

两种热处理对镍基单晶高温合金 CMSX-4 微观组织和持久性能的影响

王 欢^{1,2}, 宁礼奎¹, 佟 健¹, 谭 政¹, 刘恩泽¹, 郑 志¹

(1. 中国科学院金属研究所, 辽宁 沈阳 110016)

(2. 中国科学技术大学材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110016)

摘 要: 研究了第 2 代镍基单晶高温合金 CMSX-4 的标准多级预处理+固溶热处理(多级固溶)和一种超初熔点固溶热处理工艺对其组织、元素偏析和持久性能的影响。结果表明:合金经 1280 °C/1 h+1290 °C/2 h+1300 °C/6 h, AC+1140 °C/4 h, AC+870 °C/16 h, AC 多级固溶热处理(工艺 1)后,元素偏析得到较明显改善,在 980 °C/250 MPa 和 1070 °C/140 MPa 条件下的持久寿命分别为 207.50 h 和 280.84 h。工艺 1 的固溶热处理过程中形成较多固溶微孔,铸态微孔尺寸增大,这些显微孔洞在持久实验中成为合金的裂纹源,使合金发生微孔聚集型断裂,是 CMSX-4 合金发生持久断裂的关键原因。合金经 1320 °C/3 h, AC+1140 °C/4 h, AC+870 °C/16 h, AC 超初熔点热处理(工艺 2)后,改善合金元素偏析情况不如工艺 1,但采用的固溶处理制度形成的微孔数量较少,持久寿命更高,在 980 °C/250 MPa 和 1070 °C/140 MPa 条件下的持久寿命分别为 293.08 h 和 310.10 h。

关键词: 单晶高温合金; 热处理; 显微组织; 持久性能

中图分类号: TG146.1+5

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)01-0247-10

自第 1 代单晶高温合金 PWA1480 由普惠公司研制开发以来,镍基单晶高温合金由于拥有较高的高温强度、优异的蠕变与疲劳抗力以及良好的抗氧化性、抗热腐蚀性、组织稳定性和使用可靠性,已经成为先进航空发动机高压涡轮叶片和地面燃气轮机叶片的关键材料^[1-3]。单晶高温合金通过采用选晶与定向凝固工艺相结合的方式消除了晶界,合金成分中明显减少了能降低熔点的晶界强化元素的含量,合金的初熔温度得到提高,能够在较高温度范围进行固溶处理,其高温强度较等轴晶和定向柱晶高温合金大幅度提高^[4]。

在确定了单晶高温合金的化学成分后,使用定向凝固技术制成铸态单晶试棒,由于铸态下的单晶高温合金存在强化相状态没有达到最佳状态、合金中存在严重元素偏析等组织状态不理想的情况,必须采用合适的热处理制度进行热处理,通过改善合金显微组织,进而获得最佳力学性能,达到服役要求。大多数单晶高温合金的热处理由固溶处理和时效处理两部分组成^[5-8]。一般来说,固溶处理是在保证初生 γ' 相和 γ/γ' 共晶相全部回溶而合金不发生初熔的前提下,在热处理窗口内 (γ' 相溶解温度与初熔温度之间的范围)

进行,目的是尽可能减少合金元素偏析,特别是将 W、Re、Ta、Mo 等难扩散元素尽可能的均匀化^[9,10]。时效处理的目的是改善合金强化相,使析出 γ' 相的形态、分布、数量、尺寸达到最优组合,从而使合金的力学性能得到提高。由于不同单晶高温合金的化学成分不同,特别是其中的难熔金属元素含量有差异,使合金铸态下枝晶偏析情况、 γ' 相溶解和长大速率不同,导致最优热处理制度也相差很大^[11-16]。第 2 代单晶高温合金在第 1 代单晶基础上增加了难熔金属含量,导致合金内部的枝晶偏析和共晶偏析加重,其中特征元素 Re 在显著提高单晶合金高温强度的同时,作为负偏析元素促进其他元素的偏析,降低合金成分均匀性,提高合金中 TCP 相的析出倾向性^[17],导致显微组织不稳定。目前,镍基单晶高温合金热处理制度倾向于采用多级固溶热处理的方法,通过预处理提高合金固溶处理温度,如 DD406 合金^[2]采用多级固溶热处理制度: 1290 °C/1 h+1300 °C/2 h+1315 °C/4 h, AC+1120 °C/4 h, AC+870 °C/32 h, AC。西北工业大学 Zhang^[18]等为提高单晶高温合金固溶处理过程中的峰值温度而对重熔热处理进行了研究,采用高于固相

收稿日期: 2019-01-22

基金项目: 国家自然科学基金(51501193)

作者简介: 王 欢, 女, 1994 年生, 硕士生, 中国科学院金属研究所, 辽宁 沈阳 110016, 电话: 024-23971729, E-mail: hwang16s@imr.ac.cn

线温度进行固溶处理,忽略部分早期熔化,再通过第 2 次固溶消除初期熔融结构。当然,对于部分高温合金,也有采用稍高于初熔温度的固溶温度进行高温热处理。但是目前,对于不同种类热处理对同一高温单晶合金微观组织和力学性能的影响还鲜有研究。

CMSX-4 合金为 Cannon-Muskegon 公司研发的含特征元素 3%Re(质量分数)的第 2 代镍基单晶高温合金,强化相 γ' 达到 71% (体积分数)。艾利逊公司研发的发动机 AE 2100 和 AE 301X 的性能测试实验证实, CMSX-4 合金具有高水平的综合性能^[19]。本实验用的母合金为利用低偏析技术制备的 CMSX-4 合金,采用传统的快速凝固法(high rate solidification, HRS)制备单晶试棒,采用两种热处理制度制备合金样品,讨论分析多级固溶热处理和超初熔点固溶热处理对 CMSX-4 合金组织、元素偏析和持久性能的影响,为国内单晶高温合金热处理工艺的改进和发展提供借鉴,最终为提高镍基单晶高温合金力学性能提供理论支持和实践依据。

1 实验

所用 CMSX-4 合金的元素名义成分为: Cr 6.5, Co 9.0, Mo 0.6, Ta 6.5, W 6.0, Al 5.6, Ti 1.0, Re 3.0, Hf 0.1 (质量分数, %)。利用低偏析技术在 VIM-F25 型真空感应熔炼炉冶炼母合金,结合螺旋选晶与高速凝固法在 ZGD-002 型真空高梯度定向炉上制备 $\Phi 16$ mm 单晶试棒,抽拉速率为 3.5 mm/min,试棒取向控制在 [001] 方向,采用背散射劳埃法测试单晶取向,偏离度控制在 7° 以内。

