

固溶温度对单晶镍基合金成分偏析和蠕变行为的影响

田素贵, 李秋阳, 郭忠革, 薛永超, 曾 征, 舒德龙, 谢 君

(沈阳工业大学 材料科学与工程学院, 沈阳 110870)

摘 要: 通过对不同温度固溶处理合金枝晶干/间区域进行成分分析、蠕变性能测试及组织形貌观察, 研究固溶温度对一种无 Re 单晶镍基合金成分偏析和蠕变行为的影响。结果表明: 经不同温度固溶处理后, 合金中枝晶干/间区域具有不同的偏析程度, 随固溶温度提高, 元素偏析程度降低, 可明显提高合金的蠕变抗力和延长蠕变寿命。800 °C 蠕变期间, 合金中 γ' 相仅形成串状结构, 未形成完全筏状组织。合金在中温蠕变期间的变形机制是位错在基体中滑移和剪切 γ' 相, 其中, 在基体中发生大量位错的单取向、双取向滑移, 可产生形变硬化作用, 阻碍位错运动, 加之 γ'/γ 两相共格界面的应力场作用, 可抑制位错剪切进入 γ' 相, 是使合金在稳态蠕变期间保持较低应变速率的主要原因。

关键词: 单晶高温合金; 成分偏析; 固溶热处理; 蠕变; 变形机制

中图分类号: TG146.1

文献标志码: A

Influence of solution temperature on composition segregation and creep behaviors of single crystal nickel based superalloy

TIAN Su-gui, LI Qiu-yang, GUO Zhong-ge, XUE Yong-chao, SHU De-long, XIE Jun

(School of Materials Science and Engineering, Shenyang University of Technology, Shenyang 110870, China)

Abstract: By means of solution treatment at various temperatures, creep properties measurement and microstructure observation, the effects of heat treatment on the composition segregation and creep properties of a single crystal nickel-based superalloy were investigated. The results show that the various segregation extents of the elements display in the interdendrite/dendrite regions of the alloy solution-treated at different temperatures, and the segregation extent of the elements is improved with the increase of the solution temperature, which may obviously improve the creep resistance and prolong the creep life of the alloy. During the creep at 800 °C, the γ' phase in the alloy only forms bunch-like structure, and no fully rafting structure forms. The deformation mechanisms of the alloy during creep at intermediate temperature/higher stress are the dislocations slipping in the matrix and shearing into γ' phase. Thereinto, significant amount of dislocations with single oriented and double oriented slipping features activated in the γ matrix may hinder dislocation motion due to the effect of deformation strengthening, and the stress field effect in the coherent interface of γ'/γ phase can restrain dislocation shearing into γ' phase, which is thought to be the main reason why the alloy keeps a lower strain rate during steady state creep.

Key words: single crystal superalloy; composition segregation; solution treatment; creep; deformation mechanism

单晶镍基合金具有良好的高温力学和抗蠕变性能, 现已替代传统的多晶材料, 广泛应用于制作现代

航空发动机、燃气轮机的涡轮叶片^[1-4]。由于单晶合金在服役期间的蠕变损伤是导致叶片部件失效的主要形

式,故单晶合金在服役期间的蠕变损伤与变形机制得到广大研究者的关注。随着对航空发动机叶片部件安全性、可靠性及长寿命性能的要求日益提高,需要单晶合金有更强的承温能力和更长的蠕变寿命,因此,研制高性能单晶合金是当前材料工作者的首要任务。

镍基高温合金的组织结构主要包括 γ 基体、 γ' 强化相、 γ'/γ 两相共晶组织及MC碳化物,其力学性能在很大程度上取决于微观组织的形态及其成分的均一性^[5]。研究表明,SRR99合金在980℃蠕变初期激活的螺型位错可在 γ 基体中滑移^[6],稳态蠕变期间,合金中 γ' 相已转变成筏形结构,其 γ 基体中激活的形变位错可通过攀移方式越过筏状 γ' 相^[7],而蠕变第三阶段的特征是孔洞在 γ'/γ 两相界面处形核及聚集长大,并发生筏形 γ' 相的解筏,其中解筏速率对合金的蠕变寿命有重要影响^[8]。难溶元素(W+Ta+Mo+Re)在镍基单晶合金两相中有较大的溶解度,且随难溶元素的含量增加,单晶合金的高温力学及蠕变性能得到显著提高^[1,9]。但随着难溶元素含量增加,枝晶间/枝晶臂区域的成分偏析程度加剧,可大幅度降低合金的蠕变性能^[3]。

提高固溶处理温度可有效改善单晶合金中难熔元素在枝晶干/枝晶间的偏析程度^[10-13],提高初熔温度,可有效调整合金中 γ' 相的数量、尺寸、形态和分布,进一步发挥合金的性能潜力^[14-15]。由于新一代镍基单晶合金中加入了微量元素C、B和Hf等,降低了合金的初熔温度。采用较为复杂的固溶热处理工艺可避免合金发生初熔,如CMSX-10合金采用低升温速率、分段进行固溶处理,可实现合金不发生初熔、并达到消除共晶及改善枝晶偏析程度的目的^[14]。

由于加入Re元素可大幅度提高单晶合金的成本,故其广泛应用受到限制,因此,研制低成本无Re单晶合金是材料研究者的重要任务。由于航空发动机从启动到稳定运行经历了由中温/高应力到高温/低应力的过程,且不同成分合金在不同温度区间表现出不同的蠕变特性^[16]。尽管在高温/低应力条件下的蠕变行为已有文献报道^[17-19],但有关固溶温度对高含量难熔元素无Re单晶镍基合金成分偏析的影响及无Re单晶镍基合金在中温/高应力条件下的蠕变行为的研究报道很少。

据此,本文作者设计并制备出一种无Re单晶镍基合金,通过对该无Re单晶合金进行不同温度的固溶处理及中温蠕变性能测定,研究固溶温度对合金中温蠕变行为的影响,以期合金的开发与应用提供理论依据。

1 实验

通过选晶法在真空定向凝固炉中以高温梯度将成分为Ni-5Al-8Ta-5W-5Mo-5Co-5Cr的母合金制取[001]取向的单晶镍基合金试棒,确定单晶试棒的生长方向与[001]取向的偏差在7°以内。为了考察固溶温度对合金成分偏析与蠕变性能的影响,选取不同温度进行固溶热处理,热处理工艺如下:

