

热处理工艺对 SRR99 镍基单晶高温合金组织和性能的影响

Effects of Heat Treatment on Microstructures and Stress Rupture Properties in SRR99 Ni-base Single Crystal Superalloy

王志辉, 赵乃仁, 李金国, 侯贵臣, 金 涛, 孙晓峰, 胡壮麒

(中国科学院金属研究所, 沈阳 110016)

WANG Zhi-hui, ZHAO Nai-ren, LI Jin-guo,

HOU Gui-chen, JIN Tao, SUN Xiao-feng, HU Zhuang-qi

(Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

摘要: 研究不同固溶处理温度和时效处理温度对 SRR99 镍基单晶高温合金的微观组织和持久性能的影响。利用扫描电镜和光学金相显微镜对显微组织进行表征和分析, 利用 GWT304 常载拉伸蠕变试验机测试其持久性能。结果表明: 随着一次时效温度的提高, 二次 γ' 相尺寸逐渐增大, γ' 相体积分数先增加后降低; 随着固溶温度的提高, 合金中残余共晶含量减少, 偏析逐渐降低, 在 1050 °C/150MPa 条件下, 合金的持久寿命呈现先增加后降低的趋势。

关键词: 单晶高温合金; 热处理; 微观组织; 持久性能

中图分类号: TG132.3+2 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2008)12-0046-05

Abstract: The effects of solution and aging heat treatment temperatures on the microstructures and stress rupture properties in SRR99 single crystal Ni-base superalloy were investigated. The microstructures were examined by SEM and OM. Creep tests were carried out at a GWT304 constant load high temperature creep-testing machine, the loading condition being 1010 °C/248MPa. The results showed that, with the enhancing of primary aging temperature, the size of secondary γ' phase increased and the volume fraction of γ' phase increased firstly with subsequent decreasing. The higher the solution treatment temperature was, the lower the amount of remained eutectic γ' and the segregation of alloy elements were. The stress rupture lives of SRR99 single crystal superalloy increased firstly and then decreased with the increasing of solid solution treatment temperature.

Key words: single crystal superalloy; heat treatment; microstructure; stress rupture property

镍基单晶高温合金是目前制造先进航空发动机和燃气轮机叶片的首选材料之一^[1-5]。正在研制的推重比 10 发动机 F119(美)、F120(美)、GE90(美)、EJ200(英、德、意、西)、M88-2(法)、P2000(俄)以及其他新型发动机都采用单晶高温合金作涡轮叶片材料。由于单晶高温合金中没有晶界存在, 其强化主要是靠 γ 基体的固溶强化和 γ' 相第二相强化来实现。 γ' 作为强化相, 它的形状、尺寸、体积分数及分布等对单晶高温合金力学性能都有重要的影响^[6-8]。而改变热处理工艺能不同程度地调整合金中 γ' 相的形态和分布, 进而影响合金的力学性能。研究发现不同单晶高温合金的 γ' 相尺寸和分布状态的最佳值配合也有所不同。Carron 和 Khan^[9] 对 CMSX-2 合金的研究表明, 在 γ' 相为立方体形貌、边长为 0.45 μm 左右时能获得较好的性

能; 而对于 Alloy 143^[10], 当 γ' 相从 0.44 μm 细化到 0.15 μm 时, 合金的蠕变性能得到提高。Gell 和 Duthill^[11] 的研究表明, 单晶高温合金的高温持久寿命随初始 γ' 沉淀尺寸的变化是先增后减, 存在一个峰值。可见, 在不同合金中最佳的 γ' 相形态是不同的, 因此需要对每一种合金进行具体的研究。本工作研究了热处理工艺对 SRR99 镍基单晶高温合金微观组织和持久性能的影响, 进而优化该合金的热处理制度, 并为寻找最佳热处理工艺提供理论和实践依据。

1 实验材料和方法

实验所用材料为 SRR99 单晶高温合金, 其化学成分(质量分数/%)为: Al: 5.47, Ti: 2.14, Cr: 8.39, Ta:

