文章编号:1004-0609(2011)04-0747-07

偏离度对抗热腐蚀单晶高温合金 DD483 拉伸性能的影响

丛培娟¹,侯介山¹,周兰章¹,任忠鸣²,郭建亭¹

(1. 中国科学院 金属研究所, 沈阳 110016;2. 上海大学 材料科学与工程学院, 上海 200444)

摘 要:用螺旋选晶器法制备 DD483 抗热腐蚀单晶高温合金,在偏离度小于 10°时测试合金从室温到 1000 的 瞬时拉伸性能;研究 0~30°范围内偏离度对合金室温和 950 拉伸性能的影响。结果表明:由于单相 ½的反常屈 服行为,750 时合金的抗拉强度达到峰值 1 300 MPa,屈服强度达到 1 105 MPa;偏离度在 0~30°范围内,DD483 合金室温及 950 时的屈服强度和抗拉强度均随偏离度增加而减小,塑性随偏离度的增加而增大;不同偏离度样 品的室温拉伸的变形机制并没有明显差别,拉伸性能的差异主要在于 Schmid 因子和弹性模量的不同;950 时由 于开动滑移系数目的增加,偏离度对合金拉伸强度的影响相对室温的影响减小。

关键词:镍基单晶高温合金;DD483 合金;抗热腐蚀;拉伸性能;偏离度 中图分类号:TG132.3 文献标志码:A

Effects of disorientation on tensile properties of hot corrosion resistant single crystal superalloy DD483

CONG Pei-juan¹, HOU Jie-shan¹, ZHOU Lan-zhang¹, REN Zhong-ming², GUO Jian-ting¹

(1. Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

Abstract: A hot corrosion resistant single crystal superalloy DD483 made by helix selector method was tested in tension from room temperature (RT) to 1 000 with disorientation less than 10° and the effects of disorientation within $0-30^{\circ}$ on tensile properties at RT and 950 were researched, respectively. The results show that for the reason of abnormal yield behavior of γ' single phase, the yield strength and ultimate tensile strength reach the peak values at 750 , after which the yield strength and ultimate tensile strength of DD483 alloy decrease and the plasticity increases at both RT and 950 with the increase of disorientation; the difference of tensile properties at RT is mainly caused by different Schmid factors in the corresponding direction; the effect of disorientation on tensile properties at 950 is not as obvious as that at RT for activation of additional slip systems.

Key words: Ni-based single crystal superalloy; DD483 alloy; hot corrosion resistance; tensile properties; disorientation

由于消除了横向晶界,单晶高温合金具有优良的 蠕变断裂性能、低周疲劳性能和抗氧化性能^[1]。自 20 世纪 80 年代以来,单晶高温合金作为涡轮叶片和导向 叶片获得了广泛的应用,显著推动了航空发动机的技 术进步^[2-4]。目前,随着燃气涡轮与蒸汽轮机联合发电的推广,单晶高温合金广泛应用于地面燃气轮机的工作叶片和导向叶片^[5-6]。单晶高温合金的应用使涡轮入口温度提高到1500^[7],显著提高了燃气轮机的工作

基金项目:自然科学基金资助项目(50801060)

通信作者:郭建亭,研究员;电话:024-23971917;E-mail:jtguo@imr.ac.cn

收稿日期:2010-07-10;修订日期:2010-11-20

效率和工作寿命。但是,单晶高温合金具有明显的各向异性,工业生产中一般将偏离[001]的角度小于 5° 或 10°作为衡量样品合格与否的标准^[8]。

目前,有很多关于单晶高温合金各向异性的研 究^[8-18]结果表明:单晶高温合金的拉伸性能对温度和 取向较为敏感,单晶高温合金、单相 y'和其他 L12型 化合物具有非常复杂的屈服行为;随着温度升高至某 个峰值温度,屈服强度可以保持不变或者增加,而温 度达到峰值温度以后屈服强度随着温度的升高下降较 快;室温时,主要是八面体滑移系{111}〈110〉开动, 但是表现出拉压不对称性,不遵循 Schmid 定律;高 温时(大于900),在〈111〉方向附近,六面体滑移系 {100}〈110〉而不是八面体滑移系{111}〈110〉占据主导 地位;镍基单晶高温合金的反常屈服行为与合金中 y' 相的尺寸、体积分数和化学成分有很大关系。

