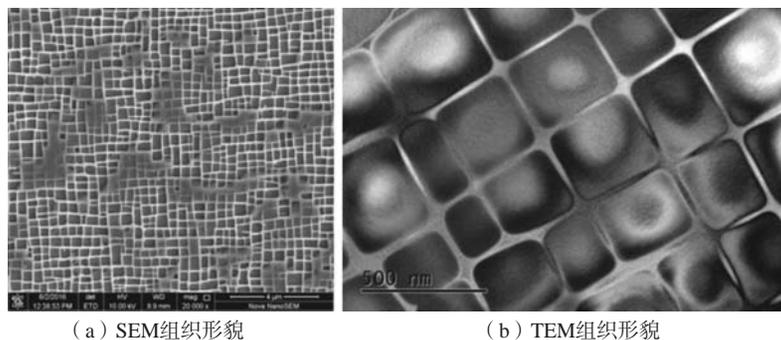
2.2 恢复热处理工艺固溶温度对 γ/γ' 相组织的影响

高温长期时效使标准热处理态均匀分布的 γ' 相发生筏排化，继而导致 γ/γ' 相组织退化、力学性能下降。为使合金的组织 and 力学性能得以恢复，需要研究合适的恢复热处理工艺参数。本文重点研究了恢复热处理工艺中的固溶温度对 γ/γ' 相组织的影响。

表1 DD11合金的名义化学成分

Table 1 Nominal chemical composition of DD11 alloy $w_B/\%$

Cr	Co	Mo	W	Re	Ta	Nb	Al	Hf	Ni
4.0	8.0	2.0	7.0	3.0	7.0	0.5	6.0	0.2	余量

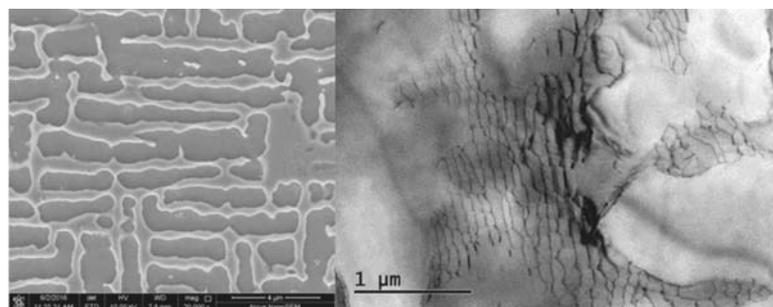


(a) SEM组织形貌

(b) TEM组织形貌

图1 DD11合金标准热处理态组织

Fig. 1 Microstructure of DD11 alloy after standard heat treatment



(a) SEM组织形貌

(b) TEM组织形貌

图2 DD11合金1 070 ℃/3 000 h长期时效态组织

Fig. 2 Microstructure of DD11 alloy after 3 000 h long term aging at 1 070 ℃

图3为恢复热处理中不同固溶温度时的 γ/γ' 相组织形貌。其中,图3a为固溶温度1 230 °C恢复热处理后SEM显微组织,粗大的 γ 相依然存在,但是在 γ 相基体中析出细小的立方状 γ' 相, γ' 相尺寸分布不均匀,且尺寸较小,图3b为TEM电镜下位错形貌,粗化的 γ 相通道尺寸降低, γ' 相形状立方化,在 γ/γ' 相界面处依然存在位错网,较长期时效态位错网分布面积缩小。

当固溶温度上升到1 250 °C时,更多的立方状 γ' 相析出(图3c), γ/γ' 相界面的位错网中出现 γ' 强化相颗粒(图3d)。当固溶温度升至1 270 °C时,粗大的 γ' 相回溶后析出更多立方状的细小 γ' 相(图3e),通过TEM图片(图3f)可以发现在 γ 相中重新析出的 γ' 相尺寸较小,而粗化的 γ' 相没有完全回溶,尺寸依然较大, γ/γ' 相界面处仅存少量位错。当固溶温度进一步升至1 290 °C,仅存少量粗大的 γ' 相组织,析出的 γ' 相尺寸和分布已经趋于均匀(图3g), γ 相通道细化,且仅在 γ/γ' 相界面处分布极少量位错(图3h)。当固溶温度进一步上升至1 310 °C时,粗大的 γ' 相完全消除, γ/γ' 相形貌、尺寸及分布基本恢复至完全热处理状态,立方状 γ' 相均匀地镶嵌在 γ 相基体内(图3i), γ' 相立方化程度增加, γ/γ' 相界面位错基本消失(图3j)。

