

持久应力对 DD10 单晶高温合金 1100℃组织稳定性的影响

谷怀鹏¹, 曹腊梅¹, 薛明¹, 周志军²

(1. 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; 2. 北京百慕航材科技股份有限公司, 北京 100094)

摘要: 通过对 DD10 单晶高温合金 1100℃ 长时效组织以及在 1100℃/140MPa 下持久试样断裂后不同部位的组织进行观察分析, 研究应力对该合金组织稳定性的影响。结果表明: DD10 单晶高温合金经 1100℃/253h 长时效和 1100℃/140MPa 持久断裂后析出的 TCP 相均为富集 Re, W, Cr 和 Mo 元素的 μ 相。1100℃/140MPa 持久条件下, 应力的引入促进 μ 相的析出, 且 μ 相的析出量随着应力的增大而增大, 但应力未改变 TCP 相的析出种类和形貌。此外, 应力促进 γ' 相的筏排化过程。

关键词: DD10; 应力; 组织稳定性; 错配度

doi: 10.3969/j.issn.1005-5053.2014.2.001

中图分类号: TG132.3+2; V252.1

文献标识码: A

文章编号: 1005-5053(2014)02-0001-05

镍基单晶高温合金是制造先进航空发动机涡轮叶片的关键材料。添加难熔合金元素(Re, W 和 Mo 等)可提高镍基单晶高温合金的承温能力, 但难熔元素含量过高也会促进有害的拓扑密排相(TCP)析出, 如 μ , ρ 和 σ 相等, 破坏组织稳定性^[1,2]。

研究表明, 应力对高温合金的组织稳定性具有一定的影响。Acharya 等^[3]研究表明在 1050℃ 下应力抑制了 CMSX-40 单晶中 σ 相的析出, 且 σ 相的体积分数随着应力的提高而减小。Dreshfield 等^[4]研究表明 816℃ 下应力对 IN100 合金中 σ 相的析出具有抑制作用。而 Wlodek^[5] 和 Mihalisin 等^[6] 研究认为应力促进 IN100 合金和 INCO713C 合金中 σ 相的析出。此外, Collins 等^[7] 的研究则表明应力对 IN100 合金中 TCP 相析出的影响比较复杂, 在 815℃ 下应力促进 σ 相的析出; 而当温度为 870℃ 时, 应力对 σ 相的析出行为没有影响。Pessah 等^[8] 的研究表明在 1050℃ 下, 应力对 MC2 合金中 μ 相的析出有抑制作用。从已有的研究可以看出, 目前

对应力是否促进 TCP 相的析出尚存在争议^[3-8], 这主要是由于人们在应力对 TCP 相析出的影响机制方面的理解和认识有待完善。

本工作通过组织观察, 相萃取及 X 射线衍射相鉴定等手段研究了持久应力对 DD10 单晶高温合金 1100℃ 组织稳定性的影响。

1 实验材料及方法

实验用 DD10 单晶高温合金的化学成分(质量分数, %): Cr 4.0~4.5, Mo 1.4~2.0, W 5.8~6.5, Re 4.5~6.0, 余量 Ni。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 $\phi 15\text{mm} \times 160\text{mm}$ 。

单晶试棒经标准热处理后加工成图 1 所示的持久试样, 随后在 1100℃/140MPa 条件下测试持久性能。持久试样断裂后, 在其不同部位取试样用于研究应力对组织稳定性的影响。图 1 为持久试样及取样位置示意图。由于持久试样不同部位横截面尺寸的差异及持久试样断口附近出现颈缩, 所取试样在持久测试过程中所受应力大小存在这样的定性关系: $\sigma_{\text{夹头}} < \sigma_{\text{台肩}} < \sigma_{\text{远离断口}} < \sigma_{\text{断口附近}}$ 。试样的横截面((001)面)能够很好地反映 γ' 相的粗化和 TCP 相析出情况, 而试样的纵截面((100)面或(010)面)能够很好地反映 γ/γ' 组织的筏排化行为。为了更好地表征筏排化的程度, 把单位面积内的平均 γ' 筏形

收稿日期: 2013-10-26; 修订日期: 2014-01-18

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973 计划)(2010CB631202)

