

低 Re 含量第二代柱晶高温合金 DZ59 的蠕变断裂性能

赵 坦^{1,2} 张 匀² 陈 光¹ 楼琅洪²

1. 南京理工大学 南京 210094
2. 中国科学院金属研究所 沈阳 110016

摘 要 采用液态金属冷却 (LMC) 工艺和成分优化设计, 制备出一种高温性能优异的低 Re 含量第二代柱晶高温合金 DZ59, 通过扫描电镜 (SEM), 透射电镜 (TEM) 等方法对其组织特征及蠕变断裂进行了表征, 研究了合金的蠕变断裂性能. 结果表明, DZ59 合金的高温蠕变断裂性能超过一代单晶合金, 并接近二代单晶合金的水平. 发现柱晶高温合金的二次晶界反应 (SGRZ) 现象, 表明 SGRZ 受温度和应力的控制, 由于增加了合金横向晶界的受力界面, 在高负荷下可能成为蠕变空洞萌生和扩展的位置.

关键词 金属材料, 第二代定向柱晶, 蠕变断裂, 二次晶界反应区, 拓扑密排相 (TCP)

分类号 TG111

文章编号 1005-3093(2009)02-0158-07

The creep rupture properties of a low Re content second-generation directionally solidified superalloy DZ59

ZHAO Tan^{1,2} ZHANG Yun^{2*} CHEN Guang¹ LOU Langhong²

1. School of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094

2. Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016

Manuscript received October 17, 2008; in revised form November 12, 2008.

* To whom correspondence should be addressed, Tel:(024)83970269, E-mail: zhangyun@imr.ac.cn

ABSTRACT Assisted by the advanced LMC process and an optimum composition design, a high-performance second-generation directionally solidified superalloy DZ59 with low Re content has been developed. The high temperature creep properties of the superalloy are better than first-generation single crystal alloys and is close to the level of second-generation single crystal alloys. The microstructure and creep rupture feature of the DZ59 alloy have been analysed in detail by SEM and TEM. The SGRZ was first discovered in the second-generation directionally solidified superalloys. The results showed that SGRZ is controlled by the temperature and stress. Because SGRZ increases the area of transverse grain boundary, creep voids may initiate and propagate in the SGRZ location under high stress.

KEY WORDS metallic materials, 2nd generation DS superalloy, creep rupture, second grain reaction zone(SGRZ), TCP phase

传统单晶合金的工艺复杂, 成品率低且返回料难以利用, 使其工程应用受到一定的限制^[1]. 第二代柱晶高温合金克服了单晶合金存在的问题, 其性能达到或超过了第一代单晶合金水平^[2-5]. 但是元素 Re 的价格昂贵^[1], 使第二代柱晶高温合金的发展受到限制. 先进的定向凝固技术 LMC-液态金属冷却法可以有效地优化合金组织, 提高合金性能^[6-9].

研究者十分关心高温合金的热强性和稳定性, 特别是在高温长期服役过程中 γ' 组织的稳定性、TCP 拓扑密排相的析出以及近来在第三代单晶合金中发现的“胞状晶团”(Cellular colonies)的产生^[10-12]. 以往的研究表明, 大量长针状的 TCP 相对合金的蠕变性能不利^[13,14], 而有关“胞状晶团”对合金性能的影响目前还存在争论^[11,12]. 本文依托定向凝固技术研制一种低 Re 含量的高性价比的第二代柱晶高温合金 DZ59, 在观察高热强性第二代柱晶 DZ59 合金的蠕变断裂特征的基础上, 研究高温及应力作用下二次晶界反应区 (SGRZ) 的形成, 并探讨胞状组

织对合金性能的影响。

1 实验方法

采用液态金属冷却定向凝固设备进行 DZ59 合金的定向铸造, 精炼温度为 1550 °C, 在 12 mm/min 的拉速下将实验合金制成直径 16 mm 长度 280 mm 的定向试棒。所有金相样品均采用线切割在距试棒冷端 12–16 cm 处垂直 (001) 方向截取。

合金的标准热处理制度: 1230 °C 2 h(空冷)+1260 °C 4 h(空冷)+1100 °C 4 h(空冷)+850 °C 24 h(空冷), 部分样品在标准热处理后再分别在 1100 °C 和 975 °C 条件下静态时效 200 h 和 230 h, 以对比研究高温或应力对晶界反应的作用。将热处理的试棒制成标距长 25 mm, 直径 5 mm 的标准持久试样, 测试 900 °C 至 1100 °C 之间 8 种温度和应力条件下的蠕变断裂性能, 加载方向为 (001)。