2 92, W: 9 47, Co: 5 01, 余量为 Ni。母合金经 ZG-0 025B 型真空感应炉熔炼。单晶试棒在工业用双区加热单晶炉中拉制, 铸型为刚玉模组, 以螺旋选晶法制取单晶合金试棒。切取单晶试样的横截面, 经腐蚀后观察金相组织, 金相腐蚀剂为 $\text{HCl}(20\text{mL}) + \text{CuSO}_4(5\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(100\text{mL})$ 。用 LEICA 光学显微镜进行低倍组织分析; 用 JSM-6301F 型场发射电子显微镜观察 γ' 沉淀相以及共晶组织的形貌; 利用图像分析仪来分析 γ' 相的体积分数。试棒经不同热处理后, 加工成标距段长度为 25mm, 直径为 5mm 的持久试样, 在高温持久试验机上测定其持久性能, 持久实验条件为 1050 $^{\circ}\text{C}$ /150MPa。

2 结果与讨论

2.1 SRR99 单晶高温合金的铸态组织形貌

图 1 为 SRR99 单晶高温合金垂直于生长方向的

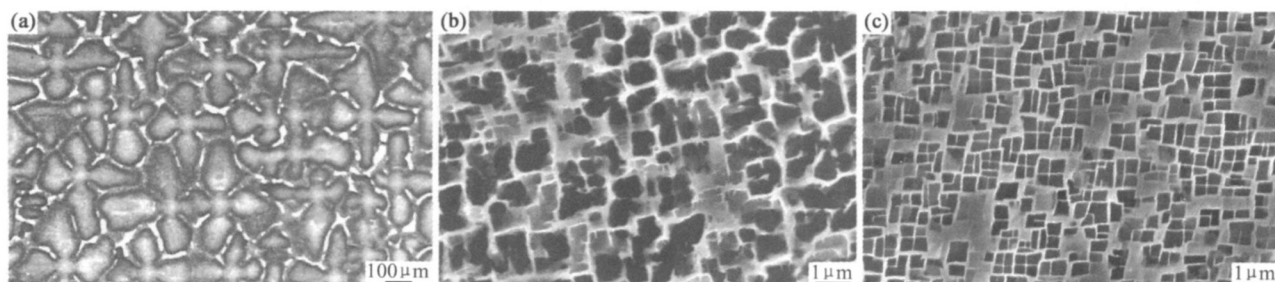


图 1 SRR99 单晶高温合金的铸态组织形貌 (a) 枝晶组织; (b) 枝晶间 γ' 形貌; (c) 枝晶干 γ' 形貌

Fig 1 Microstructures of as cast SRR99 single crystal superalloy (a) dendrite structure; (b) γ' phase morphology in interdendritic region; (c) γ' phase morphology in dendritic core

用。因此, 为了提高强化相的强化效果, 要通过固溶处理消除枝晶偏析, 并对合金进行时效处理, 以调整 γ' 相的尺寸和分布。对应于铸态下析出的一次 γ' 相, 将经过固溶和时效处理后析出长大的 γ' 相称之为二次 γ' 相。已有的研究表明, 时效处理温度对二次 γ' 相析出长大起着至关重要的作用。时效温度太低, γ' 析出长大到一定程度后, 即使延长保温时间 γ' 也不会再长大, 第二相强化的潜力得不到充分发挥。而时效温度太高, γ' 会迅速析出长大, 并且形状变得不规则, 恶化合金性能。本实验合金采用相同的固溶处理制度 (1300 $^{\circ}\text{C}$ /4h), 固溶处理后的 γ' 相形貌如图 2 所示。固溶处理后, 分别在 900, 1000, 1080, 1100, 1150 $^{\circ}\text{C}$ 和 1200 $^{\circ}\text{C}$ 下进行 1h 时效处理, 研究时效温度对 γ' 相形貌的影响。

由图 2 可以看出, 合金固溶处理后在空冷的过程

横截面的铸态组织, 可以看出在较低倍数下观察, 合金铸态组织为枝晶组织(见图 1a), 枝晶间区域的白亮部分为 $\gamma'-\gamma$ 共晶。镍基单晶高温合金凝固时, 首先形成枝晶干的单相 γ 固溶体, 同时, Al, Ti 和 Ta 等元素向枝晶间液相富集, 随着枝晶间液相凝固, 少量剩余液相中的溶质浓度达到共晶点, 于是生成 $\gamma'-\gamma$ 共晶。图 1b 和图 1c 是铸态下枝晶间和枝晶干区域的微观组织形貌, 它们都是由 γ 和 γ' 两相组成的, 但枝晶间和枝晶干的 γ' 相形态和尺寸存在较大差异, 枝晶干上 γ' 相尺寸较小(见图 1c), 并且基本呈较规则的立方体形状; 枝晶间 γ' 相尺寸较大, 且不规则, 如图 1b 所示。

