

# 单晶高温合金 DD6 高温显微组织演化规律研究

郭生武<sup>1</sup>, 高圆<sup>1</sup>, 杨健<sup>2</sup>, 侯春梅<sup>2</sup>, 许刚<sup>3</sup>

(1. 西安交通大学 金属材料强度国家重点实验室, 陕西 西安 710049)

(2. 西安航空动力股份有限公司, 陕西 西安 710021)

(3. 西安卫星测控中心, 陕西 西安 710041)

**摘要:**我国自主研发的低成本 DD6 镍基高温合金, 具有优良的拉伸性能和高温蠕变性能等, 在涡轮机部件等领域具有广阔的应用前景。本研究从建立单晶叶片使用失效评价方式的角度出发, 模拟叶片实际使用温度对 DD6 进行了加热处理, 研究和分析了 DD6 合金在模拟使用温度下保温 50 h 后微观组织随温度的演化规律。研究发现, 在模拟使用状态加热的过程中, 随加热温度的升高,  $\gamma'$  相首先发生连接、合并, 尺寸不断增大, 随后向  $\gamma$  基体中溶解, 这与 Al、Nb 等  $\gamma'$  相形成元素从  $\gamma'$  相向  $\gamma$  基体中的扩散有关。加热到 1150 °C 以上在冷却到室温的过程中, 较宽的基体通道内会析出颗粒状的二次  $\gamma'$  相, 且二次  $\gamma'$  相颗粒随着加热温度的升高进一步长大。二次  $\gamma'$  相的析出是因为  $\gamma$  基体中 Al、Nb 元素过饱和引起了成分过冷, 而其长大从热力学上看是为了减小界面能, 从动力学上看与加热温度及长大时间有关。

**关键词:**  $\gamma'$  相溶解; 二次  $\gamma'$  相析出; 元素扩散

中图分类号: TG146.1\*5

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)12-3167-05

单晶高温合金由于其优越的高温稳定性, 近 20 年被广泛应用于涡轮机部件。由我国自主研发的低成本 DD6 镍基高温合金, 具有优良的拉伸性能、高温蠕变性能、疲劳性能和抗氧化抗腐蚀性能, 被国内研究者广泛关注<sup>[1-3]</sup>。镍基单晶高温合金主要有固溶强化、沉淀强化、界面强化等强化方式。其中,  $\gamma'$  相沉淀强化是其主要强化方式之一<sup>[4]</sup>。在实际使用过程中,  $\gamma'$  相的形状和尺寸产生明显变化, 从而影响镍基单晶高温合金的蠕变性能<sup>[5]</sup>。但对于这种材料经热处理后在高温使用时的组织演化规律尚很少见到报道。本课题从建立单晶叶片使用失效评价检验指标角度出发, 模拟叶片实际使用温度对 DD6 进行加热处理, 研究和分析 DD6 合金在使用温度下微观组织随温度的演化规律, 寻求 DD6 合金使用失效的显微评价指标和方法。

## 1 实验

DD6 棒材的成分如表 1 所示。DD6 首先在真空和惰性气体保护下进行固溶和时效处理。固溶处理工艺为在 1290 °C 下保温 1 h, 随炉升温至 1300 °C 保温 2 h, 随炉升温至 1315 °C 保温 4 h, 充氩气冷却至 300 °C 以下, 冷却速度不小于 280 °C/min。一次时效处理为 1120 °C 下保温 4 h, 充氩气冷却至 300 °C 以下, 冷却速度不小于 280 °C/min。二次时效处理为 870 °C 下保温 4 h, 充

氩气冷却至 300 °C 以下, 冷却速度不小于 280 °C/min。

选取同一根经过热处理的 DD6 棒材, 按表 2 中确定的温度组数截取样品, 每组截取 3 个样品, 按照不同温度加热保温 50 h。加热在高温蠕变实验炉中进行, 随后在炉中冷却。

采用金相研磨和电解抛光的方法制备金相样品, 电解液选用保留  $\gamma'$  相侵蚀  $\gamma$  相的配方。组织观察在捷克生产的型号为 TESCAN MIRA 3 LMH 的场发射高分辨扫描电镜和 JEM-2100F 高分辨率透射电镜上完成。

表 1 DD6 高温合金成分

Table 1 Content of superalloy DD6

Element	Content, $\omega/\%$
C	0.001~0.04
Cr	3.8~4.8
Co	8.5~9.5
W	7.0~9.0
Mo	1.5~2.5
Al	5.2~6.2
Nb	$\leq 1.2$
Ta	6.0~8.5
Re	1.6~2.4
Hf	0.05~0.15
Ni	Balance

