2014年6月

文章编号:1000-6281(2014)03-0000-07

难熔元素 W/Re 对镍基单晶高温合金再结晶的影响

潘智毅¹,胡肖兵¹,谢 光²,朱银莲¹,濮 晟²,马秀良^{1*}

(1. 中国科学院金属研究所沈阳材料科学国家(联合)实验室,辽宁 沈阳 110016;

2. 中国科学院金属研究所高温合金部,辽宁 沈阳 110016)

摘 要:两种实验合金(DD00和DD0WR)被设计用于阐明难熔元素 W/Re 对镍基单晶高温合金再结晶行为的影响。对比DD00合金,加入W/Re 的DD0WR 合金的再结晶形核阶段被延长,晶粒长大速率减慢,这也意味着DD0WR 合金的再结晶行为明显受到抑制。通过透射电镜(TEM)明场像观察,随着热处理时间地延长,DD0WR 合金的位错密度消除得更慢。结合TEM 中扫描透射电子显微探测器(STEM)和X射线能谱仪(EDS)观察发现,在DD0WR 合金中,位错和晶界处有W/Re 元素富集。据此可知,对于DD0WR 合金,由于难熔元素W/Re 在位错和晶界处富集,阻碍了位错运动和晶界迁移,有效地抑制了再结晶的发生。

关键词:镍基单晶高温合金;再结晶;位错;晶界;W/Re元素的分布

中图分类号: TG132.3⁺2;0783;077;TG115.21⁺5.3 5

文献标识码:A

doi:10.3969/j.1000-6281.2014.03.001

镍基单晶高温合金由 y、y'两相组成,且两相具 有非常好的共格特征,使其在高温下具有很好的力 学性能,这也使得该合金广泛应用于航空发动机和 工业燃气轮机的涡轮叶片^[1]。镍基单晶合金由于 消除了晶界这一高温下的弱化因素,且去除了 C,B, Hf 等晶界强化元素, 使合金的初熔温度提高, 能够 在较高温度进行充分的固溶处理,也使其具有优异 的高温力学性能,成为现代航空发动机关键部件的 首选材料。另外,镍基单晶高温合金在生产和服役 过程中的一个最主要问题就是再结晶行为,且这一 现象经常会发生在热处理或高温应用之后,比如移 动陶瓷铸件和喷砂的翼型件。由于再结晶会引入不 利的取向、杂晶和高角晶界,因此它们已经成为合金 在高温下的薄弱环节,这是对合金以及其生产构件 极为有害的^[2~5]。在过去几十年中,再结晶现象已 经引起了学者们的重视,并已经进行了大量研 究^[6~9]。到目前为止, 合金成分^[10,11]、退火温 度^[12~14]、退火时间^[15]、应力^[16]、第二相颗粒^[17]等因 素对镍基单晶高温合金的再结晶的影响已经被广泛 研究。然而,在高温合金中起到强化作用的 W/Re 难熔元素对镍基单晶高温合金再结晶行为的影响, 却鲜有人重视和研究。

1 实验

在本文的研究中,两种实验合金 DD00 和 DD0WR 的化学成分组成(wt.%)如表1所示。母 合金通过真空熔炼铸造,单晶合金生长借助了 Bridgman 方法和螺旋选晶技术。单晶合金主要沿 $\langle 001 \rangle$ 晶体学方向生长。为了消除共晶和 γ' 相等对 再结晶的影响,合金的固溶热处理步骤分别为 1 250 °C /2 h, 1 300 °C /2 h, 1 315 °C /4 h(DD00) 和 1 250 °C /3 h, 1 330 °C /4 h(DD0WR),随后水淬 至室温。采用布氏硬度计在表面平整的试样(001) 面打硬度压痕,压痕载荷为 500 kg,然后在1 315 °C 温度下退火不同时间(0~300 s),迅速水淬至室温。 最后利用分析型透射电镜(TEM)来观察合金的位 错结构以及 W/Re 元素的分布。本文研究的目的就 是探究 W/Re 元素对镍基单晶高温合金再结晶的影 响,它将对合金的工程应用具有重要作用。

