

文章编号:1674-9669(2020)04-0113-06 DOI: 10.13264/j.cnki.ysjskx.2020.04.017

引文格式:史振学,岳晓岱,王志成,等. Re 含量对单晶高温合金组织和拉伸性能的影响[J]. 有色金属科学与工程, 2020,11(4):113-118.

Re 含量对单晶高温合金组织和拉伸性能的影响

史振学, 岳晓岱, 王志成, 赵金乾, 刘世忠

(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)

摘要:为优化一种单晶高温合金中的 Re 含量,在真空定向凝固炉中制备了 3%Re 和 5%Re 的镍基单晶高温合金,热处理后分别在 980 ℃长期时效 400、800、2 000 h,测试合金热处理后 1 100 ℃拉伸性能,采用 JMatPro 软件计算了合金相图,通过光学显微镜、扫描电镜和能谱仪研究 Re 含量对合金枝晶组织,热处理组织和 980 ℃时效 400、800、2 000 h 的组织和 1 100 ℃拉伸性能的影响。结果表明,随着单晶高温合金中 Re 含量增加,一次枝晶间距轻微减小,共晶的体积分数升高; γ' 相尺寸下降,立方化程度增加;不同 Re 含量合金时效 800 h 后无 TCP 相析出,时效 2 000 h 后有 TCP 相析出,随着 Re 含量增加,TCP 相析出量增加。合金组织稳定性随着 Re 含量增加而降低。随着 Re 含量增加,合金的高温拉伸性能显著提高。

关键词:单晶高温合金; Re 含量; 合金组织; 拉伸性能

中图分类号:TG132.32 **文献标志码:**A

Effects of Re content on the microstructure and tensile properties of a single crystal superalloy

SHI Zhenxue, YUE Xiaodai, WANG Zhicheng, ZHAO Jinqian, LIU Shizhong

(National Key Laboratory of Advanced High Temperature Structural Materials, Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

Abstract: In order to optimize the Re content in single crystal superalloy, 3%Re and 5%Re nickel-based single crystal super alloys were prepared in a vacuum directional solidification furnace. After heat treatment, they were exposed to 980 ℃ for 400 h, 800 h, and 2 000 h. Besides, their tensile properties were tested when heated to 1 100 ℃. Phase diagrams of the alloys with different Re content were calculated by JMatPro software. The effects of Re contents on dendrite structure, heat treatment structure, heat treatment microstructure and their microstructure changes at different heating temperature and for different duration were investigated by optical microscope (OM), scanning electron microscope (SEM), and energy dispersive spectrometer (EDS). The results show that as the Re content in the single crystal superalloy increases, the primary dendrite spacing decreases slightly while the volume fraction of the eutectic increases. When the size of the γ' phase decreases, the degree of cubic increase. There is no precipitation of TCP phase in two alloys with different Re content after 800 hours' heating; after heating for 2 000 h, TCP phase precipitated, and its volume fraction increased with the increase of Re content. It can also be concluded that with the increase of Re content, the stability of alloy structure decreases while the tensile properties of the alloy at high temperature significantly increase.

Keywords: single crystal superalloy; Re content; superalloy microstructure; tensile properties

收稿日期:2020-04-06

基金项目:国防基金资助项目(9140A18040115HK51248)

通信作者:史振学(1975—),男,博士,高级工程师,主要从事单晶高温合金研究。Email:shizhenxue@126.com

镍基单晶高温合金性能优良，是航空发动机涡轮叶片的制备材料^[1-3]。为了提高单晶涡轮叶片的承温能力，从第二代单晶高温合金起开始加入一定含量的 Re 元素^[4-5]。Re 的加入显著促进了单晶高温合金的发展和应⤿用，Re 已经成为高性能单晶高温合金中最重要的合金元素，其作用机理受到了广泛关注。添加 Re 可显著降低 γ' 相的粗化动力，增加 γ/γ' 的负错配度^[6]。Re 以原子团的方式存在于 γ 相中，与经典固溶方式相比，强化作用更大^[7]。因而 Re 可提高单晶高温合金的蠕变性能^[8-9]、持久性能^[10-12]。Re 能够增加合金的氧化膜稳定性，使等温氧化速率降低，合金抗氧化性能提高^[13]。Re 在位错和晶界处富集，阻碍位错运动和晶界迁移，能够抑制再结晶^[14-16]。然而，随着合金 Re 含量增加，增加合金成本和密度，容易导致 TCP 相的析出^[17]，促进 SRZ(Secondary Reaction Zone 二次反应区)的形成^[18]，增加凝固过程中杂晶的形成倾向^[19]。当前 Re 资源稀少，各国都视其为战略元素。在不同的单晶高温合金体系中，Re 含量不同，且 Re 含量对单晶合金拉伸性能的影响未见报道。为设计合金，综合利用 Re 的强化效果，发展高性能的