收稿日期: 2015-12-27

作者简介: 郭生武, 女, 1963 年生, 硕士, 研究员, 研究生导师, 西安交通大学材料学院, 陕西 西安 710049, 电话: 029-82668547, E-mail: gsw@mail.xjtu.edu.cn

表 2 实验方案

Table 2 Experimental scheme

No.	Temperature/°C
DD6-1	900
DD6-2	1000
DD6-3	1050
DD6-4	1100
DD6-5	1150
DD6-6	1200
DD6-7	1250

## 2 实验结果

图 1 是 DD6 合金在不同模拟温度下加热 50 h 冷却到室温的显微组织变化。镍基高温合金 DD6 的显微组织主要由  $\gamma$  相和  $\gamma'$  相组成<sup>[3]</sup>。从图 1a 可以看出, DD6 合金在 900 °C 下加热 50 h 后, 组织为合金化的  $\gamma$  基体中弥散分布着共格的有序  $\gamma'$  相,  $\gamma'$  相尺寸为 0.45~0.5  $\mu\text{m}$ , 立方度较高。从图 1b、1c、1d 可以看出, 模拟使用温度为 1000~1100 °C 范围内时, DD6 合金显微组织中  $\gamma'$  相不再是规则的立方形, 边缘发生钝化, 而且局部进行连接、合并, 形成不规则形态, 如长条形、L 形等。这与李嘉荣等人的实验结果是相符的<sup>[6-8]</sup>。随着加热温度的升高,  $\gamma'$  相逐渐向  $\gamma$  基体中溶解,  $\gamma'$  相之间的基体通道宽度增加。从图 1e、1f 可以看出, 1150~1200 °C 更高范围内加热后,  $\gamma'$  相进一步溶解, 而且基体通道宽度进一步增加, 同时在基体通道中观察到尺寸大约为几十纳米的细小二次  $\gamma'$  相析出。从图 1g 可以看出, 1200 °C 以上加热并冷却到室温后, 基体通道里的二次  $\gamma'$  相颗粒逐渐长大, 尺寸增加到几百纳米左右。

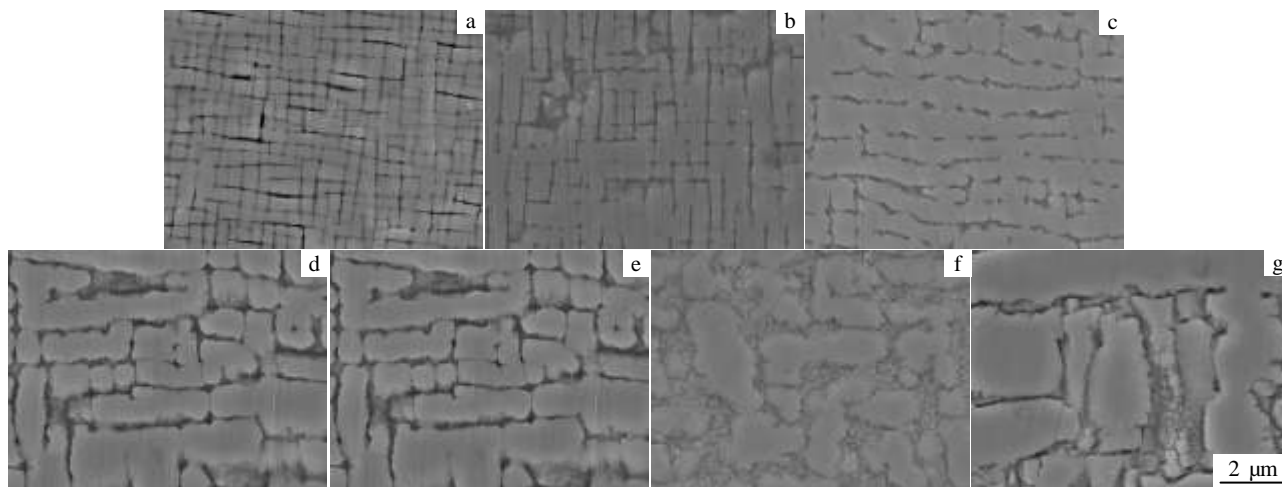


图 1 DD6 在不同温度下模拟使用状态加热 50 h 后的显微组织

Fig.1 Microstructures of DD6 heated for 50 h at different temperatures: (a) 900 °C, (b) 1000 °C, (c) 1050 °C, (d) 1100 °C, (e) 1150 °C, (f) 1200 °C, and (g) 1250 °C