然而,目前大部分研究都是关于 〈001〉、〈011〉和 〈111〉这3个晶向各向异性的研究,但在〈001〉方向(偏 离度小于 30°)偏离度对拉伸性能影响的定量研究较 少,由于组织的差异,不同合金拉伸各向异性的表现 也有所不同。SHAH 等^[19]的研究表明:在偏离度为 0~30°的范围内,PWA1483合金 649 的屈服强度和 抗拉强度随着偏离度的增加近似线性下降,塑性近似 线性增加。由于单晶高温合金的各向异性行为对组织 和温度较为敏感,所以,本实验研究地面燃机用涡轮 工作叶片材料 — DD483 抗热腐蚀单晶高温合金的 微观组织以及不同温度下的瞬时拉伸性能,并进一步 研究偏离度(晶体生长方向或加力轴方向与[001]的取 向偏离度)对该合金室温和 950 瞬时拉伸性能的影 响。

1 实验

实验采用真空感应炉熔炼 DD483 母合金,其名义 成分如表 1 所列。在高梯度真空定向结晶炉中用螺旋 选晶器法制得 DD483 合金单晶试棒,浇注温度为 1 520 ,抽拉速率为 4 mm/min,采用水冷底盘,试 棒尺寸为 d 16 mm×170 mm。试棒的热处理制度为 (1 204 ,1 h)+(1 265 ,1 h,空冷)+(1 080 ,4 h, 空冷)。用光学显微镜观察试样的宏观组织,用扫描电 镜(SEM)观察合金的微观组织和断口形貌,用 EBSD 测定合金的晶体取向,用 EPMA 分析碳化物的类型, 用 JEOL2010 透射电镜(TEM)观察距断口 8~15 mm 处 的位错组态。金相腐蚀采用化学腐蚀和电解腐蚀两种 方法,化学腐蚀所用的腐蚀剂为 4 g CuSO₄+20 mL HCl+20 mL H₂O,电解腐蚀的腐蚀剂为 5%HNO₃+10% 冰乙酸+85%H₂O(体积分数),电压为 10 V。EBSD 样 品采用电解抛光,电解液为 10%高氯酸+90%酒精(体 积分数),电压为 10 V。TEM 测试样品磨至 50 μm 后 再双喷减薄,双喷液为 10%高氯酸+90%酒精。

热处理后的试棒沿生长方向加工成直径为 5 mm 的标准拉伸试样,对偏离度小于 10°的样品进行室温 到 1 000 的瞬时拉伸试验。选取偏离度 0~30°的样品 进行室温和 950 拉伸试验,以研究偏离度对拉伸性 能的影响。

表1 DD483 合金的名义成分

Table 1Nominal composition of DD483 superalloy (massfraction, %)

С	Cr	Co	W	Мо	Al	Ti	Та	Ni
0.07	12.26	9.19	3.76	1.99	3.48	4.00	4.86	Bal.

2 结果与讨论

2.1 DD483 合金的组织及室温到 1 000 的瞬时拉伸 性能

DD483 合金的铸态枝晶臂粗大,一次枝晶臂间距 约为 210 μ m,单相 γ '的形状不规则,枝晶间含有较多 的碳化物,如图 1(a)~(c)所示。经过均匀化处理、固溶 处理和时效处理后,合金的组织更加均匀,单相 γ '呈 规则立方状,面积分数约为 55%,平均尺寸约为 0.4 μ m,如图 1(d)~(f)所示。合金经热处理后,其中碳化 物面积分数约为 0.3%,碳化物经 EPMA 测定其成分 为(Ti_{0.5}Ta_{0.39}Ni_{0.04}W_{0.03}Mo_{0.03}Cr_{0.01})C 即 MC 型碳化物。

对试棒进行热处理后,选取偏离度小于 10°的样 品,测试 DD483 合金室温到 1 000 的瞬时拉伸性能 (见图 2)。合金室温时的抗拉强度和屈服强度分别为 1 200 MPa 和 1 100 MPa; 750 时抗拉强度达到峰值 1 300 MPa,屈服强度达到 1 105 MPa;此后,随着温 度的增加,强度下降,1 000 时抗拉强度为 615 MPa, 屈服强度为 355 MPa。室温伸长率约为 12.0%,700 时伸长率达到最低值 4.4%,而后塑性增加明显,1 000