新一代单晶高温合金，本文研究了 Re 含量对合金组织及其稳定性和拉伸性能的影响。

1 试样制备和实验方法

实验采用 2 种合金材料的化学成分见表 1，2 种合金的元素含量差别为 Re 含量不同，分别为 3% Re 和 5% Re。在单晶炉中定向凝固成[001]取向的单晶试棒。试棒的晶体取向用 X 射线测试分析，选择晶体取向小于 12°的单晶试棒进行后续试验。所有试棒按以下工艺进行标准热处理：1 300 ℃/1 h +1 310 ℃/2 h +1 320 ℃/3 h +1 330 ℃/4 h +1 335 ℃/6 h，AC+1 140 ℃/4 h，AC+870 ℃/24 h，AC。合金完全热处理后在 980 ℃进行 400、800、2 000 h 长期时效热处理，分别在时效 400、800、2 000 h 取样观察合金组织。合金完全热处理后加工成拉伸性能试样，在 1 100 ℃测试合金的拉伸性能。合金的不同状态的显微组织采用光学显微镜与扫描电镜进行分析。枝晶间距通过单位面积法获得，共晶含量通过比面积法获得，采用 JMatPro 计算软件进行相图分析。

表 1 不同 Re 含量合金成分
Table 1 Nominal chemical compositions of the alloy with different Re

单位：质量分数，%										
合金	Cr	Co	Mo	W	Ta	Al	Re	Hf	C	Ni
3% Re	3~5	9~12	1~2	5~7	7~9	5~6	3	0.08~0.12	0.001~0.01	余量
5% Re	3~5	9~12	1~2	5~7	7~9	5~6	5	0.08~0.12	0.001~0.01	余量

2 实验结果与分析

2.1 铸态枝晶组织

图 1 所示为不同 Re 含量合金的枝晶组织形貌。由图 1 可以看出，不同 Re 含量合金在相同凝固条件

下获得的凝固组织均为枝晶组织，由枝晶干、枝晶间及枝晶间的 γ/γ' 共晶组成。经单位面积法定量计算 3% Re 和 5% Re 合金的一次枝晶间距分别为 297 μm (图 1(a))和 288 μm (图 1(b))，共晶体积分数分别为 10.5%和 12.4%。可以得出结论，在相同铸造工艺条件下，合金的一次枝晶间距随合金中 Re 含量升高而稍有减小，共晶的体积分数升高。