## 3 分析与讨论

### 3.1 $\gamma'$ 相形貌的变化

镍基高温合金 DD6 的显微组织主要由  $\gamma$  相和  $\gamma'$  相组成。在模拟使用状态加热的过程中, 随着加热温度的升高, DD6 合金中  $\gamma'$  相首先连接长大, 随后逐渐向基体中溶解。用 JEM-2100F 高分辨率透射电镜观察 DD6 合金在 1200 °C 下加热处理后的组织形貌, 如图 2 所示。从图 2 可以更加清楚地看到, 在加热的过程中一次  $\gamma'$  相向  $\gamma$  基体中溶解后不规则边缘特征。

采用相计算软件 Thermo-Calc 及其相应的镍基合金数据库计算 DD6 合金的平衡相<sup>[4]</sup>, 如图 3 所示。相计算表明: 200 °C 以下时, DD6 合金平衡状态的  $\gamma'$  相含量约为 72%, 1100 °C 时, DD6 合金平衡状态时的  $\gamma'$  含量约为 50%, 而 1200 °C 时,  $\gamma'$  相含量接近 30%。1315 °C 时, DD6 合金平衡状态时的  $\gamma'$  相含量接近零, 意味着  $\gamma'$  相已经完全溶解。

用 Image Pro Plus 图像处理软件计算 DD6 合金在不同温度下加热保温并冷却到室温后一次  $\gamma'$  相的面积分数, 如图 4 所示。从图 4 可以看出, DD6 合金中一次  $\gamma'$  相随着加热温度的升高再冷却到室温后的面积分数总体趋势是不断下降的, 这和图 3 中 Thermo-Calc 的计算结果是相符合的。

从图 3 和图 4 还可以看出, 加热温度在 1100 °C 以下时, DD6 合金中  $\gamma$  相和  $\gamma'$  相的质量分数随温度的增加变化并不明显。而在 1100 °C 以上加热时, DD6 合金中  $\gamma'$  相的质量分数随温度的增加迅速下降,  $\gamma$  基体相应的迅速增加。这说明, 在 1100 °C 以下模拟使用状态加热的过程中,  $\gamma'$  相向  $\gamma$  相基体中溶解的量是有限

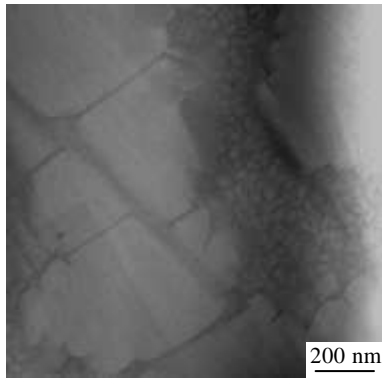


图 2 DD6 合金高分辨透射电镜照片

Fig.2 STEM morphology of DD6 alloy under HRTEM

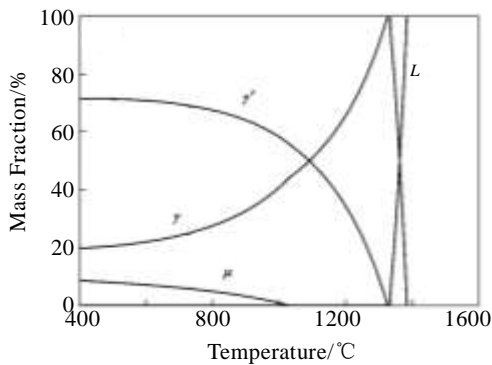


图 3 DD6 合金中相质量分数随温度的变化曲线

Fig.3 Curves of mass fraction of phases in DD6 alloy changing with temperature<sup>[4]</sup>

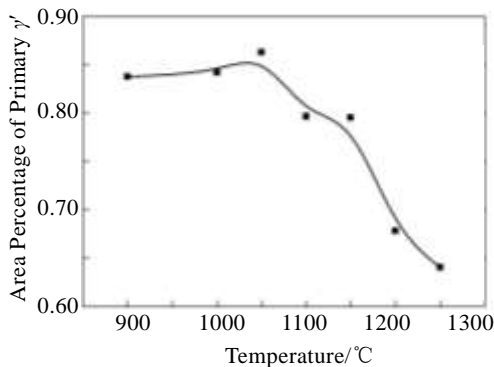


图 4 Image Pro Plus 计算 DD6 合金一次 γ'相面积分数

Fig.4 Area percentage of primary γ' phase calculated by Image Pro Plus

的。这和图 1 中的实验结果也是相吻合的。从图 1a、1b、1c、1d 可以看出，在 1100 °C 以下模拟使用状态加热，DD6 合金中 γ 相和 γ' 相的含量并无太大变化，主要是 γ' 相发生连接和合并，尺寸不断增大。这与界面能的降低有关，模拟加热温度越高，界面能降低越