表 1 镍基单晶高温合金的化学成分 Table 1 The nominal compositions of the Ni-based

single crystal superalloys (wt. %)

Alloy	Cr + Co + Al	Ta + Mo	W	Re	Ni
DD00	17.38	8.91	—	—	balance
DDOWR	17.5	9.17	6.01	3.95	balance

作者简介:潘智毅(1987-),男(汉族),广西人,硕士. E-mail:zypan11s@imr.ac.cn

* **通讯作者:**马秀良(1964 –),男(满族),辽宁人,研究员. E-mail: xlma@ imr. ac. cn

基金项目:国家自然科学基金资助项目(No. 50901079).

198

利用低速锯在压痕变形样品截面取样,进行金 相实验,并用光学显微镜(OM)观察样品的宏观组 织形貌。金相样品按照标准金相制度进行制备,之 后利用腐蚀剂 20 g CuSO₄ + 100 mL 浓 HCl + 80 mL H₂O 进行腐蚀,显微镜下观察合金的再结晶组织形 貌。另外,从压痕下方同一再结晶深度处取样制成 透射电镜(TEM)样品,以此观察合金的微观组织结 构。观察合金微观组织形貌和成分主要在 FEI Tecnai G² F30 型透射电子显微镜上完成,用于 TEM 观察的薄片样品由标准的离子减薄技术完成。

2 实验结果与分析

2.1 金相组织观察

为了评价合金 DD00 和 DD0WR 的再结晶能 力,引入了再结晶深度这一概念。再结晶深度定义 为压痕截面产生的再结晶距离压痕底部的最大深 度,再结晶深度由光学显微镜进行观察确定。两种 实验合金再结晶深度在1315℃的热处理温度下, 随热处理时间从0~300 s 的测试结果如图1 所示。 由图可见曲线由两个阶段 I 和 Ⅱ 组成。其中阶段 I 表示回复过程也就是再结晶孕育期,阶段Ⅱ表示再 结晶过程并包括再结晶晶粒长大阶段。从曲线中再 结晶深度的变化可以看出,DD00 合金阶段 I 以 30 s 为界,在热处理时间低于 30 s 时,该合金还没有再 结晶形核,随后再结晶开始形核,从60s开始,再结 晶深度迅速发展,到120 s时再结晶深度已达到毫 米量级。然而对于 DD0WR 合金,在 60 s 热处理时 间内再结晶没有明显形核,以此为再结晶孕育期,随 后 DD0WR 合金在低于 120 s 热处理时间下,再结晶 深度随热处理时间延长变化缓慢,超过120s后,再 结晶深度快速增加,但发展程度远低于 DD00 合金。

通过比较合金 DD00 和 DD0WR 的再结晶曲 线,可以发现 DD00 合金的回复阶段更短,再结晶深 度随热处理时间延长增大得更快。基于以上观察和 分析可知,DD0WR 合金的再结晶受到明显抑制。

为了更形象展示合金的再结晶深度变化,本文 主要观察了合金 DD00 和 DD0WR 在 1 315 ℃ 退火 温度下热处理 30、60、120 和 180 s 后的金相组织,详 细金相组织演变结果如图 2 所示,其中图 2(a ~ d) 代表 DD00 合金,图 2(e ~ h)代表 DD0WR 合金。对 于 DD00 合金,短时间热处理后还没有再结晶发生, 直到 60 s 后发生明显再结晶,再结晶深度已经达到 200 μm 左右,如图 2b 所示。当热处理时间到 120 s 时,再结晶深度更深,达到毫米量级,且已经形成了



图 1 在 1 315 ℃下, DD00 和 DD0WR 合金再结晶深度 随着热处理时间的变化。图中箭头为再结晶两阶段 I 和 II 的分界。

Fig. 1 Recrystallization (RX) depth variation vs heat treated time at 1 315 $^{\circ}$ C displaying the recrystallization tendency for the alloy DD00 and DD0WR. The arrow indicates the approximate boundary between stage I and II.