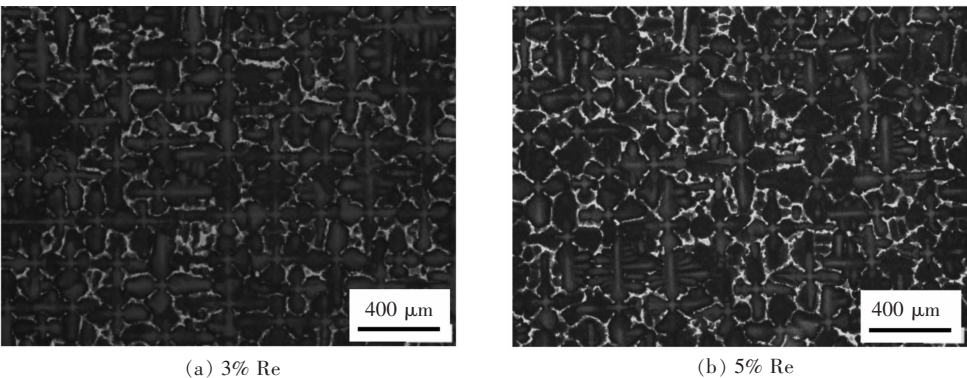


图 1 不同 Re 含量合金的铸态枝晶组织

Fig. 1 As-cast dendritic microstructure of the alloy with different Re content

单晶高温合金在定向枝晶凝固过程中,溶质在固相与液相之间进行重新分配,使合金的枝晶干和枝晶间区域具有明显不同元素含量。Re、W、Mo 等基体相 γ 的形成元素多分布于合金的枝晶干区域,而 Al、Ta、Hf 等析出相 γ' 的形成合金元素多分布于枝晶间区域。当合金枝晶间区域的液相化学成分具备共晶相形成条件时,形成共晶相。Re 为高熔点合金元素,强烈偏析于合金枝晶干。随着 Re 含量增加,使合金凝固时枝晶干凝固了更多的 Re、W、Mo 等元素,较少的 Al、Ta 等元素,从而导致合金枝晶间留下了更多体

分数的共晶相。同时,Re 元素具有较低的扩散系数^[20],并能降低其他元素的扩散速率^[9],增加了凝固过程中固相溶质扩散的不足程度,增大了成分过冷,扩大了糊状区温度区间,增加了合金枝晶间液相体积分数,导致最后凝固后枝晶间共晶相的体积分数增加。

2.2 热处理组织

3%Re 和 5%Re 合金的完全热处理组织见图 2。由图 2 可以看出,2 种合金都获得立方化较好的 γ' 相组织,随着 Re 含量的增加, γ' 相尺寸减小,立方化程度增加。

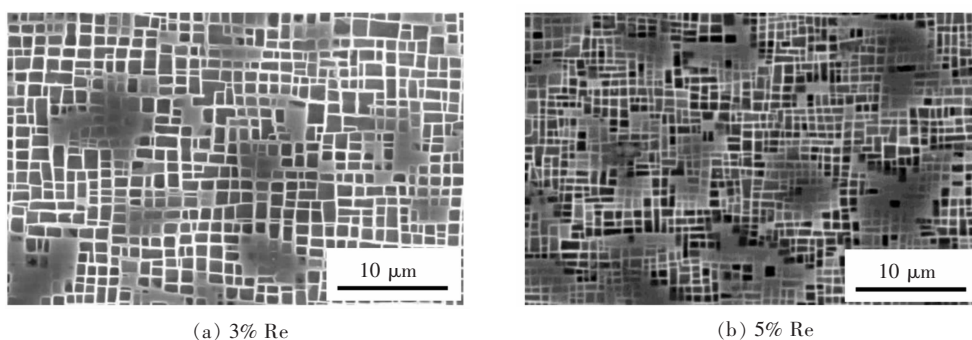


图 2 不同 Re 含量合金热处理组织

Fig. 2 Microstructure after fully heat treatment of the alloy with different Re content

Re 为 γ 相形成元素,由于 Re 含量增加,Re 在基体中的含量增加。同上所述,Re 元素自身具有较低的扩散系数^[20],并能降低其他元素的扩散速率^[9],热处理过程中 Re 能够有效抑制 γ' 相的长大,因而获得的 γ' 相尺寸较小。

合金的两相界面能和晶格错配应变能等因素决定了析出相 γ' 的形貌^[17]。界面结构以及两相界面面积决定了界面能的大小。两相晶格错配应变能与沉淀相的体积分数和晶格错配度有关。两相晶格错配度具有较小的绝对值时,界面能占较大部分,由晶格错配导致的弹性应变能占较小部分。相同体积下,球的表面积最小, γ' 相呈球形分布。两相晶格错配度具有较大的绝对值时,界面能占较小部分,晶格错配应变能占较大部分。由于单晶合金为各向异性材料,弹性模量沿[001]取向时具有最低值,所以 γ' 相形核后沿不同的[001]方向长大,形成立方化形貌。合金的晶格错配度的绝对值越大,晶格错配应变能也越大,合金的 γ' 相立方化越好。Re 原子尺寸较大,Re 含量增多使合金的错配度更负,因而 γ' 相的立方化程度增加。

2.3 长期时效组织

图 3 所示为不同 Re 含量合金 980 °C 长期时效组织。由图 3 可以看出,时效 400、800 h 后,2 种合金的 γ' 相尺寸增加,仍保持立方形状貌, γ 基体通道宽

度增加,无 TCP 相析出。时效 2 000 h 后,大部分 γ' 相仍保持立方形状貌,少部分 γ' 相发生筏排化;2 种合金都析出少量针状 TCP 相,随着 Re 含量增加,TCP 相析出量显著增加。用扫描电镜中的能谱分析了 TCP 相的化学成分,分析结果见表 2。由表 2 可以看出,TCP 相中富含 Re、W 等元素。