多<sup>[3]</sup>。而在 1100 °C 以上模拟使用状态加热，γ' 相向 γ 基体中的溶解量显著增加，并且加宽的 γ 基体通道中析出细小的二次 γ' 相颗粒，如图 1e、1f 所示。

对 DD6 合金在 1200 °C 下模拟使用状态加热后的组织进行 EDS 元素面扫描分析，结果如图 5 所示。从图 5 可以看出 Cr、Co、Al、Nb 元素的面分布情况，Cr、Co 在 γ 基体的含量高于一次 γ' 相区域，而 Al、Nb 元素在 γ' 相区域的含量明显比 γ 基体区域高。这说明了 DD6 合金中 Cr、Co 元素是 γ 基体的形成元素，而 Al、Nb 元素是 γ' 相的形成元素。

刘建涛等 γ' 相的析出和溶解动力学由 Al、Ti 和 Nb 的扩散控制的，并利用 Thermo-calc 软件计算了高温合金 FGH96 中 Ti、Al、Nb 元素分别在 γ' 相与基体中的分布情况<sup>[5]</sup>。结果表明，随着温度的增加，Ti、Al、Nb 在 γ' 相中的含量不断减少，到 1120 °C 时减少为零，此时 γ' 相完全溶解。相应的，随着温度的增加，Ti、Al、Nb 在基体中的含量增加，当温度达到 γ' 相的完全溶解温度 1120 °C 时，Ti、Al 元素在基体中的含量达到最大值。

而 Al 和 Nb 的扩散通量主要由它们在 γ/γ' 相界面的浓度梯度影响。Hoshino 等人<sup>[9]</sup>提出了在 1100 °C 以下，扩散系数与温度呈线性关系。但是 Karunarante 等人<sup>[10, 11]</sup>发现扩散系数符合 Arrhenius 关系，如式(1)所示：

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-Q^*}{RT}\right) \tag{1}$$

其中，D 表示 Al、Nb 等元素从 γ' 相向 γ 基体中扩散的扩散系数，Q\* 是活化能，D<sub>0</sub> 是频率因子常数，T 是加热温度。从式(1)可以看出，Al 和 Nb 的扩散系数和温度具有很大的关系。

随着温度的增加，Al、Nb 等 γ' 相形成元素向基体中扩散通量增加，导致 γ' 相不断溶解。同时式(1)表明，无论 Al、Nb 是在基体还是 γ' 相中，其减少或增加量都随温度增加而加快，这是因为随着温度的增加，Al、Nb 元素从 γ' 相向 γ 基体中扩散的扩散系数 D 增加，组元扩散加快所致<sup>[4]</sup>。此外，扩散系数 D 随温度的升高呈抛物线式增加。因此，随着温度的增加，γ' 相向基体中的溶解量随温度的升高增加的幅度开始较小，达到一定温度后迅速增大。

### 3.2 二次 γ' 相的析出和粗化

从图 1a、1b、1c、1d 可以看出，温度从室温增加到 1100 °C 时，γ' 相含量减小的并不明显。这说明 γ' 相向基体中的溶解量并不显著，向基体通道中扩散的 γ' 相形成元素 Al、Nb 含量也少。在模拟使用温度加热冷却的过程均是随炉冷却，冷却速度较慢。较慢的冷却速