一些再结晶晶粒,见图 2c。继续延长热处理时间, 再结晶晶粒继续长大,晶界发生迁移。然而,由于 W/Re 元素的加入,在 60 s 热处理时间下,DDOWR 合金没有发生再结晶形核,如图 2f 所示。即使热处 理时间增至 120 s,也没有明显的再结晶晶粒形成, 如图 2g 所示。直到 180 s,再结晶深度和再结晶晶 粒才被明显观察到,但其再结晶程度远远低于 DD00 合金。由此可见,添加元素 W/Re 能有效抑 制合金再结晶的发生。

2.2 位错的亚结构观察

众所周知,再结晶驱动力来源于合金变形储能, 其大部分被位错吸收,并主要以位错形式存在。再 结晶孕育期主要与位错的合并消除有关,这也是再 结晶过程的基本组成部分^[18]。本文主要应用 TEM 明场像来观察与再结晶相关的微观结构变化。两实 验合金在1315 ℃退火温度下,分别热处理30 s、60 s、90 s 和 120 s,其微观组织位错变化结果如图3(a ~h)所示,其中图3(a~d)代表 DD00 合金,图3(e ~h)代表 DD0WR 合金。从图3(a~d)中,可以发 现 DD00 合金位错密度低,且位错消除快。而对于 DD0WR 合金,其位错密集分布程度远远高于 DD00 合金,但随热处理时间地延长,合金位错密度较难消 除,这也与2.1 节中 DD0WR 合金具有更长的再结 晶孕育期相吻合。而且,与 90 s 热处理时间下 第3期

a

DDOWR 30s



 $120s^{\circ}$



and d, h 180 s. a ~ d:The alloy DD00;e ~ h:The alloy DD0WR.

60s



图 3 在 1 315 ℃下,合金位错密度随热处理时间的变化。a~d:为合金 DD00;e~h:为合金 DD0WR。 热处理时间分别为 a, e:30 s; b, f:60 s; c, g:90 s;d, h:120 s。Bar = 500 nm Fig. 3 Multi-beam bright field images of a-d DD00 and e-h DD0WR showing the dislocation density variation as heat treated time goes on at 1 315 ℃. The heat treated time for a and e, b and f, c and g, d and h correspond to 30 s, 60 s, 90 s and 120 s respectively.

DD0WR 合金的位错密度相比,DD00 合金位错已经 非常稀少,这表明 DD00 合金的回复过程几乎不受 阻碍。然而,对于 DD0WR 合金,即使热处理时间达 到 120 s,仍然有大量位错存在。有趣的是,考虑到 位错密度与再结晶的关系,实验结果似乎令人困惑。 在同样热处理时间下,DD0WR 合金位错密度高,变 形储能大,合金再结晶驱动力应该越高,越容易发生 再结晶。但实验结果与图 1 和图 2 的规律相违背。 所以,必定存在某种因素使得位错无法起到促进再 结晶发生的作用。为了合理解释实验现象,在 STEM 模式下对 W/Re 元素成分分布信息进行分 析。

2.3 W/Re 元素富集

图 4a 是 DD0WR 合金在 1 315 ℃ 热处理温度下

199

180s

200



图 4 a:合金 DD0WR 在 1 315 ℃/90 s 热处理条件下的 HAADF 像;图 4 b 和 c 为 EDS 线扫显示了 W/Re 元素的分布, 分别对应图 a 中水平直线 1 和 2。Bar = 100 nm

Fig. 4 HAADF image of alloy DDOWR heat treated at 1 315 °C for 90 s showing the heavy elements enrichment at dislocations. b and c EDX-line scan showing W and Re elements distribution along horizontal line 1 and 2 denoted in a, respectively.