作者简介: 谷怀鹏(1978—), 男, 硕士, 工程师, 主要从事高温结构材料研究(E-mail: guhuaipeng@163.com)

通讯作者: 曹腊梅(1966—), 女, 硕士, 研究员, 主要从事高温结构材料研究(E-mail: amy.clm@sohu.com)

终端(包括 γ' 筏形组织的交叉和中断)数目称为终端密度(ρ_s)。考虑到筏形厚度的不同,引入线性终端密度(ρ_l),即终端密度乘以 γ' 筏形厚度(λ),以此表示 γ' 筏形的完善程度,其物理意义是沿 γ' 筏形长度方向的平均终端数目。线性终端密度的值越小表示 γ' 筏形相对越完善^[9~11]。

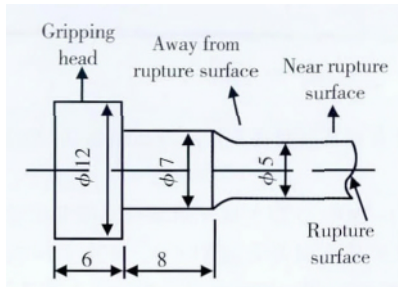


图1 持久试样及取样位置示意图

Fig.1 Schematic diagram of stress-rupture specimen and sampling positions

采用 ZEISS SUPRA 55 型场发射扫描电子显微镜表征合金的显微组织形貌,利用扫描电镜所带能谱(EDS)对TCP相进行成分分析,采用网格法测定TCP相体积分数,采用JMatPro软件计算 γ 相和 γ' 相的晶格常数。萃取合金中TCP相的电解液的成分为90mL甲醇+10mL盐酸+1g酒石酸溶液,萃取电流密度为 $0.04\text{A}/\text{cm}^2$,萃取时间为6h。通过Rigaku 2500型X射线衍射仪对相萃取的产物进行相鉴定。

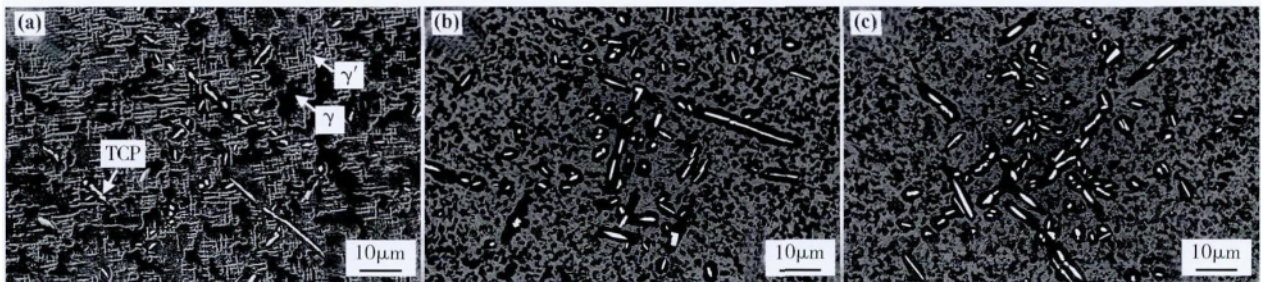


图2 DD10合金1100℃/140MPa持久断裂后不同部位(001)面显微组织 (a) 夹头(二次电子照片); (b) 远离断口(背散射电子照片); (c) 断口附近(背散射电子照片)

Fig.2 Microstructure of (001) section at different part of stress-rupture specimen for alloy DD10 after stress-rupture at 1100℃/140MPa (a) the gripping head (secondary electron graph); (b) away from rupture surface (back-scattered electron graph); (c) near rupture surface (back-scattered electron graph)

观察持久试样不同位置的纵截面((100)面)显微组织可知,夹头部位在较低应力下 γ' 相就发生了筏排化,形成了垂直于应力轴方向的筏排组织(图3a),其线性终端密度为 $2.76 \times 10^2 \text{mm}^{-1}$ 。随着应力增加,筏排组织遭到破坏,完善程度降低(图3b)。其中,断口附近筏排组织与应力方向呈一定的角度