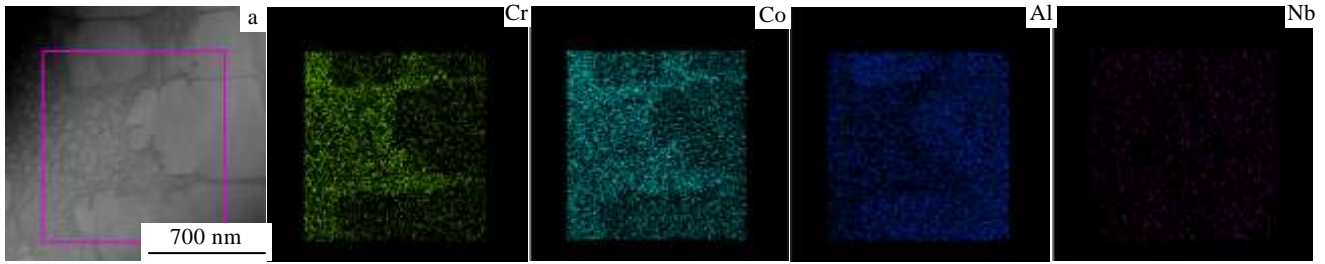


图5 DD6 合金在 1200 °C 的组织及 EDS 元素面扫描分析结果

Fig.5 Microstructure (a) and EDS analysis result of element Cr, Co, Al and Nb for DD6 alloys heated at 1200 °C

度下  $\gamma'$  相的形核密度较低, 基体中  $\gamma'$  相形成元素有足够的激活能和时间扩散, 导致早期析出的  $\gamma'$  相长大。

从图 1e、1f 可以看出, DD6 合金模拟使用状态加热到 1200 °C 下保温冷却的过程中, 基体通道中开始析出颗粒二次  $\gamma'$  相, 并且随着模拟使用温度的增加, 二次  $\gamma'$  相不断长大。结合前面的分析可知, Al、Nb 等元素向  $\gamma$  基体中转移, 导致  $\gamma/\gamma'$  界面 Al、Nb 元素局部富集。随着慢冷的进行,  $\gamma'$  相长大导致  $\gamma/\gamma'$  相界面附近的  $\gamma'$  相形成元素浓度降低, 元素的扩散和  $\gamma'$  相的长大受到扩散区域的限制, 因此较宽基体通道中的  $\gamma'$  相形成元素仍处于过饱和状态,  $\gamma'$  相将在较宽的基体通道内再次形核, 形成颗粒状的二次  $\gamma'$  相<sup>[4]</sup>。

随着加热温度的增加, Al、Nb 等  $\gamma'$  相形成元素向  $\gamma$  基体中的扩散量增大。在随后的冷却过程中, 二次  $\gamma'$  相形核的成分过冷度越大, 形核率越高。从热力学上看, 为了减小总的界面能, 高密度的细小二次  $\gamma'$  颗粒倾向于粗化成具有较小总的界面能、低密度分布的较大二次  $\gamma'$  颗粒, 即发生了 Ostwald 粗化<sup>[12]</sup>。

研究发现<sup>[13-16]</sup>, 高温合金中  $\gamma'$  相的粗化遵循由扩散控制的动力学规律。 $\gamma'$  相的粗化动力学满足 Lifshitz, Slyozov 和 Wagner 提出的理论模型<sup>[13]</sup>, 简称为 L-S-W 理论, 可以表示为<sup>[14-16]</sup>:

$$[r_t^3 - r_0^3]^{1/3} = kt^{1/3} \quad (2)$$

式中,  $r_t$  是  $t=0$  时的粒子平均半径,  $r_0$  是  $t$  时刻的粒子平均半径,  $k$  为粗化速率常数。其中,  $k$  可以表示为:

$$k = \left[ \frac{8D_{\text{eff}}\sigma N_{\alpha} V_m}{9RT} \right]^{1/3} \quad (3)$$

式(3)中,  $D_{\text{eff}}$  是溶质原子在基体中的等效扩散系数,  $\sigma$  为析出相/基体上单位面积的界面能,  $N_{\alpha}$  是溶质元素在基体平衡时的摩尔分数,  $V_m$  是析出粒子的摩尔体积,  $R$  为气体常数,  $T$  为绝对温度。

根据扩散理论, 结合式(1), 可以看出  $\gamma'$  相的粗化

速率常数  $k$  依赖于加热温度。DD6 高温合金在 1200 °C 以上模拟使用状态加热的过程中, 随着加热温度的升高,  $\gamma'$  相的粗化速率常数  $k$  随之增加。而且在相同的冷却方式下, 加热温度越高, 冷却到室温所需的时间  $t$  越长。根据式(2),  $\gamma'$  相的平均半径越大。因此, 在 1250 °C 下加热冷却到室温的过程中析出的二次  $\gamma'$  相平均半径比 1200 °C 下的大, 这从图 1e、1f 可以看出。

## 4 结 论

1) 随着模拟使用温度的升高, DD6 单晶高温合金中  $\gamma'$  相首先发生连接、合并, 尺寸不断增加, 随后向  $\gamma$  基体中溶解, 边缘钝化。1150 °C 以上加热时, 基体通道中析出细小的颗粒二次  $\gamma'$  相, 且随着温度的增加不断长大。