在长时间高温状态下,单晶高温合金的 γ' 相发生长大粗化,甚至筏排化特征,这一过程同样受界面能和弹性应变能等因素的影响^[17],一般认为错配度越大, γ' 相越容易出现筏排化^[21],但由于 2 种合金都含有 Re,其较低的扩散系数和阻碍其他原子扩散的特性,整体上使含 Re 合金与文献[22]不含 Re 合金相比具有较小的筏排化倾向。

高温合金析出 TCP 相主要原因为 γ 相中 Re、W、Mo 等元素过饱和引起的^[23]。Re 元素强烈偏析于 γ 相中,使 5% Re 合金 γ 相中 TCP 相形成元素过饱和较大。另一方面,Re 的低扩散特征使 γ' 相形成元素由 γ 向 γ' 相扩散速率下降,同样也使 γ 相形成元素等由 γ 相向 γ' 相的扩散速率降低。因此造成了含 5%Re 合金中 γ 相中高熔点增多,使 γ 相的过饱和度较大。这两个原因导致高 Re 合金的组织稳定性变差。采用 JMatPro 软件计算了 980 °C 下合金中各个相含量与 Re 含量的关系,如图 4 所示。计算结果表明,随着 Re

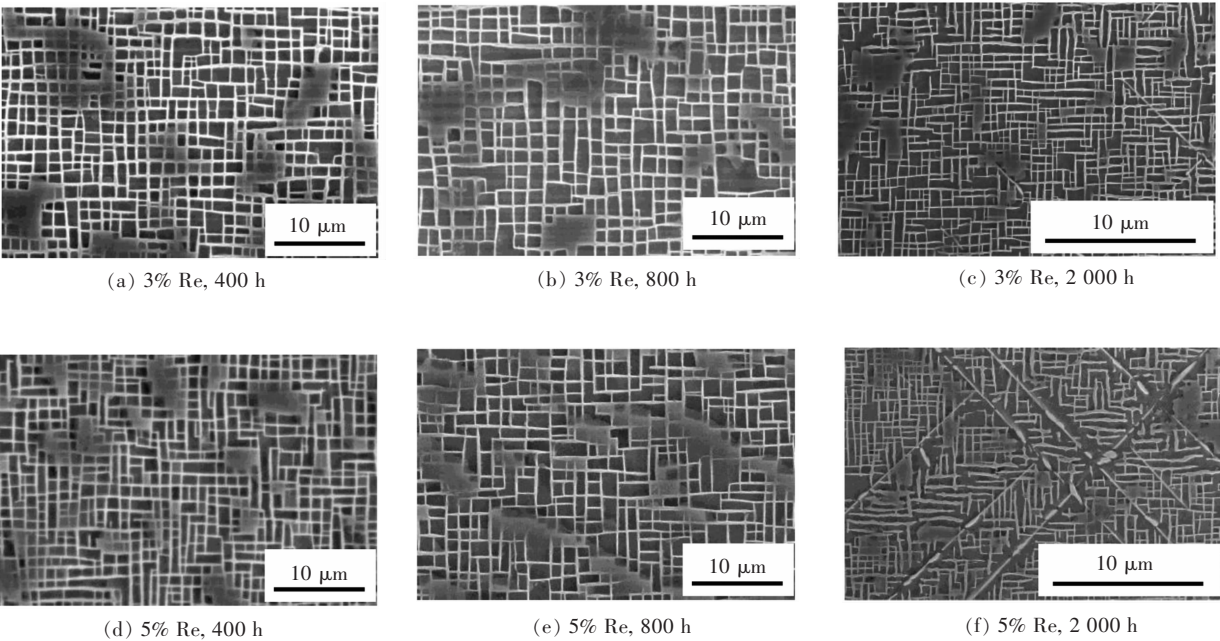


图 3 不同 Re 含量合金 980 °C 长期时效组织

Fig. 3 Microstructures of the alloys with different Re content after long term aging at 980 °C

表 2 不同 Re 含量合金长期时效后析出 TCP 相的化学成分

Table 2 Chemical composition of TCP phase in the alloy with different Re content

合金名称	单位:质量分数, %							
	Al	Cr	Co	Mo	Re	W	Ta	Ni
3% Re	3.8	2.8	8.2	2.4	16.3	10.4	3.8	余量
5% Re	4.1	2.5	7.4	3.6	17.5	12.3	2.6	余量