图4为恢复热处理试验中不同固溶温度条件下 γ' 相体积含量,在完全热处理态, γ' 相平均体积含量约为65%,经过1 070 °C/3 000 h长期时效后, γ' 相体积含量降低为52%,当经过固溶温度为1 230 °C的恢复热处理后,体积含量升高至约56%,当固溶温度升高至1 310 °C时,体积含量提高至64%, γ' 相体积含量基本恢复至完全热处理态。由此可知,在恢复热处理工艺试验中,在相同的固溶时间内,随着固溶温度的提高, γ' 相体积含量逐渐增加,通过合适的恢复处理工艺, γ' 相体积含量可以恢复到完全热处理态水平。

在镍基单晶高温合金中,由于合金含有W、Re和Ta等难熔元素,在凝固过程中,枝晶间和枝晶干元素偏析较严重,W、Re等元素富集在枝晶干区域,通过固溶的方式消除偏析,使合金成分均匀化,同时使铸态时析出的不均匀的细小 γ' 相重新溶解到 γ 相基体中,从而在快速冷却中使析出的 γ' 相尺寸及分布更均匀。由于固溶是一个元素再分配的过程,固溶温度对元素扩散起到主要作用,根据S.Arrhenius公式:

$$D=D_0\exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (1)$$

式中: D 为扩散系数, m^2/s ; D_0 为与温度基本无关的扩散常数; Q 为扩散激活能, J/mol ; R 为气体常数, $\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$; T 为绝对温度, K 。由公式(1)可知,固溶温度越高,扩散速率越快,扩散越充分。由此可

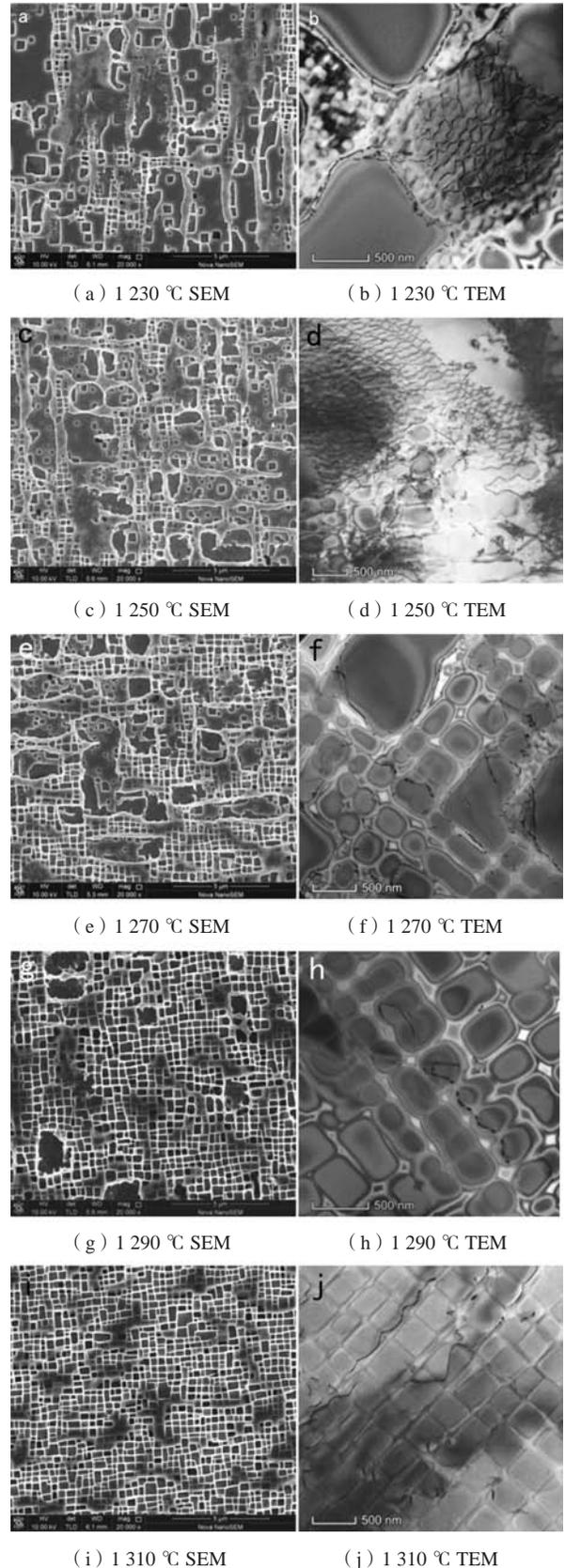


图3 DD11合金不同固溶温度恢复热处理组织
Fig. 3 Microstructure of DD11 alloy after recovery heat treatment at different solution temperatures