2) 在模拟使用状态加热的过程中, 单晶高温合金 DD6 组织中  $\gamma'$  相的溶解与长大与 Al、Nb 等元素从  $\gamma'$  相向  $\gamma$  基体中的扩散有关。

3) 在模拟使用状态加热后随炉冷却的过程中, DD6 组织中二次  $\gamma'$  相的析出是由于  $\gamma$  基体中 Al、Nb 等  $\gamma'$  相形成元素过饱和导致的成分过冷, 而二次  $\gamma'$  相的长大与加热温度和长大时间有关。

## 参考文献 References

[1] Kakehi K. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 1999, 30A(5): 1249

[2] Kakehi K. *Materials Transactions* [J], 2004, 45(6): 1824

[3] Liu L R, Jin T, Zhao N R *et al. Materials Letters*[J], 2003, 57: 4540

[4] Yu Jian(喻 健), Li Jiarong(李嘉荣), Shi Zhenxue(史振学) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程) [J], 2013, 42(8): 1654

[5] Liu Jiantao(刘建涛), Liu Guoquan(刘国权), Hu Benfu(胡本芙) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程) [J], 2006, 35(3): 418

- [6] Li Jiarong(李嘉荣), Jin Haipeng(金海鹏), Liu Shizhong(刘世忠). *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(10): 1784
- [7] Attallah M M, Terasaki H, Moat R J. *Materials Characterization* [J], 2011, 62: 760
- [8] Ojo O A, Richards N L, Chaturvedi M C. *Scripta Materialia*[J], 2004, 51: 141
- [9] Hoshino K, Rothman S J, and Averbach R S. *Acta Metall*[J], 1988, 36: 1271
- [10] Karunarante M S, Carter P, and Reed R. C. *Acta Mater*[J], 2001, 49(5): 861
- [11] Tancret F. *Computational Materials Science*[J], 2007, 41: 13
- [12] Hassen P. *Physical Metallurgy*[M]. London: Cambridge University Press, 1978
- [13] Li X, Saunders N, Miodownik A P. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2002, 33: 3367
- [14] Calderon H A, Kostorz G, Qu Y Y. *Materials Science and Engineering A*[J], 1997, 238: 13
- [15] Wang T, Sheng G, Liu Z K *et al.* *Acta Materialia*[J], 2008, 56: 5544
- [16] Mughrabi H, Ott M, Tetzlaff. *Materials Science and Engineering A*[J], 1997, 234-126: 434

## Microstructure Evolution of Single Crystal Superalloy DD6 at High Temperature

Guo Shengwu<sup>1</sup>, Gao Yuan<sup>1</sup>, Yang Jian<sup>2</sup>, Hou Chunmei<sup>2</sup>, Xu Gang<sup>3</sup>

(1. State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

(2. China Xi'an Aero-Engine PLC, Xi'an 710021, China)

(3. Xi'an Satellite Control Center, Xi'an 710041, China)

**Abstract:** A low-cost nickel-based superalloy DD6 has been independently developed by China which has excellent tensile properties, high-temperature creep resistance, fatigue resistance, oxidation and corrosion resistance. DD6 superalloy has broad application prospects in fields of turbine components. In order to establish the failure evaluation standard of single crystal turbine blades, heat treatments were given to DD6 in the present study to simulate the actual operating temperature of turbine blades. The microstructure evolution with temperature of DD6 superalloy after heated for 50 h was studied. Results show that  $\gamma'$  phase continuously dissolves into  $\gamma$  base with the increase of heating temperature. It is related to the diffusion of Al and Nb elements from  $\gamma'$  phase to  $\gamma$  base. When DD6 is cooled from above 1150 °C to room temperature, the second  $\gamma'$  phase particles precipitate at wide base tunnels and grow bigger with the temperature rising. The precipitation of second  $\gamma'$  phase is attributed to composition undercooling caused by oversaturation of Al and Nb in  $\gamma$  base. From the point of view of thermodynamics, second  $\gamma'$  phase grows to decrease interface energy, while it is related with heating temperature and cooling time from the point of view of kinetics.

**Key words:** heating temperature;  $\gamma'$  phase dissolving; second  $\gamma'$  phase precipitating; elements diffusion

---

Corresponding author: Gao Yuan, Master, School of Materials Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, P. R. China, Tel: 0086-29-82663031, E-mail: kadgxy@163.com