退火 90 s 后的高角环形暗场(HAADF)像,它展示 出位错具有更亮的衬度。针对高角环形暗场像模 式,成像技术产生的非相干像不同于相干的相位衬 度显微像,它是利用会聚的电子束在样品上扫描完 成的。电子束斑聚焦在样品表面后,通过线圈控制 逐点扫描样品的一个区域。在扫描每一个点的同 时,在样品下方放置的具有一定内环孔径的高角环 型暗场探测器同步接收高角散射电子,接收后的信 号转换为电流强度显示在荧光屏或计算机屏幕上。 这种非相干像衬度与局部化学组分密切相关,故又 称为原子序数衬度成像即 Z 衬度成像^[19]。为了清 晰展示位错处元素 W/Re 的成分分布,本文结合 STEM-HAADF 和 EDS 进行线扫,扫描位错处以探索 W/Re 的成分分布信息。线扫区域如图 4a 中所示 的直线1和2。扫描线段部分W/Re分布结果如图 4b和4c所示,其分别表示直线1和2的结果,正方 形实点代表元素 W,圆形实点代表元素 Re。通过观 察图 4b 和 4c 中各成分点的统计,很容易发现元素 W 和 Re 在位错处明显富集,如图中箭头所示,且在 DD0WR 合金中,位错处元素的富集具有普遍性。

除了在位错处有富集外,还观察到元素 W/Re 明显富集在晶界处。图 5a 所示为 DDOWR 合金在 1 315℃热处理温度下,退火 120 s 后的 HAADF 像, 其中包含一晶界,如图 5a 中箭头所示。为了形象展 示元素 W/Re 在晶界处的分布,沿着图 5a 中直线进 行线扫。直线处的线扫结果见图 5b,从图中可明显 看出元素 W 和 Re 在晶界处富集,如图 5b 中箭头所 示。

通过上述实验结果可知,在 DDOWR 中,添加的 难熔元素 W/Re 能明显富集在位错和晶界处,而这 一实验现象与第1节和第2节中的实验结果有什么 关联呢? 它们的富集又是如何对合金的再结晶产生 影响的呢?

3 讨论

通过比较合金 DD00 与 DD0WR 变形热处理后 再结晶组织,可以推断:难熔元素 W 和 Re 能有效抑 制镍基单晶高温合金再结晶的发生。由图 3 观察发 现,位错密度远高于 DD00 合金的 DD0WR 合金,其 再结晶驱动力也远高于 DD00 合金,可是该合金的





图 5 a:合金 DD0WR 在 1 315 ℃/120 s 热处理条件下的高角环形暗场像(HAADF);图 b:为元素 W 和 Re 沿 图 a 中垂直于晶界的红线线扫的分布结果。Bar = 200 nm

Fig. 5 a:HAADF image of alloy DD0WR heat treated at 1 315 °C for 120s displaying the heavy elements enrichment at grain boundary; b:Elements distribution of W and Re along the red line perpendicular to the grain boundary as shown in a.

再结晶行为却极大受到添加的元素 W/Re 的影响, 更难发生再结晶。而通过 STEM-HAADF 和 EDS 能 谱观察分析,发现 W/Re 元素明显富集在位错和晶 界处,如图 4,5 所示。

传统认识具有更大原子半径的原子扩散速度 慢,因此 W/Re 原子在镍点阵中具有非常高的扩散 能障碍。当位错运动时,由于空位和固溶原子之间 进行交换,而元素 W/Re 在 Ni 点阵中的高扩散能障 碍,最终导致了元素 W 和 Re 容易在位错处富集。 Ge B H 等^[20]在研究 DD6 高温合金蠕变时也观察到 Re 元素在位错核心处富集,这也导致了位错运动受 阻。实验中,由于 DD0WR 合金中加入的元素 W/Re 在位错处富集,从而阻碍了位错之间的交互作用,使 得 DD0WR 合金回复阶段延长,这也是其阶段 I 长 于 DD00 合金的原因。另外, DD0WR 合金位错运动 受阻,也使观察到热处理时间达到120s后,其位错 密度仍然没有明显改变。而由于位错处元素的富 集,也使得位错中变形储能无法有效地释放出来,最 终导致了再结晶过程减慢,DD0WR 合金的再结晶 更难发生。