2.2 时效温度对 SRR99 单晶合金组织的影响

考虑到铸态下的 γ' 是在凝固的单相 γ 固溶体冷却过程中析出的, 称其为一次 γ' 相。由于合金元素的偏析, 铸态下枝晶间和枝晶干的一次 γ' 相尺寸差异较大, 且形状不规则。而高的弥散程度、形状规则、尺寸适当且分布均匀的 γ' 对提高合金性能起着很大的作

中析出弥散的、与基体共格的第二强化相 γ' , 但 γ' 发育不充分, 尺寸相对较小, 并且枝晶间和枝晶干的 γ' 相尺寸还存在一定的差别。为此, 需要对合金进行时效处理, 以调整第二相的尺寸和分布。图 3 为不同时效温度处理的枝晶干处 γ' 相形貌。可见, 经相同的时效时间、不同的时效温度处理后, 合金枝晶干区域的 γ' 相形貌明显不同。总体趋势为: 随着时效温度的升高, γ' 相尺寸逐渐增大, 形状由不规则向规则再向不规则转化。在 900 $^{\circ}\text{C}$ 下, γ' 形貌与固溶处理后差别不大, γ' 相尺寸较小, 略带尖角, 排列不规则(见图 3a); 而后, 随着时效温度的提高, γ' 相尺寸逐渐增大, 排列逐渐规则; 当温度高于 1150 $^{\circ}\text{C}$ 后, 二次 γ' 相尺寸虽然继续增大, 但形状又逐渐变得不规则。而且能够发现在 γ 基体通道中逐渐有细小的 γ' 相析出(见图 3f)。这种细小 γ' 相的出现主要是由于时效温度较高, 而 Al, Ti

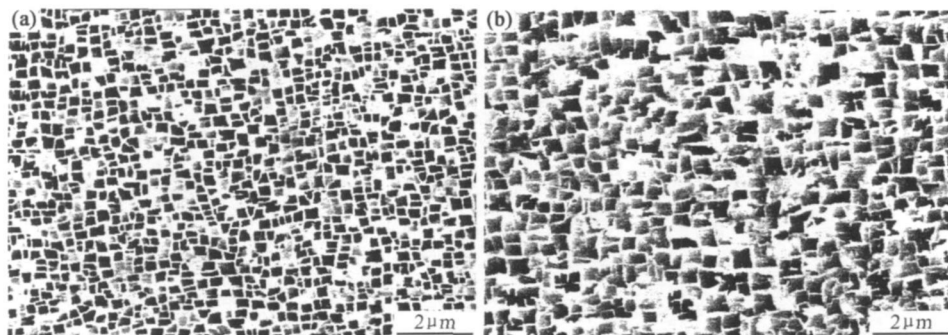


图2 SRR99 单晶合金经 1300℃/4h 固溶处理后的 γ' 相形貌 (a)枝晶干区域; (b)枝晶间区域

Fig. 2 Morphologies of γ' phase in SRR99 alloy after solid solution treatment at 1300℃ for 4h

