

Al 含量对单晶高温合金 1 100 °C 长期时效后组织和持久性能的影响

王旭东^{1,2}, 杨 忠¹, 刘丽荣³

(1. 西安工业大学材料与化工学院, 陕西西安 710021; 2. 府谷县旭丽机电技术有限公司, 陕西榆林 719499;

3. 沈阳工业大学 材料科学与工程学院, 辽宁沈阳 110870)

摘要: 研究了两种不同Al含量单晶高温合金的热处理态组织和1 100 °C不同时间长期时效处理后的组织形貌以及长期时效对两种合金持久性能的影响, 考察Al含量对合金组织稳定性以及持久性能的影响机理。研究表明: 两种不同Al含量的合金经完全热处理后, 5.7Al合金与6.1Al合金的 γ' 相尺寸相当, 和5.7Al合金相比, 6.1Al合金的 γ 基体通道略窄, 体积分数从65%增加至70%左右; 1 100 °C长期时效过程中, 5.7Al合金的 γ' 相的长大速率低于6.1Al合金, TCP相的析出倾向明显小于6.1Al合金, 5.7Al合金的组织稳定性高于6.1Al合金; 经1 100 °C长期时效处理的两种不同Al含量合金试样在1 120 °C/137 MPa下的持久寿命均随长期时效时间延长而降低, 长期时效1 000 h后, 两种合金的持久寿命均约为热处理态的50%; 在不同长期时效时间下5.7Al合金的持久寿命都略高于6.1Al合金。

关键词: 铝含量; 单晶高温合金; 长期时效; 组织稳定性; 持久性能

作者简介:

王旭东 (1986-), 男, 高级工程师, 博士生, 研究方向为高温合金的组织与性能。E-mail: 464535409@qq.com

通讯作者:

杨 忠, 男, 教授, 博士。电话: 18392579498, E-mail: yz750925@163.com

中图分类号: TG146.2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977 (2021)

05-0565-06

收稿日期:

2021-01-08 收到初稿,

2021-03-25 收到修订稿。

镍基单晶高温合金是航空发动机涡轮叶片的主要材料, 为了满足对发动机进口温度的更高要求, 不断提高单晶高温合金叶片的耐温能力, 最主要的方法是对合金成分进行优化。难熔元素 (W、Mo和Re等) 的增加明显提高了合金的高温力学性能, 但是会使合金的组织稳定性下降^[1-2]。在通过合金化优化组织稳定性和提高力学性能方面研究者开展了大量研究工作。相关研究表明^[3-4], 添加Re元素能够有效抑制 γ' 相粗化, 提高合金的蠕变性能, 但会促进TCP相形成; Zheng等人^[5]报道增加Ta含量能提高镍基高温合金的中温持久寿命, 但会降低高温持久性能; Wang^[6]的研究表明, 过量W元素不仅促进 γ' 粒子的连接, 而且加速TCP相析出; 有研究表明^[7-8], 第四代单晶高温合金通过添加Ru元素降低TCP相形核的驱动力来抑制TCP相的析出, 但是Ru元素价格昂贵, 难以大量使用。镍基单晶高温合金主要由有序的L1₂结构的 γ' 相 (Ni₃Al) 和无序的 γ 基体组成^[9]。Al是 γ' 相的主要形成元素, 其含量决定 γ' 相的体积分数。质量分数相同的Al元素, 对电子空位的影响比其他合金元素大。TCP相的形成与合金中的平均电子空位有关。当合金的平均电子空位高于临界值时, 有形成TCP相的趋势; 相反, 则不利于TCP相形成^[10-11]。

本文研究了两种含Al高温合金, 以考察Al含量对合金长期时效后组织稳定性以及持久性能的影响, 为研制单晶高温合金提供理论和试验支持。

1 试验材料和方法

表1为两种不同铝含量合金的名义成分, 两种合金除Al含量不同外, 其他合金元素含量均相同, 该合金含有质量分数较高的难熔元素, Re含量为5%, 基本属三代镍基单晶高温合金, 两种合金分别被命名为6.1Al合金和5.7Al合金。采用螺旋选晶法在工业用大型双区加热ZGG-0.002定向凝固炉 (HRS) 内制备 [001] 取向的单晶合金试

