

## 镍基单晶高温合金在高温氧化过程中 不同角度晶界显微组织的演化

史振学, 刘世忠, 李嘉荣, 韩 梅

(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)

**摘 要:** 选取镍基单晶高温合金中晶界角度分别为  $5.4^\circ$ ,  $12.3^\circ$ ,  $25.7^\circ$  的小角度和大角度晶界试样, 经标准热处理后, 在  $1100^\circ\text{C}$  下恒温氧化 100, 500, 1 000 h, 研究了氧化过程中不同角度晶界的组织演化。结果表明: 不同角度晶界试样氧化 100 h 后, 合金表层分成了外氧化膜、无  $\gamma'$  相区和  $\gamma'$  相减少区三个区域, 不同角度晶界试样的无  $\gamma'$  相区和  $\gamma'$  相减少区都形成了少量的内氧化微孔; 氧化 500 h 后, 不同角度晶界试样上形成的内氧化微孔数量明显增加, 而且随着晶界角度增加, 晶界上的内氧化微孔沿晶界方向的尺寸增大, 逐渐形成狭长的微孔通道; 氧化 1 000 h 后, 随着晶界角度增加, 晶界上的内氧化微孔尺寸继续增大,  $25.7^\circ$  晶界试样的晶界上形成了连续的内氧化微孔通道, 一直延伸到  $\gamma'$  相减少区, 并通过晶界在晶体内部形成了内氧化区。

**关键词:** 镍基单晶高温合金; 小角度晶界; 显微组织; 内氧化; 微孔

中图分类号: TG132.3

文献标志码: A

文章编号: 1000-3738(2013)012-0075-05

## Microstructure Evolution of Boundaries with different Angles in Single Crystal Ni-base Superalloy during High Temperature Oxidation Process

SHI Zhen-xue, LIU Shi-zhong, LI Jia-rong, HAN Mei

(Science and Technology on Advanced High Temperature Structural Materials Laboratory,  
Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

**Abstract:** The single crystal Ni-base superalloy samples with low angle boundaries and high angle boundaries were selected. The grain boundary angles of three samples were  $5.4^\circ$ ,  $12.3^\circ$  and  $25.7^\circ$ , respectively. The microstructure evolution of samples with different boundary angles and after standard heat treatment was studied in  $1100^\circ\text{C}$  high temperature oxidation process. The results show that the surface of nickel single crystal superalloy with different grain boundary angles was divided into three areas: outer oxide film,  $\gamma'$ -free layer and  $\gamma'$ -reduced layer, after oxidation for 100 h and there was a little internal oxidation micropores in the  $\gamma'$ -free layer and  $\gamma'$ -reduced layer. The number of micropores for three samples all increased after oxidation for 500 h. The size of micropores increased along the grain boundaries with the increase of the grain boundary angle and the micropores grew up and formed a long and narrow channel. After oxidation for 1 000 h, the size of micropores continued to increase along grain boundaries with the increase of the grain boundary angle. A consecutive internal oxidation micropore channel was formed in the sample with  $25.7^\circ$  angle and extend into the  $\gamma'$ -reduced layer and a internal oxidation layer was formed inside the single crystal.

**Key words:** nickel single crystal superalloy; low angle boundary; microstructure; internal oxidation; micropore

## 0 引 言

镍基单晶高温合金作为先进航空发动机涡轮叶

片的关键材料, 所受应力、温度和环境条件十分复杂, 因此对其质量性能要求十分严格。随着镍基单晶高温合金的发展, 合金元素的添加总量不断增加, 而且单晶空心涡轮叶片的形状又极其复杂, 存在壁厚突变及较大的横向缘板结构, 在单晶叶片定向凝固过程中, 不可避免地会形成小角度晶界<sup>[1]</sup>。材料