2 结果与分析

2.1 持久性能及持久试样断裂后的显微组织

表1所示为DD10单晶高温合金在1100℃/140MPa条件下的典型持久性能。可见,DD10合金在1100℃/140MPa条件下的平均持久寿命为253.3h,此外该合金具有较好的高温伸长率和断面收缩率。

表1 DD10单晶高温合金在1100℃/140MPa条件下的持久性能

Table 1 Stress rupture properties of DD10 single crystal superalloy at 1100℃/140MPa

Stress rupture life/h	Elongation, $\delta/\%$	Area reduction, $\psi/\%$
253.3	12.72	27.26

图2所示为1100℃/140MPa持久断裂后持久试样不同部位(001)面的显微组织。可见,夹头部位的 γ' 出现较为严重的粗化,枝晶干处析出较多TCP相,其体积分数为1.02%,见图2a。随着应力增大,远离断口和断口附近的试样中的 γ' 相出现更为严重的粗化和连接现象(图2b,c)。与夹头部位比较,TCP相体积分数随着应力的提高逐渐增大,远离断口和近断口处的TCP相体积分数分别为1.21%和1.81%。

(图3c)这是由于该处处于加速蠕变阶段,发生了颈缩致使横截面变小,单位面积所受应力增大并且应力状态由单向应力转变为三向应力,从而导致晶格转动并形成与应力轴方向呈一定角度的不规则筏排组织^[12~15]。断口附近筏排组织的线性终端密度为 $3.58 \times 10^2 \text{mm}^{-1}$ 。



图 3 DD10 合金 1100℃/140MPa 持久断裂后不同部位(100) 截面显微组织 (a) 夹头; (b) 远离断口; (c) 断口附近

Fig. 3 Microstructure of (100) section at different part of stress-rupture specimen for alloy DD10 after stress-rupture at 1100℃/140MPa (a) the gripping head; (b) away from rupture surface; (c) near rupture surface

2.2 持久寿命等长时间时效组织

图 4 所示为合金在 1100℃ 下经与持久寿命等长时间(253h) 时效后枝晶干处的显微组织。合金在 1100℃ 时效 253h 后枝晶干处析出体积分数为 0.82% 的 TCP 相,见图 4。与 1100℃/140MPa 持久断裂后试样夹头部位的组织相比(图 2a 和 3a) 可知,应力的引入促进 TCP 相的析出和 γ' 相的筏排化。

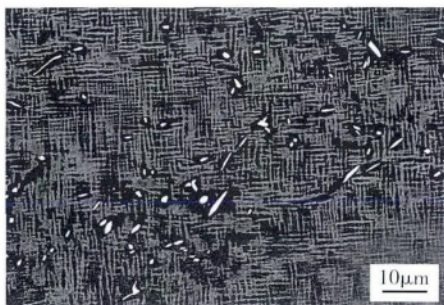


图 4 DD10 合金经 1100℃/253h 长时效后的显微组织

Fig. 4 Microstructure of alloy DD10 after long-term aging at 1100℃ for 253h

2.3 TCP 相的萃取与 XRD 鉴定

图 5a 所示为 DD10 合金经 1100℃/253h 长时效后 TCP 相的萃取形貌。TCP 相均呈典型的“编篮状”结构。持久断裂后试样夹头部位的 TCP 相萃取形貌见图 5b,同样呈“编篮状”形貌。EDS 能谱分析表明:持久断裂前后,TCP 相均富集 Re、W、Cr 和 Mo 元素。可见,应力不能改变 TCP 相的形貌和成分富集。

1100℃/140MPa 持久断裂后试样夹头和 1100℃/253h 长时效试样萃取后的 TCP 相的 XRD 图谱见图 6。XRD 分析表明,两种条件下析出的 TCP 相均为 μ 相,可见应力的引入未对 TCP 相的析出种类产生影响。由于相萃取产物中有 γ' 相残留,XRD 图谱中出现 γ' 相的衍射峰。