棒, 定向凝固抽拉速率为6 mm/min, 单晶试棒的尺寸为 $\Phi 16$ mm \times 210 mm, 采用背散射电子衍射 (EBSD) 确定单晶试棒的晶体取向, 所有的单晶试棒偏离 [001] 取向的角度控制在 15° 以内。

本试验两种合金均采用了两级固溶和两级时效的热处理方式, 热处理制度为: 1 335 $^\circ\text{C}/16$ h+1 340 $^\circ\text{C}/16$ h (AC)+1 150 $^\circ\text{C}/4$ h (AC)+870 $^\circ\text{C}/24$ h (AC)。热处理后将两种成分的合金在1 100 $^\circ\text{C}$ 下分别进行100 h、500 h、1 000 h的长期时效。利用场发射扫描电子显微镜 (SEM) 观察完全热处理后以及长期时效后的显微组织。金相试样采用硫酸铜溶液 (20 g CuSO_4 +100 mL HCl +5 mL H_2SO_4 +80 mL H_2O) 腐蚀试样。利用 JEM-2100F (200 kV) 型透射电子显微镜 (TEM) 观察持久断裂后试样的位错组态。在待测试样上切取0.6 mm厚的薄片磨至50 μm , 冲成 $\Phi 3$ mm的薄片, 在-25 $^\circ\text{C}$ 和50 mA左右的条件下采用双喷电解减薄的方法制备成透射电镜样品, 电解液为10%的高氯酸酒精溶液。

将单晶试棒切成68 mm长的棒, 经过完全热处理和长期时效处理后, 机械加工成如图1所示的挂式持久性能试棒。持久试验的条件为1 120 $^\circ\text{C}/137$ MPa, 采用高温持久实验机对不同长期时效条件下的试样进行持久性能测试。

2 试验结果及分析

2.1 Al 含量对单晶合金微观组织的影响

图2为两种不同Al含量合金完全热处理态的组织图。完全热处理后, 两种合金中的 γ/γ' 共晶组织基本消除, 合金中只含有 γ 基体通道和立方体 γ' 相粒子。可以看出两种合金经过完全热处理后组织形貌略有差异。5.7Al合金中的 γ' 相尺寸差别不大, 大致在0.5 μm 左右, 但是 γ 通道宽度略宽于6.1Al合金, 而 γ' 相体积分数较6.1Al的低。Al是 γ' 相的主要形成元素, Al含量从5.7%增加到6.1%直接导致 γ' 体积分数从65%增加至

70%左右, 正是由于 γ' 相体积分数增加, 使 γ 基体的体积分数减少, 所以6.1Al合金的 γ 基体通道较窄。

图3为两种合金在1 100 $^\circ\text{C}$ 下分别进行100 h、500 h、1 000 h长期时效后的 γ' 相形貌。随着长期时效时间的延长, 两种合金的 γ' 相形貌均发生了明显的变化。长期时效100 h后, 两种合金中的 γ' 相都仍然保持着立方形状, 与完全热处理态相比, γ' 相的尺寸均增大, 但5.7Al合金的 γ' 相尺寸小于6.1Al合金, 而且6.1Al合金中 γ' 相部分开始连接 (图3a、d)。长期时效500 h之后, 5.7Al合金中仍有部分的 γ' 相以单个的立方状存在, 大部分的 γ' 相粒子发生钝化, 有变球形的趋势 (图3b), 而6.1Al合金中大部分的 γ' 相已沿 [010] 或 [100] 方向发生连接, 粗化程度较高 (图3e)。长期时效1 000 h后, 两种合金均在高温长时的作用下发生严重的粗化和连接, γ' 相由于长时间的粗化而形成了片状组织。但是, 此时5.7Al合金中的 γ' 相尺寸仍小于6.1Al合金, 如图3c、f。在单晶高温合金长期时效过程