975 °C/245 MPa 蠕变试样于 50 h 稳态蠕变初期被中断, 在最大塑性变形区处垂直 (001) 方向截取试样, 采用离子减薄方法制备薄膜, 在 JEM2010 透射电镜中观察蠕变过程位错形貌。对热处理、长期时效以及持久断裂后的样品进行腐蚀以观察合金的各种组织变化和蠕变断裂特征, 化学腐蚀剂为 4 g CuSO₄ +10 ml HCl+20 ml H₂O, 电化学腐蚀剂为 10% 的 H₃PO₄ 溶液。分别在 LECIA 光学显微镜及 S3400n 型扫描电子显微镜上进行组织观察。

2 结果与讨论

2.1 DZ59 合金的组织及性能

DZ59 合金^[9]设计理念: 采用 LMC 定向凝固技术; 添加约 2% 的 Re 和 3% 的 Ta; 控制 W、Mo、Cr、C、B 以及稀土元素的加入量, 从而获得最佳的高温热强性能。实验合金的成分列于表 1, 国外两种二代柱晶合金^[1,15]的成分也列入表 1。

LMC 技术显著细化合金的枝晶组织 (定量结果

见表 2), 细化并抑制初生 MC 碳化物和 γ/γ' 共晶组织的析出, 其中 γ/γ' 共晶组织含量 (质量分数, %) 由传统工艺的 6.1 减少至 3.4, 因为 LMC 技术提高了凝固界面的温度梯度, 使得凝固过程的冷却速率明显提高, 合金的结晶速度加快, 使溶质扩散时间短和扩散距离也随之减小。因此合金枝晶细化和微观偏析减小, 成分更为均匀。

DZ59 合金的热处理状态组织包括未能在固溶阶段分解的细小草书体 MC 碳化物, 残留的 γ/γ' 共晶、颗粒状 μ 相装饰的链状晶界以及 γ' 沉淀强化相 (图 1a)。由于 LMC 技术的优越性, 合金枝晶间和枝晶轴区域的 γ' 组织基本相似, 枝晶间区域 γ' 的显微形貌及粒度统计分布 (图 1b)。DZ59 合金标准热处理后 γ' 呈规则、均匀的立方形态, γ' 的尺寸在 0.2–0.45 μm 之间, 粒度 0.35 μm 的居多 (57%), 达到了最佳的沉淀强化效果。DZ59 合金标准热处理状态的晶界均匀析出大量的 μ 相颗粒 (图 1c), μ 相尺寸均小于 1 μm , 是唯一的晶界析出相, 未见 M₆C 等碳化物析出。对于含 Re 柱晶, Re 抑制 M₆C 的析出, 促进颗粒化 μ 相形成^[9]。这种弥散分布在晶界的较硬颗粒化沉淀相, 可以有效阻碍晶界滑动, 有利于性能的提高。同时, 在晶界区域有 γ' 包层形成, 在图中明显可见 γ 基体被逐渐吞噬的过程。表 3 给出晶界 μ 相以及 γ' 包层的成分的 EDS 结果, 可以看出 μ 相的 W、Mo、Re、Co、Cr 含量较高, 而 Al、Ti、Ta、Nb 含量极低, γ' 相中则恰恰相反。这一现象表明, 在时效过程中 μ 相和 γ' 包层的形成是一个合金元素互扩散的过程。此外, 从能量角度看, 晶界 γ' 包层的形成也是一个降低晶界错配能的自发过程。根据 DZ59 合金铸态晶界形貌 (图 1d), 热处理导致合金链状晶界的形成, 该晶界发生的相变称为“一次晶界反应区”(FGRZ)。

DZ59 合金铸态和标准热处理状态样品 975 °C/245 MPa 条件的持久寿命分别为 141.7 和 232 h, 热

表 1 合金的化学成分

Table 1 Chemical compositions of the experimental alloys (mass fraction, %)

Alloy	C	B	Re	Ta	W	Nb	Ti	Al	Co	Cr	Mo	Ni
DZ59	0.05-0.13	0.08-0.015	2	3	7-10	0.5-1	1.5-3	4-6	8-10	6-8	1-2	Bal.
PWA1426	0.1	0.015	3	4	6.5	0	0	6	10	6.5	1.7	Bal.
ж c 32	0.15	0.015	4	4	8.5	1.6	0	6	9	5	1.1	Bal.