时伸长率约为 34.8%。这种反常屈服主要归因于单 相 y'的本质特征:单相 y'的屈服强度在一定范围内随着 温度的升高而增大,之后随着温度的升高快速降低^[10]。



图 1 DD483 合金的铸态和热处理态枝晶、y'相和碳化物形貌

Fig.1 Morphologies of dendrite configuration(a), γ' phase(b) and carbide(c) of as-cast DD483 alloy and dendrite configuration(d), γ' phase(e) and carbide(f) of as-heat treated



图 2 偏离度小于 10°的合金在不同温度下的拉伸性能



2.2 偏离度对 DD483 合金室温拉伸性能的影响

偏离度对 DD483 合金室温拉伸时抗拉强度、屈服 强度和塑性的影响如图 3 所示,合金的抗拉强度和屈 服强度均随着偏离度(θ)的增加而减小,塑性略有增 加。经过线性拟合后,抗拉强度 $\sigma_b \approx 1 \ 190-8\theta$, MPa; 屈服强度 $\sigma_{0.2} \approx 1 \ 140-10\theta$, MPa;伸长率 $\delta \approx 9.1+0.2\theta$, %。如偏离度增加 10°,抗拉强度约减小 80 MPa,屈 服强度约减小 100 MPa,伸长率约提高 2%。

不同偏离度试样的室温拉伸断口形貌如图 4(a)~(f) 所示。由图 4 可知:宏观断口较平整,剪切唇区域非 常小,准解理断裂区由大量的断裂小平面组成,均呈



Fig.3 Relationship between tensile properties and disorientation of DD483 specimens at RT

现类解理断裂特征。通过对纵剖面的观察(见图 4(g), (h),(i)),裂纹主要产生于样品内部枝晶间的碳化物所 在处,样品表面没有明显裂纹,断口附近有大量变形 不均匀区,导致单相 y'发生严重变形。不同偏离度样 品的断口特征有所差别:随着材料偏离度的增加,材 料的塑性有所升高,解理面所占比例有所减少。由于 晶格转动的影响,随着偏离度的增加,断口椭圆度略 有增加。这是由于在较低温度下,热激活作用微弱, 只有一两个滑移系开动,试样在受力过程中发生转动, 导致试样横截面由圆形变为椭圆形。

对一般单晶高温合金而言,室温下只有八面体滑



图 4 不同偏离度 DD483 合金样品的室温拉伸断口形貌

Fig.4 Macro and micro tensile fractographs of DD483 at RT with disorientation of $2^{\circ}((a), (d))$, $14^{\circ}((b), (e))$ and $25^{\circ}((c), (f))$; vertical sections of specimen with disorientation of $2^{\circ}((g), (h), (i))$ (white lines indicate slid direction)

移系 {111} 〈110〉 开动^[3]。通过 TEM 观察可以看到(见 图 5)单一方向的平行滑移带,位错主要产生在与滑移 带平行或略微有小角度的基体通道内,主要为面心立 方金属材料中常见的 *a*/2 〈110〉 螺型位错,且在单相 *y*′ 颗粒内部有大量层错。故变形机制主要是位错切过单 相 *y*′,不同偏离度样品的变形机制并未发现明显差别。

随着偏离度的增加,材料的塑性增加,主要是由 于材料的弹性模量 *E* 增加。NYE^[20]提出,立方晶体任 一方向上的 *E* 值可以表示为

$$E^{-1} = S_{11} - (2S_{11} - 2S_{12} - S_{44}) \sin^2\theta (\cos^2\theta + 1/4\sin^2\theta \sin^2 2\varphi)$$
(1)

式中: $\theta \subseteq \varphi$ 分别为角度(图 6); S_{11} 、 S_{12} 和 S_{44} 为柔度 系数。在偏离度小于 30°的范围内,纯镍的弹性模量 随着 θ 的增加而增加, φ 的影响较小^[20],在 PWA1480 及 CMSX-4^[21-22]中也有类似规律,所以忽略 φ 的影响, 可得:

$$E^{-1}=S_{11}-(2S_{11}-2S_{12}-S_{44})\sin^2\theta\cos^2\theta$$
 (2)
经简化变形可得:

$$E^{-1} = A - B\sin^2 2\theta \tag{3}$$



图 5 DD483 合金室温拉伸断口附近的位错组态 Fig.5 Dislocation morphology of DD483 alloy near crosssection after tension test at RT