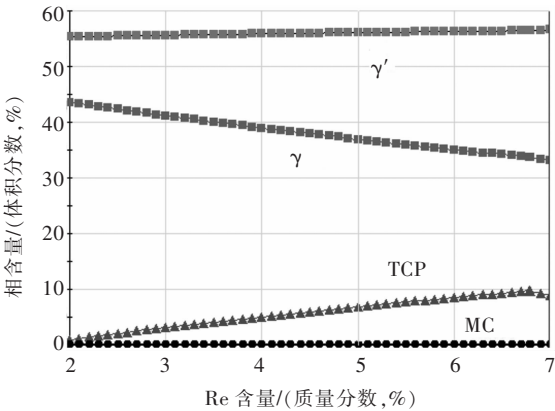


图 4 合金在 980 °C 各相随着 Re 含量的变化关系

Fig. 4 Relationship between the different phase volume and Re content at 980 °C

含量升高, γ' 相含量增加, γ 相含量降低, TCP 相含量增加。这与试验结果一致。

2.4 拉伸性能

不同 Re 含量合金 1 100 °C 的拉伸性能见表 3, 每个数据取值于 3 个试样的平均值。由表 3 可以看出, 随着 Re 含量增加, 合金的屈服强度和抗拉强度

显著增加, 而延伸率和断面收缩率明显减小。2 种合金 1 100 °C 的应力-应变曲线如图 5 所示。由图 5 看出, 2 种合金曲线变化特征基本相同, 合金屈服后, 随着拉伸变形进行, 流变应力逐渐增高, 当达到抗拉强度点后, 应力缓慢下降直至断裂。图 6 为两种合金的拉伸断口形貌。由图 6 看出, 2 种合金的拉伸断口形貌基本相同, 断口有明显的缩颈特征, 断口上分布大量的方形韧窝, 断裂机制都为韧窝断裂。

表 3 3%Re 合金和 5%Re 合金 1 100 °C 的拉伸性能

Table 3 The tensile properties of 3%Re alloy and 5%Re alloy at 1 100 °C

合金名称	$\sigma_{P0.2}$ /MPa	σ_b /MPa	δ /%	ψ /%
3% Re	376	464	34.8	67.5
5% Re	512	610	21.6	42.1