表 2 定向凝固工艺对枝晶尺寸的影响

Table 1 Effect of directional solidification process on the dendrite size

(μm)	Primary dendrite arm spacing	Secondary dendrite arm spacing	Tertiary dendrite arm spacing
HRS	365	49.3	32.8
LMC	140	34.9	26.8

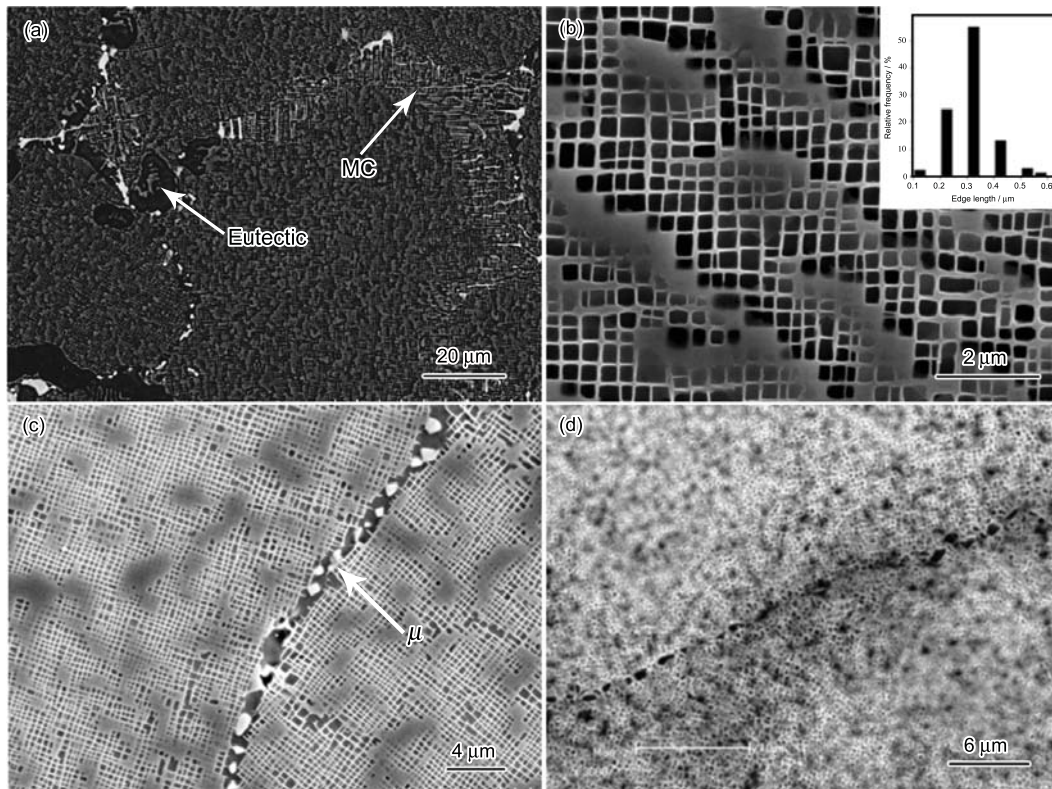


图 1 DZ59 合金标准热处理 (HT) 和铸态的微观组织

Fig.1 Microstructure of the standard heat-treatment (HT) and as-cast state (a) HT microstructure, (b) HT γ' morphology and particle sizes distribution, (c) HT grain boundary, (d) as-casting grain boundary