Fig.6 Parameters θ and φ of depicting directions in cubical crystals^[20]

式中: $A 和 B 均为大于零的常数,亦即 <math>E(\theta) = \theta_{\circ}$ 可以 看出: 在 $\theta < 30^{\circ}$ 时, E 随着 θ 的增加而增大,因此, 随着偏离度的增加,材料塑性有所增加。

抗拉强度和屈服强度随偏离度的增加而减小主要 是由不同方向 Schmid 因子不同所致。在室温下,单 晶高温合金通过{111} 〈110〉 八面体滑移而变形,材料 强度决定于开动的滑移系的临界剪切强度。在 〈001〉 方 向附近,可根据 Schmid 定律计算材料的临界剪切强 度:

 $\tau = \sigma_{\rm v} \Omega = \sigma_{\rm v} \cos\varphi \cos\lambda \tag{4}$

式中: τ 为临界剪切应力; σ_y 为屈服强度; Ω 为 Schmid 因子; φ 为加力轴与滑移面法线方向的夹角; λ 为加力 轴与滑移方向的夹角。根据 Schmid 因子与晶体取向 的关系^[13],在 θ <30°范围内,{111}(110)滑移系中 (001)方向的 Schmid 因子可近似为(1/ $\sqrt{6}$)+0.006 θ 。 而材料的临界剪切强度与取向无关,所以,在晶体标 准投影图中(001)方向附近,屈服强度随着偏离度的增 加而减小。材料的屈服强度与临界剪切强度的关系可 近似表示为

$$\sigma_{\rm v} = \tau_{\rm c} \sqrt{6(1 - 0.0149\theta)} \tag{5}$$

即:

$$\sigma_{\rm v} = 1\ 140 - 10\theta \tag{6}$$

结果与图 3 吻合较好。所以,随着偏离度增加, 材料强度下降的主要原因在于 Schmid 因子不同造成 滑移面上的分切应力不同,进而影响屈服强度和抗拉 强度。

2.3 偏离度对 DD483 合金 950 拉伸性能的影响 偏离度对 DD483 合金 950 拉伸性能的影响如 图 7 所示。950 时抗拉强度和屈服强度均随着偏离 度的增加而减小,经过线性拟合,抗拉强度 $\sigma_b \approx 793 -$ 4.5 θ ,屈服强度 $\sigma_{0.2} \approx 502 - 1.3\theta$,下降趋势较室温时的 缓和很多;塑性增加,伸长率 $\delta \approx 23.7 + 0.45\theta$,比室温 时增加更明显。如偏离度增加 10°,抗拉强度约减小 45 MPa,屈服强度约减小 13 MPa,伸长率约提高 4.5%。



图 7 950 时拉伸性能与偏离度的关系

Fig.7 Relationship between tensile properties and disorientation at 950

不同偏离度样品 950 拉伸变形后的断口形貌如 图 8(a)~(f)所示,样品出现明显缩颈,断口较粗糙。放 大观察,断口表面有许多大小和深浅不一的孔洞、韧 窝和撕裂棱,断口表面有氧化膜存在,其断裂方式为 微孔聚集型断裂。图 8(g)~(i)所示为断口的纵剖面,在 断口附近及表面有大量裂纹产生,除了碳化物,共晶 也成为裂纹源,不同偏离度的样品中共晶处均萌生裂 纹,且不同偏离度的样品的裂纹萌生方式并无明显差 别。在断口附近依然有大量的变形不均匀区,单相 y' 发生严重变形。

950 时,样品的断裂方式为微孔聚集型断裂, 微孔的形成主要有两个来源:一是合金在凝固过程中 形成的显微疏松;二是拉伸过程中碳化物和共晶与基 体变形不协调而产生孔洞。同时,高温时表面产生的 氧化皮一般为脆性相,较容易产生裂纹。这些显微裂 纹长大使有效承载面积减小,直至彼此连接导致断裂, 形成韧窝型断口形貌。

