

热等静压温度对第三代单晶高温合金 DD10 组织的影响

Effect of Hot Isostatic Pressing Temperature
on the Microstructure of a Third Generation
Single Crystal Superalloy DD10

曹腊梅, 刘丽君, 陈晶阳, 薛 明

(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)

CAO La-mei, LIU Li-jun, CHEN Jing-yang, XUE Ming

(Science and Technology on Advanced High Temperature Structural

Materials Laboratory, Beijing Institute of Aeronautical

Materials, Beijing 100095, China)

摘要: 采用 OM, SEM 以及 EPMA 等手段对比研究了不同热等静压温度对第三代单晶高温合金 DD10 组织的影响。结果表明: 在 150MPa 压力条件下, 1290℃ 热等静压即可使第三代单晶高温合金 DD10 中的显微疏松完全闭合; 随热等静压温度的升高, 共晶体积分数逐渐减少, 热等静压温度达到 1310℃ 及以上温度, 共晶完全溶于基体。在 1340℃/150MPa 热等静压后, 合金中出现局部初熔。热等静压后 DD10 单晶高温合金的 γ' 相立方面度提高, 不同热等静压温度对 γ' 相的形貌影响基本相同。热等静压降低了 DD10 单晶高温合金的枝晶偏析, 并且热等静压温度越高, 枝晶偏析改善越明显。

关键词: DD10; 热等静压; 温度; 显微疏松; 共晶; 枝晶偏析

doi: 10.3969/j.issn.1001-4381.2013.06.001

中图分类号: TG132.3⁺2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2013)06-0001-04

Abstract: The effects of different hot isostatic pressing temperatures on the microstructures of the third generation single crystal superalloy DD10 were investigated by using optical microscope (OM), scanning electron microscope (SEM) and electron microprobe analyzer (EPMA). The results show that the hot isostatic pressing temperature 1290℃ was enough for the microporosity of DD10 to be eliminated completely at 150MPa; the volume fraction of eutectic was decreased markedly with the increase of the hot isostatic pressing temperature. The eutectic disappeared with hot isostatic pressing of 1310℃ or above, and there were internal incipient melting after hot isostatic pressing at 1340℃/150MPa. Meanwhile, the hot isostatic pressing process with different temperatures also resulted in more uniform morphology of γ' precipitates to the same extent. The dendritic segregation was homogenized gradually because of increasing of the hot isostatic pressing temperature.

Key words: DD10; hot isostatic pressing; temperature; microporosity; eutectic; dendritic segregation

镍基单晶高温合金具有较高的承温能力和优良的高温性能, 是制造先进航空发动机涡轮叶片的主要材料^[1,2]。目前, 商用单晶高温合金已经发展到第三代, 且每一代的承温能力要比上一代提高 30℃ 左右, 这主要依赖于 Re 及其他难熔元素 (Mo, Ta, W 等) 含量的增加^[1,3-5]。第三代单晶高温合金以高 Re (4.0%~6.0% (质量分数, 下同)) 和高难熔元素含量 (接近 20%) 为主要成分特征^[5-7]。这些难熔元素在提高合金蠕变强度的同时, 由于密度大且扩散速率慢, 在定向凝固过程中会形成严重的偏析。元素偏析在高温高载

荷的服役条件下会促进 TCP 相、胞状组织和二次反应区 (SRZ) 等有害组织的析出, 这些高温不稳定组织的存在将导致材料持久和蠕变等力学性能的大幅降低^[7,8]。同时, 定向凝固结晶过程中, 呈树枝状生长的高温合金熔体会因难溶气体溢出受限以及枝晶间补缩不足而产生显微疏松等缺陷。显微疏松破坏了铸件微观结构的完整性, 在服役过程中容易产生应力集中, 是单晶高温合金失效时的主要裂纹源, 降低显微疏松含量可显著提高合金性能^[9,10]。因此, 控制显微疏松及难熔元素偏析成为第三代单晶高温合金研制与使用的关键。