表1 试验合金的名义成分
Table 1 Nominal chemical composition of experimental alloys

Cr	Co	Mo+W+Ta	Al	Re	Hf	Ni	$w_B/\%$
3	12	15	6.1	5	0.1	余量	
3	12	15	5.7	5	0.1	余量	

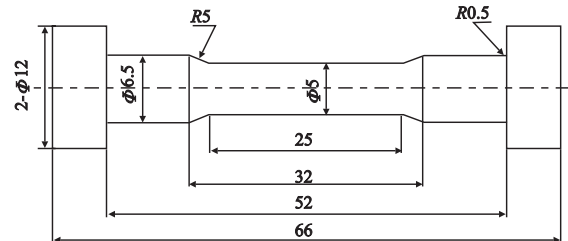
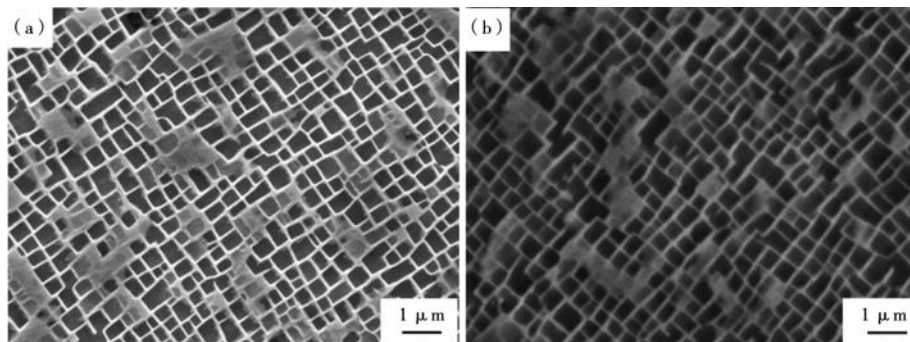


图1 持久试样示意图

Fig. 1 Schematic diagram of stress rupture specimen



(a) 5.7Al合金

(b) 6.1Al合金

图2 不同铝含量合金的热处理态组织

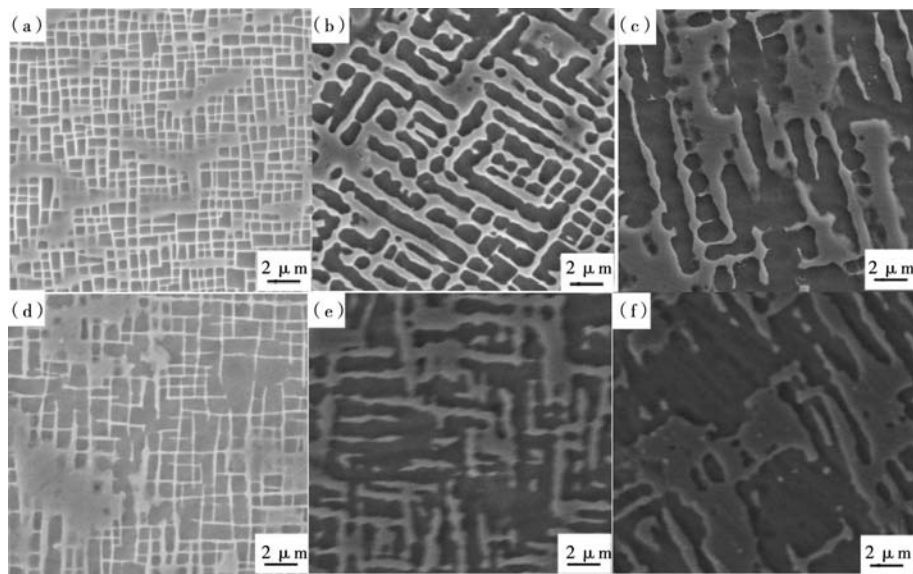
Fig. 2 Microstructure of two alloys with different Al content after complete heat treatment

中, γ' 相的粗化受 γ 、 γ' 两相界面能和弹性应变能控制。时效前期 γ' 相的粗化受扩散控制; 时效后期由于界面反应使 γ' 相形核, 单晶高温合金中错配度作为 γ' 相形核的驱动力, 错配度的绝对值越大合金中 γ' 相的形核速率也越快。