(a) dendrite core; (b) interdendritic region

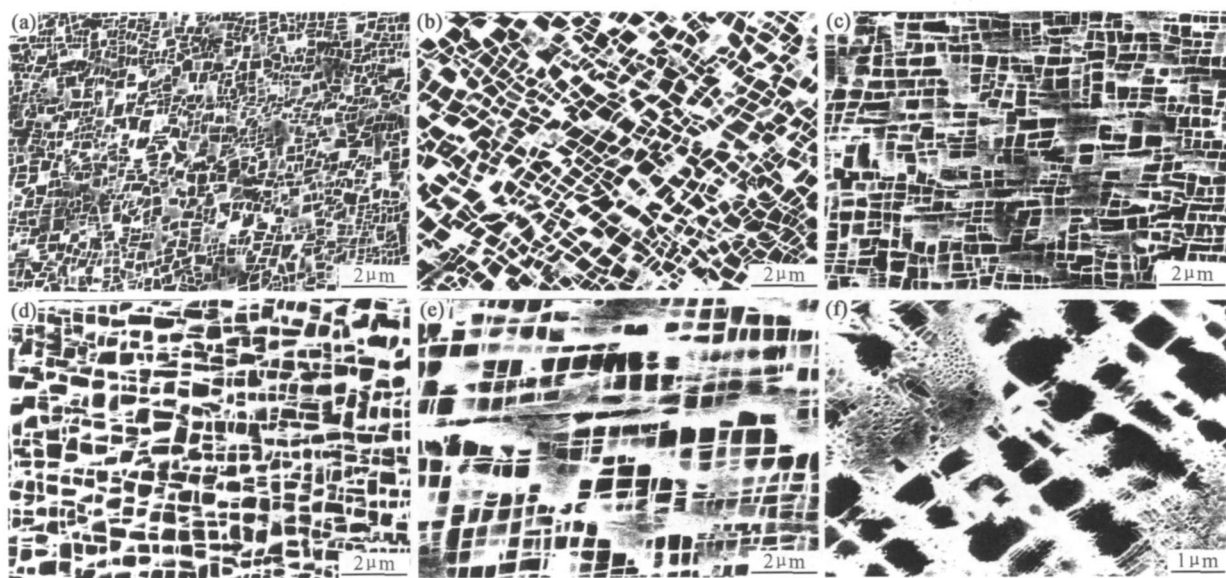


图3 SRR99 单晶合金不同时效处理后枝晶干上的 γ' 相形貌

(a)900℃/1h; (b)1000℃/1h; (c)1080℃/1h; (d)1100℃/1h; (e)1150℃/1h; (f)1200℃/1h

Fig. 3 Morphologies of γ' phase in dendrite core after aging treatment at different temperatures in SRR99 alloy

(a)900℃/1h; (b)1000℃/1h; (c)1080℃/1h; (d)1100℃/1h; (e)1150℃/1h; (f)1200℃/1h

和 Ta 等 γ' 相形成元素在 γ 基体中的固溶度是随着温度的升高而增加的, 在整个高温时效过程中, γ' 相既析出长大又溶解, 时效温度越高, 时效时间越长, 溶解于基体中的 γ' 相形成元素越多。而在空冷过程中, 温度迅速降低, 基体对 γ' 相形成元素的固溶度也迅速降低, 在基体通道中的部分 γ' 相形成元素来不及扩散到二次 γ' 相上, 只能在基体通道中析出, 就形成二次 γ' 相通道中的细小 γ' , 称其为三次 γ' 相。而当时效温度超过某一温度后, 时效温度越高, 时间越长, 时效空冷后析出的三次 γ' 相尺寸越大, 数量越多。随着一次时效温度的提高, γ' 相尺寸逐渐增大并向不规则形状转变, 这是由于当 γ' 相尺寸较大时, γ/γ' 相界面失去共格性, 相界面能起主要作用。在枝晶间区域也是同样的

趋势, 只是由于在枝晶间区域有时存在亚晶界, 会出现一定的不规则区域。

另外, 枝晶间区域的 γ' 相尺寸略高于枝晶干区域。这是因为在枝晶凝固过程中, 枝晶间富集了 Al, Ti, Ta 等 γ' 相形成元素。而在固溶过程中, 合金元素未能充分扩散, 造成晶间 γ 固溶体的过饱和度仍较枝晶干大, 晶间 γ' 沉淀的长大驱动力要大于枝晶干 (因为晶间过饱和 γ 固溶体的自由能较晶干高), 于是枝晶间的 γ' 沉淀就要大于枝晶干上的 γ' 沉淀。

为了分析时效温度对 γ' 相析出情况的影响, 利用图像分析仪对各种状态下的 γ' 相体积分数进行了定量分析, 结果列于表 1。可见在 900~1150℃ 之间, 随着时效温度的升高, γ' 相的体积分数呈增加趋势, 尽管

在 1100℃处有一小的低谷。低谷的形成可能有多种原因,如在腐蚀过程中腐蚀较轻,导致该组织中黑色面积相对较少,同时图像分析的结果仍存在一定的误差。1200℃时效处理后 γ' 相体积分数明显降低。这是由于 1200℃下,部分 γ' 相溶解于基体中,在空冷条件下,

部分快速析出形成了三次细小 γ' 相,一部分仍然存在于基体中形成了过饱和固溶体。另外,非常细小的三次 γ' 相在图像分析中很难分辨,可能导致其被忽略,因此,在 1200℃条件下, γ' 相体积分数降低,既有本质上的原因也有实验误差的原因。

表 1 SRR99 单晶高温合金经不同温度时效处理后 γ' 相体积分数

Table 1 The volume fraction of γ' phase after aging heat treatment at different temperatures in SRR99 single crystal superalloy

Aging temperature/℃	No aging	900	1000	1080	1100	1150	1200
Volume fraction/%	58.6	60.3	62.5	65.5	62.0	64.6	56.6