3 分析及讨论

镍基单晶高温合金中难熔合金元素(Re、W 和 Mo 等)含量过量时,合金在高温长期服役时会析出 TCP 相,从而破坏组织稳定性^[1,16,17]。TCP 相析出与 γ 基体存在惯习面,当 TCP 相和 γ 基体之间的错配度较小时有利于 TCP 相的形核和长大^[2,16,18],而 TCP/ γ 的错配度与合金中共格存在的 γ 相与 γ' 相的错配度(δ)密切相关。这是由于 γ/γ' 错配度的正负影响着 γ 相和 γ' 相所受错配应力(σ_{misfit})和基体 γ 相晶格应变的大小和方向^[19,20]。 γ/γ' 错配度由式(1)表示:

$$\delta = \frac{2(a_{\gamma'} - a_{\gamma})}{a_{\gamma'} + a_{\gamma}} \quad (1)$$

式中 a_{γ} 和 $a_{\gamma'}$ 分别是 γ 相和 γ' 相的点阵常数。以基体 γ 相为例,当外加应力(σ_{applied})为拉应力, γ/γ' 错配度为负时,根据式(1), $a_{\gamma'} < a_{\gamma}$,为了保持共格, γ 相所受的错配应力为压应力,外加拉应力与错配应力对 γ 相的共同作用为: $\sigma_{\text{applied}} - \sigma_{\text{misfit}}$;而当 γ/γ' 错配度为正时, γ 相所受的错配应力为拉应力,外加拉应力与错配应力对 γ 相的共同作用为: $\sigma_{\text{applied}} + \sigma_{\text{misfit}}$ 。因此,外加应力与错配应力的共同作用影响着基体 γ 相晶格应变的大小和方向,从而影响 TCP/ γ 的错配度,最终影响 TCP 相的形核和长大。

Acharya 等^[3]研究应力对 CMSX-10 镍基单晶高温合金组织稳定性的影响,研究表明:1050℃ 下,应力的存在抑制 σ 相的析出,且 σ 相的体积分数随着应力的提高而减小,而 σ 相的形貌、尺寸和成分则不受应力的影响。这是由于 CMSX-10 单晶合金在室温和高温下均具有正的 γ/γ' 错配度,外加拉应力与错配应力的共同作用使 γ/σ 界面的错配度增大,从而抑制 σ 相的形核,降低 TCP 相的析出量^[3]。另外,MC2 单晶合金在室温下也具有正的 γ/γ' 错配度,在高温

下其错配度接近于零^[8]。Pessah 等研究表明,在 1050℃ 下,应力对 MC2 合金中 μ 相的析出具有抑制作用,并预测应力对 μ 相析出行为的作用受到温度、合金成分及 TCP 相固有性质等因素的影响^[8]。

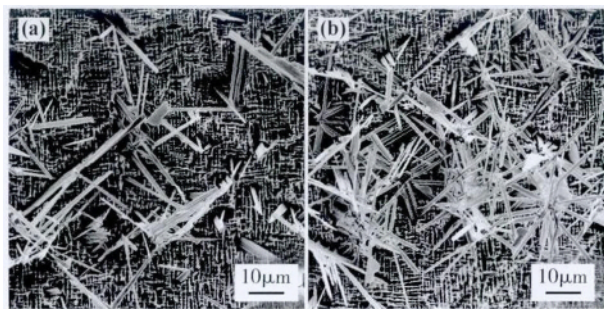


图5 DD10 合金 TCP 相的萃取形貌 (a) 1100℃ /253h 长时时效; (b) 1100℃ /140MPa 持久断裂后试样夹头部位

Fig. 5 Morphology of phase-extracted residues of alloy DD10 (a) long-term aging at 1100℃ for 253h; (b) at the gripping head after stress-rupture testing

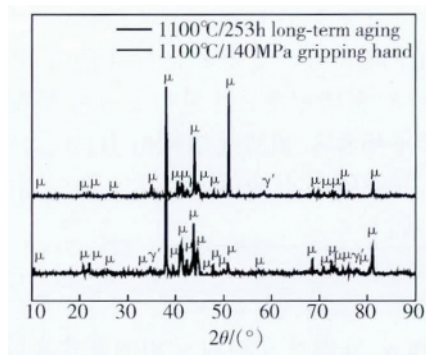


图6 DD10 合金 1100℃ /140MPa 持久断裂后试样夹头和 1100℃ /253h 长时时效试样萃取后 TCP 相的 XRD 图谱

Fig. 6 XRD patterns of extracted precipitates of alloy DD10 at the gripping head after stress-rupture testing and after long-term aging at 1100℃ for 253h