采用 SET-SYS Evolution18 综合热分析仪,通过差热分析法测试 DTA 曲线,可得固液相线温度。将试样机械加工成 $\Phi 3$ mm \times 2 mm 圆柱打磨干净,在氩气中快速加热至 1100 °C,以 10 °C/min 升温至 1450 °C 然后再以 10 °C/min 降温至 1100 °C,分别得到差热分析升、降温曲线。采用管式加热炉进行初熔温度摸索实验,将试样机械加工成 $\Phi 16$ mm \times 4 mm 圆柱打磨干净。实验时将试样放置在石墨舟中,于管式炉中加热到设置温度,保温 10 min,快速取出水淬处理,确保发生初熔的合金中的初熔组织会保留下来。以 5 °C 为温度梯度,采用金相观察法,可获得合金初熔温度范围。试棒采用了 CMSX-4 合金标准多级固溶热处理和一种超初熔点热处理 2 种工艺。多级固溶热处理^[20]: 1280 °C/1 h+1290 °C/2 h+1300 °C/6 h, AC+1140 °C/4 h, AC+870 °C/16 h, AC (工艺 1), 超初熔点热处理: 1320 °C/3 h, AC+1140 °C/4 h, AC+870 °C/16 h, AC (工艺 2)。

金相样品采用的化学腐蚀剂为 5 g CuSO₄ + 25 mL HCl+25 mL H₂O, 电解腐蚀剂为 10% H₃PO₄ (体积分数)乙醇溶液,分别使用金相显微镜 (OM) 和 INSPECT F50 型场发射扫描电镜 (SEM) 对样品的显微组织进行观察。使用图像处理软件 Photoshop 和 Image Pro Plus 分别对铸态合金的一次枝晶间距、二次枝晶间距和共晶体积分数进行统计,至少选取 10 个视场进行统计,计算结果为平均值。采用软件 Image Pro Plus 统计合金各个状态的微孔体积分数,至少选取 15 个视场取其平均值作为统计结果。

采用 JXA-8530F 型场发射电子探针 (EPMA) 测试各个状态合金枝晶干和枝晶间区域的成分,选取时避开共晶及碳化物,每个样品至少测 5 对位置取平均值。将经过不同制度热处理后的试样加工成标距为 25 mm 的拉伸持久试样,在 FC-20 型高温蠕变-持久试验机上测试持久性能,持久条件分别为 980 °C/250 MPa 和 1070 °C/140 MPa,每个实验条件至少测试 2 至 3 根试棒取平均值。

采用电子背散射衍射技术 (EBSD) 在 OPERO 型场发射扫描电镜上对样品的持久断口纵向截面进行组织观察和应变分析。将试样机械加工获得纵向截面,保持样品表面平整清洁,震动抛光 12 h 去除样品表面的较大应变层,观察时样品表面法线相对入射束倾斜约 70°。利用 Channel 5 软件对获得的 EBSD 花样进行应变分析。

2 结果与讨论

2.1 单晶合金的铸态组织

CMSX-4 合金铸态单晶试棒的横向与纵向金相组织如图 1 所示。图 1a 为横向铸态树枝晶组织,树枝晶形貌清晰可见,排列规则整齐,枝晶偏析明显,在枝晶间分布的大量亮白色区域为 γ/γ' 共晶。图 1b 为纵向枝晶形貌,二次枝晶臂分布均匀,平行度较高。经测试一次枝晶间距平均约为 360 μ m,二次枝晶间距约为 70 μ m。

图 2 为 CMSX-4 合金铸态的典型组织形貌。合金铸态组织中的相主要由 γ 、 γ' 、 γ/γ' 共晶及少量碳化物组成,由于合金中的碳化物极少,因此未在图中标示。 γ/γ' 共晶呈“葵花”状分布于枝晶间,含量较多,约为 8.0% (体积分数)。除此之外, γ/γ' 共晶周围分布着不规则形状或近圆形的铸态微孔,尺寸分布在 3~14 μ m 之间。

图 3 为铸态合金枝晶干和枝晶间区域 γ' 相组织。由图 3a、3b 可见, γ' 相呈蝶状分布,枝晶间和枝晶干处析出的 γ' 相尺寸差别较大,枝晶干 γ' 相较枝晶间尺寸小,约为 320 nm,枝晶间 γ' 相尺寸约为 460 nm,

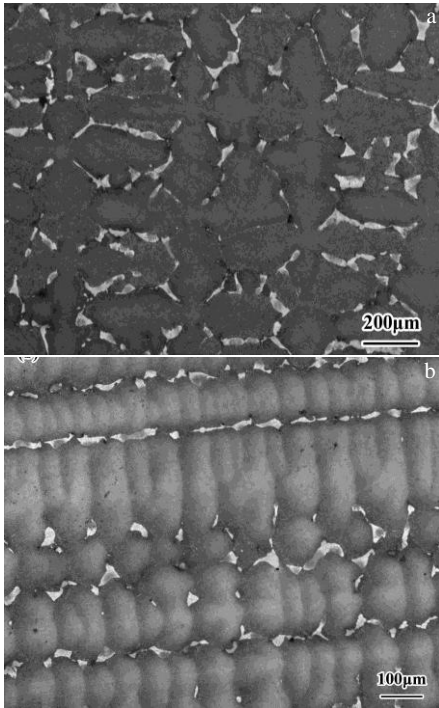


图 1 CMSX-4 合金铸态枝晶组织形貌

Fig.1 Dendrite morphologies of the as-cast CMSX-4 alloys: (a) cross section and (b) vertical section

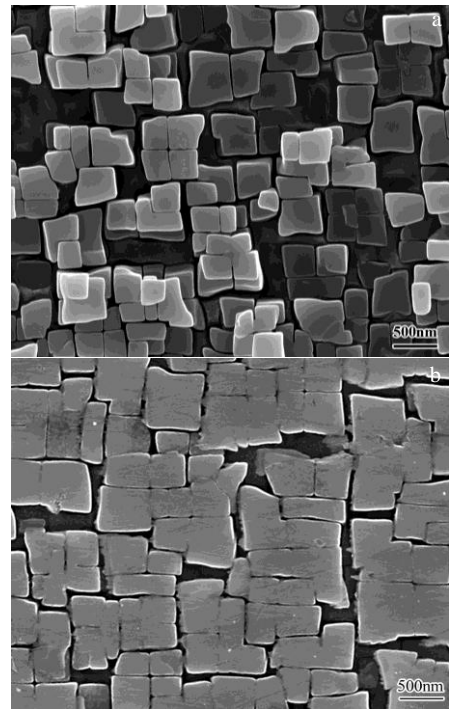


图 3 CMSX-4 合金铸态 γ' 相形貌

Fig.3 γ' morphologies of the as-cast CMSX-4 alloys: (a) dendrite core and (b) interdendritic region