1) (1280℃, 2 h, AC)+(1300℃, 4 h, AC)+(1080℃, 4 h, AC)+(870℃, 24 h, AC)。

2) (1280℃, 2 h, AC)+(1310℃, 4 h, AC)+(1080℃, 4 h, AC)+(870℃, 24 h, AC)。

经不同工艺完全热处理后,采用SEM/EDS对合金的枝晶间/臂进行微区成分分析,考察固溶温度对成分偏析的影响。将经不同工艺完全热处理的合金试棒加工成横截面为4.5 mm×2.5 mm、标距为20 mm的板状蠕变试样,片状试样的宽面法线与[100]晶向平行。蠕变试样经机械研磨及抛光后,置入GWT504型高温蠕变试验机中,在800~840℃和750~800 MPa范围内进行蠕变性能测试,绘制蠕变曲线,考察固溶温度及成分偏析对合金中温蠕变性能的影响,在施加的应力和温度范围内,测算单晶镍基合金的表观蠕变激活能和表观应力指数。在SEM-TEM下对蠕变前后的合金进行组织形貌观察与位错组态分析,考察合金在蠕变期间的组织演化规律与变形特征。

2 结果与分析

2.1 固溶温度对成分偏析的影响

铸态单晶镍基合金试棒横截面的枝晶形态如图1所示。表明二次枝晶的生长方向平行于[100]和[010]取向,测算出一次枝晶的枝晶间距为270~300 μm,二次枝晶的间距为80~100 μm。由于合金中存在较多的难熔元素W、Mo和Ta等,故在合金的枝晶臂/间存在成分偏析。

采用SEM-EDS在合金的枝晶臂和枝晶间区域进行成分分析,并根据式(1)计算出各元素在枝晶臂/间的偏析系数,结果列于表1。

$$K = \frac{C_2 - C_1}{C_1} \times 100\% \quad (1)$$

式中: K 是偏析系数; C_1 是枝晶臂区域的元素含量; C_2 是枝晶间的元素含量。

表 1 元素在枝晶间/臂的成分分布及偏析系数

Table 1 Distribution and segregation coefficients of elements in interdendrite/dendrite regions

Sample state	Area	Mass fraction/%							K/%						
		Al	Ta	W	Cr	Mo	Co	Ni	Al	Ta	W	Cr	Mo	Co	Ni
As-cast	Inter-dendrite	5.36	10.10	4.57	5.33	5.65	5.32	Bal.	24.94	17.85	-25.81	-12.34	-30.59	11.76	Bal.
	Dendrite	4.96	8.57	6.16	6.08	8.14	4.76	Bal.							
Solution-treated at 1300 °C	Inter-dendrite	5.01	9.64	4.98	5.58	6.08	5.18	Bal.	7.97	6.87	-8.29	-4.94	-9.79	4.86	Bal.
	Dendrite	4.64	9.02	5.43	5.87	6.74	4.94	Bal.							
Solution-treated at 1310 °C	Inter-dendrite	4.92	9.45	5.07	5.64	6.23	5.10	Bal.	2.29	2.27	-3.61	-1.57	-5.46	2.20	Bal.
	Dendrite	4.81	9.24	5.26	5.73	6.59	4.99	Bal.							

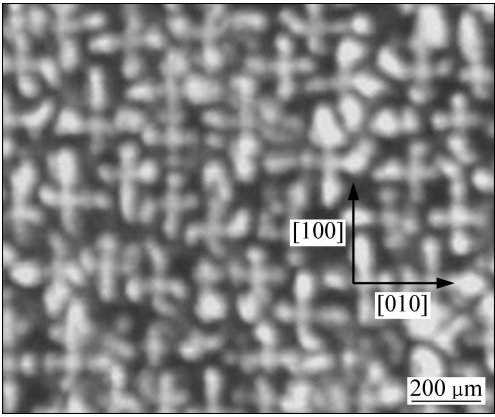


图 1 单晶镍基合金在(001)横断面的枝晶形貌
Fig. 1 Dendrite morphology of single crystal nickel-based superalloy on (001) plane

表 1 表明，在铸态单晶合金中各元素在不同区域均有较大程度的成分偏析；Al、Ta 和 Co 为正偏析元素，主要富集在枝晶间区域。W、Mo 和 Cr 为负偏析元素，富集于枝晶臂区域。其中，最大正偏析元素为 Al，偏析系数达 24.94%，最大负偏析元素为 Mo，偏析系数达-30.59%。

单晶合金经不同温度固溶处理后，各元素在枝晶间/臂区域的均匀化程度有较大幅度改善，经 1300 °C 固溶及热处理后，元素 Al 的偏析系数降低至 7.97%，Mo 的偏析系数降低到-9.79%。合金经 1310 °C 固溶及热处理后，元素的偏析程度可进一步减小，Al 和 Mo 的偏析系数分别降低到 2.29% 和-5.46%。这表明提高固溶温度可有效降低元素的偏析程度。

2.2 合金的蠕变行为

单晶镍基合金分别经 1300 和 1310 °C 固溶及完全热处理后，在 800 °C、775 MPa 测定的蠕变曲线如图 2 所示。由图 2 可以看出，经过不同温度固溶处理后，合金表现出不同的蠕变特性和寿命。经 1300 °C 固溶

处理合金测定的蠕变曲线，在稳态蠕变期间有较大的应变速率，测定的蠕变寿命为 52 h，如图 2 中曲线 1 所示。经 1310 °C 固溶处理后合金测定的蠕变曲线如曲线 2 所示，可以看出，合金在稳态蠕变区间表现出较小的应变速率，蠕变寿命提高到 133 h。这表明经高温固溶处理后合金具有较好的蠕变抗力和较长的蠕变寿命。

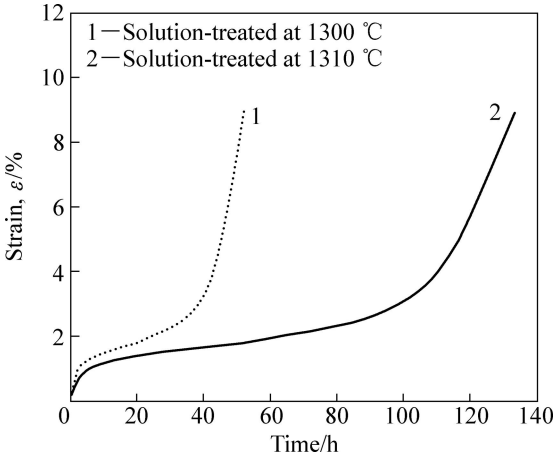


图 2 固溶温度对合金蠕变特性的影响
Fig. 2 Effects of solution temperature on creep properties of alloy