本研究表明,与持久寿命等长时间时效组织相比,持久试样在 1100℃ /140MPa 条件下断裂后各部位析出的 TCP 相体积分数均增加,这说明应力的引入促进了 TCP 相的析出。此外,随着应力的增大, TCP 相含量随之增加。JMatPro 软件计算表明, DD10 合金在 1100℃ 下 γ 相和 γ' 相的点阵常数分别为 0.36578nm 和 0.36507nm,根据式 (1) 可以计算出,该合金在 1100℃ 下的错配度为 -0.19%。它在基体 γ 相中产生的压应力与外加拉应力的共同作用改变了 γ 相的点阵常数,使基体 γ 相与 μ 相界面的共格程度提高,从而促进了 μ 相的析出和长大。

此外,析出相的析出行为还与其形成元素的扩散能力和扩散机制以及析出相形核位置等因素有关。位错不仅为析出相提供了有效形核位置,还可视为是一个管状的高扩散通道。外加应力产生的累积塑性变形增加了远离断口和断口附近试样中的位错密度。虽然 Re 和 W 等合金元素的扩散系数很低,但高密度位错加速了这些 TCP 相形成元素的扩散,从而促进了 TCP 相的析出。因此,本工作中 TCP 相的含量随着应力的增大而增加。

高温加载条件下 TCP 相的析出受到温度、应力、 γ/γ' 错配度、元素扩散、TCP 相形核位置等诸多因素的影响,目前应力对 TCP 相析出的影响机制仍存在争议。本工作以现有的实验结果为基础,结合前人的研究观点从 γ/γ' 错配度、元素扩散和 TCP 相形核位置等方面初步探讨了 1100℃ /140MPa 持久条件下应力对 DD10 合金中 TCP 相析出的作用机制。深入揭示该影响机制还有待在 γ/γ' 错配度实验测定、加载后的位错密度测定等方面开展进一步研究。

4 结论

(1) DD10 合金 1100℃ /140MPa 条件下的持久寿命为 253.3h,并且具有较好的高温塑性。该合金经 1100℃ /253h 长时时效和 1100℃ /140MPa 持久断裂后析出的 TCP 相均为富集 Re, W, Cr 和 Mo 元素的 μ 相。

(2) 1100℃ /140MPa 持久条件下,应力的引入促进 μ 相的析出,并且随着应力的增大 μ 相的析出量增加,但应力未改变 TCP 相的析出种类和形貌。

(3) 1100℃ /140MPa 持久条件下,应力的引入促进 γ' 相的筏排化过程,并且随着应力的增加,筏排组织遭到破坏,完善程度降低。

参考文献:

- [1] REED R C. The Superalloys: Fundamentals and Applications [M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2006: 33-35.
- [2] CHEN J Y, FENG Q, SUN Z Q. Topologically close-packed phase promotion in a Ru-containing single crystal superalloy [J]. Scripta Materialia, 2010, 63(8): 795-798.
- [3] ACHARYA M V, FUCHS G E. The effect of stress on the microstructural stability of CMSX-10 single crystal Ni-base superalloys [J]. Scripta Materialia, 2006, 54(1): 61-64.
- [4] DRESHFIELD R L, ASHBROOK R L. Further observations on the formation of sigma phase in a nickel-base su-