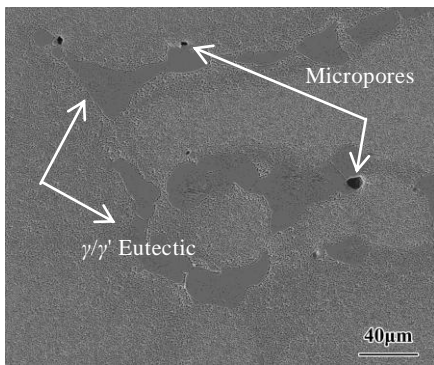


图 2 CMSX-4 合金铸态的典型形貌

Fig.2 Typical morphologies of the as-cast CMSX-4 alloys

尺寸更不均匀，其原因为合金在凝固过程中存在元素偏析，铸态合金枝晶间富集大量 Al、Ti、Ta 等 γ' 形成元素，从而形成了粗大 γ' 相和大量 γ/γ' 共晶。

2.2 热处理后的组织形貌

镍基单晶高温合金的热处理主要分为固溶和时效两个部分。合金固溶温度与初熔温度密切相关，可利用差热分析和金相观察法共同确定合金初熔温度。图 4 为 CMSX-4 合金铸态的差热分析 DTA 曲线，图 4a 为升温曲线，图 4b 为冷却曲线。在图 4a 升温曲线中

有 1 个明显的主吸热峰，代表单晶高温合金中基体 γ 相的熔化，由于金属在熔化过程中过热度较小，因此合金的固相线和液相线温度可以从该吸热曲线熔化峰中得出，液相线温度为该吸热峰峰最大时对应温度，即 1377 °C，合金的固相线温度为主吸热峰的起始外推点，即 1339 °C。在主吸热峰前面还有 1 个较不明显的吸热峰，是 γ/γ' 共晶熔化发生的吸热反应，其峰值温度 1328 °C 即为 γ/γ' 共晶熔化温度，可以看作单晶高温合金的初熔温度。在图 4b 冷却曲线中，由高温开始的第 1 个峰对应着初始 γ 相凝固的放热峰，峰值为 1307 °C 的峰对应的是 γ/γ' 共晶析出温度，后面不太明显的、峰值为 1215 °C 的峰对应的是初始 γ 相中析出 γ' 相的温度。由于测试 DTA 曲线时，只有相变达到一定量时才会形成吸热或者放热峰，所得温度存在一定误差。采用初熔温度摸索实验法确定合金初熔温度，发现合金在 1320~1325 °C 之间出现初熔，与 DTA 曲线测试结果基本吻合。

如图 5 为合金经工艺 1 热处理后的组织形貌。由图 5a 可见，CMSX-4 合金经工艺 1 热处理后树枝晶形貌仍较明显，但与铸态图 1a 相比，合金均匀化后树枝晶花样明显淡化，可推测合金经固溶处理后元素偏析

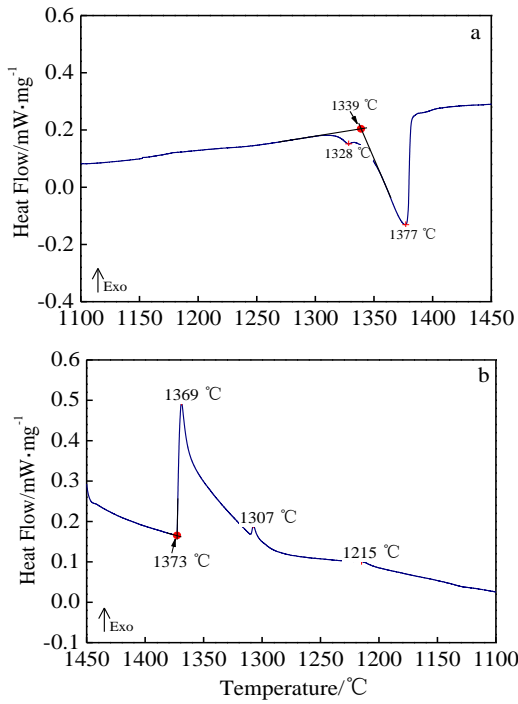


图 4 CMSX-4 合金铸态的差热分析曲线

Fig.4 DTA curves of the as-cast CMSX-4 alloys: (a) heating curve and (b) cooling curve

程度得到较大改善, γ/γ' 共晶含量显著减少; 图 5b 为高倍下观察合金典型组织, 可以看出, 经工艺 1 热处理后, γ/γ' 共晶形貌不变, 仍呈“葵花”状, 尺寸减小, 含量减少至 1.2% (体积分数)。 γ/γ' 共晶周围分布着大量近圆形的微观孔洞, 微孔平均尺寸约为 10 μm , 较大微孔可达 15 μm 。

图 6 为 CMSX-4 合金经工艺 1 热处理后的 γ' 相组织形貌。对比图 6a、6b 可以看出, 强化相 γ' 形状近似立方状, 分布趋于均匀, 枝晶间区域的 γ' 相尺寸较枝晶干区域的略大, 且分布没有枝晶干上的均匀, 枝晶干 γ' 相尺寸约为 400 nm, 枝晶间 γ' 相尺寸约为 450 nm。

图 7 为 CMSX-4 合金经工艺 2 热处理后的显微组织。由图 7a 可见, 与合金铸态相比, 枝晶花样仍然较为明显, 由枝晶间区域与枝晶干区域的衬度差可以推测, 合金经工艺 2 热处理后, 元素偏析改善情况不如工艺 1。由图 7b 可见, 合金经工艺 2 处理后, γ/γ' 共晶含量降低至 0.9% (体积分数), 形貌不变, 尺寸显著减小, 分布于 γ/γ' 共晶周围的微孔尺寸为 3.5~15.0 μm 。