收稿日期: 2012-10-27; 修订日期: 2013-08-22

作者简介: 史振学(1975—), 男, 山东曲阜人, 高级工程师, 博士。

的组织决定其性能,小角度晶界与晶内的晶体结构不同,因而会影响合金的拉伸性能、持久性能以及晶界组织的稳定性<sup>[2-4]</sup>。为了建立镍基单晶高温合金叶片的小角度晶界容许角度标准,国内外开展了大量小角度晶界对单晶高温合金力学性能影响的研究<sup>[5-8]</sup>,但有关小角度晶界对单晶高温合金氧化性能影响的研究还未见报道,因而有必要在这方面开展研究。为此,作者以不同角度的某镍基单晶高温合金为研究对象,在1 100 ℃下对其进行不同时间的恒温氧化处理,研究了高温氧化过程中小角度晶界组织的演化,并与大角度晶界组织的演化进行了对比。

## 1 试样制备与试验方法

试验所用材料为添加有铬、钴、钼、铌、锆、钨、钽和钨元素的镍基单晶高温合金,在高温梯度真空定向凝固炉中采用螺旋选晶法制备[001]取向的单晶合金试棒,挑选存在小角度晶界和大角度晶界的单晶高温合金试棒,用线切割机制备试样。用X射线衍射仪分别测试晶界两边晶体的三维取向(得到三个欧拉角),再通过Textool软件计算晶界角度。选取晶界角度分别为5.4°,12.3°,25.7°的试

样,对其进行标准(固溶、两级时效)热处理后,在1 100 ℃下进行100,500,1 000 h的恒温氧化热处理,之后用导电胶木粉镶嵌制备电镜观察用试样,采用由5 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、5 g CuSO<sub>4</sub>、25 mL HCl和20 mL H<sub>2</sub>O组成的溶液腐蚀后,在S4800型扫描电镜下观察不同晶界角度试样热处理后的显微组织和氧化不同时间后(001)面的显微组织。

## 2 试验结果与讨论

### 2.1 热处理后的显微组织

根据图1中晶界两侧 $\gamma'$ 相立方晶格的方向可大致对比出晶界角度的大小。5.4°晶界试样两侧的 $\gamma'$ 相立方晶格方向基本一致,12.3°晶界试样两侧的 $\gamma'$ 相立方晶格方向之间有较小的夹角,25.7°晶界试样两侧的 $\gamma'$ 相立方晶格方向之间的夹角较大。合金固溶处理时,枝晶间粗大的 $\gamma'$ 相和共晶团基本全部溶解,冷却过程中大量的 $\gamma'$ 相从 $\gamma$ 相中析出,再经过两级时效处理后获得立方化的 $\gamma'$ 相组织。不同角度晶界试样的晶界上都没有析出物,晶界上为一薄层 $\gamma$ 相,晶界两侧的 $\gamma'$ 相立方化较好,只是少了立方体的一部分。经过热处理后晶界变得比较平直,这是因为晶界能与界面面积成正比,为了减少

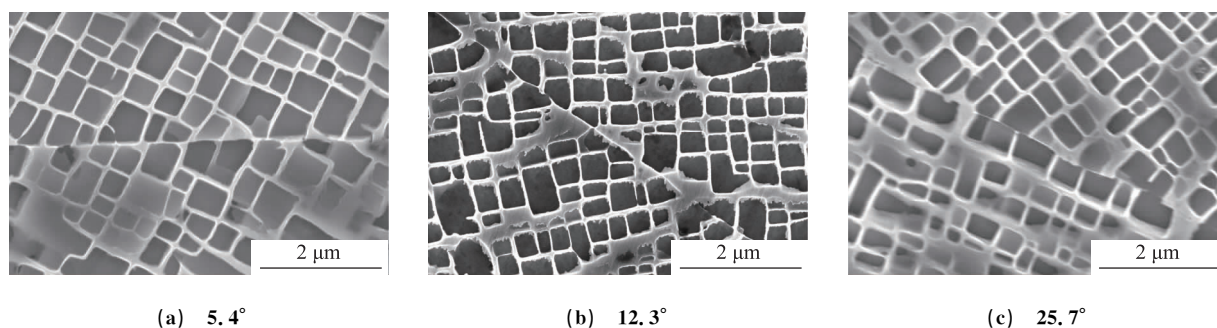


图1 不同角度晶界试样经标准热处理后的显微组织

Fig. 1 Microstructure of the samples with different grain boundary angles after standard heat treatment