合金经 1310 °C 固溶及完全热处理后，在中温不同条件测定的蠕变曲线如图 3 所示。在不同温度施加 775 MPa 时测定的蠕变曲线如图 3(a)所示，其中，合金在 760 °C 稳态蠕变期间表现出较小的应变速率，测定出合金在稳态期间的应变率约为 $8.76 \times 10^{-5} \text{ h}^{-1}$ ，稳态期间持续的时间约为 220 h，蠕变寿命为 332 h，如曲线 3 所示。随着蠕变温度提高到 780 °C，合金在稳态蠕变期间的应变速率为 $1.27 \times 10^{-4} \text{ h}^{-1}$ ，蠕变寿命为 167 h，如曲线 2 所示。随蠕变温度提高到 800 °C，合金在稳态蠕变期间的应变速率提高到 $1.55 \times 10^{-4} \text{ h}^{-1}$ ，蠕变寿命大幅度降低到 84 h，如曲线 1 所示。即随温

度提高,合金在稳态蠕变期间的应变速率增加,蠕变寿命明显降低,表现出明显的施加温度敏感性。

合金在 800 °C 施加不同应力测定的蠕变曲线如图 3(b)所示。当施加应力为 750 MPa 时,测定出合金在稳态蠕变期间的应变率为 $6.7 \times 10^{-5} \text{ h}^{-1}$,蠕变寿命为 260 h,如曲线 3 所示。随施加应力提高到 775 MPa,测定出合金在稳态蠕变期间的应变率为 $1.30 \times 10^{-4} \text{ h}^{-1}$,蠕变寿命为 133 h,如曲线 2 所示。这表明合金在稳态蠕变期间的应变速率随施加的温度和应力提高而增大,蠕变寿命随温度和应力的增加而减小。当施加的应力继续提高到 800 MPa 时,合金在稳态蠕变阶段的时间较短;当其应变速率进一步提高到 $1.55 \times 10^{-4} \text{ h}^{-1}$,其蠕变寿命缩短到 84 h,如曲线 1 所示。

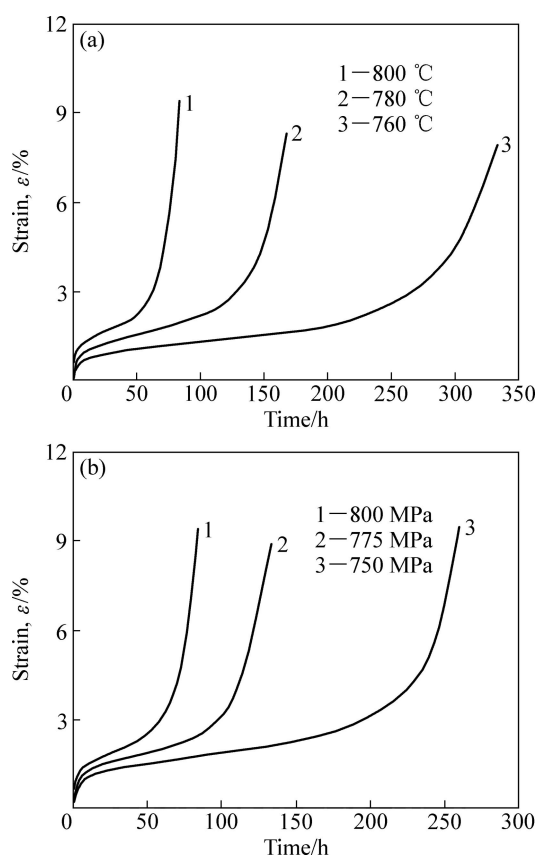


图 3 合金在施加不同温度和应力条件测定的蠕变曲线

Fig. 3 Creep curves of alloy at various temperatures and stresses: (a) Applied stress of 775 MPa at various temperatures; (b) Different applied stresses at 800 °C

单晶合金在施加载荷的瞬间产生瞬间应变,随着蠕变的进行,合金的形变硬化作用致使应变速率降低,直至蠕变进入稳态阶段。蠕变一旦进入稳态阶段,合金的应变速率保持恒定,其稳态期间的应变速率可用 Dorm 定律描述:

$$\dot{\epsilon}_{ss} = A(\sigma_A - \sigma_0)^n \exp\left(-\frac{Q_{app}}{RT}\right) \quad (2)$$

式中: $\dot{\epsilon}_{ss}$ 为稳态蠕变速率; A 为与材料组织有关的常数; σ_A 为外加应力; σ_0 为内摩擦应力; n 为表观应力指数; R 为摩尔气体常数; T 为热力学温度; Q_{app} 为表观蠕变激活能。

将图 3 中各曲线在稳态期间的应变速率代入式 (2), 绘出合金在不同条件下稳态蠕变期间的应变速率与温度倒数之间的关系 ($\ln \dot{\epsilon}_{ss} - 1/T$), 结果如图 4(a) 所示; 绘出合金在恒定温度施加不同应力稳态期间的应变速率与施加应力之间的关系 ($\ln \dot{\epsilon}_{ss} - \sigma_A$), 结果如图 4(b) 所示。进而求出在施加温度和应力条件下合金在稳态期间的表观蠕变激活能为 $Q_c = 568.3 \text{ kJ/mol}$, 表观应力指数 $n = 13.8$ 。由此可以推断, 在施加温度和应力的范围内, 位错在基体中滑移和剪切 γ' 相是合金在稳态蠕变期间的主要变形机制。

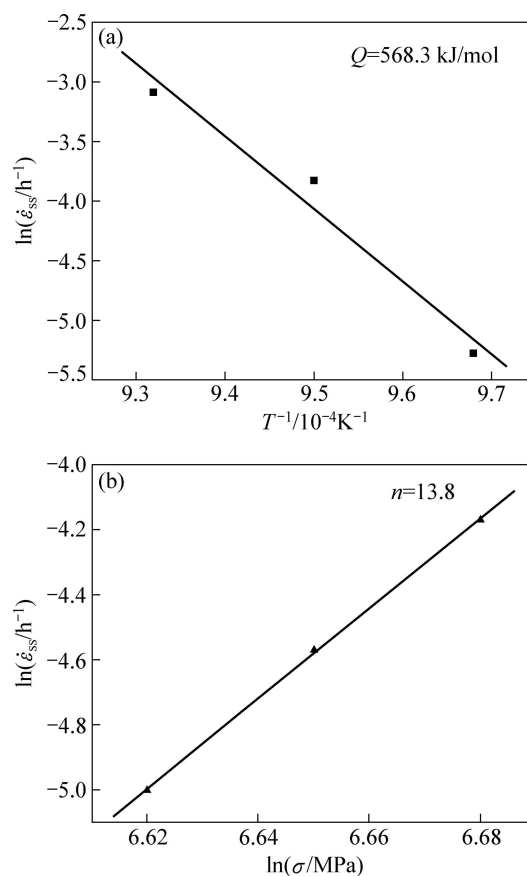


图 4 合金在稳态蠕变期间的应变速率与施加温度和应力之间的关系

Fig. 4 Dependence of strain rate of alloy during steady state creep on applied temperature (a) and stress (b)