图 8 为合金经工艺 2 热处理后的 γ' 相组织形貌。可以看出, γ' 相形状近似立方状, 分布趋于均匀。如表 1 为 CMSX-4 合金不同状态下枝晶干、枝晶间 γ' 相

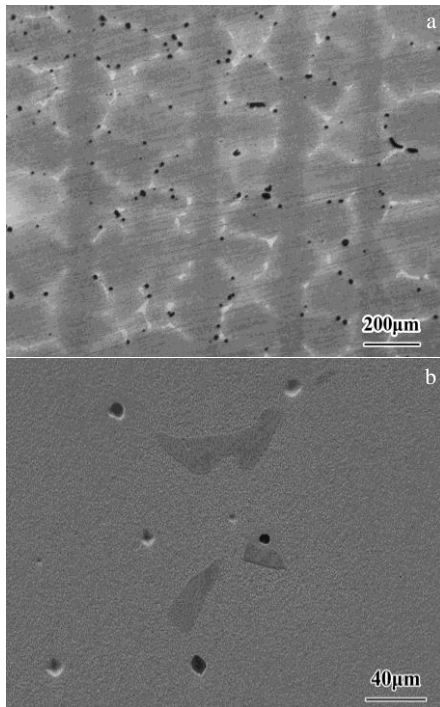


图 5 CMSX-4 合金经工艺 1 处理后显微组织

Fig.5 Microstructures of the CMSX-4 alloys after heat treatment 1: (a) dendrite microstructure and (b) typical microstructure

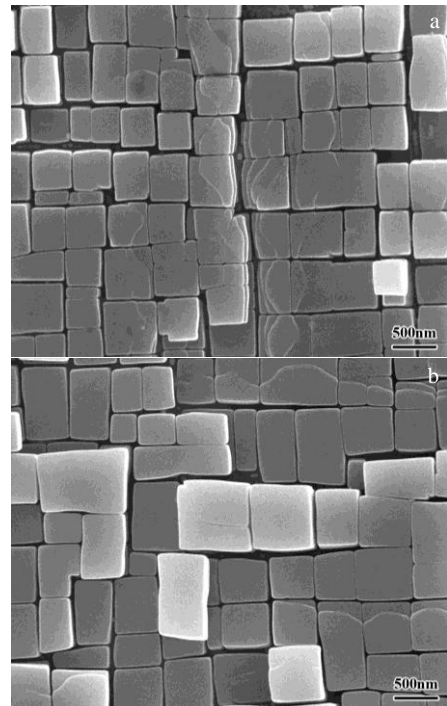


图 6 CMSX-4 合金经工艺 1 处理后 γ' 相形貌

Fig.6 γ' morphologies of the CMSX-4 alloys after heat treatment 1: (a) dendrite core and (b) interdendritic region

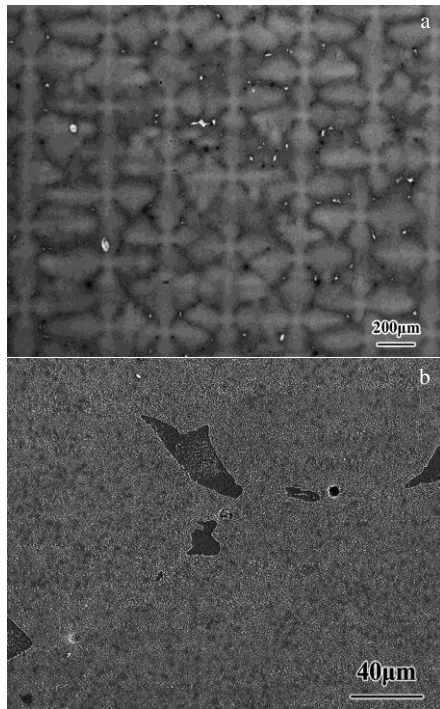


图 7 CMSX-4 合金经工艺 2 处理后显微组织

Fig.7 Microstructures of the CMSX-4 alloys after heat treatment 2: (a) dendrite microstructure and (b) typical microstructure

平均尺寸和残余共晶含量对比, 通过与铸态、工艺 1 对比可见, 合金经不同固溶制度热处理后, 再采用相同时效工艺处理, 获得的 γ' 相的尺寸和立方度差异较小, 原因是时效热处理过程中 γ' 相析出主要受时效温度和时间的影 响, γ' 相的尺寸和立方度细微差异是由于不同的固溶热处理制度使合金均匀性发生变化, γ' 相析出还受到合金元素分布和残余共晶含量的影响。

图 9 为 CMSX-4 合金经工艺 2 热处理后形成的初熔组织, 利用如图 9a 倍数下图片测得初熔组织含量约为 1% (体积分数)。初熔组织为合金在固溶处理过程中, 枝晶间区域 γ/γ' 发生熔化, 经空冷后形成的组织。由图 9b 可见, 该组织的周围由一圈极为细小的 γ/γ' 共晶组成, 中间组织紊乱, 经时效处理之后未被消除。一般认为持久试样在加载条件下, 应力可能会在初熔组织周围集中, 造成合金的持久性能降低。

合金中存在的铸态微孔及固溶微孔是蠕变及疲劳失效的裂纹源, 严重影响了合金和涡轮叶片的高温力学性能^[21]。镍基高温合金中铸态微孔无法避免, 主要来源于凝固液体收缩和溶解气体; 固溶微孔产生于

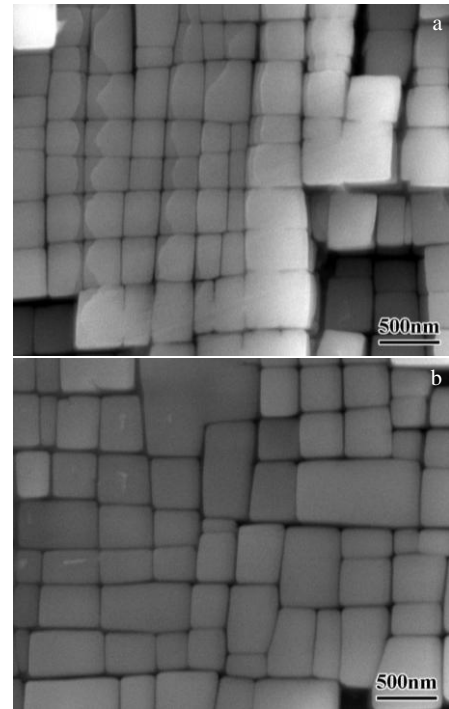


图 8 CMSX-4 合金经工艺 2 处理后 γ' 相形貌

Fig.8 γ' morphologies of the CMSX-4 alloys after heat treatment 2: (a) dendrite core and (b) interdendritic region