界面能量,晶界有力求平面化的趋势。

### 2.2 氧化后的显微组织

由图2可以看出,在试样内部, $\gamma$ 相基体通道变宽,晶界两边的 $\gamma'$ 相沿[010]方向或[100]方向长大粗化,已基本形成了较完善的筏形组织,晶界部分区域的 $\gamma'$ 相沿晶界长大。合金经高温氧化后内部的组织演化与高温长期时效后的组织变化相同,因此发生 $\gamma'$ 相长大粗化甚至筏排化。晶界上有些地方还存在粒状析出物,经能谱分析知其为碳化物,这与小角度晶界试样长期时效后的结果相同<sup>[4]</sup>。作者主要研究表层附近的组织。

由图2(b),(e),(h)可以看出,不同角度晶界试样氧化100 h后,合金表层分成了几个区域,从外到内分别为外氧化膜,无 $\gamma'$ 相区和 $\gamma'$ 相减少区三个区域,再向内为正常的合金长期时效后的组织。在1 100 ℃的高温条件下,合金表层的铝、铬和氧发生氧化反应形成氧化膜,故表层的铝、铬浓度降低。由于元素铬、铝浓度在合金基体心部与近外氧化膜区域的差异,使得这两种元素持续由基体心部向外扩散至氧化膜与基体交界区域。在铬、铝和氧相互扩散期间,它们在贫化区相遇,发生铬和铝的选择性内氧化。随着晶界角度增大,晶界上和晶界附近内的

氧化微孔增多。铝为  $\gamma'$  相形成元素,合金次表层中由于铝含量降低而造成  $\gamma'$  相减少,由距离表层的远近分别形成了无  $\gamma'$  相区和  $\gamma'$  相减少区。由图可以看出,不同角度晶界试样在无  $\gamma'$  相区和  $\gamma'$  相减少区都形成了内氧化微孔。由图 2(c),(f),(i) 可以看出,  $\gamma'$  相减少区的  $\gamma'$  相不是筏形组织,也不是立方化

的组织,而是变成了近似球形的组织。在  $\gamma'$  相减少区,不同角度晶界试样上都能根据晶界附近的组织差别分辨出晶界。在无  $\gamma'$  相区,12.3°和 25.7°大角度晶界试样上依然可根据晶界两边的衬度差别看出晶界的位置,但是 5.4°小角度晶界试样上由于晶界两边的衬度差别很小而不能看出晶界的位置。