2.3 蠕变期间的组织演化

经 1310 °C 固溶及完全热处理后,单晶镍基合金的

组织结构由立方 γ' 相以共格方式镶嵌在 γ 基体所组成, 立方 γ' 相的边缘尺寸为 $0.4\sim 0.5\ \mu\text{m}$, 且立方 γ' 相沿 $\langle 100 \rangle$ 方向规则排列, 如图 5 中箭头所示。

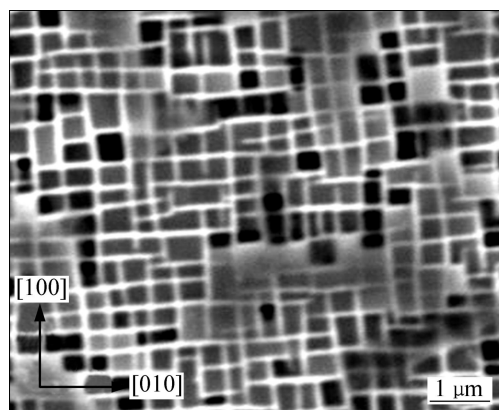


图 5 单晶镍基合金经完全热处理后的组织形貌

Fig. 5 Microstructure of single crystal nickel based superalloy after full heat treatment

合金经 $1310\ ^\circ\text{C}$ 固溶及完全热处理后, 在 $800\ ^\circ\text{C}$ 、 $775\ \text{MPa}$ 条件下蠕变 $133\ \text{h}$ 断裂后, 样品不同区域的组织形貌如图 6 所示。观察样品的法线方向为 $[100]$ 取向, 样品经化学腐蚀后, γ' 相被腐蚀溶解(见图 6 中的黑暗区域), γ 基体相被保留(见图 6 中的白色区域)。由于样品中不同区域发生不同程度的塑性变形, 故不同区域具有不同的组织形貌, 因此, 根据不同区域的组织形貌可评价合金的变形程度。

样品观察区域的示意图如图 6(a)所示。区域 A 为施加应力区域, 由于该区域应变较小, γ' 相仍保持立方体形貌, 其尺寸与热处理态合金的无明显差别, 如图 6(b)所示; 区域 B 的组织形貌示于图 6(c), 尽管 γ' 相仍为立方体形态, 但该区域形变量较大, 致使 γ' 相曲折程度增加, 呈波浪状形态。在近断口的区域 C 形貌如图 6(d)所示, 该区域发生了颈缩, 形变量较大, 立方 γ' 相已发生明显的扭曲变形, 并与施加的应力轴

方向呈一定角度倾斜, 其立方 γ' 相的尺寸已增加至 $0.5\ \mu\text{m}$ 。这表明在 $800\ ^\circ\text{C}$ 高应力蠕变期间, 随应变增加, 其立方 γ' 相扭曲程度增大, 但立方 γ' 相未发生筏化转变。

分析认为: 随蠕变进行, 合金的应变量增加, 并在样品的中间区域发生缩颈, 其缩颈区域承载的横截面积减小, 有效应力增加, 致使合金的应变速率增大, 直至发生蠕变断裂, 故在近断口区域的立方 γ' 相尺寸略有增大, 曲折程度加剧, 使其与应力轴方向呈一定角度倾斜排列, 如图 6(d)所示。

2.4 蠕变期间的变形特征

单晶合金的组织结构为立方 γ' 相以共格方式镶嵌在 γ 基体中, 与 γ' 相相比, γ 基体相的强度较弱, 故在高温施加载荷的瞬间, 首先是形变位错在基体通道中发生滑移和交滑移。随蠕变时间的延长, 运动位错在基体通道中塞积, 产生应力集中, 并引起形变硬化效应, 致使合金的应变速率降低, 直至蠕变进入稳态阶段。在稳态蠕变期间, 合金的变形机制是位错在基体中滑移和剪切 γ' 相。

合金在 $760\ ^\circ\text{C}$ 、 $800\ \text{MPa}$ 条件下蠕变 $332\ \text{h}$ 断裂后在 $g020$ 衍射条件下的组织形貌如图 7 所示。图 7 表明, 合金在蠕变期间的变形机制是位错在 γ 基体中滑移和剪切进入 γ' 相。位错在 γ 基体中滑移的形貌, 如区域 A 所示, 位错的双向滑移, 如图 7 中的交叉箭头所示, 位错经交滑移形成 90° 曲折折线特征的形貌, 如图 7 中黑色箭头所示。位错剪切进入 γ' 相可分解, 形成不全位错和堆垛层错的组态, 如图 7 中区域 B 所示, 且合金中的 γ' 相不形成筏状结构。

同一合金在 $800\ ^\circ\text{C}$ 、 $775\ \text{MPa}$ 条件下蠕变 $100\ \text{h}$ 后在 $g002$ 衍射条件下的微观变形特征如图 8 所示。此时, 合金的应变量为约 3% (见图 3(b)), 施加应力的方向如图 8 中箭头标注所示, 尽管合金中 γ' 相没有形成完整的筏状组织, 但由于 $800\ ^\circ\text{C}$ 已发生了元素的定向

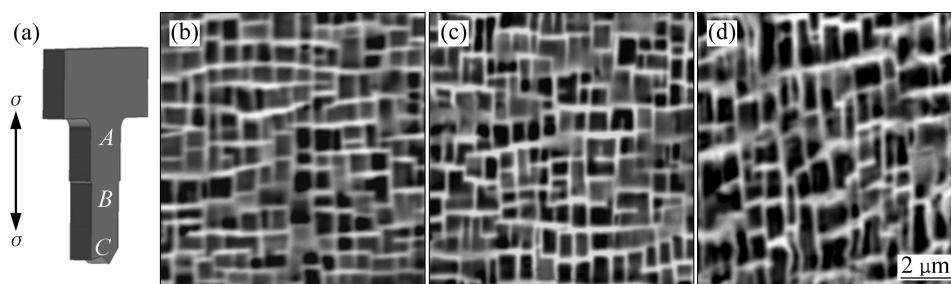


图 6 合金在 $800\ ^\circ\text{C}$ 、 $775\ \text{MPa}$ 下蠕变断裂后不同区域的组织形貌

Fig. 6 Morphologies in different regions of alloy crept up to fracture at applied stress of $775\ \text{MPa}$ and $800\ ^\circ\text{C}$: (a) Schematic diagram of marking observed locations in specimen; (b)–(d) SEM images corresponding to regions A, B and C, respectively