表 1 合金热处理前后的枝晶干、枝晶间 γ' 相平均尺寸和共晶含量

Table 1 Average sizes of γ' in the dendrite core and interdendritic region and volume fraction of γ/γ' eutectic of the CMSX-4 before and after heat treatments

Alloy	Dendrite core/ nm	Interdendritic region/nm	γ/γ' eutectic/ %
As cast	320±110	460±130	8.0±0.4
Heat treatment 1	400±40	450±60	1.2±0.1
Heat treatment 2	410±30	440±70	0.9±0.2

合金固溶处理过程中, 与合金中的元素扩散有关。随着固溶处理时间的增加, 一方面, 微孔析出量会提高, 不利于合金的力学性能; 另一方面, 元素扩散更为充分, 组织均匀性更理想, 有利于合金的力学性能。实际上, 合金的力学性能正是上述两方面竞争作用的综合结果^[22,23]。图 10 为 CMSX-4 合金各状态下微孔含量的统计结果, 可以看出, 合金经热处理后微孔的体积分数均明显增加, 且经工艺 1 处理后微孔含量比工艺 2 更多, 主要原因在于合金固溶处理过程中, 元素分布趋于均匀化, 各元素不平衡扩散产生 Kirkendall 效应, 即枝晶

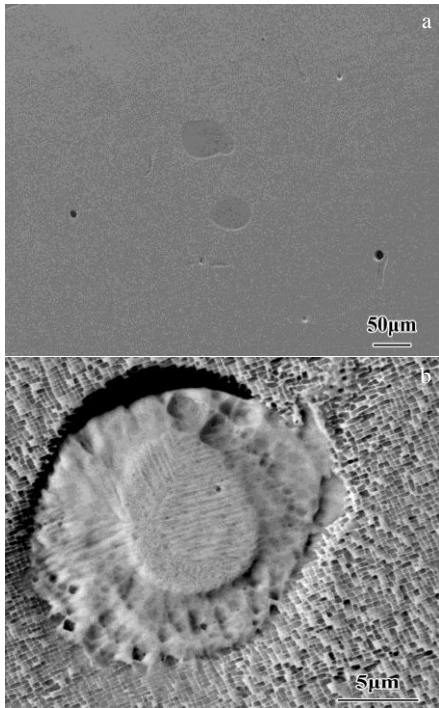


图 9 CMSX-4 合金经工艺 2 处理后的初熔组织

Fig.9 Incipient melting microstructure of the CMSX-4 alloys after heat treatment condition 2: (a) low magnified and (b) high magnified

干富集元素向枝晶间的扩散流与枝晶间富集元素向枝晶干的扩散速率不同，最终导致空位在扩散快的一侧，即枝晶间区域聚集并形成微孔。

图 11 为合金各状态下元素的偏析系数。用电子探针测试了不同状态样品的枝晶间和枝晶干化学成分，其中偏析系数可表示为：

$$\text{Segregation Coefficient} = \frac{\text{Element content in dendritic}}{\text{Element content in interdendritic}} \quad (1)$$

可以看出，难熔元素 W、Mo、Re 和抗热腐蚀关键元素 Cr 均为负偏析元素，在枝晶干区域浓度较高；Al、Ti、Ta 是正偏析元素，在枝晶间区域浓度较高。其中，Ta、Ti 是严重的正偏析元素，铸态下偏析系数分别为 0.49、0.45，Re 是严重的负偏析元素，铸态下偏析系数为 3.75。合金经工艺 1 或工艺 2 处理后，2 种热处理均使偏析系数趋向于 1，说明元素偏析情况均有明显降低，但各元素偏析类型没有改变。合金经工艺 1 处理后，其 Ta 偏析系数变为 0.80，Ti 偏析系数升为 0.87，Re 偏析系数降为 1.92。合金经工艺 2 处理后，其 Ta 偏析系数升为 0.75，Ti 偏析系数升为 0.83，Re 偏析系数降至 2.18。通过各元素偏析系数变化可见，合金经工艺 1、2 处理后，元素偏析情况均得到了明显减弱、消除，其中采用较长时间进行多级固溶的工艺 1 对合金均匀化效果要优于工艺 2。

2.3 热处理对合金持久性能的影响

表 2 为 CMSX-4 合金分别经工艺 1 和工艺 2 热处理后的持久性能数据，采用了中温高应力 980 °C/250 MPa 和高温低应力 1070 °C/140 MPa 2 种持久条件。经工艺 1 热处理后，合金在 980 °C/250 MPa 和 1070 °C/140 MPa 条件下的持久寿命分别为 207.50 和 280.84 h，延伸率为 44% 和 15.9%，断面收缩率为 54% 和 41%。经工艺 2 热处理后，合金在 980 °C/250 MPa 和 1070 °C/140 MPa 持久条件下的持久寿命分别为 293.08 h 和 310.10 h，延伸率为 36.9% 和 16.6%，断面收缩率为 36% 和 46%。由数据可以明显看出，CMSX-4 合金经工艺 2 热处理后，其持久寿命明显高于工艺 1。改变持久条件，经不同的热处理工艺处理的合金，其持久断裂的延伸率和断面收缩率差别较大。

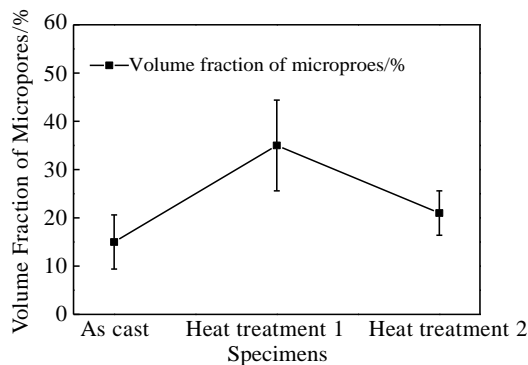


图 10 CMSX-4 合金热处理前后的微孔体积分数对比

Fig.10 Comparison of volume fraction of micropores of the CMSX-4 alloys before and after heat treatments

