

DD9 镍基单晶高温合金固溶处理初熔组织研究

胡 阳^{1,2} 李易凌²

[1.中国航发北京航空材料研究院先进高温结构材料重点实验室; 2.航发优材(镇江)高温合金有限公司]

摘 要 研究了 DD9 单晶合金固溶处理过程中组织的变化以及初熔组织的生成机理。结果表明,初熔组织分为两类,即 γ/γ' 共晶组织熔化生成的不规则初熔组织及固溶微孔熔化生成的规则初熔组织。初熔组织严重降低铸件的高温性能,在 1 100 ℃、137 MPa 条件下,初熔组织使铸件的使用寿命缩短 35 h。两种初熔组织都可以通过延长较低温度下的保温时间,促进元素的扩散来消除。

关键词 高温合金;固溶处理;单晶;初熔组织

中图分类号 TG135⁺1;TG146.1⁺5 文献标志码 A

DOI:10.15980/j.tzzz.2021.03.016

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Incipient Melting Structures in DD9 Nickel-based Single Crystal Superalloy during Solid Solution

Hu Yang^{1,2}, Li Yiling²

[1.Key Laboratory of Science & Technology on Advanced High Temperature Structural Materials, AECC Beijing Institute of Aeronautical Materials; 2. AECC Advanced Materials of Superalloy (Zhenjiang) Co., Ltd.]

Abstract: The structure transformation of DD9 nickel-based single crystal superalloy and formation mechanism of the incipient melting structures during homogenization were investigated. The results indicate that there are two types of incipient melting structures: irregular one caused by melted γ/γ' eutectic and regular one caused by melted homogenization pore. Due to the generation of incipient melting structures, which reduces the high-temperature performances of castings, the rupture life of specimen at 1 100 ℃ and 137 MPa is decreased by 35 h. Both structures can be avoided by increasing holding time at lower temperature and promoting the diffusion of elements.

Key Words: Superalloy, Solid Solution, Single Crystal, Incipient Melting Structure

镍基单晶高温合金由于具有优异的耐高温、抗热腐蚀和高温蠕变性能,广泛应用于生产航空发动机转子叶片、燃气轮机叶片等重要部件^[1~4]。固溶处理是镍基单晶高温合金铸件最重要的处理环节之一,通过溶解共晶组织、促进溶质元素扩散均匀化成分,提升铸件的高温性能^[5~7]。第 3 代镍基单晶高温合金中加入了大量

Re、W、Ta 等高熔点元素,扩散速率低,需提高固溶温度以促进扩散^[8~12]。但固溶温度过高易导致铸件发生局部熔化,降低其高温性能甚至导致报废^[13]。目前,有关局部熔化生成的初熔组织的研究较少,对于其形成规律的研究报道很少。研究初熔组织的生成规律对于镍基单晶高温合金性能的提升具有积极意义。

收稿日期:2020-11-24;修改稿收到日期:2020-12-08

第一作者简介:胡阳,男,1989 年出生,博士研究生,北京(10095),E-mail:13401162963@163.com

引用格式:胡阳,李易凌. DD9 镍基单晶高温合金固溶处理初熔组织研究[J]. 特种铸造及有色合金,2021,41(3):336-339.

HU Y, LI Y L. Incipient melting structures in DD9 nickel-based single crystal superalloy during solid solution[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2021, 41(3):336-339.

[8] 曹景竹,王竹堂. 铝合金在航空航天器中的应用(2)[J]. 轻合金加工技术,2013,41(3):1-12.

[9] 高文林,李成龙,孙进宝,等. 175 ℃热暴露对 7A99 铝合金微观组织与力学性能的影响[J]. 特种铸造及有色合金,2019,39(7):784-784.

[10] 李召明,姜海昌,王昀立,等. 含钕 7N01 铝合金中 Al₃(Sc,Zr,Ti)相的析出及其作用机制[J]. 中国材料进展,2019,38(8):787-792.

[11] 李桂荣,王宏明,袁雪婷,等. 时效深冷循环处理 7055 铝合金的组织演变规律和性能特征[J]. 稀有金属材料与工程,2013,42(2):251-254.

[12] 祝贞凤,梁鹏光,孙有政,等. 回归时间对 7150 铝合金力学和晶间腐蚀性能的影响[J]. 特种铸造及有色合金,2020,40(10):1 143-1 146.

[13] 方洲,刘晓波,陈鹏. 7050 铝合金铸锭的热处理[J]. 稀有金属材料与工程,2017,37(2):205-208.