2.2 Al 含量对合金长期时效过程中 TCP 相析出的影响

除了 γ' 相的长大和连接, 合金在长期时效过程中也析出了TCP相, 如图4所示。因富含重金属元素,

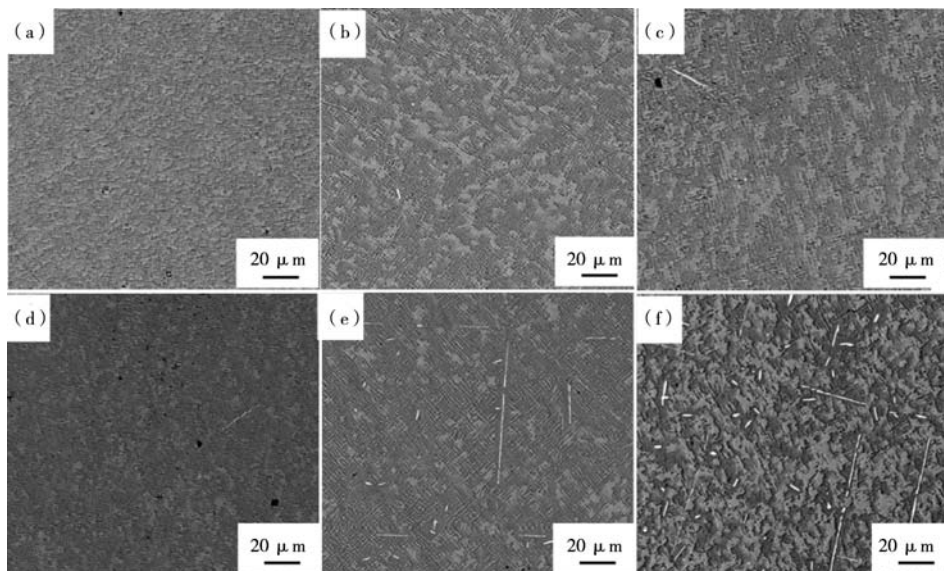
TCP相在扫描电镜背散射模式下呈现白亮色, 而其他组织呈现暗灰色。在1 100 °C长期时效过程中, 5.7Al合金的TCP相析出量很少, 即使长期时效1 000 h后, 5.7Al合金的TCP相析出量也很低, 如图4a、b、c所示。6.1Al合金在长期时效100 h后有少量针状TCP相析出(图4d), 长期时效500 h后TCP相析出数量逐渐增多, 尺寸也在增大, 有针状的, 也有点状的(图4e、f)。EDS分析表明该相为富含Re、W和Mo, 该相为高温合金中常见的 μ 相^[12]。在两种不同Al含量合金中, 高的Al含量使合金中 γ' 相含量升高, 相应的 γ 基体体



(a)、(b)、(c) 5.7Al合金; (d)、(e)、(f) 6.1Al合金; (a)、(d) 100 h; (b)、(e) 500 h; (c)、(f) 1 000 h

图3 长期时效不同时间后两种合金的 γ' 相形貌

Fig. 3 Morphologies of γ' phase in two alloys after long-term aging for different times



(a)、(b)、(c) 5.7合金; (d)、(e)、(f) 6.1合金; (a)、(d) 100 h; (b)、(e) 500 h; (c)、(f) 1 000 h

图4 长期时效不同时间后的TCP相的分布情况

Fig. 4 Distribution of TCP phase after long-term aging for different time

积百分含量降低, 根据文献 [13], 难熔元素W、Mo和Re等元素主要在 γ 基体中富集, 因此高Al合金中 γ 基体内的W、Mo和Re元素浓度增加, 当合金元素的浓度达到饱和之后在 γ 基体中析出了TCP相, 因此高Al合金的TCP相含量高于低Al合金。

2.3 Al含量对长期时效后合金在1 120 °C /137 MPa条件下持久性能的影响

图5为两种不同Al含量合金经不同时间长期时效处理后在1 120 °C/137 MPa条件下的持久寿命变化曲线。可以看出, 两种合金的持久寿命均随着长期时效时间的增加而降低, 总体上两种合金的持久寿命相差不大, 5.7Al合金的持久寿命略高于6.1Al合金, 1 000 h长期时效后合金持久寿命约为热处理态合金的50%左右。热处理态的两种合金在持久断裂后的纵剖面组织如图6所示。两种合金的纵剖面 γ' 相形貌相似, γ' 相均已沿着垂直于应力轴的方向形成N型筏, 即 γ' 相筏型组织垂直于应力轴。可以看出5.7Al合金中 γ' 相的筏形组织更加完整, 而6.1合金中的组织中出现了更多的 γ' 相包围 γ 相的现象, 即拓扑倒置现象。拓扑倒置是合金长时间筏化的结果, 即高度筏化的 γ' 相包围着 γ 相。研究表明, 拓扑倒置现象的发生与 γ' 相的体积分数有直接关系, 当合金中的 γ' 相分数小于50%时, 少量的 γ' 粒子发生粗化; 反之, 则倾向于发生拓扑倒置, 而拓