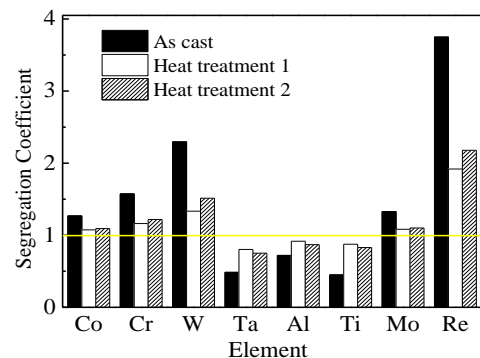


图 11 CMSX-4 合金热处理前后的元素偏析系数对比

Fig.11 Comparison of segregation coefficient of elements for the CMSX-4 alloys before and after heat treatment

图 12、图 13 为经不同热处理后合金在 980 °C/250 MPa 条件下持久断裂后的微观组织，均为典型的由微观孔洞引起的裂纹形貌。如图 12a 和图 13a 为纵向截面微观组织，可见合金大部分微裂纹都垂直于应力加载方向。纹裂中大部分由微孔引起，一般来说孔洞尺寸越大，越早发生裂纹，且裂纹扩展速度越快；少部分裂纹源分布在残余共晶周围。由图像结果来看，使合金元素分布更趋于均匀的工艺 1 纵截面分布的裂纹数量明显高于使合金微孔和残余共晶体积分数更少的工艺 2。镍基单晶合金在高温拉伸受载情况下，原始排列整齐、立方度良好的强化相通常会沿某个方向以某种形式长大形成筏状组织，这种现象称之为筏化。图 12b 和图 13b 为更高倍数的纵向截面微观组织，图中心位置距离断口约 5 mm，避开断口的颈缩区，如图 2 种工艺合金的组织形貌相似，均呈现垂直于应力方向的 N 型筏化组织，但工艺 1 明显筏化更加严重，工艺 1 筏化组织宽度约为 4 μm，工艺 2 约为 2 μm，工艺 1 的筏化组织宽度宽于工艺 2。图 12c 和图 13c 为横向截面微观组织，可见断口与应力方向相垂直，由不规则形状小平面及撕裂棱组成，小平面上中心带有微孔，通过撕裂棱连接，微孔边缘有微小裂纹源，即持久裂纹源。可以推测合金断裂方式为微孔聚集型断裂。

图 14 为合金经工艺 1 在 980 °C/250 MPa 持久断裂后断口的应力分析图。如图 14a 为合金断口附近的显微组织，应力方向如图中箭头所示，图中心位置距离断口约 2 mm。如图 14b 为合金断口附近裂纹的局部应变取向差异图，图 14c 为数值分布图，对应了图 14b 中各个位置取向差值的相对大小和分布情况。在这种加载方向与单晶取向相同的应力状态下，试样近断口处可观察到有多处裂纹起源于微孔。取向差图的结果显示，与基体和 γ' 相比，合金中微孔及其诱发的裂纹附近发生严重变形，尤其是裂纹周围与基体的取向差较大，距离微孔越近，取相差变化越为显著，这说明微孔周围存在严重的应力集中，是导致合金断裂失效的主要原因。

CMSX-4 为高合金化的第 2 代镍基单晶高温合金，共晶含量较高，其凝固过程中形成的枝晶偏析，特别是 Re、W 等难熔元素偏析严重。消除元素偏析有利于提高合金成分的均匀性，使合金热处理结束后 γ' 强化相析出均匀，长大的过程中形成均匀的立方状。目前对 CMSX-4 合金热处理时常用的热处理制度为 1280 °C/1 h+1290 °C/2 h+1300 °C/6 h, AC+1140 °C/4 h, AC+870 °C/16 h, AC，是一种传统的多级固溶热处理制度，通过延长固溶时间和提高固溶温度基本实现了大幅减少共晶和减弱元素偏析的目的。然而，较长固溶时间使合金中的显微孔洞大量增加，合金原有铸态微孔尺寸也会有所增加，这些显微孔洞是最容易导致合金在受力过程中发生应力集中的地方，形成裂纹源。此外，CMSX-4 合金热处理后仍存在的残余共晶也会诱发裂纹萌生，马文有^[16]等人研究认为在高温持久条件下，当合金中存在未固溶的残余 γ/γ' 共晶时，持久裂纹主要在枝晶间残余 γ/γ' 共晶处萌生，不利于合金的高温性能。一般固溶温度设置在初熔温度点以下，避免合金热处理过程中出现初熔组织，这导致固溶温度严重受限于合金的本身的性质。本研究采用的超初熔点

表 2 合金经不同热处理工艺并在不同试验条件下的持久性能
Table 2 Stress rupture data of the CMSX-4 alloys under different test conditions after different heat treatments

No.	Test condition	Rupture life/h	Elongation/%	Area reduction/%
1	980 °C 250 MPa	207.50	44	54
2	980 °C 250 MPa	293.08	36.9	36
1	1070 °C 140 MPa	280.84	15.9	41
2	1070 °C 140 MPa	310.10	16.6	46

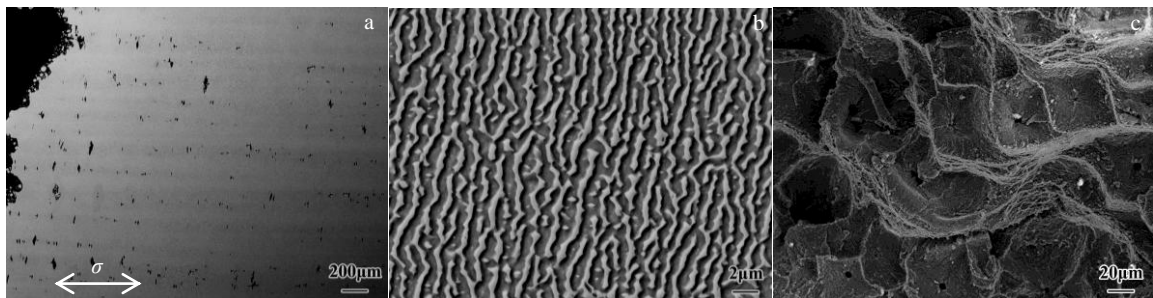


图 12 合金经工艺 1 在 980 °C/250 MPa 持久实验后的断口微观组织

Fig.12 Fractography of the CMSX-4 alloys after heat treatment 1 after rupture test at 980 °C and 250 MPa: (a) vertical section, (b) rafting microstructure, and (c) cross section