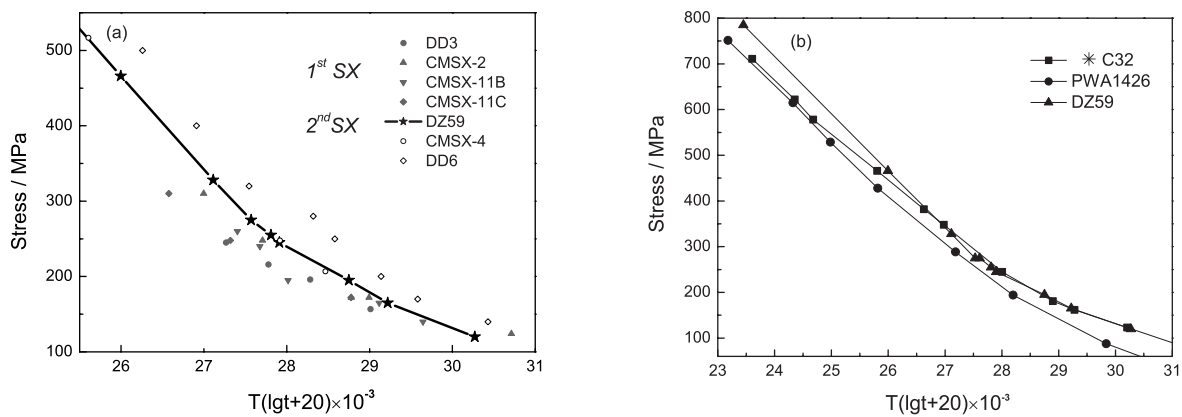


图 2 几种合金高温热强参数 L-M 曲线

Fig.2 L-M curves of several typical superalloys. (a) the comparison of L-M curve for DZ59 alloy with the 1st and 2nd single crystal superalloy (b) Larson-miller comparison of creep rupture life among DZ59, PWA1426 and * C 32

表 3 标准热处理状态合金晶界相成分

Table 3 Composition (mass fraction, %) of grain boundary precipitation after the standard heat-treatment

Phases	Ti	Ta	Al	Nb	Co	Cr	Mo	Re	W	Ni
μ	0.9	0	1.1	0	12.9	12.2	4.1	11.1	25.3	32.5
γ' envelop	6.4	1.9	6.6	1.1	6.4	2.4	1.1	0.2	8.5	68.7

处理使持久寿命提高 63% 说明,除了调整 γ' 强化相尺寸和分布之外,一次晶界反应对性能的提高是有益的。

与第一和二代单晶合金比较, DZ59 合金的高温蠕变断裂性能已经全面超过一代单晶合金,已经接近二代单晶合金的性能水平(图 2a)。与美国 PWA1426 或俄罗斯 \times C32 合金的热强性比较, DZ59 合金的热强性在同类合金中具有优势(图 2b),而贵重元素 Re 和 Ta 的含量却是最低的(表 1)。热处理后 DZ59 合金的晶界有颗粒化 μ 相,晶内并未出现 μ 相,正是有效利用金属 Re 的结果,表明了低 Re 的设计理念。LMC 技术的应用大幅提高了合金成分的均匀性,从而大幅度减少枝晶偏析,降低了针状 μ 相析出的倾向,提高了组织稳定性。此外, LMC 技术的应用还大幅细化合金中 MC 以及共晶组织,显然对性能的提高是有益的。

可见,合理的工艺参数、最佳成分设计及热处理制度的选择,使 DZ59 合金获得了最佳的高温热强性能,降低了成本和比重,使 DZ59 合金成为一种具有高性价比的第二代柱晶高温合金。

2.2 DZ59 合金的蠕变断裂分析及二次晶界反应区的形成

在 975 °C/245 MPa 条件下 DZ59 合金的持久寿命为 230 h,断口附近有明显的缩颈,而且缩颈区较长。低倍观察可见断口附近有大量显微空洞(图 3a),

空洞数量多面积广,呈“嘴”型垂直于拉应力方向。高倍观察发现晶内的孔洞萌生于大块 MC、 γ/γ' 共晶以及筏状 γ' 与基体交界处(图 3b、3c)。口形显微孔洞在拉应力作用下有一定的开度,但是横向扩展极小,这种裂纹源表现有较高的损伤容限,合金的潜能已经充分发挥。值得注意的是,在蠕变断裂过程中晶界粗化(图 3d),变为齿状,空洞多萌生在齿状晶界与应力成 45 度的部位且不呈口形,同时可见裂纹沿着粗化的晶界区扩展。断口的曲度(图 3a)也证明是切应力导致齿状晶界微裂纹扩展,并与晶内孔洞连接而断裂。与 FGRZ 相比,在蠕变过程中晶界发生了明显的新变化,表现在晶界区域的宽化,以及 $\langle 001 \rangle$ 取向的晶界的“齿形化”。