综合分析以上实验结果,合金经 900℃/1h 和 1000℃/1h 时效处理后 γ' 相尺寸与未时效处理相差不多,呈欠时效状态。经 1150℃/1h 和 1200℃/1h 时效处理后 γ' 相尺寸较大且形状不规则,呈过时效状态。经 1080℃/1h 和 1100℃/1h 时效处理后 γ' 相尺寸适中,为合适的时效温度,相比之下 1100℃/1h 时效处理后 γ' 形状比较规则,选定 1100℃为一次时效温度。

2 3 不同固溶处理温度对合金的组织 and 持久性能的影响

图 4 为不同固溶处理温度处理后的组织。可以看出,当固溶温度低于 1295℃时,合金中可观察到残余共晶组织,1300℃时共晶组织基本溶净,1305℃时共晶完全溶净;固溶温度低于 1290℃时严重偏析,枝晶花样仍比较清晰。经1295,1300℃和1305℃固溶后,合

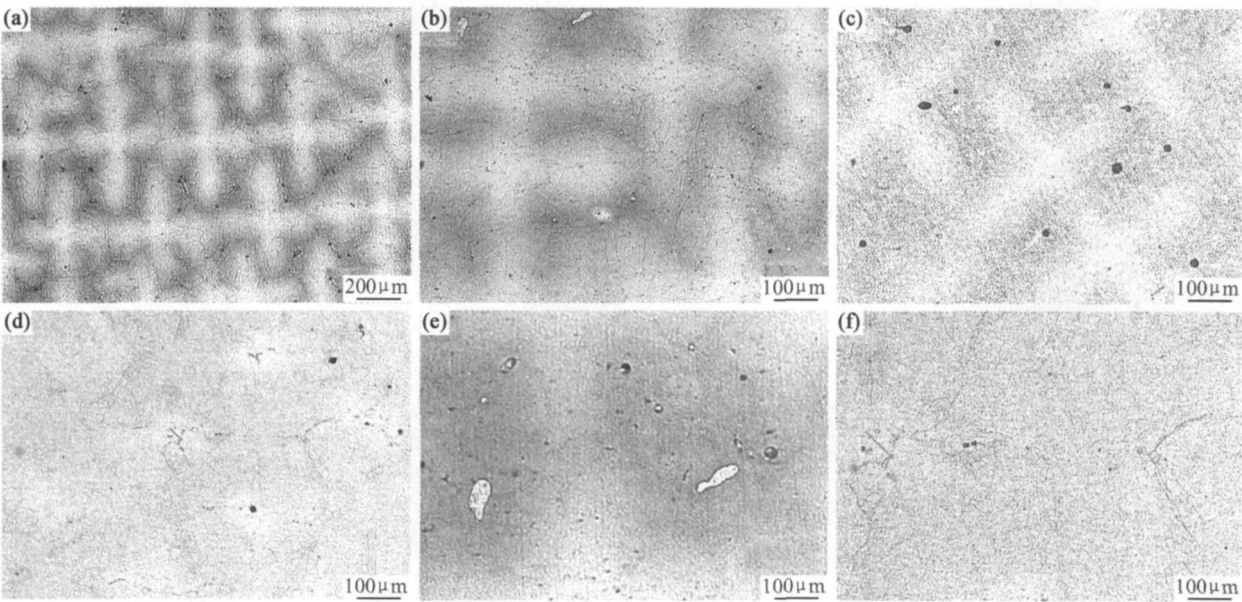


图 4 SRR99 单晶高温合金经不同温度固溶处理后的金相组织

(a) 1280℃; (b) 1285℃; (c) 1290℃; (d) 1295℃; (e) 1300℃; (f) 1305℃

Fig 4 Microstructures after solution treatment at different temperatures in SRR99 single crystal superalloy

(a) 1280℃; (b) 1285℃; (c) 1290℃; (d) 1295℃; (e) 1300℃; (f) 1305℃

金组织偏析较轻。

采用相同时效处理制度和固溶处理时间以及偏析相对较轻的三种固溶处理温度,测试其在 1050℃/150MPa 条件下的持久性能,列于表 2。可见,经 1300℃/4h 处理的试样持久性能最好。而本次实验所

采用的单晶试棒是在同样的凝固条件下拉制的,热处理过程中,除了固溶温度不同外,其他热处理制度均相同,因此,可以认为固溶处理对合金的力学性能有明显的影响。由图 4 可知,1295℃固溶处理后,合金还存在一定的枝晶偏析,而偏析的存在使合金不能充分发挥