扑倒置现象的驱动力则是界面能的减少^[14]。目前, 合金在长期时效和高温低应力蠕变过程中产生拓扑倒置现象与否也作为衡量合金组织稳定性好坏的标准之一^[15]。

在持久变形之前6.1Al合金在长期时效过程中析出了较多的TCP相, 5.7Al合金中析出的TCP相数量几乎可以忽略不计, 然而, 两种合金在各个条件下试样的持久寿命差异不大, 也就是说TCP相的增加并没有使合金的持久性能明显下降。这个结果验证了文献 [14-15] 中的说法: 少量的TCP相析出对合金性能的影响不大。

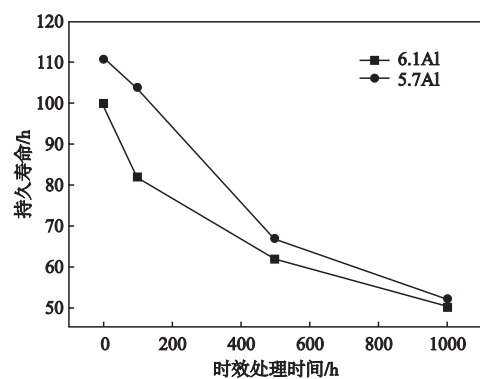
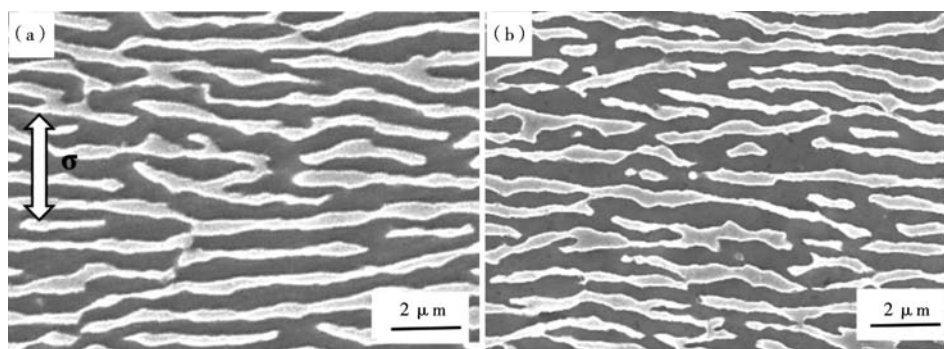


图5 长期时效条件下两种合金在1 120 °C/137 MPa的持久条件下的持久寿命
Fig. 5 Stress-rupture lives of two long-term aged alloys under 1 120 °C/137 MPa