图 4 给出了 975 °C 230 h 静态时效与 975 °C/245 MPa 应力时效 230 h 样品颈缩区晶界组织的对比。DZ59 合金在 975 °C 时效 230 h,晶内 γ' 和晶界 μ 相未见明显的集聚长大, FGRZ 宽度较热处理后变化不大,晶界除主要沉淀 μ 相之外,开始析出细小的 $M_{23}C_6$ 相,与时效温度有关, FGRZ 区域宽度约为 2–3 μm 左右(图 4a)。经过 230 h 的应力时效,合金中 γ' 组织发生筏化(图 4b),这是高温合金中常见的现象;此外,在原先 FGRZ 的位置也有 $M_{23}C_6$ 相形成^[9];晶界上大量不连续的“ $\gamma'-\mu$ ”两相晶团(Cellular colonies)形成,使局部晶界的宽度增加到 21 μm 。该组织的形成是晶界宽化的主要原因。对比图 4a、b

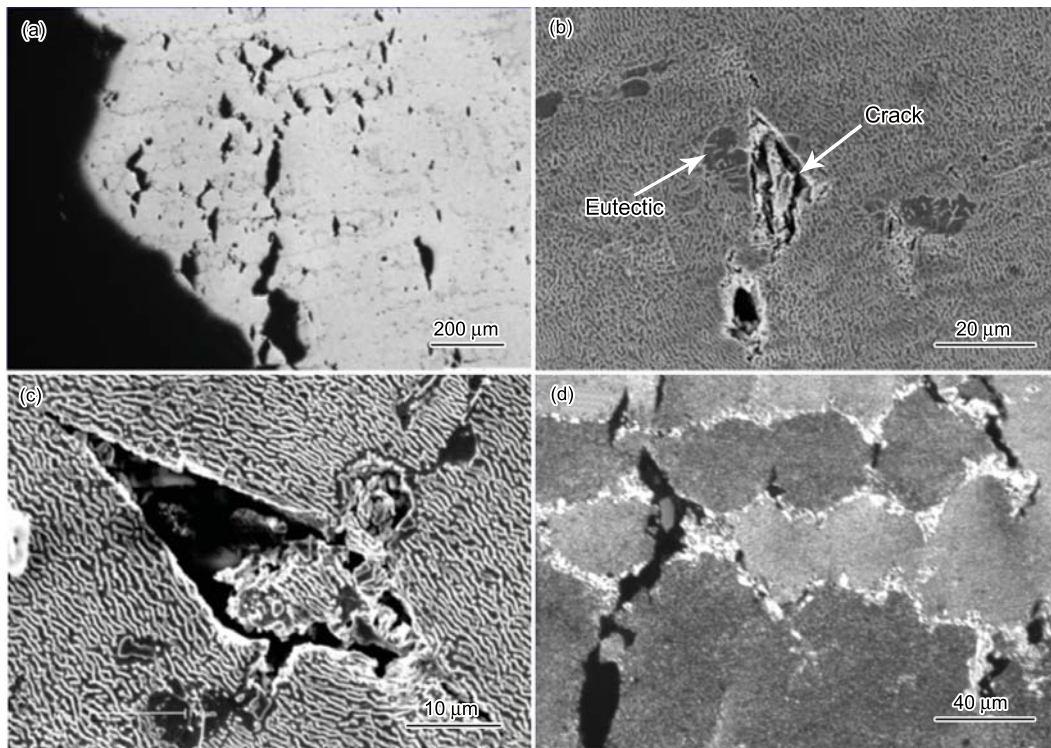


图 3 975 °C/245 MPa 持久试样断裂特征

Fig.3 Characteristic fracture of rupture specimens tested at 975 °C/245 MPa. (a) the macrograph of cross-sectional fracture, (b) and (c) voids in the grains, d cracks at grain boundaries