其潜力,因此固溶处理温度越高,合金元素分布越均匀,对合金的性能越有利。同时,在单晶高温合金中,除了偏析外,微观孔洞对合金的性能也有很大影响,因为微孔不仅能够减少试样的有效截面积,同时也会成为应力集中的位置,可能引起最终断裂。图 4 的组织中可以看出在枝晶间区域存在的黑点即为微观孔洞,该孔洞的形成有两种途径:第一种是凝固过程中补缩不充分而形成的;第二种是在固溶处理过程中,空位聚合形成。在本实验中,采用了相同的合金成分、相同的

凝固条件,因此可以认为由第一种途径产生的空位大体相同,而由于固溶温度不同,空位扩散的速率不同,导致由空位聚合形成的孔洞的数量也不同。因此在 1305℃固溶后尽管偏析程度略有降低,但合金的持久性能并没有提高反而略有下降,其主要原因可能为在较高温度下,空位扩散聚合引起空洞较多的缘故。综合分析 SRR99 合金固溶处理组织及性能可以确定,合金经 1300℃/4h 处理具有良好的综合性能,选 1300℃/4h 为最佳固溶处理制度。

表 2 SRR99 合金在不同固溶处理制度下的持久性能
Table 2 Stress rupture properties under different solution treatment in SRR99 superalloy

Alloy	Creep life / h	Elongation / %	Heat treatment condition	Test condition
SRR99	209.11	15.94	1295℃/4h+ 1100℃/1h+ 870℃/16h	1050℃/150MPa
	216.23	24.84	1300℃/4h+ 1100℃/1h+ 870℃/16h	
	177.92	37.32	1305℃/4h+ 1100℃/1h+ 870℃/16h	

3 结论

- (1) 随着一次时效温度的提高,二次 γ' 相尺寸逐渐增大并向不规则形状转变; γ' 相体积分数逐渐增加,在 1150℃以上固溶时,析出三次 γ' 相, γ' 相体积分数下降。
- (2) 随着固溶温度的提高,合金中残余共晶减少,偏析减轻;SRR99 合金最佳热处理制度为 1300℃/4h AC + 1100℃/4h AC + 870℃/16h AC。
- (3) 随着固溶温度的提高,在 1050℃/150MPa 条件下,合金的持久寿命呈现先增加后降低的趋势。

参考文献

[1] 胡壮麒,刘丽荣,金涛,等.镍基单晶高温合金的发展[J].航空发动机,2005,31(3):1-7.
[2] 陈荣章.单晶高温合金的发展[J].材料工程,1995,(8):3-12.
[3] KHAN T. High temperature alloys for gas turbines and other application 1986[M]. Holland: D Reidel Publishing Company, 1986. 21-30.
[4] 孔祥鑫.第四代战斗机及其动力装置[J].航空科学技术,1994,(5):21-23.
[5] 陈金国.军用航空发动机的发展趋势[J].航空科学技术,1994,(5):9-12.
[6] FOSTER S M, NIELSEN T A, NAGY P. Development of a new

single crystal superalloy for industry gas turbines[A]. Superalloys 1988[C]. New York: The Metallurgical Society, 1988. 245-254.
[7] DIOLOGENT F, CARON P. On the creep behavior at 1033 K of new generation single crystal superalloys[J]. Mater Sci Eng A, 2004, 385: 245-257.
[8] MURAKUMOTO, KOBAYASHI T, KOIZUMI, et al. Creep behaviour of Ni-base single crystal superalloys with various γ' volume fraction[J]. Acta Mater, 2004, 52: 3737-3744.
[9] CARON P. On the effects of heat treatment on the creep behavior of a single crystal superalloy[J]. Scr Metall, 1986, 20(6): 875-880.
[10] EBERT L J, MACKAY R A. The development of γ-γ lamellar structures in a nickel-base superalloy during elevated temperature mechanical testing[J]. Metall Trans A, 1985, 16: 1969-1982.
[11] WIDMER R, ALLEN S M, PELLOUX R M. Advanced high-temperature alloys: processing and properties[M]. Ohio: ASM, 1986. 41-50.

收稿日期: 2008-05-04; 修订日期: 2008-07-24
作者简介: 王志辉(1975—),男,工程师,从事单晶高温合金制备与组织分析工作.联系地址:中国科学院金属研究所高温合金部(110006).
E-mail: wzhqq@imr.ac.cn