实验中,本文观察到随着热处理时间延长,晶粒 长大,晶界发生迁移,但 DD0WR 合金的变化程度明 显弱于 DD00 合金。由于 W/Re 元素的添加,发生 再结晶的晶粒数大大减少,晶粒长大速度也极大地 减慢,晶界迁移能力也降低。Ge B H 等^[21]在 DD6 单晶高温合金蠕变变形后的观察中发现,W/Re 明 显富集在 γ/γ'界面,元素的富集也阻碍了界面处 γ' 形成元素扩散进入 γ 相中,使得元素的扩散受阻。 蠕变过程中, γ 与 γ' 相之间合金元素的内扩散会导 致界面的迁移,而由于重元素 W/Re 在界面的富集 阻碍了元素的内扩散,最终抑制了界面的迁移。类 比到本文的合金中,元素 W/Re 在晶界处富集,也会 阻碍元素的扩散,导致晶界迁移受阻。另外,He X L 等^[22]在研究奥氏体不锈钢中发现,通过添加 B 元素 进入合金中,其明显抑制了不锈钢的回复和再结晶 过程。这是由于加入的 B 元素容易在晶界处富集, 从而降低晶界迁移的驱动力和速率,减慢了再结晶 发生的动力学过程,从而有效地抑制了再结晶的发 生。因此在 DDOWR 合金中,由于元素 W 和 Re 在 晶界富集,晶界的迁移和再结晶动力学行为受到抑 制,所以新形成的再结晶晶粒数目更少,再结晶长大 过程也受到阻碍,使得再结晶晶粒更小。

4 结论

本文针对实验设计的两种合金,利用电子显微 学进行了深入研究,得出以下几点结论。

(1)通过比较合金 DD00 和 DD0WR 的再结晶 行为,可以发现难熔元素 W/Re 的添加,明显抑制了 镍基单晶高温合金的再结晶。

(2)通过研究合金位错组态发现,DD00 合金位 错密度低,位错消除快;DD0WR 合金位错密度高, 且随热处理时间延长,位错密度消除缓慢。通过 EDS 成分分析研究发现,在 DD0WR 合金中的位错 和晶界处有明显的 W/Re 富集。

(3)与 DD00 合金相比, DD0WR 合金很难发生再结晶, 这得益于难熔元素 W/Re 在该合金的位错和晶

第33卷

界上的富集,阻碍了位错的运动和晶界的迁移,从而 很好的抑制了镍基单晶高温合金再结晶的发生。

参考文献:

- [1] Reed R C. The Superalloys: Fundamentals and Applications [M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2006:121-122.
- [2] Wang D L, Jin T, Yang S Q, et al. Surface recrystallization and its effect on rupture life of SRR99 single crystal superalloy [J]. Mater Sci Forum, 2007, 546: 1229 - 1234.
- Jo C Y, Cho H Y, Kim H M. Effect of recrystallisation on microstructural evolution and mechanical properties of single crystal nickel base superalloy CMSX-2: Part 1. Microstructural evolution during recrystallization of single crystal [J]. Mater Sci Technol, 2003, 19 (12): 1665 - 1670.
- Paul U, Sahm P R, Goldschmidt D. Inhomogeneities in single-crystal components [J]. Mater Sci Eng A, 1993, 173(1-2): 49-54.
- [5] Ohta Y, Nakagawa Y G, Tsuji J. Recrystallization behavior of nickel-base single crystal superalloys [J]. J Jpn Inst Metals, 1990, 54(1): 84-84.
- [6] Wang L, Xie G, Zhang J, et al. On the role of carbides during the recrystallization of a directionally solidified nickel-base superalloy [J]. Scripta Mater, 2006, 55(5): 457-460.
- [7] 王莉.定向凝固镍基高温合金再结晶行为研究[D]. 沈阳:中国科学院金属研究所博士学位论文,2009.
- Li Y J, Zhang W F, Tao C H. Recrystallization behavior of directionally solidified DZ4 superalloy [J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2004, 25 (5):284 - 287.
- [9] Xie G, Zhang J, Lou L H. Effect of heat treatment atmosphere on surface recrystallization of a directionally solidified Ni-base superalloy [J]. Scripta Mater, 2008, 59: 858-861.
- Bügel R, Portella P D, Preuhs J. Recrystallization in single crystals of nickel base superalloys [A]. In: Pollock T M, Kissinger R D, Bowman R R, et al. Superalloys 2000 [C]. Warrendale: TMS, 2000,229 -238.
- [11] 刘丽荣,孙新涛,金涛,等.含碳镍基单晶高温合金的 再结晶倾向性[J].机械工程材料,2007,31(5):9-

12.