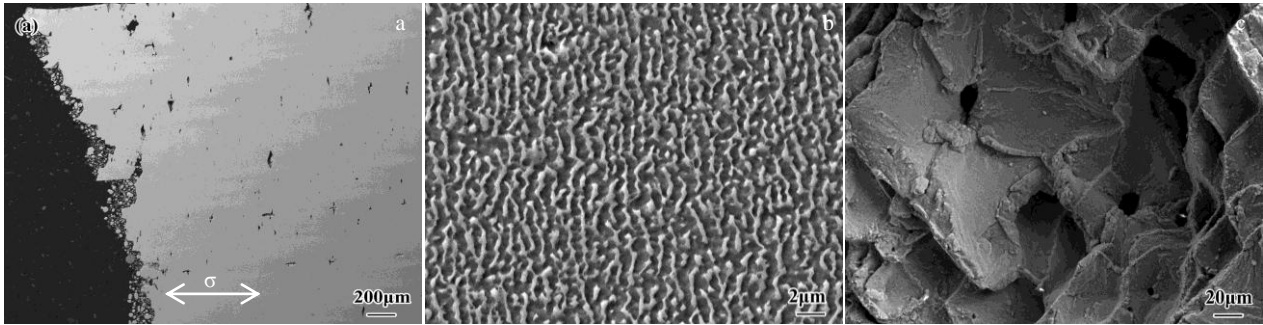


图 13 合金经工艺 2 在 980 °C/250 MPa 持久实验后的断口微观组织

Fig.13 Fractography of the CMSX-4 alloys after heat treatment 2 after rupture test at 980 °C and 250 MPa: (a) vertical section, (b) rafting microstructure, and (c) cross section

热处理制度 1320 °C/3 h, AC+1140 °C/4 h, AC+870 °C/16 h, AC, 以稍高于合金发生初熔时温度作为固溶温度, 减少固溶时间, 虽然在消除元素偏析提高合金均匀性方面稍逊于较长固溶时间的多级固溶热处理, 但能够确保微孔含量和初熔组织在较低范围内。张洪伟^[24]等人认为随着初熔区尺寸和面积分数增加, 初熔区消耗了大量的固溶强化元素, 同时初熔区内部易萌生大量微裂纹, 从而对持久性能不利。当初熔含量达到一定程度, 持久性能会显著降低。通过观察 CMSX-4 合金的横向断口及纵向截面可知, 在高温持久条件下, 在存在少量未固溶残余 γ/γ' 共晶和少量初熔组织的情况下, 合金中的微观孔洞易成为主要裂纹源。造成这一结果的可能原因一是高温持久条件下合金中的应力对微孔缺陷更为敏感, 二是微孔体积分数虽然远低于残余共晶和初熔组织, 但数量更多, 弥散分布在合金枝晶间区域, 对合金组织连续性破坏极大。综合来看, 当 CMSX-4 合金热处理后存在的微孔及少量残余共晶, 对持久性能不利, 其中微孔更易成为主要

裂纹源。工艺 2 在略带初熔组织但微孔含量、残余共晶含量更低的情况下, 合金的持久寿命高于使合金更均匀的工艺 1, 这说明单晶高温合金在热处理制定时, 除了关注消除共晶和避免初熔, 还要对微孔的产生多加注意。

热处理使单晶高温合金中体积分数高的 γ' 相与基体保持共格关系, 改变 γ' 相形状、尺寸和分布, 进而影响 γ' 相沉淀强化作用和与位错的交互作用, 其结果可以体现在持久性能。在高温低应力条件下, 合金中位错运动方式为绕过 γ' 相。一般规则细小、尺寸均匀的 γ' 相形成的筏形组织较为完整, 而尺寸不均则会形成不规则的筏形组织, 完整连续、均匀分布的筏形组织在变形过程中能够提高合金的形变抗力。此外, 由于筏形组织的线性终端可以为位错攀移绕过 γ' 相提供位置^[25-27], 使其成为了高温合金高温变形过程中的薄弱位置。因此, 合金中不可避免存在的铸态微孔和热处理过程中形成的固溶微孔会降低筏形组织的连续性, 成为持久失效的裂纹源, 严重影响合金的力学性能。

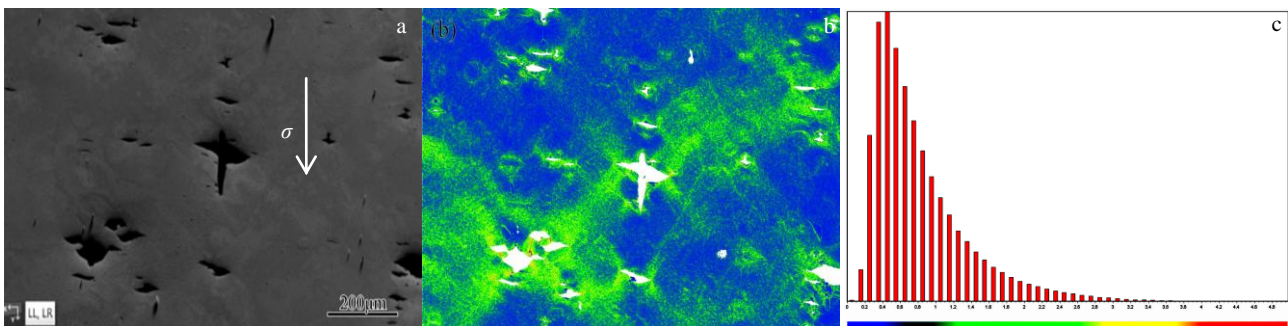


图 14 经工艺 1 在 980 °C/250 MPa 持久断口的应力分析

Fig.14 Stress analysis of fractography of the CMSX-4 alloys after heat treatment 1 after rupture test at 980 °C and 250 MPa: (a) FSD map, (b) strain misorientation map, and (c) numerical distribution map

3 结 论

1) 第2代镍基单晶高温合金 CMSX-4 在铸态下为枝晶组织, 由 γ 和不规则 γ' 相组成, γ' 相尺寸枝晶间和枝晶干处差别较大, 枝晶间区域分布着较多 γ/γ' 共晶组织和铸态微孔。

2) CMSX-4 合金经 1280 °C/1 h+1290 °C/2 h +1300 °C/6 h, AC+1140 °C/4 h, AC+870 °C/16 h, AC 多级完全热处理后, 元素偏析得到明显改善, 但固溶过程中形成较多固溶微孔, 影响合金的持久性能。

3) CMSX-4 合金经 1320 °C/3 h, AC+1140 °C/4 h, AC+870 °C/16 h, AC 单级超初熔点固溶热处理, 可观察到少量初熔组织。合金元素偏析情况得到的改善不如多级固溶热处理, 微孔数量少于多级固溶热处理。