热等静压(Hot Isostatic Pressing, HIP)是铸造高温合金消除显微疏松、降低偏析、提高力学性能的最有效途径^[9,11,12]。国外对单晶高温合金材料的热等静压研究比较成熟,第二代单晶高温合金的热等静压已获得工程应用。而国内高温合金热等静压的研究与应用多集中在等轴晶高温合金领域,对含 Re 单晶高温合金材料热等静压的报道还很少。本工作主要研究了热等静压前后第三代单晶高温合金 DD10 中显微疏松、共晶、枝晶偏析以及 γ' 相的变化,分析了不同热等静压温度对显微组织和枝晶偏析的影响规律。

1 实验材料及方法

实验用 DD10 单晶高温合金的成分如表 1 所示,采用 HRS 定向凝固工艺制备的[001]结晶取向的单晶试棒尺寸为 $\phi 15\text{mm} \times 160\text{mm}$ 。

表 1 DD10 单晶高温合金成分(质量分数/%)

Table 1 Chemical composition of DD10 (mass fraction/%)

Cr	Co	Mo	W	Re	Al	Ta	C	Ni
4	12	2	6	5	5	7	0.02	Bal

铸态试棒分别经 1290℃/150MPa, 1300℃/150MPa, 1310℃/150MPa, 1320℃/150MPa, 1330℃/150MPa, 1340℃/150MPa 热等静压处理后取样进行组织观察,试样编号分别为 1[#]-铸态,2[#]-1290℃/150MPa, 3[#]-1300℃/150MPa, 4[#]-1310℃/150MPa,

5[#]-1320℃/150MPa,6[#]-1330℃/150MPa,7[#]-1340℃/150MPa。试样经磨抛后用 LEICA DM600M 光学显微镜(OM)观察显微疏松,经 1%(体积分数,下同)氢氟酸+33%乙酸+33%硝酸+33%蒸馏水的混合溶液浸蚀后,用光学显微镜观察共晶,用 ZEISS SUPRA55 型场发射扫描电镜(FE-SEM)观察 γ' 相;采用 Image-Pro 软件统计 γ' 相的尺寸,点分析法统计共晶和 γ' 相的体积分数。在 JXA-8100 型电子探针(EPMA)上测定枝晶间和枝晶干处元素的质量分数,采用公式(1)计算元素 i 的偏析系数(k_i)。

$$k_i = c_i^{\text{inter}} / c_i^{\text{core}}$$

(1)

式中 c_i^{inter} 和 c_i^{core} 分别表示合金元素 i 在枝晶间和枝晶干的质量分数。当 $k_i > 1$ 时,元素 i 富集于枝晶间;当 $k_i < 1$ 时,元素 i 富集于枝晶干。

2 结果与分析

2.1 热等静压温度对 DD10 单晶高温合金显微疏松的影响

图 1 所示为热等静压前后 DD10 单晶高温合金不同状态的显微疏松的形貌与分布。图 1(a)是铸态试样中显微疏松的光学组织图,图 1(b)是铸态显微疏松在扫描电镜下的形貌。由图 1(a),(b)可见,显微疏松分布于枝晶间,呈不规则形貌,体积分数为 0.4%。