拉伸试样远离断口区域的典型位错形貌如图 9 所 示。基体中分布着大量的位错缠结,单相 y'内部观察 到位错切割形成的层错或反向畴界。故材料的变形主 要由位错切割机制控制,且不同偏离度样品的变形机 制并未发现明显差别。



图 8 DD483 合金 950 拉伸后的宏观和微观形貌 Fig.8 Macro and micro tensile fractographs of DD483 at 950 vertical section of specimen with disorientation of 5°((g), (h), (i))

950 时,由于温度较高,其他滑移系开动所需 激活能降低,启动的滑移系数目增加,在图9中观察 到沿不同滑移方向切过 y'形成的层错,如图中 *A* 和 *B* 所示。多个滑移系相互作用导致材料对取向的敏感程 度降低,材料更趋于各向同性,所以,不同偏离度样 品的拉伸性能差别较室温时减小。



图 9 DD483 合金 950 拉伸断口附近的位错组态 Fig.9 Dislocation morphology of DD483 alloy after tension test at 950

with disorientation of $5^{\circ}((a), (d))$, $14^{\circ}((b), (e))$ and $29^{\circ}((c), (f))$;

3 结论

 DD483 合金经过热处理后,组织更加均匀,单 相 γ'呈规则立方状,面积分数约为 55%,平均尺寸约 为 0.4 μm,碳化物主要为 MC型,所占面积分数约为 0.3%,试棒在 750 拉伸时抗拉强度达到峰值 1 300 MPa,屈服强度达到 1 105 MPa,而后随着温度增加强 度下降。

2) 室温时 DD483 合金的抗拉强度和屈服强度均 随偏离度增大而下降,塑性随偏离度的增加而增加, 其关系分别为: $\sigma_b\approx1190-8\theta$, $\sigma_{0.2}\approx1140-10\theta$ 和 $\delta\approx9.1+0.2\theta$ 。偏离度在 0~30°范围内样品的变形机制均为单一 滑移系位错剪切单相 γ' ,断裂机制为类解理断裂,不 同偏离度样品拉伸性能的差异主要是由于晶体在不同 方向上 Schmid 因子与弹性模量的不同。

3) 950 时合金抗拉强度、屈服强度和伸长率与 偏离度的关系分别如下: $\sigma_b \approx 793-4.5\theta$, MPa; $\sigma_{0.2} \approx$

第21卷第4期

丛培娟,等:偏离度对抗热腐蚀单晶高温合金 DD483 拉伸性能的影响

502-1.3 θ , MPa; 和 $\delta \approx 23.7 + 0.45\theta$, %。不同偏离度样 品变形机制为多系滑移位错剪切单相 γ' , 断裂机制为 微孔聚集型断裂,由于多个滑移系的开动,偏离度对 拉伸强度的影响相对室温时减小。

REFERENCES

- NAZMY M, EPISHIN A, LINK T, STAUBLI M. Degradation in single crystal nickel-base superalloys[C]// Superalloys. Liege, 2006: 205-216.
- [2] 郭建亭. 高温合金材料学(上册)[M]. 北京: 科学出版社, 2008: 3-13.

GUO Jian-ting. Material science of superalloy ()[M]. Beijing: Science Press, 2008: 3–13.

- [3] GOLDSCHMID D. Single-crystal blades[C]// COUTSOUNXLIS
 D. Materials for Advanced Power Engineering 1994 (Part). Nether lands: Kluwer Academic Publisher, 1994: 661–674.
- [4] 胡壮麒, 刘丽荣, 金 涛, 孙晓峰. 镍基单晶高温的发展[J]. 航空发动机, 2005, 31(3): 1-7.
 HU Zhuang-qi, LIU Li-rong, JIN Tao, SUN Xiao-feng. Development of the Ni-Base single crystal superalloys[J]. Aeroengine, 2005, 31(3): 1-7.
- [5] CARON P, KHAN T. Evolution of Ni-based superalloys for single crystal gas turbine blade applications[J]. Aerosp Sci Technol, 1999, 3: 513–523.
- [6] 郭建亭. 抗热腐蚀高温合金的研究与发展[C]// 现代化工、冶金与材料技术前沿.北京:化学工业出版社,2009: 1458-1465.