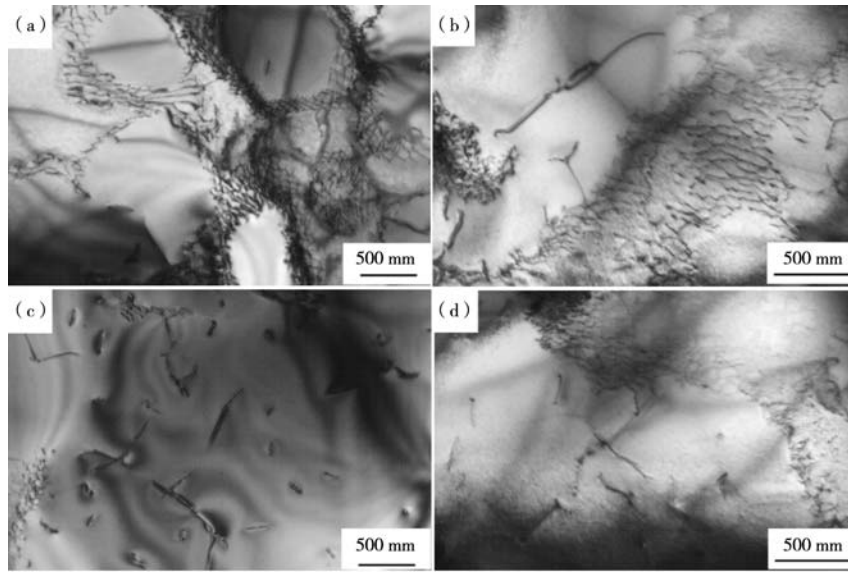
(a) 5.7Al合金 (b) 6.1Al合金

图6 热处理态试样在1 120 °C/137 MPa持久断口的纵剖面组织

Fig. 6 Rafted microstructure of two heat treated alloys at longitudinal section of fracture under 1 120 °C/137 MPa

图7为6.1Al合金不同时间长期时效后, 在1 120 °C /137 MPa的持久断裂后的标距段的位错组态。可以看出未经过长期时效处理的合金中含有大量致密的位错网 (图7a), 而经过长期时效处理的试样中位错网的密度相对降低, 并发现大量的位错切进 γ' 相, 形成位错对中间夹着反相畴界的结构 (图7b、c、d)。界面位错网能够阻碍位错从基体切入 γ' 相, 即对滑移位错起到阻碍作用, 有助于提高蠕变抗力^[16]。而经过长期时

效后, γ' 相长大连接导致 γ/γ' 两相界面减少, 位错网密度降低, 对滑移变形的阻碍作用减弱, 导致合金的性能下降。两种合金的位错组态相差不大, 因此省略了5.7Al合金的位错组态, 可以认为随着长期时效的进行, 两种不同铝含量合金的 γ' 相不断长大、连接, γ/γ' 两相界面面积减少, 对位错的阻碍作用减弱, 合金的持久寿命随时效时间增加而明显下降。



(a) 0; (b) 100 h; (c) 500 h; (d) 1 000 h

图7 6.1Al合金在长期时效后进行1 120 °C/137 MPa持久试验后的位错组态
Fig. 7 Dislocation configuration of long term aged 6.1Al alloy under 1 120 °C/137 MPa

3 结论

(1) 两种不同Al含量合金完全热处理后, 5.7Al合金与6.1Al合金的 γ' 相尺寸相当, 与5.7Al合金相比, 6.1Al合金的 γ' 基体通道变窄, 体积分数从65%增加至70%左右。

(2) 1 100 °C长期时效过程中, 5.7Al合金的 γ' 相

的长大速率低于6.1Al合金, TCP相的析出倾向明显小于6.1Al合金; 5.7Al合金的组织稳定性高于6.1Al合金。

(3) 两种Al含量合金1 120 °C/137 MPa下的持久寿命均随1 100 °C长期时效时间延长而降低; 长期时效1 000 h后, 持久寿命约为热处理态试样的50%, 5.7Al合金的持久寿命略高于6.1Al合金。

参考文献:

- [1] GOERLER J V, LOPEZ-GALILEA I, MUJICA RONCERY L, et al. Topological phase inversion after long-term thermal exposure of nickel-base superalloys [J]. *Acta Materialia*, 2017, 124: 151–158.
- [2] ACHARYA M V, FUCHS G E. The effect of long-term thermal exposures on the microstructure and properties of CMSX-10 single crystal Ni-base superalloys [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2004, 381: 143–153.
- [3] ERICKSON G L. The development and application of CMSX-10 [C]//*Superalloys 1996*. TMS, Warrendale, PA, 1996: 35–44.
- [4] RAE C M F, REED R C. The precipitation of topologically close-packed phases in rhenium-containing superalloys [J]. *Acta Materialia*, 2001, 49 (19): 4113–4125.
- [5] ZHENG L, ZHANG G, LEE T L, et al. The effects of Ta on the stress rupture properties and microstructural stability of a novel Ni-base superalloy for land-based high temperature applications [J]. *Materials and Design*, 2014, 61: 61–69.
- [6] 王博, 张军, 潘雪娇, 等. W对第三代镍基单晶高温合金组织稳定性的影响 [J]. *金属学报*, 2017, 53 (3): 298–306.
- [7] MATUSZEWSKI K, RETTIG R, MATYSIAK H, et al. Effect of ruthenium on the precipitation of topologically close packed phases in Ni-based superalloys of 3rd and 4th generation [J]. *Acta Materialia*, 2015, 95: 274–283.
- [8] RETTIG R, SINGER R F. Influence of ruthenium on topologically close packed phase precipitation in single-crystal Ni-based superalloys: Numerical experiments and validation [C]//*Superalloys 2012*. TMS, Warrendale, PA, 2012: 205–214.
- [9] SOCRATE S, PARKS D M. Numerical determination of the elastic driving force for directional coarsening in Ni-superalloys [J]. *Acta Metallurgica Et Materialia*, 1993, 41 (7): 2185–2209.