单晶高温合金由基体 γ 相和 γ' 沉淀析出相组成, 合金的显微组织影响其拉伸性能。Re 提高合金的拉伸性能主要原因如下。

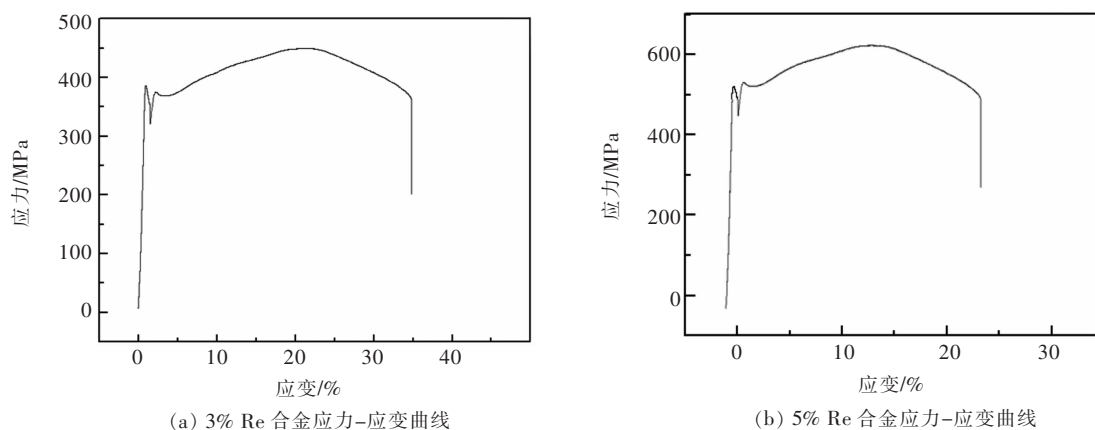


图 5 3%Re 合金和 5%Re 合金 1100 °C 的应力-应变曲线

Fig. 5 Stress-strain curves of 3%Re alloy and 5%Re alloy at 1100 °C

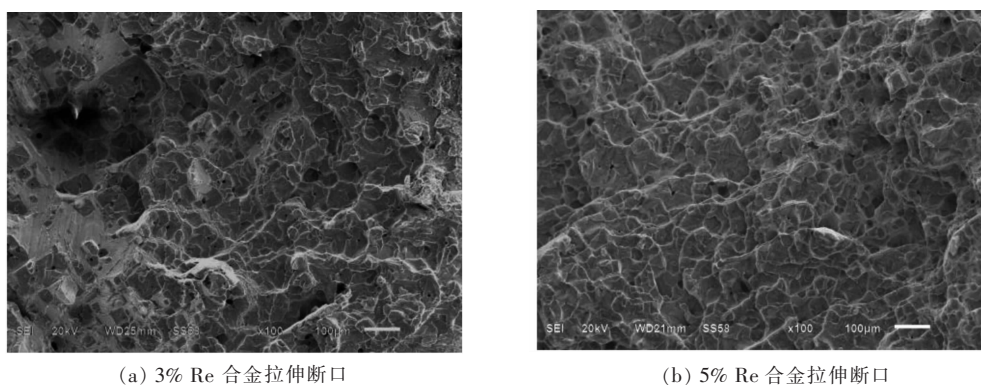


图 6 3%Re 合金和 5%Re 合金 1100 °C 的拉伸断口

Fig. 6 Tensile fractograph of 3%Re alloy and 5%Re alloy at 1100 °C

首先,Re 对基体相的强化作用。Re 元素具有较大的原子半径^[10],具有较强的固溶强化作用,因而能够显著提高基体 γ 相的强度。Re 阻碍其他固溶元素从基体相向强化相扩散,从而加大对基体强化作用。Re 在 γ 基体中以原子团簇形式存在,可有效阻碍位错运动,比传统固溶方式具有更强的强化效果^[7]。Re 主要分布于 γ 基体相中,使 γ 相的堆垛层错能减小,导致 γ 相容易发生扩展位错反应,使后来的位错更加不容易运动,因而能够使 γ 相得到强化^[24]。

其次,Re 不仅强化基体,还强化 γ' 相。相图计算表明,Re 含量增加提高了强化相的含量。试验表明,Re 增加了强化相立方化程度。Re 增加了 γ' 相的反相畴界面能,使位错切割 γ' 相所需的能量增加,不易切割^[25]。Re 的低扩散系数和阻碍其他原子扩散的特性,能够阻碍 γ' 相长大合并。

最后,Re 能够强化 γ/γ' 两相界面。高体积分数 γ' 相的单晶合金的变形行为主要由两相界面的特征决定。Re 增加了合金的错配度,能够在高温变形过程中在两相界面的位错网更加密集,使位错更加不容易切

入 γ' 相,因此位错网的密度越大,合金就越难变形,其拉伸强度越大^[24]。

综合以上原因,增加 Re 含量,合金的拉伸性能显著提高。

通过上述研究可知,随着单晶高温合金的发展,Re 含量增加成为必然趋势,但其组织稳定性也会降低,需要进一步的解决措施,比如加入 Ru 元素。

3 结 论

1)随着合金中 Re 含量增加,一次枝晶间距轻微降低,共晶体积分数升高, γ' 相的尺寸下降,立方化程度增加。

2)不同 Re 含量合金时效 800 h 后无 TCP 相析出,时效 2 000 h 后有 TCP 相析出,随着 Re 含量增加,TCP 相析出量增加。合金组织稳定性随着 Re 含量增加而降低。

3)随着 Re 含量增加,合金的高温拉伸性能显著提高。

参考文献:

- [1] 史振学, 杨万鹏, 刘世忠, 等. 长期时效温度对一种单晶高温合金的组织 and 拉伸性能的影响[J]. 有色金属科学与工程, 2018, 9(4): 35-39.
- [2] 任维鹏, 李青, 黄强, 等. 定向凝固镍基高温合金 DZ466 表面 CoAl 涂层的氧化及组织演变 [J]. 金属学报, 2018, 54 (4): 566-574.
- [3] CARON P, KHAN T. Evolution of Ni-based superalloys for single crystal gas turbine blade applications [J]. Aerospace Science Technology, 1999(3): 513-523.
- [4] CETEL A D, DUHL D N. Second-generation nickel-base single crystal superalloy [C]//REICHMAN S, et al. Superalloys 1988. Pennsylvania: TMS, 1988: 235-244.
- [5] LI J R, ZHONG Z G, TANG D Z, et al. A low-cost second generation single crystal superalloy DD6 [C]//POLLOCK T M. Superalloys2000. Warrendale, PA: TMS, 2000: 777-783.
- [6] GIAMEI A F, ANTON D L. Rhenium additions to a Ni-base superalloy: effects on microstructure[J]. Metallurgical Transaction, 1985, 16: 1997-2001.
- [7] BLAVETTE D, CARON P, KHAN T. An atom probe investigation of the role of rhenium additions in improving creep resistance of Ni-base superalloys [J]. Scripta Metallurgical Materials, 1986, 20: 1395-1400.
- [8] LI J R, TANG D Z, LAO R L, et al. Effects of rhenium on creep rupture life of a single crystal superalloys[J]. Journal of Materials Science and Technology, 1999, 15(1): 53-57.
- [9] 骆宇时, 李嘉荣, 刘世忠, Re 对单晶高温合金蠕变过程中 γ' 相定向粗化的影响[J]. 材料工程, 2006(7): 43-46.
- [10] 骆宇时, 李嘉荣, 刘世忠, 等. Re 对单晶高温合金持久性能的强化作用[J]. 材料工程, 2005(8): 10-14.
- [11] 骆宇时, 李嘉荣, 刘世忠, 等. Re 对单晶高温合金高温高应力持久性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2005, 15(11): 1655-1659.
- [12] 刘丽荣, 孙立军, 祖国庆. Re 质量分数对单晶高温合金组织和性能的影响[J]. 沈阳工业大学学报, 2013, 35(5): 525-529.
- [13] 常剑秀, 王栋, 董加胜, 等. 铼对镍基单晶高温合金恒温氧化行为的影响[J]. 材料研究学报, 2017, 31(9): 695-702.
- [14] 濮晟, 谢光, 郑伟, 等. Re 和 W 对固溶态镍基单晶高温合金再结晶的影响 [J]. 金属学报, 2015, 51(2): 239-248.
- [15] 濮晟, 谢光, 王莉, 等. Re 和 W 对铸态镍基单晶高温合金再结晶的影响 [J]. 金属学报, 2016, 52(5): 538-548.
- [16] 潘智毅, 胡肖兵, 谢光, 等. 难熔元素 W/Re 对镍基单晶高温合金再结晶的影响[J]. 电子显微学报, 2014, 33(3): 197-203.
- [17] 黄太文, 卢晶, 许瑶, 等. Re 和 Ta 对抗热腐蚀单晶高温合金 900℃长期时效组织稳定性的影响[J]. 金属学报, 2019, 55(11): 1427-1436.
- [18] WALSTON W S, SCHAEFFER J C, MURPHY W H. A New type of microstructural instability in superalloys-SRZ [C]//KISSINGER R, et al eds. Superalloys1996. Pennsylvania: TMS, 1996: 9-18.
- [19] 陈先州, 张军, 赵新宝, 等. 凝固速率及铼对镍基单晶高温合金叶片小角度晶界的影响[J]. 热加工工艺, 2014, 43(11): 1-5.
- [20] 曾强, 马书伟, 郑运荣. Re 对 Al 在 Ni 中扩散的影响[J]. 中国有色金属学报, 2003, 13(8): 899-904.
- [21] SHI Z X, LI J R, LIU S Z. Effect of Ru on microstructure and phase stability of a single crystal superalloy[J]. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, 2012, 19 (11): 1004-1009.
- [22] 任英磊, 金涛, 管恒荣, 等. 一种镍基单晶合金高温长期时效后的组织与力学性能[J]. 材料工程, 2004(2):14-17.
- [23] CARROLL L J, FENG Q, MANSFIELD J F, et al. Elemental partitioning in Ru-containing Nickel-base single crystal superalloys[J]. Materials Science and Engineering A, 2009, 457: 292-299.
- [24] 骆宇时. Re 在单晶高温合金中的强化机理[D]. 北京:北京航空材料研究院, 2006: 7-15.
- [25] LIFSHITZ I M, SLYOZOV V V. The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1961, 19(1/2):35-50.