GUO Jian-ting. Research and development of hot-corrosion resistant superalloys[C]// Frontiers of Modern Chemical Engineering, Metallurgy and Material Technologies. Beijing: Chemical Industry Press, 2009: 1458–1465.

- [7] 杨素玲,郑运荣. 电厂燃气涡轮用单晶高温合金的进展[J]. 机械工程材料, 2002, 26(4): 6-10.
 YANG Su-ling, ZHENG Yun-rong. Progress of single crystal superalloys for the utility gas turbine[J]. Materials for Mechanical Engineering, 2002, 26(4): 6-10.
- [8] KAKEHI K. Effect of plastic anisotropy on tensile strength of single crystals of a Ni-based superalloy[J]. Scripta Mater, 2000, 4: 2197–202.
- [9] SHAH D M, DUHL D N. The effect of orientation, temperature and gamma prime size on the yield strength of a single crystal nickel base superalloy[C]// Superalloys, Warrendale, PA: TMS, 1984: 105–114.
- [10] MINER R V, VOIGT R C, GAYDA J, GABB T P. Orientation and temperature dependence of some mechanical properties of the single-crystal nickel-base superalloy René N4: Part . Tensile behavior[J]. Metallurgical Transactions A, 1986, 17: 491–496.

- [11] LALL C, CHIN S, POPE D P. The orientation and temperature dependence of the yield stress of Ni₃(Al, Nb) single crystals[J]. Metallurgical Transactions A, 1979, 17: 1323–1332.
- [12] DALAL R P, THOMAS C R, DARDI L E. The effect of crystallographic orientation on the physical and mechanical properties of an investment cast single crystal nickel-base superalloy[C]// Superalloys. Warrendale, PA: TMS, 1984: 185–196.
- [13] MACKAY R A, DRESHFIELD R L, MAIER R D. Anisotropy of nickel-base single crystals[C]// Superalloys 1980. US: American Society for Metals Editions, 1980: 385–394.
- [14] NITZ A, NEMBACH E. Anisotropy of the critical resolved shear stress of a γ'(47vol.%)-hardened nickel-base superalloy and its constituent γ- and γ'-single-phases[J]. Materials Science and Engineering A, 1997, 234/236: 684–686.
- [15] MINER R V, VOIGT R C, GAYDA J, GABB T P. Orientation and temperature dependence of some mechanical properties of the single-crystal nickel-base superalloy René N4: Part . Tension-compression anisotropy[J]. Metallurgical Transactions A, 1986, 17: 507–512.
- [16] MACKAY R A, MAIER R D. The influence of orientation on the stress rupture properties of nickel-base superalloy single crystals[J]. Metallurgical Transactions A, 1982, 13: 1747–1754.
- [17] HAN G M, YU J J, SUN Y L, SUN X F, HU Z Q. Anisotropic stress rupture properties of the nickel-base single crystal superalloy SRR99[J]. Materials Science and Engineering A, 2010, 527(21/22): 5383–5390.
- [18] 刘金来,金 涛,张静华,胡壮麒.晶体取向对镍基单晶高温
 合金铸态组织和偏析的影响[J].有色金属学报,2002,12(4):
 764-768.

LIU Jin-lai, JIN Tao, ZHANG Jing-hua, HU Zhuang-qi. Influence of crystal orientation on microstructure and segregation of Ni base single crystal superalloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metal, 2002, 12(4): 764–768.

- [19] SHAH D M, CETEL A. Evaluation of PWA1483 for large single crystal IGT blade applications[C]// POLLOCK T M, KISSINGER R D, BOWMAN R R, GREEN K A, MCLEAN M, OLSON S, SCHIRRA J J. Superalloys 2000. TMS, 2000: 295–304.
- [20] NYE J F. Physical properties of crystals[M]. London: Oxford University Press, 1957.
- [21] DUHL D N. Directionally solidified superalloys[C]// SIMS C T, STOLOFF N S, HAGEL W C. Superalloy . New York: John Wiley & Sons. Inc., 1987: 189–214.
- [22] SIEBORGER D, KNAKE H, GLATZEL U. Temperature dependence of the elastic moduli of the nickel-base superalloy CMSX-4 and its isolated phases[J]. Materials Science and Engineering A, 2001, 298: 26–33.

(编辑 龙怀中)