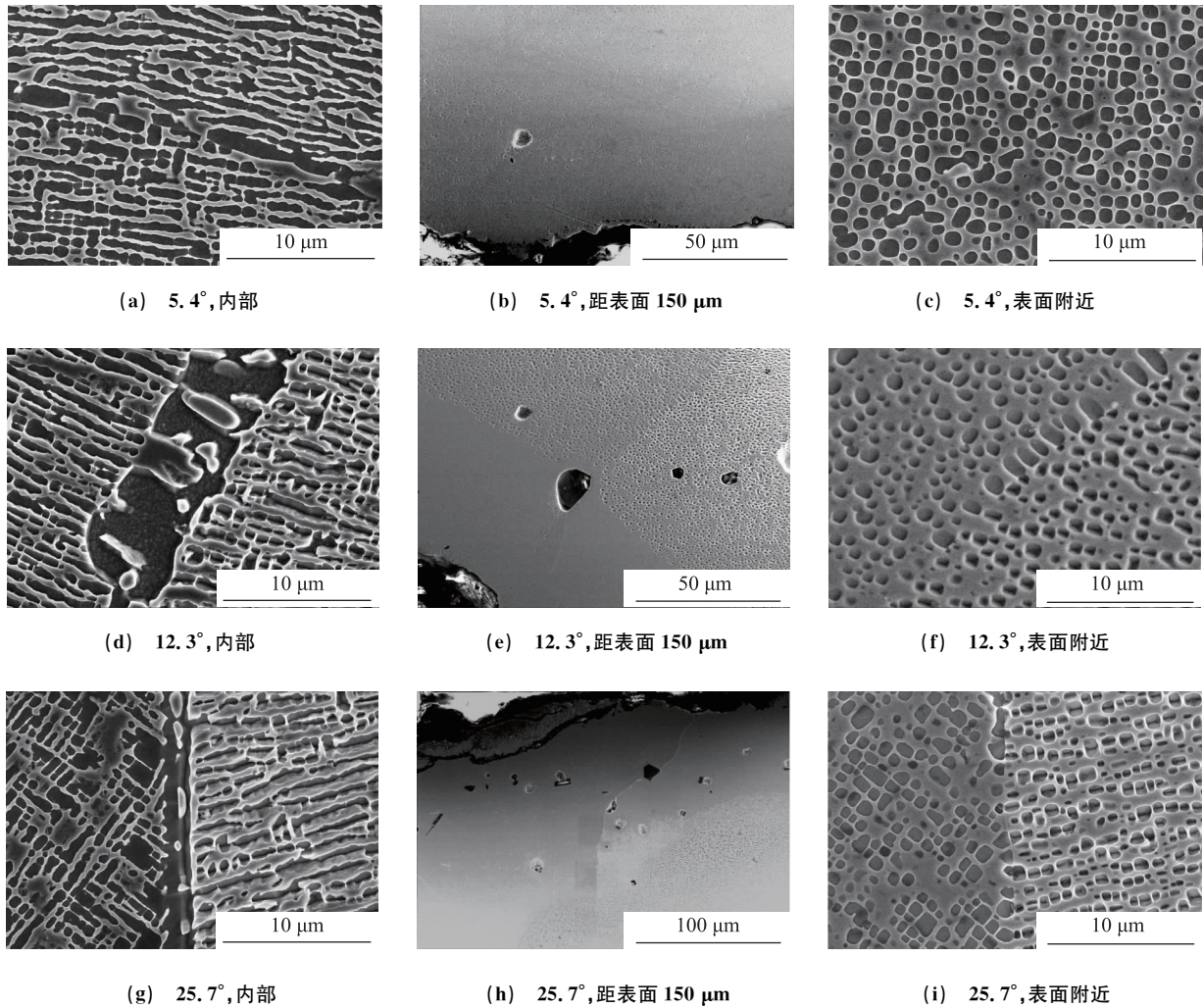


图 2 不同角度晶界试样氧化 100 h 后 (001) 面的显微组织

Fig. 2 (001) plane microstructure of the samples with different grain boundary angles after isothermal oxidation for 100 h : (a,d,f) in the inside of sample; (b,e,h) 150 μm from sample surface and (c,f,i) near sample surface

由图 3(a),(b) 可以看出,氧化 500 h 后,5.4°晶界试样中的无  $\gamma'$  相区和  $\gamma'$  相减少区形成了内氧化微孔,比氧化 100 h 后形成的微孔数量明显增多;由于不能分辨出晶界的位置,无法判断哪些微孔是在晶界上形成的。由图 3(c),(d) 可以看出,与氧化 100 h 的相比,氧化 500 h 后,12.3°晶界试样中的无  $\gamma'$  相区和  $\gamma'$  相减少区形成的内氧化微孔数量明显增多,而且在晶界上形成的微孔尺寸较大,沿晶界方向长度增加,这是沿晶界元素扩散较快的缘故。由图