知, 随固溶温度升高, γ/γ' 相内元素扩散越快, 相应的 γ' 相溶解速率越快, 在相同的固溶时间内, γ' 相溶解到基体内的比例越高。因此, 在恢复热处理试验中, 当固溶温度为1 230 °C时, 仅有部分 γ' 相溶解到基体中, 当温度升高到1 310 °C时, 粗大的 γ' 相完全溶解, 在随后的冷却中析出均匀分布的细小 γ' 相, 在经过两级时效后, γ' 相逐步长大为立方状, 且随着固溶温度的升高, γ' 相体积含量越高。

2.3 恢复热处理工艺固溶温度对 γ' 相体积分数及持久性能的影响

图5为完全热处理态、1 070 °C/3 000 h长期时效态以及不同固溶温度的恢复热处理态组织在1 070 °C/140 MPa条件下的持久寿命情况。在完全热处理态, 持久寿命为362.5 h, 经过1 070 °C/3 000 h长期时效后, 持久寿命降低至130.4 h, 当长期时效态单晶试棒经过固溶温度为1 230 °C的恢复热处理后, 持久寿命上升为190.83 h, 当固溶温度增加至1 250 °C时, 持久寿命上升至195.35 h, 当固溶温度分别增加至1 270 °C和1 290 °C时, 持久寿命分别上升至270.05 h和305 h, 当固溶温度增加至1 310 °C

时, 持久寿命则上升至355.65 h, 基本恢复到完全热处理态的持久寿命。

在镍基单晶合金中, 主要通过固溶强化和析出相强化来提升高温性能, γ' 析出相的体积含量、形貌及分布对合金的力学性能有重要影响, 高熔点元素Re主要分布在 γ 相基体内, 以提高基体的高温性能。在本研究中, 完全热处理态组织 γ' 相体积含量约为65%, γ' 相尺寸约为400 nm, 且为立方状镶嵌在 γ 相基体内, γ 相基体通道宽约为40 nm。经过1 070 °C/3 000 h长期时效后, γ/γ' 相组织粗化, γ' 相尺寸增大, 失去立方状形状, γ' 相体积分数降低至52%, 体积分数及形状的变化降低析出相强化的效果, γ 相基体通道粗化, 粗化的通道降低了位错滑移的阻力, 从而导致持久性能下降。在恢复热处理中, 随着固溶温度的升高, γ' 相体积分数逐渐增加, 立方状的 γ' 相数量逐渐增多, γ 相基体通道逐渐细化, 且界面处在时效过程中形成的位错含量逐渐降低, 持久寿命逐渐增加, 当固溶温度升至1 310 °C时, γ' 相体积分数、形状、尺寸以及 γ 相基体通道基本恢复至完全热处理态时, 持久寿命也基本恢复到完全热处理态的持久寿命。

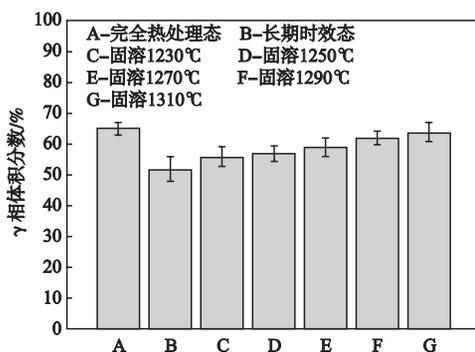


图4 恢复热处理不同固溶温度下的 γ' 相体积分数与完全热处理态及长期时效态的对比

Fig. 4 Comparison of volume fraction of γ' phase after recovery heat treatment at different solution temperatures with that of complete heat treatment and long-term aging treatment states

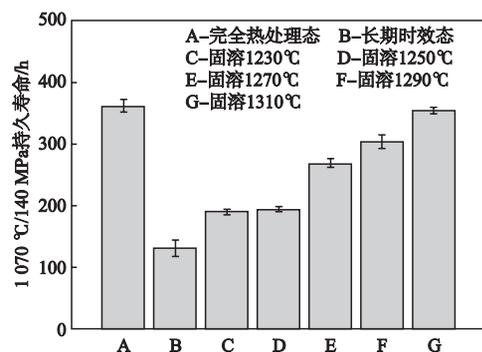


图5 恢复热处理不同固溶温度下的持久寿命与完全热处理态及长期时效态的对比

Fig. 5 Comparison of stress rupture life after recovery heat treatment at different solution temperatures with that of complete heat treatment and long-term aging treatment