- [12] Okazaki M, Hiura T, Suzuki T. Effect of local cellular transformation on fatigue small crack growth in CMSX 4 and CMSX 2 at high temperature [A]. In: Pollock T M, Kissinger R D, Bowman R R, et al. Superalloys 2000 [C]. Warrendale: TMS, 2000, 505 514.
- [13] Porter A, Raiph B. Recrystallization of a nickel-base superalloy: Kinetics and microstructural development
 [J]. Material Science and Engineering, 1983, 59(1):69

 78.
- [14] Obiak J M, Owczarskl W A. Cellular recrystallization in a nickel-base superalloy [J]. Transaction of Metallurgical Society AIME, 1968, 242(8):1563 - 1568.
- [15] Zambaldi C, Roters F, Raabe D, et al. Modeling and experiments on the indentation deformation and recrystallization of single-crystal nickel-base superalloy
 [J]. Materials Science and Engineering A, 2007, (454 -455):433-440.
- [16] Bond S D, Martin J W. Surface recrystallization in a single crystal nickel-based superalloy [J]. J Mater Sci, 1984,19: 3867 - 3872.
- [17] Wang L, Pyczak F, Zhang J, et al. On the role of eutectics during recrystallization in a single crystal nickel-base superalloy-CMSX - 4 [J]. Inter J Mater Res, 2009, 100(8): 1046 - 1051.
- [18] Hong H U, Yoon J G, Choi B G, et al. On the mechanism of secondary reaction zone formation in a coated nickel-based single-crystal superalloy containing ruthenium [J]. Scripta Mater, 2013, 69(1): 33 - 36.
- [19] Pennycook S J, Boatner L A. Chemically sensitive structure-imaging with a scanning-transmission electronmicroscope [J]. Nature, 1988, 336: 565 - 567.
- [20] Ge B H, Luo Y S, Li J R, et al. Distribution of rhenium in a single crystal nickel-based superalloy [J]. Scripta Mater, 2010, 63: 969 - 972.
- [21] Ge B H, Luo Y S, Li J R, et al. Study of γ/γ' interfaces in nickel-based, single-crystal superalloys by scanning transmission electron microscopy [J]. Metall Mater Trans, 2011, 42A: 548 – 552.
- [22] He X L, Djahazi M, Jonas J J, et al. The nonequilibrium segregation of boron during the recrystallization of Nb-treated HSLA steels [J]. Acta Metall, 1991, 39(10): 2295 - 2308.

203

Effects of W and Re on the recrystallization of Ni-based single crystal superalloys

PAN Zhi-yi¹, HU Xiao-bing¹, XIE Guang², ZHU Yin-lian¹, PU Sheng², MA Xiu-liang^{1*}

(1. Shenyang National Laboratory for Materials Science, Institute of Metal Research, Shenyang Liaoning 110016;

2. Superalloys Division, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang Liaoning 110016, China)

Abstract: Two experimental alloys (DD00 and DD0WR) were designed to assess the effect of refractory elements W and Re on recrystallization of nickel-base single crystal superalloys. Compared with DD00, the incubation stage of recrystallization for DD0WR with W and Re addition was elongated and the growth of grains was slower, which indicates that recrystallization of DD0WR was obviously inhibited. Transmission electron microscope (TEM) investigation shows that dislocations in DD0WR varied more slowly as heat treated time expanded. Furthermore, by means of scanning transmission electron microscopy (STEM) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), Re and W enrichment at dislocations and grain boundaries in the alloy DD0WR were found. So the beneficial effect of inhibiting recrystallization should be ascribed to the refractory elements enrichment for preventing dislocation movement and grain boundary migration in the alloy DD0WR.

Keywords: nickel-based single superalloys; recrystallization; dislocations; grain boundaries; W/Re distribution

* Corresponding author