3(e),(f) 可以看出,与氧化 100 h 的对比,氧化 500 h 后,25.7°晶界试样中的无  $\gamma'$  相区和  $\gamma'$  相减少区形成的内氧化微孔数量也明显增多,沿晶界方向形成了狭长的孔道。对比 3 个试样可以看出,随着晶界角度的增大,晶界上的内氧化微孔沿晶界方向的尺寸增大,沿晶界方向逐渐形成了狭长的孔道。

由图 4 可以看出,随着氧化时间的继续延长,内氧化微孔主要沿晶界方向形成或长大,即便是 5.4°小角度晶界试样,其沿晶界方向也形成了狭长的微



孔。随着晶界角度的增大,晶界上狭长微孔的尺寸逐渐增大,25.7°试样晶界上已形成了连续的内氧化微孔通道,一直延伸到 $\gamma'$ 相减少区,并通过晶界向内部扩散,在晶体内部形成了内氧化区,如图4(d)

所示。

## 2.3 讨论

由于晶界两边的原子排列取向具有一定差异,它们都力图使晶界上的原子排列符合自己的取向;

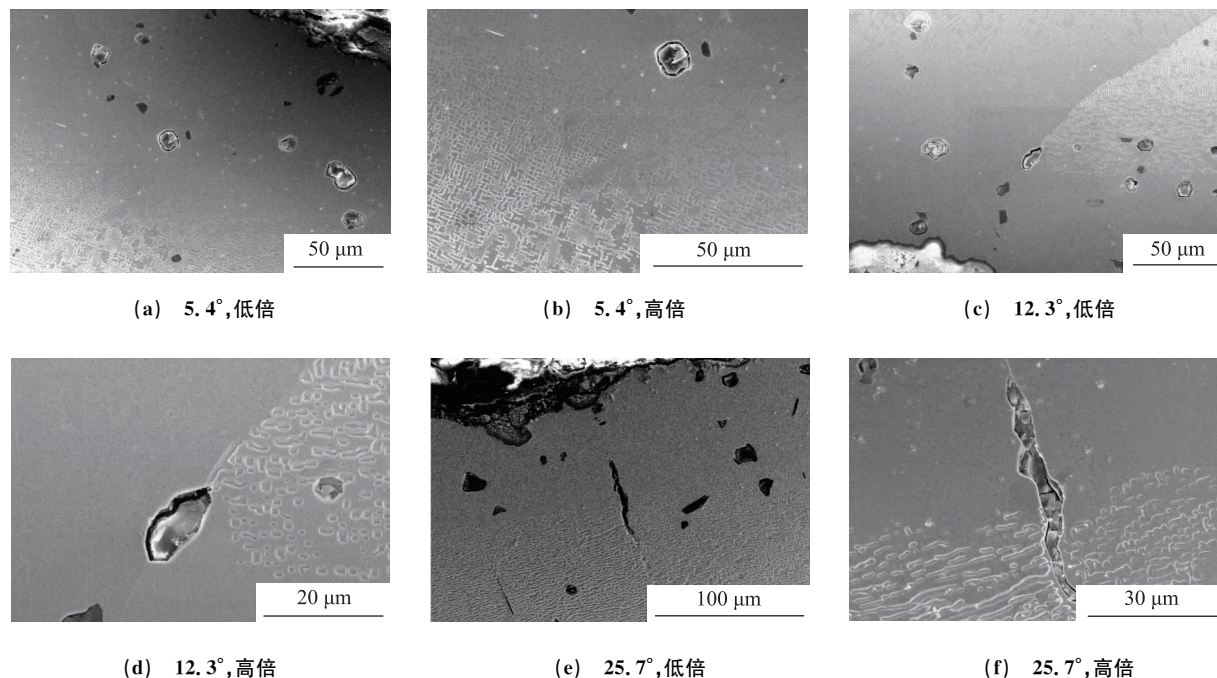


图3 不同角度晶界试样氧化500 h后(001)面的显微组织

Fig. 3 (001) plane microstructure of the samples with different grain boundary angles after isothermal oxidation for 500 h: (a, c, e) at low magnification and (b, d, f) at high magnification