4) CMSX-4 合金持久断裂方式为微孔聚集型断裂, 微裂纹都垂直于应力加载方向, γ' 相呈现 N 型筏化。超初熔点固溶热处理后的 CMSX-4 合金在 980 °C/250 MPa 和 1070 °C/140 MPa 2 种持久条件下, 持久寿命明显高于经多级固溶热处理的合金。

5) 目前 CMSX-4 合金热处理制度倾向于多级固溶热处理提高合金初熔温度从而消除元素偏析, 但长时间的固溶过程中会不可避免的形成微孔, 其存在减少了试样的有效截面积, 且易因应力集中成为合金持久失效的裂纹源, 降低合金的持久性能。

参考文献 References

- [1] Gell M, Duhl D L, Giamei A F. *Superalloys*[C]. Warrendale, PA: TMS, 1980: 205
- [2] Guo Jianting(郭建亭). *Materials Science and Engineering for Superalloys*(高温合金材料学)[M]. Beijing: Science Press, 2008: 387
- [3] Khan T. *Adv Mater Processes*[J], 1990, 137(1): 19
- [4] Reed R C. *The Superalloys: Fundamentals and Applications* [M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2006
- [5] Nling Likui(宁礼奎), Zheng Zhi(郑志), Jin Tao(金涛) *et al. Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2014, 50(8): 1012
- [6] Duhl D N. *Superalloys II*[M]. New York: Wiley and Sons Press, 1987
- [7] Zhu Ou(朱鸥), Li Yulong(李玉龙), Zhang Yan(张燕) *et al. Foundry Technology*(铸造技术)[J], 2013, 34(9): 1139
- [8] Cui Lingjiang(崔令江), Lin Xiyuan(林熙原), Zhu Qiang(朱强) *et al. Materials Review*(材料导报)[J], 2016, 30(7): 106
- [9] Safari J, Nategh S. *J Mater Process Technol*[J], 2006, 176(1-3): 240
- [10] Li J, Wahi R P. *Acta Metall*[J], 1995, 43(2): 507
- [11] Diologent F, Caron P. *Mater Sci Eng*[J], 2004, 385(1-2): 245
- [12] Murakumo T, Kobayashi T, Koizumi Y *et al. Acta Mater*[J], 2004, 52(12): 3737
- [13] Mackay R A, Ebert L J. *Scripta Metall*[J], 1983, 17(10): 1217
- [14] Jin Tao(金涛), Zhou Yizhou(周亦胄), Wang Xinguang(王新广) *et al. Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2015, 51(10): 1153
- [15] Liu Lirong(刘丽荣), Jin Tao(金涛), Zhao Nairen(赵乃仁) *et al. Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2004, 40(8): 858
- [16] Ma Wenyong(马文有), Li Shusuo(李树索), Qiao Min(乔敏) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2006, 16(6): 937
- [17] Rae C M F, Karunaratne M S A, Small C J *et al. Superalloys 2000*[C]. TMS, Warrendale, PA. 2000: 767
- [18] Zhang Y B, Liu L, Huang T W *et al. Scripta Mater*[J], 2017, 136: 74
- [19] Matuszewski K, Matysiak H, Jaroszewicz J *et al. Int J Cast Metal Res*[J], 2014, 27(6): 329
- [20] Sass V, Glatzel U, Feller-Kniepmeier M. *Acta Mater*[J], 1996, 44(5): 1968
- [21] Shi Qianying(石倩颖), Li Xianghui(李相辉), Zhang Yunrong(郑运荣) *et al. Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2012, 48(10): 1237
- [22] Bokstein B S, Epishin A I, Link T *et al. Scripta Mater*[J], 2007, 57(9): 801
- [23] Li X W, Wang L, Dong J S *et al. Metall Mater Trans A*[J], 2017, 48A(6): 2682
- [24] Zhang Hongwei(张洪伟), Qin Xuezhi(秦学智), Li Xiaowu(李小武) *et al. Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2017, 53(6): 685
- [25] Tien J K. *Metal Progress*[M]. London: Academic Press Inc, 1980: 513
- [26] Guo Xiping(郭喜平), Fu Hengzhi(傅恒志), Sun Jiahua(孙家华). *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 1994, 30(7): 321
- [27] Caron P, Khan T. *Mater Sci Eng*[J], 1983, 61(2): 173

Effect of Heat Treatment on Microstructures and Stress Rupture Properties in the Nickel Base Single Crystal Superalloy CMSX-4

Wang Huan^{1,2}, Ning Likui¹, Tong Jian¹, Tan Zheng¹, Liu Enze¹, Zheng Zhi¹

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

(2. School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Shenyang 110016, China)

Abstract: Nickel base single crystal superalloys are widely used to fabricate turbine blade materials, since they have high temperature capability, excellent mechanical and environmental properties. Appropriate heat treatment process can improve alloy performance by changing its microstructure. The second generation single crystal alloy CMSX-4 was prepared by screw selecting method and low segregation technology. The homogenizing heat treatment was carried out in an antivacuum chamber oven and followed by air cooling (AC), in order to investigate the effect of heat treatment on microstructure and stress rupture properties. The results show that elemental segregation of alloy is obviously improved after multistage solid solution heat treatment 1280 °C, 1 h+1290 °C, 2 h+1300 °C, 6 h AC+1140 °C, 4 h AC+870 °C, 16 h AC (process 1). The rupture life of the alloy is 207.50 h under the condition of 980 °C/250 MPa and 280.84 h under the condition of 1070 °C/140 MPa. During heat treatment, homogenization micropores form in the solution process and the size of solidification micropores increases. These micropores are crack initiation points during the creep tests of the alloy. Elemental segregation of the alloy is also improved after over melting point heat treatment 1320 °C, 3 h AC+1140 °C, 4 h AC+870 °C, 16 h AC (process 2). It can be concluded that the homogenization effect of process 2 is not as good as that of process 1 by measuring the segregation coefficient. However, the rupture property performs well and the rupture life of the alloy is 293.08 h under the condition of 980 °C/250 MPa and 310.10 h under the condition of 1070 °C/140 MPa. The solid solution time of process 2 is shorter and the number of micropores is less.

Key words: single crystal superalloy; heat treatment; microstructure; creep rupture property

Corresponding author: Ning Likui, Associate Professor, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, P. R. China, Tel: 0086-24-23971729, E-mail: lkning@imr.ac.cn