[14] 温家飞,余罡,张豪,等. 热锻对喷射成形 7055 铝合金组织和性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程,2018,47(10):3 167-3 171.

[15] 张坤,刘志义,郑青春,等. 高 Zn 超高强铝合金的回归再时效处理[J]. 中南大学学报,2005,36(2):188-192.

(编辑:栗万仲)

本课题以第 3 代国产 DD9 单晶高温合金为对象,研究了 DD9 单晶合金在不同固溶温度下组织的变化、溶质元素均匀化程度、初熔组织的生成机理及避免措施,旨在为 DD9 单晶合金的应用提供参考。

1 试验材料及方法

DD9 合金的名义成分见表 1。通过 VDF-10 定向凝固炉制备出单晶试样后,采用线切割沿[001]晶向(单晶凝固方向)将试样切割为 7 个 $\phi 20\text{ mm}\times 20\text{ mm}$ 的试样后分别进行固溶处理,见表 2。固溶处理温度区间由 STA449-F3 综合热分析仪测得,以 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率将试样从室温加热至 $1\text{ }450\text{ }^{\circ}\text{C}$,得到试样的相变温度为 $1\text{ }280\sim 1\text{ }350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。表 2 中的固溶工艺参照同代 CMSX-10 单晶合金制定^[10],逐级升温以避免试样出现局部熔化,固溶处理均采用连续式升温方式,升温速率为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。加热炉为 SX-1700C 箱式炉,冷却方式为空冷。

表 1 DD9 合金的名义成分

Tab.1 Nominal compositions of DD9 superalloy										%
w_B										
Cr	Co	Al	W	Re	Mo	Ta	Hf	Nb	Ni	
3.4	8.2	5.6	9.5	4.5	1.2	6.2	0.1	0.5	余量	

表 2 DD9 单晶合金固溶处理工艺

Tab.2 Solid solution treatment process	
编号	固溶工艺
H_1	$1\text{ }290\text{ }^{\circ}\text{C}\times 4\text{ h}$
H_2	$1\text{ }290\text{ }^{\circ}\text{C}\times 4\text{ h}+1\text{ }325\text{ }^{\circ}\text{C}\times 4\text{ h}$
H_3	$1\text{ }290\text{ }^{\circ}\text{C}\times 4\text{ h}+1\text{ }340\text{ }^{\circ}\text{C}\times 4\text{ h}$
H_4	$1\text{ }290\text{ }^{\circ}\text{C}\times 4\text{ h}+1\text{ }325\text{ }^{\circ}\text{C}\times 4\text{ h}+1\text{ }340\text{ }^{\circ}\text{C}\times 4\text{ h}$
H_5	$1\text{ }290\text{ }^{\circ}\text{C}\times 4\text{ h}+1\text{ }325\text{ }^{\circ}\text{C}\times 4\text{ h}+1\text{ }340\text{ }^{\circ}\text{C}\times 4\text{ h}+1\text{ }345\text{ }^{\circ}\text{C}\times 4\text{ h}$
H_6	$1\text{ }290\text{ }^{\circ}\text{C}\times 4\text{ h}+1\text{ }325\text{ }^{\circ}\text{C}\times 4\text{ h}+1\text{ }340\text{ }^{\circ}\text{C}\times 14\text{ h}+1\text{ }345\text{ }^{\circ}\text{C}\times 4\text{ h}$

为避免氧化,将经热处理后冷却至室温的试样沿[001]晶向平均切成 2 个高 1 cm 的圆柱试样,并对切面进行分析。晶相及 EDS 分析采用 Observer.Z1m 金相显微镜与 NovaNano450 场发射扫描电镜,腐蚀剂采用 H_2O_2 、 HCl 、 H_2O 体积比为 1:1:1 的混合液。