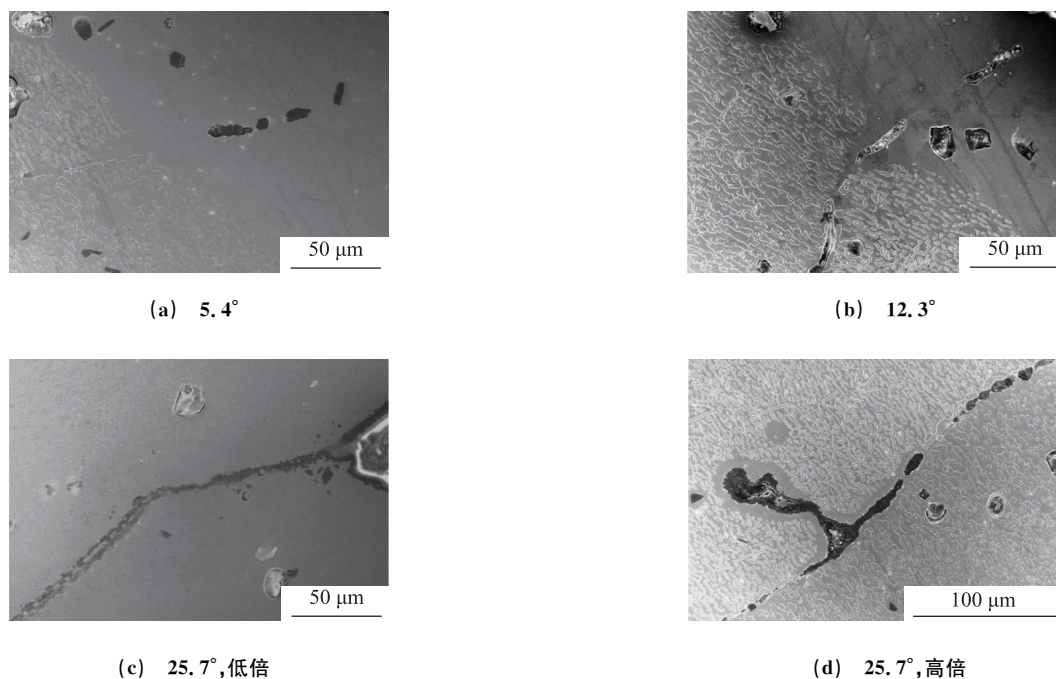


图4 不同角度晶界试样氧化1000 h后(001)面的显微组织

Fig. 4 (001) plane microstructure of the samples with different grain boundary angles after isothermal oxidation for 1000 h: (c) at low magnification and (d) at high magnification

当达到平衡时,晶界上的原子就形成了某种过渡的排列,晶界上由于原子排列不规则而造成结构比较疏松,因而也使晶界具有一些不同于晶体内部的特性,存在各种晶体缺陷。同时,晶界由于自由能较高,是元素易于扩散的通道。在高温氧化过程中,晶界是氧的快速扩散通道,相邻晶粒夹角影响晶界扩散,晶界夹角越大,晶界扩散越快。这可能与晶界扩散各向异性、晶界结构的无序度相关<sup>[9]</sup>。因此,由试验结果可看到,晶界角度越大,沿晶界出现的内氧化越严重。