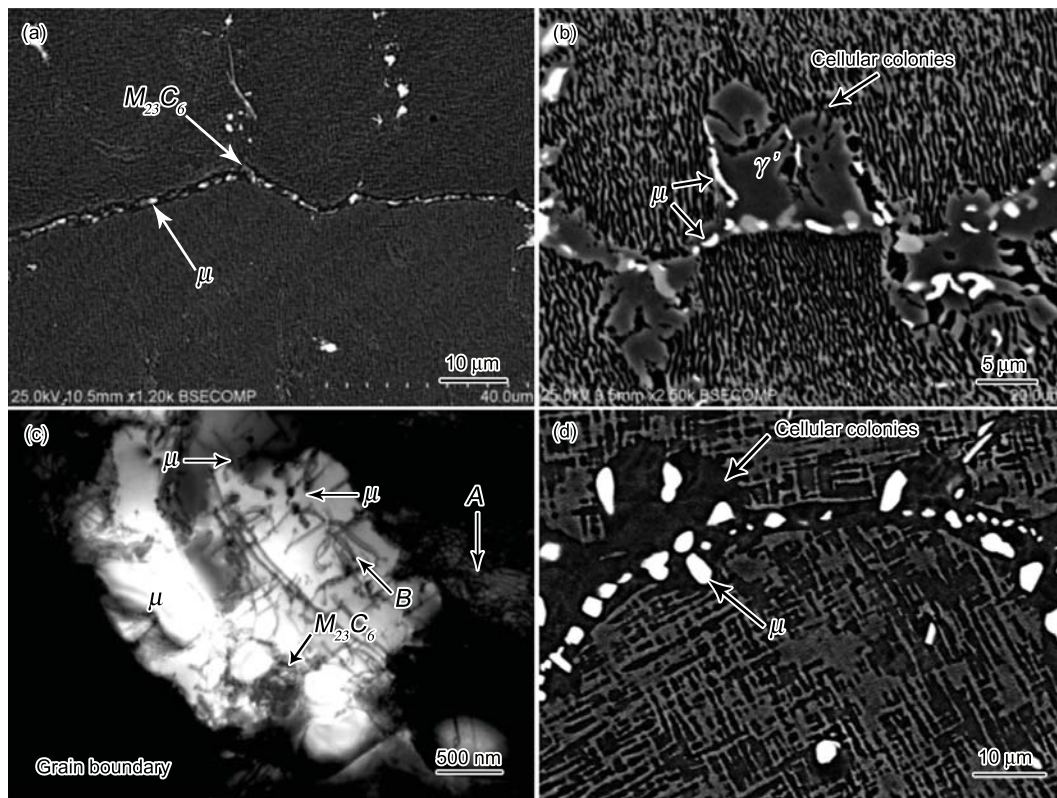


图4 不同状态下晶界的形貌

Fig.4 Grain boundary morphologies of different statements. (a) aging at 975 °C for 230 h, (b) microstructure near the stress fracture at 975 °C/245 MPa for 230 h, (c) deformation zone tested at 975 °C/245 MPa for 50 h (TEM), (d) aging at 1100 °C for 200 h

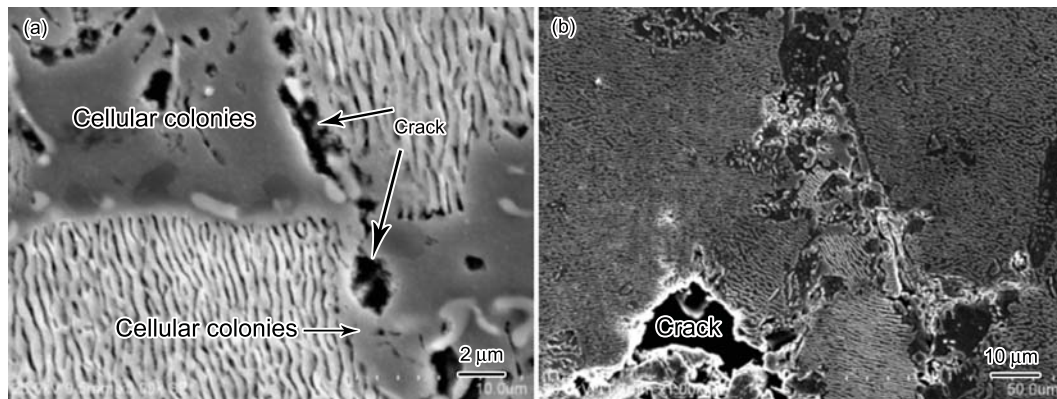


图5 近断口区域裂纹萌生和扩展

Fig.5 (a) initiation and propagation of cracks (b) propagation of cracks

可知, 应力促进了该晶团组织的形成, 上述第二代柱晶合金中发生变化的晶界区域称为“二次晶界反应区”(SGRZ).