- peralloy (IN-100) [R]. Cleveland, Ohio: NASA, 1970.
- [5] WLODEK S T. The structure of IN-100 [J]. ASM Transactions Quarterly, 1964, 57(1): 110–119.
- [6] MIHALISIN J R, BIEBER C G, GRANT R T. Sigma-its occurrence, effect and control in nickel-base superalloys [J]. Transactions TMS-AIME, 1968, 242: 2399–2414.
- [7] COLLINS H. The effect of thermal exposure on the mechanical properties of the directionally solidified superalloy TRW-NASA VIA [J]. Metallurgical and Materials Transactions: A, 1975, 6(2): 515–530.
- [8] PESSAH M, CARON P, KHAN T. Effect of μ phase on the mechanical properties of a nickel-base single crystal superalloy [C]// Superalloys 1992, Champion, PA: TMS, 1992: 567–576.
- [9] WALL T A, PREDEBON W W, PLETKA B J. The dependence of yield strength on lamellar termination density in Co-CoAl eutectic alloys [J]. Acta Metallurgica, 1985, 33(2): 287–294.
- [10] NATHAL M. Effect of initial gamma prime size on the elevated temperature creep properties of single crystal nickel base superalloys [J]. Metallurgical and Materials Transactions: A, 1987, 18(11): 1961–1970.
- [11] CHEN J Y, FENG Q, CAO L M, *et al.* Improvement of stress-rupture property by Cr addition in Ni-based single crystal superalloys [J]. Materials Science and Engineering: A, 2011, 528(10/11): 3791–3798.
- [12] NATHAL M V, EBERT L J. Gamma prime shape changes during creep of a nickel-base superalloy [J]. Scripta Metallurgica, 1983, 17(9): 1151–1154.
- [13] XU J W, ZHAO Y S, TANG D Z. Tensile properties of a low-cost first generation single crystal superalloy DD16 [J]. Materials Science Forum, 2013, 747/748: 478–482.
- [14] 郭喜平, 傅恒志, 孙家华. 单晶高温合金中 γ' 筏形组织的形成及转动 [J]. 金属学报, 1994, 30(7): A321–A326.
(GUO X P, FU H Z, SUN J H. Formation and rotating of γ' rafting in single crystal superalloys [J]. Acta Metallurgica Sinica, 1994, 30(7): A321–A326.)
- [15] 史振学, 李嘉荣, 刘世忠, 等. Hf 含量对 DD6 单晶高温合金组织和持久性能的影响 [J]. 稀有金属材料与工程, 2010, 39(8): 1334–1338.
(SHI Z X, LI J R, LIU S Z, *et al.* Effect of Hf content on the microstructures and stress rupture properties of DD6 single crystal superalloy [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2010, 39(8): 1334–1338.)
- [16] RAE C M F, REED R C. The precipitation of topologically close-packed phases in rhenium-containing superalloys [J]. Acta Materialia, 2001, 49(19): 4113–4125.
- [17] 曹腊梅, 李相辉, 陈晶阳, 等. 固溶温度对第三代镍基单晶高温合金 DD10 组织的影响 [J]. 材料工程, 2011(10): 23–27.
(CAO L M, LI X H, CHEN J Y, *et al.* Influence of solution heat treatment temperature on the microstructure of the third generation Ni-based single crystal superalloy DD10 [J]. Journal of Materials Engineering, 2011(10): 23–27.)
- [18] CHEN J Y, LIU L J, LI X H, *et al.* Microstructural stability of a single crystal superalloy DD10 under stressed and un-stressed thermal exposure at 980℃ [J]. Advanced Materials Research, 2013, 721: 3–7.
- [19] MA S, BROWN D, BOURKE M A M, *et al.* Microstrain evolution during creep of a high volume fraction superalloy [J]. Materials Science and Engineering: A, 2005, 399(1/2): 141–153.
- [20] 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.)

Effect of Stress on Microstructural Stability of DD10 Single Crystal Superalloy

GU Huai-peng¹, CAO La-mei¹, XUE Ming¹, ZHOU Zhi-jun²

(1. Science and Technology on Advanced High Temperature Structural Materials Laboratory, Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China; 2. BAIMTEC Material Co., LTD., Beijing 100094, China)

Abstract: The influence of stress on the microstructural stability of the DD10 single crystal superalloy was investigated using SEM after long-term aging at 1100℃ and stress rupture testing at 1100℃/140MPa. The results indicate that the TCP (topologically-close-packed) phases formed after aging at 1100℃ for 253h and stress-rupture at 1100℃/140MPa are μ phases enriched with Re, W, Cr and Mo. The stress promotes the formation of μ phase, and the amount of μ phase increases with the stress increasing at 1100℃/140MPa. However, stress does not influence the type and morphology of TCP phase. In addition, the stress accelerates the rafting process of γ' .

Key words: DD10; stress; microstructural stability; lattice misfit