经 1290℃/150MPa 热等静压后,试样中显微疏松完全消除,如图 1(c)所示。图 1(c)中箭头所指处灰黑

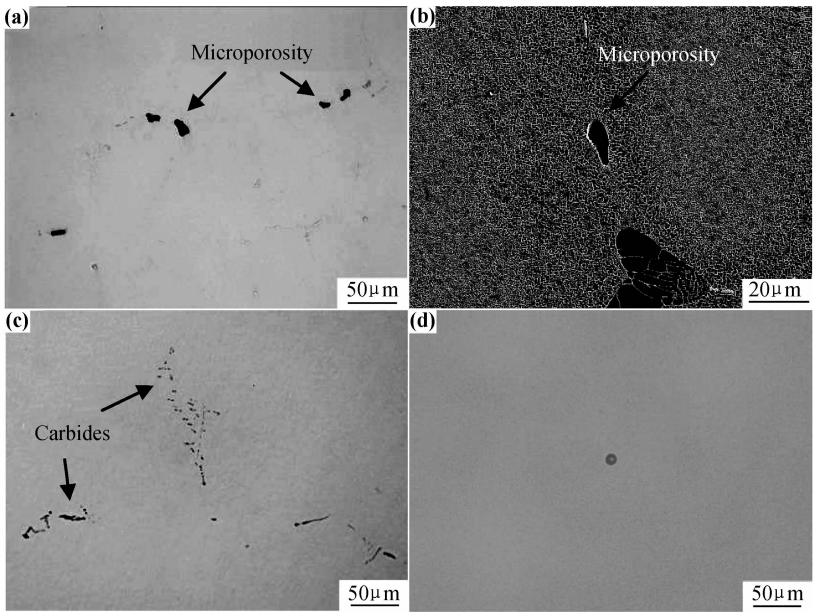


图 1 DD10 单晶高温合金不同状态的显微疏松分布及其形貌
(a)铸态光学组织;(b)铸态显微疏松 SEM 形貌;(c) HIP-1290℃/150MPa 光学组织;(d) HIP-1340℃/150MPa 光学组织

Fig. 1 Distribution and morphology of microporosity in single crystal superalloy DD10 at different conditions

(a) as-cast; (b) morphology of microporosity in the as-cast observed by SEM; (c) HIP-1290℃/150MPa; (d) HIP-1340℃/150MPa

色衬度组织为热等静压后的碳化物,其形貌、数量和尺寸与铸态相比无显著变化。当在同样压力情况下采取 1300~1340℃ 的更高温度进行热等静压,DD10 单晶高温合金中的显微疏松均得以全部闭合,但是在 1340℃ 热等静压后,合金中出现了局部初熔,如图 1(d)所示。

热等静压过程中,DD10 单晶高温合金处于高温和高压的作用下,铸态下的显微疏松通过高温蠕变逐渐收缩,表面相互接触,然后通过高温原子扩散彼此融为一体^[13,14]。有研究表明^[11,14],当热等静压的压力一定时,存在一个临界温度,低于该温度不能达到完全闭合显微疏松的效果。而当温度过高时,则可能使合金中的低熔点相熔化。上述实验说明,DD10 单晶高温合金铸态组织中存在的 0.4% 的显微疏松,在 150MPa 压力条件下 1290℃ 温度的热等静压即可完

全闭合;热等静压的温度应低于 1340℃,防止合金中出现初熔。

2.2 热等静压温度对 DD10 单晶高温合金共晶和枝晶偏析的影响

DD10 单晶高温合金热等静压前后的共晶分布如图 2 所示。从图 2 可以看出,铸态试样的枝晶间存在呈白色衬度的($\gamma+\gamma'$)共晶,如图 2(a)的箭头所示,体积分数为 2.4%。共晶形成于定向凝固后期,其数量在一定程度上反映了成分偏析程度,数量多则表明偏析严重。热等静压后 DD10 单晶高温合金中共晶明显减少,并且随热等静压温度的升高,共晶体积分数逐渐降低,如图 2(b)~(f)所示。经 1290℃/150MPa 和 1300℃/150MPa 热等静压后,残余共晶的体积分数分别为 0.3% 和 0.1%;当热等静压温度高于 1310℃ 时,共晶完全溶于基体,如图 2(d),(e),(f)所示。