单晶高温合金要承受温度、应力与环境的综合作用。随着温度升高,晶界区的塞积位错容易与晶界缺陷产生交互作用而消失,产生晶界滑动及迁移。晶界的结构和能量是晶界取向差的函数<sup>[10]</sup>,晶界角度大小决定其强度高低。在同一温度下,随着晶界角度的增大,试样的强度降低<sup>[2-3]</sup>,因而单晶高温合金要制定小角度晶界的容许角度标准。带有小角度晶界的单晶高温合金在承受高温应力作用时,通常只考虑了高温下晶界的拉伸强度或持久强度,而没有考虑到晶界高温下氧化的过程,但实际上晶界氧化过程也起到了重要的作用。根据以上的研究结果可知,单晶高温合金在高温下沿晶界发生内氧化,而且晶界角度越大,内氧化越严重;内氧化使实际受力的晶界面积减小,同时晶界两侧由于氧的侵入而造成贫 $\gamma'$ 相区,导致晶界强度显著降低,易成为蠕变裂纹、疲劳裂纹或热疲劳裂纹源,造成零件在工作状态下的早期破坏<sup>[11]</sup>。

### 3 结 论

(1) 不同角度晶界镍基单晶高温合金试样在1100℃下恒温氧化100h后,合金表层分成了三个区域,从外到内分别为外氧化膜、无 $\gamma'$ 相区和 $\gamma'$ 相减少区,不同角度晶界试样的无 $\gamma'$ 相区和 $\gamma'$ 相减少区内都形成了少量的内氧化微孔。

(2) 氧化500h后,不同角度晶界试样上形成的内氧化微孔数量明显增多,而且随着晶界角度的

增大,晶界上的内氧化微孔沿晶界方向的尺寸增大,逐渐形成了狭长的微孔通道。

(3) 氧化1000h后,随着晶界角度的增大,晶界上的内氧化微孔尺寸不断增大,25.7°晶界试样的晶界上形成了连续的内氧化微孔通道,一直延伸到 $\gamma'$ 相减少区,并通过晶界在晶体内部形成了内氧化区。

### 参考文献:

- [1] NEWELL M, DEVENDRA K, JENNINGS P A, *et al.* Role of dendrite branching and growth kinetics in the formation of low angle boundaries in Ni-base superalloys[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2005, 412: 307-315.
- [2] SHI Z X, LI J R, LIU S Z, *et al.* Effect of LAB on the stress rupture properties and fracture characteristic of DD6 single crystal superalloy[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2012, 41(6): 962-966.
- [3] 史振学,李嘉荣,刘世忠,等. DD6 单晶高温合金扭转小角度晶界的拉伸性能[J]. *航空材料学报*, 2009, 29(3): 88-92.
- [4] 史振学,李嘉荣,刘世忠,等. DD6 单晶高温合金叶片小角度晶界组织[J]. *稀有金属材料与工程*, 2011, 41(11): 2117-2120.
- [5] ROSS E W, O'HARA K S. René N4: A first generation single crystal turbine airfoil alloy with improved oxidation resistance, low angle boundary strength and superior time rupture strength[C]// *Superalloys 1996*. Warrendale, PA: TMS, 1996: 19-25.
- [6] SHAH D M, CETEL A. Evaluation of PWA1483 for large single crystal IGT blade applications [C]// *Superalloys 2000*. Warrendale, PA: TMS, 2000: 295-304.
- [7] CHEN Q Z, JONE C N, KNOWLES D M. The grain boundary microstructures of the base and modified RR2072 bicrystal superalloys and their effects on the creep properties[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2004, 385: 402-418.
- [8] TAMAKI H, YOSHIMARI A, OKAYAMA A, *et al.* Development of a low angle grain boundary resistant single crystal superalloy YH61[C]// *Superalloys 2000*. Warrendale, PA: TMS, 2000: 757-766.
- [9] 余永宁. 金属学原理[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2005.
- [10] 李铁藩. 金属晶界在高温氧化中的作用[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2002, 22(3): 180-183.
- [11] 黄乾尧,李汉康. 高温合金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2000.

欢 迎 来 稿      欢 迎 订 阅      欢 迎 刊 登 广 告