“ $\gamma' - \mu$ ”两相晶团与 Pollock 等^[10] 研究观察到的“胞状晶团”组织极为相似. Pollock 观察到的“胞状晶团”组织是以 γ' 为基, γ 和 P 相为沉淀相的三相组织, 沉淀相往往呈针状排布并垂直于“胞”的生长界面. 而在本合金中的次生晶界组织却是 γ' 为基和

μ 相沉淀的两相组织, 沉淀相以颗粒状形式分散于 γ' 基内部, 与“胞”的外沿生长界面没有特殊的取向关系(图 4b). 图 4c 清晰地反映了蠕变初期在应力作用下, 晶界区域沉淀相生成以及的“ $\gamma' - \mu$ ”两相晶团形成的微观机制. 如图所示, 在初始晶团的边缘位错密度很高(见图中 A), 其原因是在蠕变过程中合金发生变形, 不同晶粒中的 (111)(011) 滑移系开动, 滑移在晶界处受阻、位错塞集; 而 Re 等元素沿位错高速扩

散导致 μ 相形成, 在 B 处位错线上可见 20–50 nm 的次生 μ 相; 为了降低界面能, γ' 开始合并形成连续的 γ' 包层, 位错线上 μ 相的形成及其对 γ' 形成元素的排斥作用促进了这一过程的进行, 使晶团内部位错网络密度下降 (见图中 B). 随着蠕变时间的延长, 该过程不断进展, 直至形成图 4b 中的晶界形态.

在 975 °C -230 h 静态时效晶界没有 “ $\gamma' - \mu$ ” 两相晶团产生 (图 4a), 在 1100 °C 静态时效 200 h 后合金中的立方态的 γ' 沿 $\langle 010 \rangle$ 和 $\langle 100 \rangle$ 方向的粗化, 晶界区域又析出细小的 μ 相, 伴随着 γ' 包层的形成, 晶界出现不均匀的 “ $\gamma' - \mu$ ” 两相晶团 (图 4d). 这表明 “ $\gamma' - \mu$ ” 两相晶团实际上是一个扩散相变过程, 温度同样促进 “ $\gamma' - \mu$ ” 两相晶团的形成. 对比图 4b 和 4d 可见, 胞状晶团尺寸和数量有明显的差别, 说明应力强烈促进二次晶界反应.

在 975 °C/245 MPa 和 1000 °C/195 MPa 蠕变试样中, 蠕变空洞往往萌生于 “ $\gamma' - \mu$ ” 两相晶团与周边基体的边界 (图 5a), SGRZ 的形成使晶界变得曲折不单单平行 $\langle 001 \rangle$ 方向, 大体积 “ $\gamma' - \mu$ ” 两相晶团的产生实际上增加了横向受力的晶界面积, 裂纹往往沿着晶团的横向边界扩展 (图 5b). 这一现象已被 Walston 的实验证实^[11], 对于柱晶合金这是一种新的裂纹萌生源.

3 结 论

1. LMC 技术显著细化组织并提高组织稳定性, 使用 LMC 技术并通过合金元素调整和热处理工艺选择研制出一种高性价比的第二代柱晶高温合金 DZ59, 其高温蠕变断裂性能超过第一代单晶合金并接近第二代单晶合金.

2. 元素 Re 在促进沉淀强化和固溶强化的同时, 进入和稳定晶界 μ 相、热处理状态 μ 相和 γ' 包层所形成的链状晶界, 有益于蠕变断裂强度的改善, 其蠕变断裂表现出高度韧性断裂特征, 颈缩期中有大量口形孔洞均匀萌生而不易扩展, 使合金具有较高的损伤容限.

3. 应力时效和 1100 °C 高温时效促进 DZ59 合金 “SGRZ” 反应、 $M_{23}C_6$ 相的析出、不连续的 γ' 和 μ 组成的双相晶团的形成. 尺寸较大的双相晶团增加了合金横向晶界受力界面, 在高负荷下成为蠕变空洞萌生和扩展的位置.