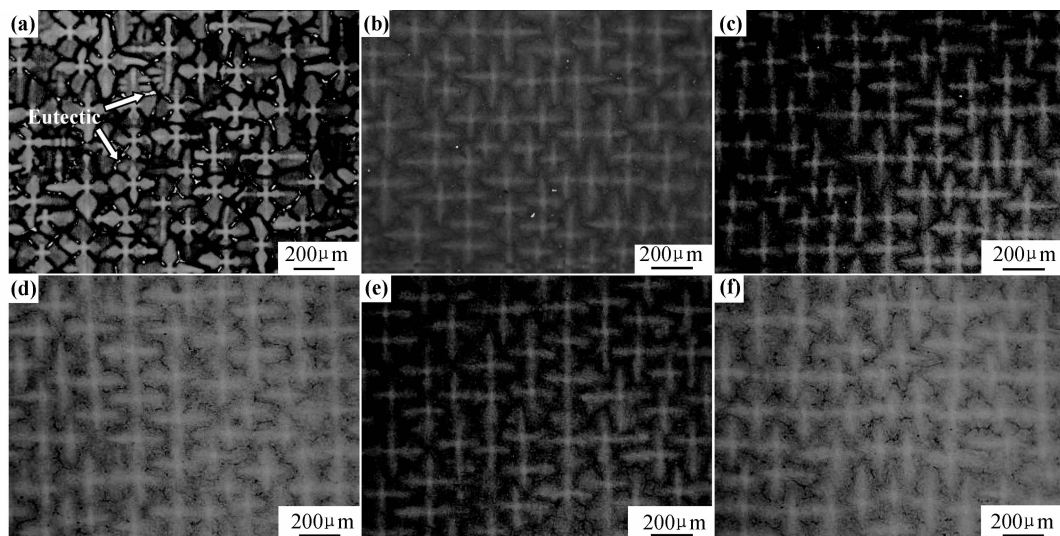


图 2 DD10 单晶高温合金不同状态的共晶分布 (a)铸态;(b)HIP-1290℃/150MPa;

(c)HIP-1300℃/150MPa;(d)HIP-1310℃/150MPa;(e)HIP-1320℃/150MPa;(f)HIP-1330℃/150MPa

Fig. 2 Eutectic distribution of single crystal superalloy DD10 at different conditions (a) as-cast; (b) HIP-1290℃/150MPa;

(c) HIP-1300℃/150MPa; (d) HIP-1310℃/150MPa; (e) HIP-1320℃/150MPa; (f) HIP-1330℃/150MPa

图 3 为在铸态和不同热等静压制度下 DD10 单晶高温合金中四种元素偏析系数变化曲线。热等静压前后元素的偏析规律相同,即元素 Re 和 W 的偏析系数 <1 ,偏析于枝晶干,而 Al 和 Ta 的偏析系数 >1 ,偏析于枝晶间,这与以往的报道是相一致的^[15,16]。经热等静压后,元素 Re 和 W 的偏析系数变大,Al 和 Ta 的偏析系数变小,说明元素的偏析程度得到改善。随着热等静压温度的升高,偏析程度改善更明显。元素 Re 和 W 的偏析系数分别由铸态的 0.52 和 0.68 增加到 1290℃ 的 0.55 和 0.74,及 1330℃ 的 0.72 和 0.93,而元素 Al 和 Ta 则分别由 1.23 和 1.56 降低到 1290℃ 的 1.14 和 1.24,及 1330℃ 的 1.03 和 1.07。

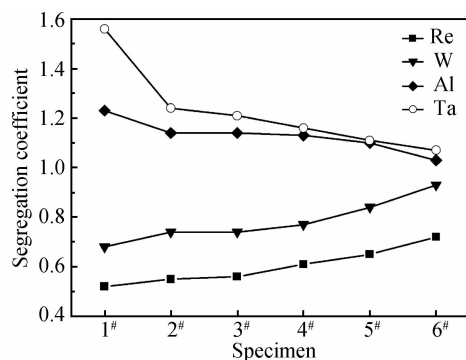


图 3 DD10 单晶高温合金不同状态的偏析系数

Fig. 3 Segregation coefficient of single crystal superalloy DD10 at different conditions

热等静压过程中的高温高压促进了原子从高浓度区域向低浓度区域的扩散,热等静压温度越高,扩散通量越大,原子的扩散速率越快^[13,14]。因此,热等静压促进了 DD10 单晶高温合金中共晶的溶解,当热等静压温度达到 1310℃ 及以上温度时,共晶完全消除。同时,热等静压降低了 DD10 单晶高温合金中的枝晶偏析,并且热等静压温度越高,枝晶偏析改善越