- [10] MORINAGA M. Alloy design based on molecular orbital method [J]. *Materials Transactions*, 2016, 57 (3): 213–226.
- [11] MORINAGA M, YUKAWA N, ADACHI H. New PHACOMP and its applications to alloy design [C]// *Superalloys 1984*. TMS, Warrendale, PA, 1984: 523–532.
- [12] GAO S, LIU Z Q, LI C F, et al. In situ TEM investigation on the precipitation behavior of mu phase in Ni-base single crystal superalloys. *Acta Materialia*, 2016, 110 (5): 268–275.
- [13] SHU D L, TIAN S G, TIAN N, et al. Influence of Re/Ru on concentration distribution in the γ/γ' phases of nickel-based single crystal superalloys [J]. *Materials and Design*, 2017, 132: 198–207.
- [14] CHEN J Y, LI Q, ZHANG M J, et al. Influences of W and Al on the microstructure and stress-rupture property of Re-free Ni-based single crystal superalloys [J]. *Materials Science Forum*, 2017, 898: 492–497.
- [15] POLLOCK T M, ARGON A S. Creep resistance of CMSX-3 nickel base superalloy single crystals [J]. *Acta Metallurgica Et Materialia*, 1992, 40 (1): 1–30.
- [16] ZHANG J X, WANG J C, HARADA H, et al. The effect of lattice misfit on the dislocation motion in superalloys during high-temperature low-stress creep [J]. *Acta Materialia*, 2005, 53: 4623–4633.

Effect of Al Content on Microstructure and Stress Rupture Properties of Single Crystal Superalloys After Long-Term Aging at 1 100 °C

WANG Xu-dong^{1,2}, YANG Zhong¹, LIU Li-rong³

(1. School of Materials and Chemical Engineering, Xi'an Technological University, Xi'an 710021, Shaanxi, China; 2. Fugu County Xuli Mechanical and Electrical Technology Co., Ltd., Yulin 719499, Shaanxi, China; 3. School of Materials Science and Engineering, Shenyang University of Technology, Shenyang 110870, Liaoning, China)

Abstract:

The two kinds of single crystal superalloys with different Al content, named as 5.7Al and 6.1Al, were prepared to study their microstructure after heat treatment, and the effect of long-term aging at 1 100 °C on the microstructure and stress rupture properties of the two alloys were studied. The influence mechanism of Al content on the microstructure stability and stress rupture properties of the alloys was also discussed. The results show that the size of γ' phase in the 6.1Al alloy is nearly the same as that in the 5.7Al alloy after complete heat treatment, the γ matrix channel is slightly narrower, and the volume fraction of γ' phase in the 6.1Al alloy increases from 65% to 70%. During the long term aging at 1 100 °C, the growth rate of γ' phase in the 5.7Al alloy is lower than that in the 6.1Al alloy; the precipitation tendency of TCP phase is less than that of the 6.1Al alloy, so the microstructure stability of the 5.7Al alloy is higher than that of the 6.1Al alloy. With the prolongation of long-term aging time at 1 100 °C, the stress rupture life of two alloys with different Al content under 1 120 °C /137 MPa all decreases. After long term aging for 1 000 h, the stress rupture life of both alloys is about 50% of that of the heat-treated samples. The stress rupture life of the 5.7Al alloy are slightly higher than that of the 6.1Al alloy.

Key words:

Al content; single crystal superalloy; long-term aging; microstructure stability; stress rupture property