参 考 文 献

- ZHENG Yunrong, HAN Yafang, Cost considerations of single crystal superalloys for gas turbine, *Acta Metall Sin.*, **38**(11), 1203(2002)
(郑运荣, 韩雅芳, 燃气涡轮单晶高温合金的成本因素, *金属学报*, **38**(11), 1203(2002))

- K.Harris, G.L.Erickon, S.L.Sikkenga, W.D.Brentnall, J.M.Aurrecoechea, K.G.Kubarych, In *Superalloys 1992, Development of the rhenium containing superalloys CMSX-4 & CM186LC for single crystal blade and directionally solidified vane applications in advanced turbine engines*, Edited by S.D. Antolovich, R.W.Stusrud, R.A.Mackay, D.L.Anton, T.Khan, R.D.Kissinger, D.L.Klarstrom (The Minerals, Metals & Materials Society, Pennsylvania, 1992) p.297
- A.D.Cetel, D.N.Duhl, In *Superalloys 1992, Second generation columnar grain nickel-base superalloy*, Edited by S.D.Antolovich, R.W.Stusrud, R.A.Mackay, D.L.Anton, T.Khan, R.D.Kissinger, D.L.Klarstrom (The Minerals, Metals & Materials Society, Pennsylvania, 1992) p.287
- E.W.Ross, K.S.O'Hara, In *Superalloys 1992, Rene'142: A High strength, oxidation resistant DS turbine airfoil alloy*, Edited by S.D.Antolovich, R.W.Stusrud, R.A.Mackay, D.L.Anton, T.Khan, R.D. Kissinger, D.L. Klarstrom (The Minerals, Metals & Materials Society, Pennsylvania, 1992) p.257
- R.Bürgel, J.Grossmann, O.Lüseberink, H.Mugurabi, F.Pyczak, R.F.Singer, A.Volek, In *Superalloys 2004, Development of a new alloy for directional solidification of large industrial gas turbine blades*, Edited by K.A.Green, T.M.Pollock, H.Harada, T.E.Howson, R.C.Reed, J.J.Schirra, S.Walston (The Minerals, Metals & Materials Society, Pennsylvania, 2004) p.25
- CHENG Guohua, ZHAO Jingchen, SUN Jiahua, SHI Zhengxing, Effects of withdrawal rate on solidification precipitation and microstructure of single crystal Ni-base superalloy, *Acta Metall Sin.*, **33**(12), 1233(1997)
(程国华, 赵京晨, 孙家华, 史正兴, 拉晶速率对单晶高温合金凝固析出行为及显微组织的影响, *金属学报*, **33**(12), 1233(1997))
- J.Zhang, L.H.Lou, Directional solidification assisted by liquid metal cooling journal of material science and technology, **23**, 289(2007)
- A.J.Elliott, S.Tin, W.T.King, S.C.Huang, M.F.X.Gigliotti, Directional solidification of large superalloy castings with radiation and liquid-metal cooling, *Metall.trans.A*, **35A**(10), 3221(2004)
- ZHAO Tan, Research on a second generation directionally solidified Ni base superalloy DZ59, Ph. D thesis, Nanjing University of Science and Technology(2009)
(赵 坦, 第二代定向柱晶高温合金 DZ59 研究, 博士学位论文, 南京理工大学 (2009))
- Pollock, T.M., The growth and elevated temperature stability of high refractory nickel-base single crystal, *Mater Sci Eng.B*, **32B**, 255(1995)
- W.S.Walston, J.C.Schaeffer, W.H.Murphy, In *Superalloys 1996, A New type of microstructural instability in superalloys-SRZ*, Edited by R.D.Kissinger, D.J.Deye, D.L.Anton, A.D.Cetel, M.V.Nathal, T.M.Pollock, D.A.Woodford (The Minerals, Metals & Materials Society, Pennsylvania, 1996) p.9

- 12 O.Lavigne, C.Ramusat, S.Drawin, P.Caron, D.Boivin, J.L.Pouchou, In Superalloys 2004, Relationships between microstructural instabilities and mechanical behaviour in new generation nikel-based single crystal superalys, Edited by K.A.Green, T.M.Pollock, H.Harada, T.E.Howson, R.C.Reed, J.J.Schirra, S.Walston (The Minerals, Metals & Materials Society, Pennsylvania, 2004) p.667
- 13 Y.H.Kong, Q.Z.Chen, Effect of minor additions on the formation of TCP phases in modified RR2086 SX superalloys, Mater. Sci. Eng.A, 381 A, 143(2004)
- 14 C.M.F.Rae, M.S.Hook, R.C.Reed, The effect of TCP morphology on the development of aluminide coated superalloys, Mater. Sci. Eng.A, **396A**, 231(2004)
- 15 CHEN Rongzhang, Development status of single crystal superalloys, Mater. Eng., **8**, 1(1995)
(陈荣章, 单晶高温合金的发展现状, 材料工程, **8**, 1(1995))