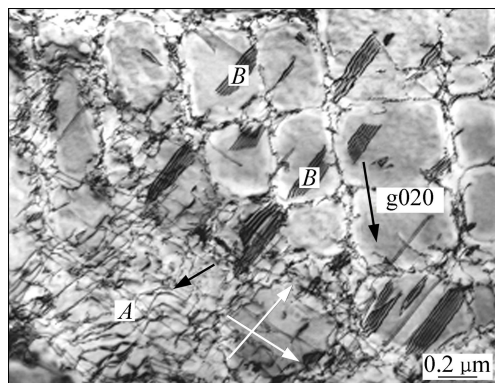


图7 合金在760 °C、800 MPa条件下蠕变332 h直至断裂后的组织形貌

Fig. 7 Microstructure of alloy crept for 332 h up to fracture at 760 °C and 800 MPa

扩散, 故合金中 γ' 相已沿垂直于应力轴方向形成了串状形态, 如图8中垂直箭头所示; 其中, 与应力轴平行的基体通道尺寸减小, 而垂直于应力轴方向的基体通道尺寸略有增加。由于合金的形变量较大, 在基体中激活的大量 $(1/2)\langle 110 \rangle$ 位错沿与应力轴呈 45° 角方向既可发生单取向滑移, 又可发生双取向滑移, 并形成位错塞积, 如图8中区域C所示, 并有少量剪切进入 γ 相的 $\langle 110 \rangle$ 位错, 如图8中短箭头所示, 剪切进入 γ' 相的 $\langle 110 \rangle$ 位错发生分解形成的层错形态, 如图8中区域D所示。与图7的形貌相比, 图8中形成的层错数量明显减少。这表明, 后者具有较高的层错能, 即随蠕变温度提高, 合金的层错能提高, 位错切入 γ' 相后发生分解的阻力增加。

在蠕变后期, 随蠕变的进行, 合金的应变量增大,

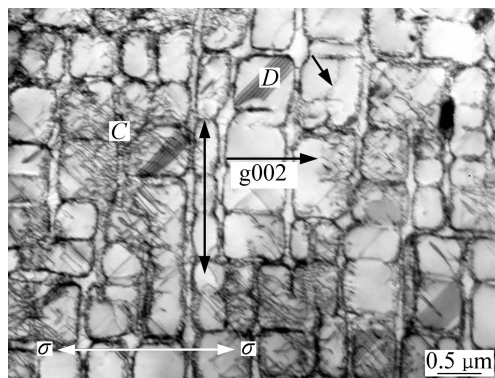


图8 合金在775 MPa、800 °C条件下蠕变100 h后的组织形貌

Fig. 8 Microstructure after alloy crept for 100 h at 775 MPa and 800 °C

基体中位错密度逐渐增加, 并发生位错塞积, 致使其局部区域产生应力集中, 当应力集中值大于 γ' 相的屈服强度时, 位错可剪切进入 γ' 相, 此时, 仍有位错在 γ 基体相中发生单取向和双取向滑移。其中, 经800 °C、775 MPa蠕变133 h断裂后, 在 $g020$ 衍射条件下合金基体中发生 $(1/2)\langle 110 \rangle$ 位错的单取向滑移的形貌见图9(a)。可以看出, 在 γ'/γ 两相界面存在位错缠结, 在 γ 基体中位错的滑移方向与施加应力轴成 45° 角, 如图9(a)中箭头所示。在另一区域, 合金基体中发生位错的双取向滑移, 其迹线方向如图9(b)中交叉箭头标注所示, 各迹线方向仍与应力轴呈 45° 角倾斜, 当 $(1/2)\langle 110 \rangle$ 位错在基体中滑移至类立方 γ' 相受阻时, 可由一个 $\{111\}$ 面交滑移至另一个 $\{111\}$ 面, 形成具有 90° 折线特征的位错交滑移组态, 如图9(b)中右侧单箭头所示。合金的应变量较大, 位错密度较高, 产生的应力集中值较大, 一方面可使位错剪切进入 γ' 相, 另一方面, 可使一些位错线呈现扭折及不规则形态。

合金蠕变断裂后, 在另一区域 γ' 相内形成的层错如图10所示, 施加应力的方向如图10中箭头标注所

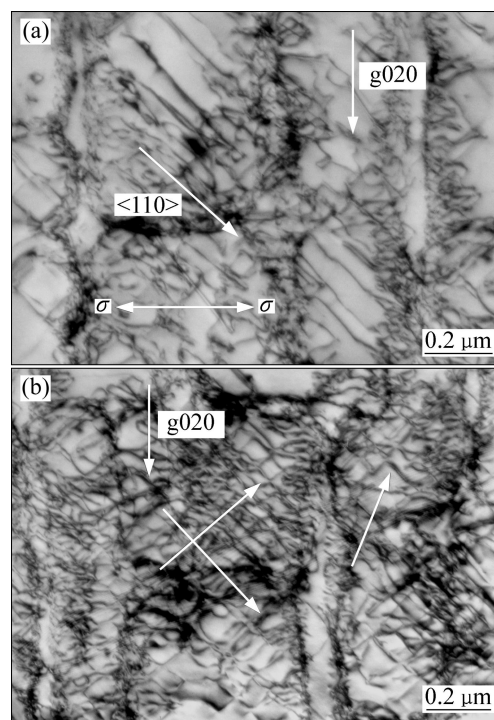


图9 在775 MPa、800 °C条件下蠕变133 h断裂后合金基体中的位错形态

Fig. 9 Dislocation configurations in γ matrix after alloy crept for 133 h up to fracture at 775 MPa and 800 °C: (a) Single orientated slipping of dislocations; (b) Double orientated slipping of dislocations