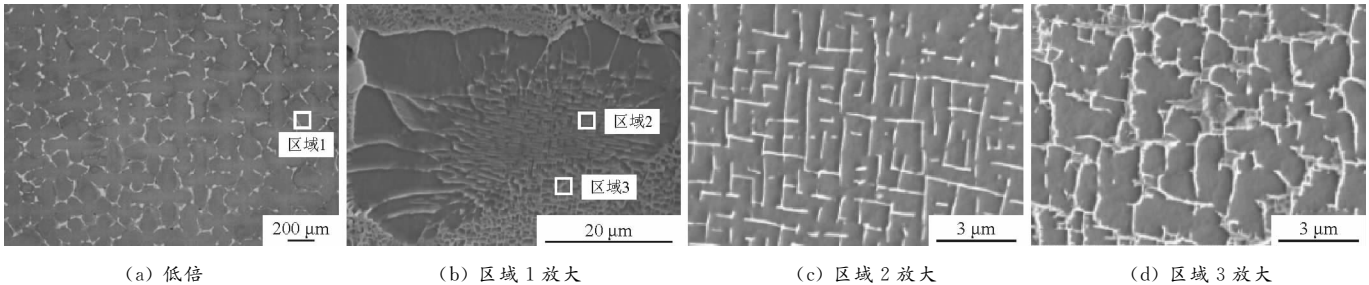


图 1 试样的铸态组织

Fig.1 As-cast microstructure of the specimen

端的共晶 γ/γ' 相形状较规则(见图 1c),另一端则较为粗大且形状不规则(见图 1d)。铸件在凝固过程中将发生

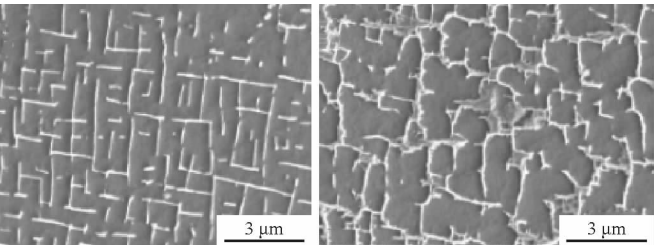
2 试验结果与分析

定义 K 为偏析系数,其值为枝晶干与枝晶间/共晶组织各溶质元素浓度的比值, K 值越接近 1,溶质元素分布越均匀。固溶处理后试样各区域溶质元素含量及偏析系数见表 3。

表 3 试样在不同固溶处理工艺下不同区域的成分与偏析

Tab.3 The segregation and compositions in different region of specimens									%
状态	区域	w_B							
		Cr	Co	Al	W	Re	Ta	Ni	
铸态	枝晶干	4.98	11.47	4.56	10.68	5.12	5.22	56.45	
	枝晶间	3.56	7.87	5.96	6.68	2.97	6.94	65.73	
	γ/γ' 共晶组织	3.27	7.59	6.17	6.55	2.26	7.13	66.28	
	K_1	1.4	1.46	0.765	1.6	1.72	0.75	0.86	
	$K_{\gamma/\gamma'}$	1.52	1.51	0.74	1.63	2.26	0.73	0.85	
H_1	枝晶干	4.28	9.41	3.76	9.24	4.63	4.34	63.12	
	枝晶间	3.63	7.71	4.42	6.08	2.77	5.23	67.15	
	K_{H1}	1.18	1.22	0.85	1.52	1.67	0.83	0.94	
H_2	枝晶干	4.35	10.32	3.64	9.48	4.22	4.50	61.62	
	枝晶间	4.10	9.64	3.87	6.68	2.72	4.89	64.19	
	K_{H2}	1.06	1.07	0.94	1.42	1.55	0.92	0.96	
H_3	枝晶干	5.06	12.48	3.73	9.88	4.13	4.25	58.68	
	初熔组织	4.36	10.48	4.34	6.46	2.50	4.99	63.80	
	K_{H3}	1.16	1.19	0.86	1.53	1.65	0.85	0.92	
H_4	枝晶干	4.35	10.27	4.51	8.63	3.75	5.27	60.58	
	微孔区域	4.26	10.07	4.60	6.59	2.66	5.55	61.19	
	K_{H4}	1.02	1.02	0.98	1.31	1.41	0.95	0.99	
H_5	枝晶干	4.43	10.38	3.72	8.95	4.12	4.47	61.28	
	初熔组织	4.34	10.17	3.8	6.99	3.12	4.61	61.9	
	K_{H5}	1.02	1.02	0.98	1.28	1.32	0.97	0.99	
H_6	枝晶干	4.49	10.51	4.19	8.55	3.23	5.43	61.71	
	微孔区域	4.40	10.48	4.17	7.63	2.74	5.60	62.32	
	K_{H6}	1.02	1.00	1.00	1.12	1.18	0.97	0.99	

图 1 为试样的铸态组织。可以看出,DD9 单晶合金的铸态组织呈现典型的枝晶形貌(见图 1a),其中黑色十字部分为枝晶干,层片状 γ/γ' 共晶组织分布在亮白色的枝晶间区域(见图 1b)。由于铸件在凝固过程中呈顺序凝固,最后凝固的枝晶间区域溶质元素含量达到共晶点成分,形成了 γ/γ' 共晶组织,因此靠近枝晶干一