3 结论

(1) 完全热处理态的 γ' 相的大小大约为400 nm, 体积分数约为65%; 经过长期时效后, γ/γ' 相组织粗化为筏排状, 体积分数降至52%左右。

(2) 经过恢复热处理后, 粗化的 γ' 相在固溶过程中回溶, 并在时效过程中重新析出立方状 γ' 相; 随固溶温度升高, γ' 相体积含量逐步增大, 细小的立方状 γ' 相逐步长大并均匀化, 粗化的 γ 相通道逐步细化, 位错网逐步分解重组; 当固溶温度达到1 310 °C, 粗

化的 γ' 相组织完全消失, 位错网基本消失, γ/γ' 相形貌、尺寸、体积含量及分布基本恢复到完全热处理态。

(3) 合金经完全热处理后其1 070 °C/140 MPa持久寿命为362.5 h, 长期时效后降低至130.4 h。经恢复热处理后, 持久寿命随固溶温度的升高而增加, 当固溶温度达到1 310 °C, 持久寿命恢复至355.7 h, 合金的持久性能得以恢复。

参考文献:

- [1] 西姆斯CT. 高温合金-宇航与工业动力用的高温材料 [M]. 大连: 大连理工大学出版社, 1992: 134-137.
- [2] SHENG L Y, YANG F, GUO J T, et al. Anomalous yield and intermediate temperature brittleness behaviors of directionally solidified nickel-based superalloy [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2014, 24 (3) : 673-681.
- [3] 王欣, 汤智慧, 刘晨光, 等. 镍基单晶合金中温疲劳性能应力集中敏感性 [J]. 材料科学与工艺, 2017, 25 (3) : 58-62.
- [4] 赵云松, 张剑, 骆宇时, 等. Hf对第二代镍基单晶高温合金DD11高温低应力持久性能的影响 [J]. 金属学报, 2015, 51 (10) : 1261-1272.
- [5] 谷怀鹏, 曹腊梅, 薛明, 等. 持久应力对DD10单晶高温合金1 100 °C组织稳定性的影响 [J]. 航空材料学报, 2014, 34 (2) : 1-5.
- [6] 刘晨光, 赵云松, 张剑, 等. 应力时效对DD11单晶高温合金TCP相析出行为的影响 [J]. 机械工程材料, 2018, 42 (6) : 36-41.
- [7] 张学军. 恢复性能热处理在航空部件修复中的应用 [J]. 航空维修与工程, 2014 (6) : 28-32.
- [8] 张健, 楼琅洪. 铸造高温合金研发中的应用基础研究 [J]. 金属学报, 2018, 54 (11) : 1637-1652.
- [9] 董健, 周煜, 张峥, 等. 高温合金服役及修复过程中组织演化规律 [J]. 材料热处理学报, 2013, 34 (8) : 95-99.
- [10] 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.
- [11] 李秋良, 周鑫, 王学德, 等. DZ125高温合金涡轮叶片的性能恢复热处理 [J]. 金属热处理, 2019, 44 (5) : 72-77.
- [12] 罗亮, 李青, 肖程波, 等. 恢复热处理对DZ466合金组织和力学性能的影响 [J]. 兵器材料科学与工程, 2020, 43 (4) : 61-65.

Effect of Solution Temperature in Recovery Heat Treatment on Microstructure and Stress Rupture Properties of Single Crystal Alloy DD11

LIU Chen-guang, YANG Zhen-yu, ZHENG Su-jie, SHEN Bin, ZHAO Yun-song, WU Qing-hui, ZHENG Shuai, ZHANG Jian

(National Key Laboratory of Advanced High Temperature Structural Materials, Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

Abstract:

In order to repair the degenerated structure of single crystal alloy turbine blade and improve its stress rupture properties, a second-generation nickel base single crystal alloy DD11 was first treated by a 3 000-h aging at 1 070 °C, and then followed by recovery solution heat treatment. The effect of solution temperature on the microstructure and stress rupture life of DD11 single crystal alloy was investigated. The research results show that the recovery heat treatment can effectively eliminate the coarse γ' phase in the long-term aging treated alloy and recover its volume content, which make the microstructure and stress rupture life of the alloy return to the level of complete heat treatment state.

Key words:

DD11 single crystal alloy; γ/γ' phase structure; recovery heat treatment; solution temperature