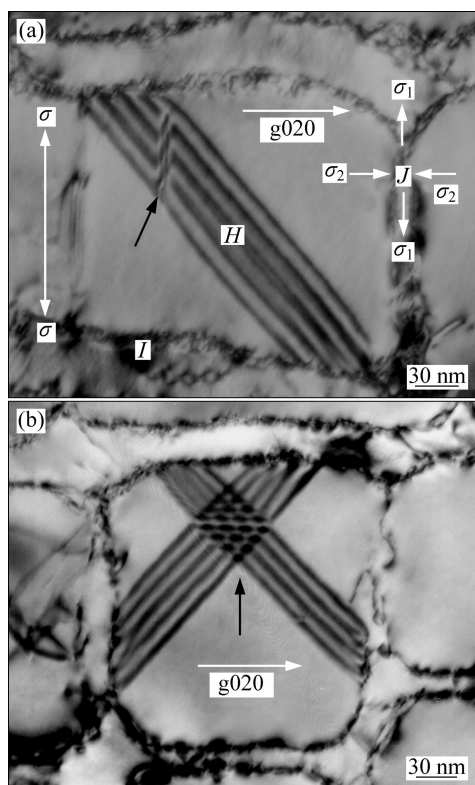


图 10 经 775 MPa、800 °C 蠕变断裂后合金中 γ' 相内的位错组态

Fig. 10 Dislocation configurations in γ' phase of alloy crept up to fracture at 775 MPa and 800 °C: (a) Morphology of stacking faults; (b) Overlapping morphology of stacking faults

示。在高应力蠕变期间,可使位错在基体通道中滑移和剪切 γ' 相。分析认为,当超位错剪切进入 γ' 相后,可发生位错分解,形成两个 $\langle 112 \rangle$ 型 Shockley 不全位错加层错的组态^[20],其形成的层错如图 10(a)中字母 H 所示,一旦有位错剪切进入 γ' 相并穿过层错时(如图 10(a)中黑色箭头所示),可使层错条纹发生错排,及出现曲折特征,其中剪切进入 γ' 相的 $\langle 101 \rangle$ 型位错因消光而失去衬度。在高应力蠕变期间,合金基体中局部区域存在的位错缠结,如图 10(a)中的区域 I 所示。

蠕变后期,在另一区域的组织形貌如图 10(b)所示。合金中位错切入 γ' 相发生分解,可形成 Shockley 不全位错加层错的位错组态,当另一位错分解形成不同方向的层错与其相互交叠时,层错衬度发生变化,如图 10(b)中箭头所示。由于两叠加的层错相互垂直,当两层错衬度相同时,其叠加作用,使交叠区域的层错衬度加重,如图中黑色箭头所示。由于位错分解形成不全位错加层错的位错组态可抑制位错的交滑移、增加位错运动的阻力,因此有利于提高合金的蠕变抗力。

3 讨论

3.1 成分偏析对蠕变抗力的影响

凝固期间,合金在枝晶干/间发生的化学成分不均匀现象称为成分偏析,局部区域存在的成分偏析使其各区域具有不同的强化水平和蠕变抗力,因此,在枝晶干/间区域存在的成分偏析对合金的高温力学及蠕变性能具有重要影响。铸态合金中元素存在明显的枝晶偏析,其中,元素 Cr、W 和 Mo 富集于枝晶干,元素 Al、Ta 和 Co 富集于枝晶间,如表 1 所列。采用高温固溶热处理可改善元素在枝晶干/间区域存在的成分偏析,当实验用单晶合金在 1300 °C 进行保温 4 h 的固溶处理及后续时效处理后,元素 Al 的偏析系数由 24.94% 降低到 7.97%,元素 Mo 的偏析系数由 -30.59% 降低到 -9.79%,其他元素的偏析系数均有不同程度的降低。但在枝晶干/间仍存在成分偏析,特别是在枝晶间区域,难溶元素 W 和 Mo 的含量较低,其高温蠕变抗力较低,故枝晶间区域成为蠕变抗力的薄弱环节,致使合金在 800 °C、775 MPa 条件下的蠕变寿命缩短为 52 h。

合金经 1310 °C 进行保温 4 h 的固溶处理及后续时效处理后,元素 Al 和 Mo 的偏析系数分别由 24.94% 和 -30.59% 降低到 2.29% 和 -5.46%。这表明,提高固溶温度可有效降低各元素的偏析程度。在高温固溶及热处理期间,W 和 Mo 等难熔元素得到充分扩散,提高了合金中元素在枝晶干/间区域的均匀化程度和 γ' 和 γ 两相的合金化程度,因此,可大幅度提高合金的高温蠕变抗力,故使合金在 800 °C、775 MPa 条件下的蠕变寿命由 52 h 提高到 133 h,如图 2 所示。这表明,采用高温固溶处理降低合金中各元素在枝晶干/间区域的偏析程度,可改善合金的蠕变抗力。

3.2 γ' 相形态演化的理论分析

根据图 8 和 10 的组织形貌分析,蠕变期间在高温施加应力作用下,除发生位错在基体中滑移及剪切 γ' 相外,合金中 γ' 相已发生形态变化,其特征是原规则立方 γ' 相发生边角钝化,转变成串状结构,如图 10(a)中区域 J 所示。这表明,合金在蠕变期间发生了元素的定向扩散。

在拉应力蠕变期间,对立方 γ' 相进行的受力分析表明,立方 γ' 相沿平行于应力轴方向的晶面承受剪切应力,如图 10(a)中 σ_1 箭头所示,而沿垂直于应力轴的晶面承受横向水平切应力,如图 10(a)中 σ_2 箭头所

示。在拉应力蠕变期间,立方 γ' 相在横向切应力 σ_2 作用下,立方 γ' 相中与应力轴垂直的 γ'/γ 两相界面发生晶格收缩,可排斥较大半径的Al、Ta原子进入基体通道,致使近该区域的水平通道中Al、Ta原子的化学位提高。在施加应力 σ_1 的作用下,立方 γ' 相中与应力轴平行的 γ'/γ 两相界面发生晶格扩张,可诱捕较大半径的Al、Ta原子,致使近该区域的垂直通道中Al、Ta原子的化学位降低。各元素在不同通道中的化学位梯度作为驱动力,促使发生各类原子的定向迁移,及使 γ' 相沿垂直于应力轴方向定向生长,当两相邻立方 γ' 相扩散连接相遇时,则原立方 γ' 相转变成串状结构,如图8中箭头所示。尽管合金在800℃蠕变133h,但由于温度较低,元素扩散速率较慢,故合金中仅有少量 γ' 相转变成串状结构,而未形成完全的筏状组织。