溶质再分配,先凝固的枝晶干富集 W、Re、Co、Cr 元素,枝晶间及 γ/γ' 共晶组织富集 Al、Ni、Ta,溶质元素偏析

较为严重,相比于枝晶干与枝晶间的偏析系数 K_1 ,枝晶干与 γ/γ' 共晶组织间的偏析系数 $K_{\gamma/\gamma'}$ 较大,偏析程度最严重(见表 3)。

图 2 为铸态合金经 H_1 处理后 γ/γ' 共晶组织的 SEM 图。可以看出,层片状的 γ/γ' 共晶组织部分溶解进入 γ 基体相中,未溶解的 γ/γ' 共晶组织呈板条状,枝晶间区域原本粗大的 γ' 相部分溶解(见图 2a)。经 H_1 处理后 Cr、Co、Al、Ni 的偏析系数 K_{H1} 有所降低,W、Re、Ta 元素偏析较为严重。经 H_2 处理后,试样 γ/γ' 共晶组织几乎完全溶解,细小的 γ' 相在枝晶间区域重新形核长大(见图 2b)。Cr、Co、Al、Ni 的偏析系数 K_{H2} 接近 1,分布均匀,Ta 的偏析也有所改善,但 W、Re 偏析程度依旧严重。

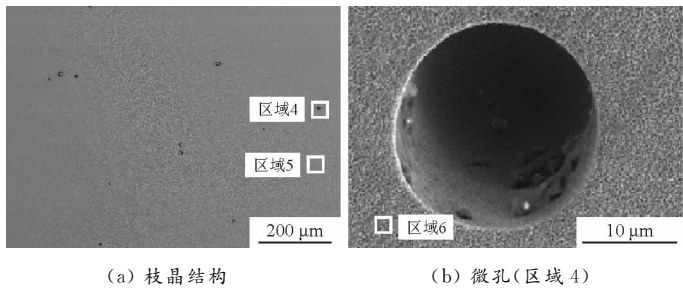


图 3 H_4 处理后试样的 SEM 图
Fig.3 SEM images of specimens after H_4 treatment

所有 γ' 相(包括共晶 γ' 相)完全溶解进入 γ 基体相并在冷却过程中重新析出,枝晶干与枝晶间分界不明显(见图 3a),有少量规则圆形固溶微孔在原枝晶间区域形成(见图 3b)。对微孔区域进行 EDS 分析,结果显示与铸态组织中枝晶间区域相似,微孔区域富含 Al、Ni、Ta 元素。

图 4 不同固溶处理工艺下合金试样的枝晶结构及初熔组织。由图 4a 可以看出,经 H_3 处理后,试样 γ/γ' 共晶组织熔化,生成不规则初熔组织,形貌与铸态 γ/γ' 共晶组织相似,有 γ' 相重新形核的痕迹。对初熔组织

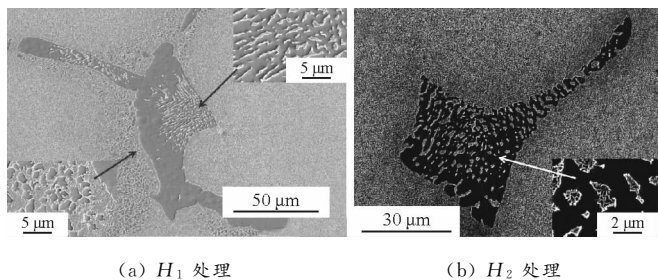
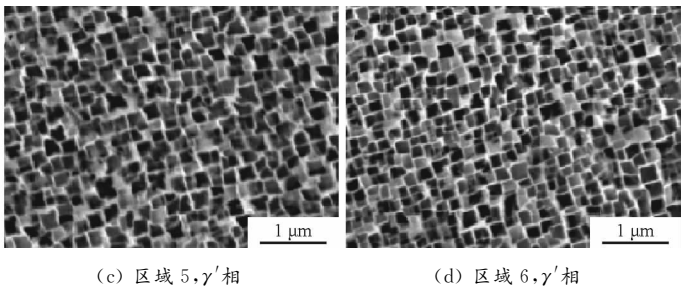


图 2 固溶处理后 γ/γ' 共晶组织 SEM 图
Fig.2 SEM images of γ/γ' eutectic after solid solution treatment