明显。

2.3 热等静压温度对 DD10 单晶高温合金 γ' 相的影响

图 4 所示为热等静压前后 DD10 单晶高温合金枝晶干处 γ' 相形貌。铸态下,枝晶干处的 γ' 相呈现出蝶形不规则形貌,如图 4(a) 所示。经过热等静压后, γ' 相立方化程度明显提高,如图 4(b)~(f) 所示,不同热等静压温度对 γ' 相的形貌影响基本相同。

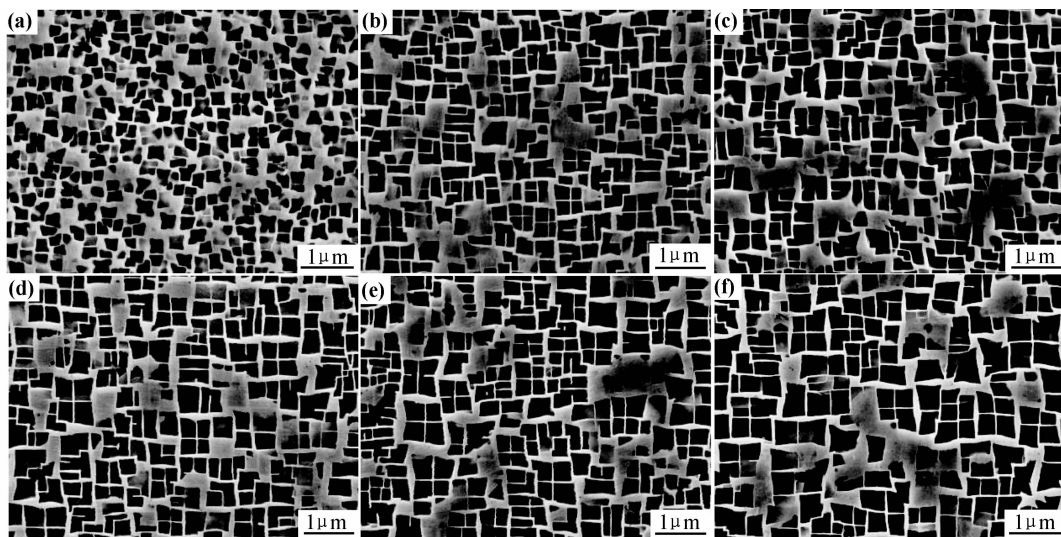


图 4 DD10 单晶高温合金不同状态的 γ' 相形貌

(a) 铸态; (b) HIP-1290℃/150MPa; (c) HIP-1300℃/150MPa; (d) HIP-1310℃/150MPa; (e) HIP-1320℃/150MPa; (f) HIP-1330℃/150MPa

Fig. 4 Morphology of γ' precipitates of single crystal superalloy DD10 at different conditions (a) as-cast; (b) HIP-1290℃/150MPa; (c) HIP-1300℃/150MPa; (d) HIP-1310℃/150MPa; (e) HIP-1320℃/150MPa; (f) HIP-1330℃/150MPa

热等静压过程中的均匀化作用改变了 γ/γ' 点阵错配度,使 γ' 相立方度提高。不同热等静压温度对 γ' 相的形貌影响基本相同。

3 结论

(1) 在 150MPa 压力条件下,1290℃ 热等静压即可使第三代单晶高温合金 DD10 中的显微疏松完全闭合;1340℃/150MPa 热等静压后,DD10 单晶高温合金中出现局部初熔。