3.3 位错运动的阻力

合金的蠕变抗力与其难熔元素在 γ' 和 γ 相内的溶解度有关,其中,合金蠕变抗力与元素在两相中溶解度之间的关系可表示为

$$\sigma_{ss} = AC^{1/2} \quad (3)$$

式中: A 为常数; C 为难熔元素的合金化程度。

式(3)表明,随合金中难熔元素合金化程度的提高,合金的蠕变抗力增大。当采用较低温度进行固溶处理时,难熔元素在合金枝晶干/间的偏析程度较大,其合金化程度较弱的区域具有较低的蠕变抗力,是制约合金蠕变寿命的薄弱环节,因此,低温固溶处理合金具有较低的蠕变抗力和较短的蠕变寿命,如图2所示。

合金中 γ' 相是具有 $L1_2$ 有序结构的强化相,对位错运动有强烈的阻碍作用。在蠕变初期和稳态阶段,宏观应变所对应的组织结构主要是位错在基体通道的八面体滑移系中运动,由于 γ 基体相为高合金化的无序固溶体,本身具有阻碍位错运动的作用,特别是当大量位错在合金基体中滑移时,其位错线应力场的作用,可增大相邻位错运动的阻力,其相邻位错应力场产生阻力的表达式为^[21]

$$\tau_{dis} = \frac{\mu b}{8\pi(1-\nu)h} \quad (4)$$

式中: μ 为剪切模量; b 为柏氏矢量; ν 为泊松比, h 为两相反刃位错的距离。表明,随两刃位错之间的距离减小,位错运动的阻力增大。由于蠕变期间合金基体中滑移的位错密度较高,如图8和图9所示,其形变硬化作用,增大了基体中位错运动的阻力,可降低合金的应变速率。

此外,合金在蠕变初期 γ'/γ 两相保持共格界面,共格界面的应力场可增加位错运动的阻力,其基体中相邻位错应力场和共格界面应力场的共同作用,可抑制位错剪切进入 γ' 相的阻力表示为^[22]

$$\Delta\tau_1 = \beta\mu\varepsilon^{3/2}\left(\frac{rf}{b}\right)^{1/2} \quad (5)$$

式中: β 为与位错类型有关的常数,对刃位错 $\beta=3$,对螺位错 $\beta=1$; ε 为共格界面的晶格应变; r 为粒子尺寸; f 为 γ' 相的体积分。

综上所述,稳态蠕变期间,合金基体中的高密度位错产生的形变硬化效应及 γ'/γ 两相共格界面的应力场共同作用,可抑制位错剪切进入 γ' 相,是使合金保持稳态期间具有较低应变速率的主要原因。

3.4 蠕变后期的抗力分析

在蠕变后期,随蠕变进行,合金基体中位错密度增加,并产生应力集中,当应力集中值大于 γ' 相的屈服强度时,位错可自基体中切入 γ' 相。一旦位错剪切进入 γ' 相,则可降低 γ' 相的强度,致使合金的蠕变抗力降低,直至进入蠕变第三阶段,因此, γ' 相的强化水平与合金的蠕变抗力密切相关。

分析认为, γ' 相的强化水平主要包括:固溶强化,有序强化, γ'/γ 两相共格界面强化。本实验中单晶合金在760~800℃和750~800MPa的蠕变初期,立方 γ'/γ 两相保持共格界面,晶格应变场可阻碍位错剪切进入 γ' 相,其晶格应变场延缓位错切入 γ' 相的阻力可表示为^[23]

$$\Delta\tau_2 = \left(\frac{6\gamma_s^3bf}{\pi Tr^2}\right)^{1/2} \quad (6)$$

式中: γ_s 为单位面积的界面能; T 为位错线张力。

随蠕变时间延长, γ' 相发生粗化,致使两相之间出现位错,如图7~10所示,当蠕变后期基体中高密度形变位错引起应力集中时,基体中的蠕变位错可在界面处切入 γ' 相内^[23],由于 γ' 相为有序结构,切入 γ' 相全位错的柏氏矢量为: $b=(110)$,与基体中全位错的柏氏矢量相比,位移距离增加了50%,因此,位错切入 γ' 相可引起较大的形变。

合金中 γ' 相在760~800℃有较低的层错能,剪切进入 γ' 相内的位错可在 $\{111\}$ 面发生分解,形成两 $\langle 112 \rangle$ 超肖克莱不全位错和层错的位错组态,如图7、8和10所示,该组态可抑制位错的交滑移,且蠕变位错滑移至层错区,产生交互作用,可增加位错运动的阻力,因此,位错剪切进入 γ' 相发生分解,形成的不全位错

和层错的组态,可提高合金的蠕变抗力。

4 结论

1) 铸态合金中元素 Al、Ta 和 Co 富集于枝晶间,元素 W、Mo 和 Cr 富集于枝晶干,随固溶温度升高,元素在枝晶干/间的偏析程度明显降低,可提高合金的蠕变抗力,延长合金的蠕变寿命。

2) 在 800 °C 高应力蠕变期间,合金中元素发生扩散的速率较慢,蠕变 133 h 后合金中 γ' 相未形成完全筏状结构,而仅形成串状组织。

3) 在中温高应力条件下,测定出合金在稳态蠕变期间的激活能为 568.3 kJ/mol,合金在蠕变期间的变形机制是位错在基体中滑移和剪切 γ' 相,其中,在基体中发生大量位错的单取向、双取向滑移产生的形变硬化作用,可阻碍位错运动,且 γ'/γ 两相共格界面的应力场作用可抑制位错剪切进入 γ' 相,是使合金在稳态蠕变期间保持较低应变速率的主要原因。