图 3 为 H_4 处理后试样的 SEM 图。可以看出,经 H_4 处理后,试样 γ/γ' 共晶组织完全溶解,枝晶干及枝晶间的 γ' 相形状尺寸完全一致(见图 3c 和图 3d),表明



进行 EDS 分析,发现初熔组织元素组成与 γ/γ' 共晶组织极为相似,富集 Al、Ni、Ta 元素。与枝晶干富集的 W、Re、Co、Cr 元素相比,枝晶间及 γ/γ' 共晶组织富集的 Al、Ni 元素熔点较低,这种溶质元素分布的差异导致了合金各区域熔点的不同,枝晶干熔点高于枝晶间,枝晶间分布的 γ/γ' 共晶组织偏析最严重,熔点最低,在未完全溶解的情况下升温至 $1\ 340\ ^\circ\text{C}$ 将发生熔化,生成图 4a 中的不规则初熔组织。因此,DD9 合金铸件的固溶处理应在低于 $1\ 340\ ^\circ\text{C}$ 的温度进行固溶处理,使 γ/γ' 共晶组织完全溶解后再升温至 $1\ 340\ ^\circ\text{C}$ 保温以促进

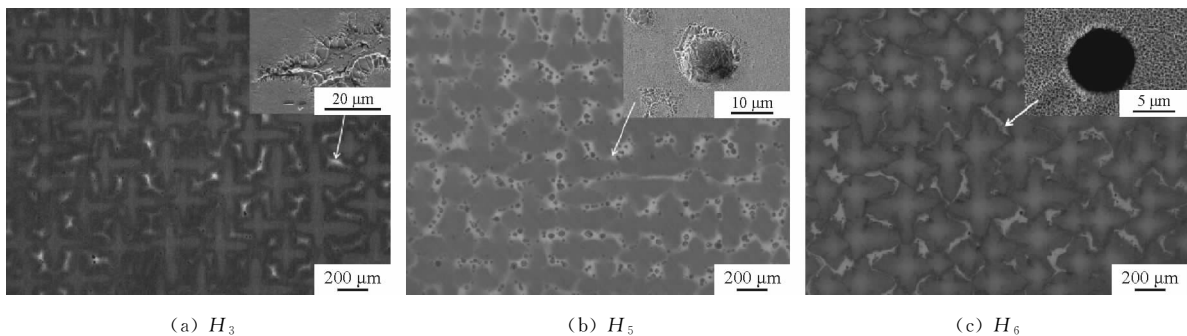


图 4 不同固溶处理工艺下合金试样的枝晶结构及初熔组织
Fig.4 Melting structure and dendritic structure under various homogenization treatment

Re、W、Ta 等难熔元素的扩散。

由图 4b 可以看出,经 H_5 处理后,试样枝晶间出现了大量较规则初熔组织,此类初熔组织与 γ/γ' 共晶组

织熔化形成的初熔组织相比形状差距较大,呈较规则的圆孔状。由表 3 可知,初熔组织区域与其他未熔化区域相比,低熔点元素 Ni、Al 富集较多,缺乏高熔点 Re、W

元素。

由于同一温度下, Ni、Al 元素的扩散速率远大于 Re、W 元素, 在固溶处理的低温阶段快速扩散, 这种非平衡扩散导致了固溶微孔的形成^[14], 微孔形成区域与其他区域相比富集 Ni、Al 元素, 因此熔点较低, 在高温下易发生熔化形成规则圆形初熔组织。将试样在 1 340 °C 下的保温时间延长至 14 h 后再升温至 1 345 °C (H_6 处理), 枝晶间未出现初熔组织, 只存在少数圆形固溶微孔。由表 3 可知 H_6 处理后, 微孔区域 Re、W 元素含量相比于 H_4 处理已有较大提升, 因此未发生熔化。

总的来说, 两种类型的初熔组织都是由于溶质元素分布不均匀导致组织局部熔点较低, 升温过程中发生熔化而形成的。针对 DD9 合金, 延长 1 325 °C 下的保温时间, 促进低熔点元素的扩散可避免 γ/γ' 共晶组织发生熔化。 γ/γ' 共晶组织完全溶解后, 延长 1 340 °C 下的保温时间, 促进高熔点元素 Re、W 的扩散, 提升微孔区域的熔点, 可避免微孔发生熔化。DD9 单晶合金经 1 290 °C × 4 h + 1 325 °C × 4 h + 1 340 °C × 14 h 处理后, 最高固溶温度提升至 1 345 °C 以上。