(2) 随热等静压温度的升高,DD10 单晶高温合金中共晶体积分数逐渐减少,热等静压温度达到 1310℃ 及以上温度,共晶完全溶于基体。

(3) 热等静压使 DD10 单晶高温合金元素偏析得到改善,随着热等静压温度的升高,成分均匀化改善幅度提高。

(4) 热等静压使 DD10 单晶高温合金枝晶干处 γ' 相立方度提高,不同热等静压温度对 γ' 相的形貌影响基本相同。

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.
HU Z Q, LIU L R, JIN T, et al. Development of the Ni-base single crystal superalloys[J]. Aeroengine, 2005, 31(3): 1-7.
- [2] 陈荣章. 单晶高温合金发展现状[J]. 材料工程, 1995, (8): 3-12.
CHEN R Z. Development status of single crystal superalloys[J]. Journal of Materials Engineering, 1995, (8): 3-12.
- [3] REED R C. The superalloys: Fundamentals and applications [M]. Cambridge, UK: Cambridge University Press, 2006.
- [4] 石琳. 涡轮叶片用单晶高温合金的发展[J]. 航空维修与工程, 2000, (6): 35-37.
SHI L. Evolution of superalloys for single crystal turbine blades [J]. Aviation Maintenance & Engineering, 2000, (6): 35-37.
- [5] 曹腊梅, 杨曦桥, 薛明, 等. 定向凝固过程中温度参数对含 Re 镍基单晶高温合金铸态组织的影响[J]. 材料工程, 2012, (10): 8-11.
CAO La-mei, YANG Xi-qiao, XUE Ming, et al. Influence of temperature parameters during directional solidification on structure of as-cast rhenium-containing Ni-base single crystal superalloy [J]. Journal of Materials Engineering, 2012, (10): 8-11.

(下转第 24 页)