REFERENCES

- [1] 郑运荣, 杨素玲, 阮中慈. 单晶高温合金的中温 I 阶蠕变—涡轮叶片伸长的重要因素[J]. 中国有色金属学报, 2005, 15(12): 1881–1887.
ZHENG Yun-rong, YANG Su-ling, RUAN Zong-ci. Primary creep of single crystal superalloys at intermediate temperature—An important factor of turbine blade extension[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2005, 15(12): 1881–1887.
- [2] 许庆彦, 潘冬, 于靖, 柳百成. 数值模拟技术在航空发动机高温合金单晶叶片制造中的应用[J]. 航空制造技术, 2011(4): 26–31.
XU Qing-yan, PAN Dong, YU Jing, LIU Bai-cheng. Application of numerical simulation technology in superalloy single crystal blade of aeroengine[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2011(4): 26–31.
- [3] POLLOCK T M, TIN S. Nickel-based superalloys for advanced turbine engines: Chemistry, microstructure, and properties[J]. Journal of Propulsion and Power, 2006, 22(2): 361–374.
- [4] 周鹏杰, 何向明. 热处理对一种镍基高温合金组织和持久性能的影响[J]. 热加工工艺, 2013, 42(2): 157–160.
ZHOU Peng-jie, HE Xiang-ming. Influence of heat treatment on microstructure and stress rupture property of nickel-base superalloy[J]. Hot Working Technology, 2013, 42(2): 157–160.
- [5] 闵志先, 沈军, 熊义龙, 王伟, 杜玉俊, 刘林, 傅恒志. 高温度梯度定向凝固镍基高温合金 DZ125 的组织演化[J]. 金属学报, 2011, 47(4): 397–402.
MIN Zhi-xian, SHEN Jun, XIONG Yi-long, WANG Wei, DU Yu-jun, LIU Lin, BO Heng-zhi. Microstructural evolution of directionally solidified Ni-based superalloy DZ125 under high temperature gradient[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2011, 47(4): 397–402.
- [6] MULLER, GLATZEL U, KNIEPMEIER M F. Modelling thermal misfit stress in nickel-base superalloy containing high volume fraction of γ' phase[J]. Acta Metall Mater, 1992, 40(6): 1321–1327.
- [7] 侯介山, 丛培娟, 周兰章, 秦学智, 袁超, 郭建亭. Hf 对抗热腐蚀镍基高温合金微观组织和力学性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(5): 945–953.
HOU Jie-shan, CONG Pei-juan, ZHOU Lan-zhang, QIN Xue-zhi, YUAN Chao, GUO Jian-ting. Effect of Hf on microstructure and mechanical behavior of hot corrosion resistant Ni-based superalloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 21(5): 945–953.
- [8] 于兴福, 杜洪强, 田素贵, 宁英, 王铁军, 崔树森. 无铈二代镍基单晶高温合金中温高应力蠕变机制[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(7): 1921–1928.
YU Xing-fu, DU Hong-qiang, TIAN Sui-gui, NING Ying, WANG Tie-zhi, CUI Shu-sen. Creep deformation mechanism in Re free second generation nickel-base single crystal superalloy during medium temperature and high stress[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(7): 1921–1928.
- [9] CARON P, HENDERSON P J, KHAN T. Effects of heat treatment on the creep behavior of a single crystal superalloy[J]. Scripta Metall, 1986, 20: 875–880.
- [10] 魏丽, 张恒, 李树索, 马岳, 宫声凯. 热处理对一种 Ni_3Al 基单晶合金组织的影响[J]. 稀有金属, 2012, 36(2): 178–183.
WEI Li, ZHANG Heng, LI Shu-suo, MA Yue, GONG Sheng-kai. Influence of heat treatments on microstructure of single crystal Ni_3Al -base superalloy[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2012, 36(2): 178–183.
- [11] HEGDEA S R, KEARSEY R M, BEDDOES J C. Designing homogenization-solution heat treatments for single crystal superalloys[J]. Materials Science and Engineering A, 2010, 527(21/22): 5528–5538.
- [12] 张旺峰, 王玉会, 马济民. TA15 钛合金大锻件热处理强化及机制[J]. 稀有金属, 2010, 34(1): 1–5.
ZHANG Wang-feng, WANG Yu-hui, MA Ji-min. Heat treatment strengthening and its mechanism of large forging for TA15 titanium alloy[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2010, 34(1): 1–5.
- [13] 张津, 刘贞阳, 郭海明. Ti8LC 钛合金热处理工艺对硬度和组织的影响[J]. 稀有金属, 2011, 35(1): 17–21.
ZHANG Jin, LIU Zhen-yang, GUO Hai-ming. Effect of heat treatment on hard-ness and microstructure of Ti8LC alloy[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2011, 35(1): 17–21.
- [14] FUCHS G E. Solution heat treatment response of a third

- generation single crystal Ni-base superalloy[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2001, 300(1/2): 52–60.
- [15] FUCHS G. Improvement of creep strength of a third generation, single-crystal Ni-base superalloy by solution heat treatment[J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2002, 11(1): 19–25.
- [16] CORMIER J, MILHET X, MENDEZ J. Non-isothermal creep at very high temperature of the nickel-based single crystal superalloy MC2[J]. *Acta Mater*, 2007, 55(18): 6250–6259.
- [17] SENGUPTA A, PUTATUNDA S K, BARTOSIEWICZ L, HANGAS J, NAILOS P J, PEPUTAPECK M, ALBERTS F E. Tensile behavior of a new single crystal nickel-based superalloy (CMSX-4) at room and elevated temperatures[J]. *J Mater Eng Perform*, 1994, 3(1): 73–81.
- [18] ZHANG X, JIN T, ZHAO N R, WANG Z H, SUN X F, GUAN H R, HU Z Q. Temperature dependence of deformation mechanism in single crystal Ni-base superalloy[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2005, 15: 759–763.
- [19] 田素贵, 周惠华, 张静华, 杨洪才, 徐永波, 胡壮麒. 一种单晶镍基合金蠕变初期的位错组态[J]. *金属学报*, 1998, 34(2): 123–128.
- TIAN Su-gui, ZHOU Hui-hua, ZHANG Jing-hua, YANG Hong-cai, XU Yong-bo, HU Zhuang-qi. Dislocation configuration in single crystal nickel-base alloy during primary creep[J]. *Acta Metal Sinica*, 1998, 37: 123–128.
- [20] TIAN S G, ZENG Z, LIANG F S, ZHANG C, LIU C. Creep behavior and 4.5% Re single crystal nickel-based superalloy at intermediate temperature[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2012, 5(4): 104–109.
- [21] POLLOCK T M, ARONG A S. Creep resistance of CMSX3 nickel-based superalloy single crystal[J]. *Acta Metall Mater*, 1992, 40(1): 1–30.
- [22] 张俊善. 材料的高温变形与断裂[M]. 北京: 科学出版社, 2007: 100–102.
- ZHANG Jun-shan. High temperature deformation and fracture of materials[M]. Beijing: Science Press, 2007: 100–102.
- [23] TIAN Su-gui, ZHOU Hui hua, ZHANG Jing-hua, YANG Hong-cai, XU Yong-bo, HU Zhuang-qi. Formation and role of dislocation networks for a single crystal nickel-base superalloy during high temperature creep[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2000, 279: 160–165.

(编辑 陈卫萍)