将 H_5 、 H_6 处理后的试样进行 1 150 °C × 4 h + 850 °C × 16 h 时效处理后进行高温蠕变性能测试, 测试条件为 1 100 °C × 137 MPa, 结果见图 5。可以看出, 试样经 H_6 + 时效处理后的寿命为 185 h, 经 H_5 + 时效处理后寿命为 150 h。说明了初熔组织的生成缩短了铸件的使用寿命, 在固溶处理中应尽可能避免。

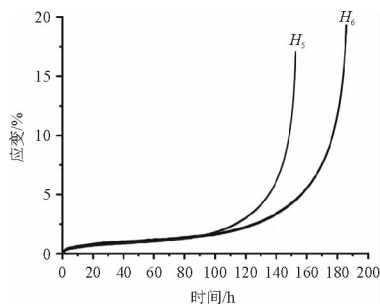


图 5 100 °C、137 MPa 条件下合金的高温蠕变测试曲线

Fig.5 Creep curves of specimens at 1 100 °C and 137 MPa

3 结 论

(1) DD9 单晶合金固溶处理中出现的初熔组织分为两种, γ/γ' 共晶组织熔化形成的不规则初熔组织及固溶微孔熔化形成的规则初熔组织。两种初熔组织都是由于溶质元素分布不均匀导致局部熔点低而生成的。

(2) 延长 1 325 °C 下的保温时间, 促进 γ/γ' 共晶组织的溶解可以避免生成第一种初熔组织。升至较高温度后延长保温时间, 促进 Re、W 的扩散可避免第 2 种初熔组织生成。

(3) 初熔组织的生成将严重降低铸件的高温性能, 在 1 100 °C、137 MPa 蠕变测试下, 生成初熔组织的试样相比于未生成初熔组织的试样寿命缩短 35 h。

参 考 文 献

- [1] ZHANG Y M, WEN Z X, PEI H Q, et al. Microstructure evolution mechanisms in nickel-based single crystal superalloys under multiaxial stress state[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 797: 1 059-1 077.
- [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 & Engineering, 2004, A381(1): 143-153.
- [3] WANG H F, SU H J, ZHANG J, et al. Effect of melt thermal history on solidification behavior and microstructural characteristics of a third-generation Ni-based single crystal superalloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 688: 430-437.
- [4] WÖLLMER S, MACK T, GLATZEL U. Influence of tungsten and rhenium concentration on creep properties of a second generation superalloy[J]. Materials Science & Engineering, 2001, A31: 792-795.
- [5] CLAUDIA S, MONIKA F K. Transmission electron microscopy of phase composition and lattice misfit in the Re-containing nickel-base superalloy CMSX-10[J]. Materials Science & Engineering, 2000, A281(1): 204-212.
- [6] WANG J, ZHANG L T, CHEN K, et al. Morphology and chemical composition of γ/γ' phases in Re-containing Ni-based single crystal superalloy during two-step aging[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2011, 21(7): 1 513-1 517.
- [7] WANG W Z, JIN T, ZHAO N R, et al. Effect of cobalt on chemical segregation and solution process in Re-containing single crystal superalloys[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2006(S3): 1 978-1 981.
- [8] NABARRO F R N, CRESS C M, KOTSCHY P. The thermodynamic driving force for rafting in superalloys[J]. Acta Materialia, 1996, 44(8): 3 189-3 198.
- [9] YE H A C, TIN S. Effects of Ru and Re additions on the high temperature flow stresses of Ni-base single crystal superalloys[J]. Scripta Materialia, 2005, 52(6): 519-524.
- [10] SEO S M, JEONG H W, AHN Y K, et al. A comparative study of quantitative microsegregation analyses performed during the solidification of the Ni-base superalloy CMSX-10 [J]. Materials Characterization, 2014, 89: 43-55.
- [11] 郭建亭. 几种微量元素在高温合金中的作用与机理[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(3): 465-475.
- [12] 李嘉荣, 唐定中, 陈荣章. 铼(Re)在单晶高温合金中的作用[J]. 材料工程, 1997(8): 3-7.
- [13] ZHANG Y B, LIU L, HUANG T W, et al. Investigation on remelting solution heat treatment for nickel-based single crystal superalloys[J]. Scripta Materials, 2017, 136: 74-77.
- [14] LI Y L, JIAZ H, LU Y Y, et al. Changes in the diffusion coefficient of rhenium in a new type of nickel-based single-crystal superalloy during homogenization[J]. Advanced Engineering Materials, 2020, 22(4): 1-6.

(编辑: 刘晨辉)