- tion of additive and waveform on the throwing power of Ni-Co alloy electroforming solution [J]. *Materials Protection*, 2009, 42 (9): 30—32.
- [6] TURY B, RADNÓCZI G Z, RADNÓCZI G, et al. Microstructure properties of pulse plated Ni-Co alloy [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2007, 202(2): 331—335.
- [7] 曾华梁, 吴仲达, 陈钊武, 等. 电镀工艺手册[M]. 北京: 机械工业出版社, 2002.
- [8] 肖亚庆. 铝加工技术实用手册[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2005.
- [9] EL-SHERIK A M, SHIROKOFF J, ERB U. Stress measurements in nanocrystalline Ni electrodeposit [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2005, 389(1—2): 140—143.
- [10] 黄子勋, 吴纯素. 电镀理论[M]. 北京: 中国农业机械出版社, 1982.
- [11] 王伊卿, 赵文珍, 唐一平, 等. Ni-Co 合金电铸工艺及性能研究 [J]. *兵器材料科学与工程*, 2000, 23(3): 39—43.
WANG Yi-qing, ZHAO Wen-zhen, TANG Yi-ping, et al. Study on electroforming processing and properties of Ni-Co alloy [J]. *Ordinance Material Science and Engineering*, 2000, 23(3): 39—43.
- [12] 张芳, 荆天辅, 乔桂英, 等. 脉冲电沉积钴镍合金层微观结构的研究 [J]. *电镀与涂饰*, 2001, 20(6): 1—3.
- *****
- (上接第 4 页)
- [6] 东华. 第三代单晶高温合金[J]. *航空制造工程*, 1995, (12): 9—11.
DONG H. The third generation single crystal superalloys [J]. *Aviation Engineering & Maintenance*, 1995, (12): 9—11.
- [7] ERICKSON G L. The development of CMSX-10, a third generation SX casting superalloy [A]. *The Second Pacific Rim International conference on Advanced Materials and Processing* [C]. Kyongju, Korea: TMS, 1995. 18—22.
- [8] BURGEL R, PORTELLA P D, PREUHS J. Recrystallization in single crystals of nickel base superalloys [A]. POLLOCK T M, KISSINGER R D, BOWMAN R R, et al. *Superalloy 2000* [C]. Warrendale, PA, USA: TMS, 2000. 229—238.
- [9] CHANG J C, CHOI C, KIM J C, et al. Development of microstructure and mechanical properties of a Ni-base single-crystal superalloy by hot-isostatic pressing [J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2003, 12(4): 420—425.
- [10] FRITZEMEIER L G. The influence high thermal gradient casting, hot isostatic pressing and alternate heat treatment on the structure and properties of a single crystal nickel base superalloy [A]. REICHMAN S, DUHL D N, MAURER G, et al. *Superalloys 1988* [C]. Champion, PA: TMS, 1988. 305—314.
- [11] 汤鑫, 刘发信, 李爱兰, 等. 细晶铸造 K403 合金热等静压及热处理工艺研究 [J]. *航空材料学报*, 2003, 23(增刊 1): 45—50.
TANG X, LIU F X, LI A L, et al. Investigation on hot isostatic pressing and heat treating process for fine grain cast K403 alloy [J]. *Journal of Aeronautical Materials*, 2003, 23(S1): 45—50.
- [12] 黄荣芳, 于维成, 唐亚俊, 等. 热等静压对铸造高温合金疲劳性能的影响 [J]. *机械工程材料*, 1988, (3): 50—53.
- ZHANG Fang, JING Tian-fu, QIAO Gui-ying. Studies on the microstructure of pulse electrodeposited cobalt-nickel alloy deposits [J]. *Electroplating & Finishing*, 2001, 20(6): 1—3.
- [13] 许伟长, 戴品强, 郑耀东. 钴含量对电沉积纳米晶镍钴合金组织与力学性能的影响 [J]. *中国有色金属学报*, 2010, 20(1): 92—99.
XU Wei-chang, DAI Pin-qiang, ZHENG Yao-dong. Effect of Co content on structures and mechanical properties of electrodeposited nanocrystalline Ni-Co alloys [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2010, 20(1): 92—99.
-
- 收稿日期: 2012-01-09; 修订日期: 2012-12-03
- 作者简介: 裴和中 (1963—), 男, 副教授, 研究方向为表面技术与功能膜材料、腐蚀理论与防腐技术, 联系地址: 云南省昆明市昆明理工大学莲华校区材料科学与工程学院材料加工工程系 (650093), E-mail: peihezong@vip.qq.com
- 通讯作者: 史庆南 (1956—), 男, 教授, 研究方向为材料成形与组织性能控制、材料制备与加工过程模拟, 联系地址: 云南省昆明市昆明理工大学莲华校区材料科学与工程学院材料加工工程系 (650093), E-mail: shikust@vip.163.com
-
- HUANG R F, YU W C, TANG Y J, et al. The effect of hot-isostatic pressing on fatigue properties of cast superalloy [J]. *Materials for Mechanical Engineering*, 1998, (3): 50—53.
- [13] ATKINSON H, DAVIES S. Fundamental aspects of hot isostatic pressing: An overview [J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2000, 31(12): 2981—3000.
- [14] 郭建亭. 高温合金材料学 [M]. 北京: 科学出版社, 2008.
- [15] FENG Q, CARROLL L J, POLLOCK T M. Solidification segregation in ruthenium-containing nickel-base superalloys [J]. *Metallurgical and Materials Transactions*, 2006, 37A(6): 1949—1962.
- [16] 陈晶阳, 胡聘聘, 冯强, 等. Ru 对镍基单晶热暴露组织演变及持久性能的影响 [J]. *稀有金属材料与工程*, 2011, 40(12): 2111—2116.
CHEN J Y, HU P P, FENG Q, et al. Effects of Ru on microstructural evolution during thermal exposure and stress-rupture property of Ni-based single crystal superalloys [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2011, 40(12): 2111—2116.
-
- 收稿日期: 2013-02-28; 修订日期: 2013-03-25
- 作者简介: 曹腊梅 (1966—), 女, 研究员, 工学硕士, 现从事高温结构材料研究, 联系地址: 北京市 81 信箱 1 分箱 (100095), E-mail: amy.clm@sohu.com
- 通讯作者: 刘丽君 (1988—), 女, 助理工程师, 工学硕士, 现从事高温结构材料研究, 联系地址: 北京市 81 信箱 1 分箱 (100095), E-mail: liulijun45@gmail.com