

短时真空热处理对第二代镍基单晶高温合金表面组织的影响

熊江英^{1,2}, 王冲¹, 朱晓闽¹, 李维明³, 段方苗³

(1. 深圳市万泽中南研究院有限公司, 广东 深圳 518000)

(2. 中南大学 粉末冶金全国重点实验室, 湖南 长沙 410083)

(3. 中国联合重型燃气轮机技术有限公司, 北京 100016)

摘要: 研究了一种第二代镍基单晶高温合金经过真空固溶热处理后表面化学成分和显微组织的变化, 重点研究了加氩气分压和不加氩气分压两种条件对铸件表层的影响。结果表明, 在高温真空热处理过程中, 加氩气分压进行固溶热处理时, 试棒表面出现贫Cr层, 表面层形成了明显的3层分布, 接近基体的过渡层主要为 γ' 相+拓扑密堆相(TCP), 次表层为 γ' 相+TCP+ β 相, 表层为 γ' 相+ β 相。此时, 金属Al和Ni元素在表面沉积。不加氩气分压处理时, 试棒表面同样出现贫Cr层, 形成了过渡层主要为 γ' 相+TCP相, 表层为 γ' 相+TCP+ β 相的2层结构。真空热处理过程中, 铸件表面元素的挥发、沉积、氧化、扩散等反应将同时发生。受温度、真空度和分压压力的影响, 铸件表面将出现沉积层、贫化层和过渡层。同时对过程中各类反应的热力学和动力学原理进行了详细分析。

关键词: 镍基高温合金; 真空热处理; 氩气分压; 贫Cr层

中图分类号: TG132.3⁺3; TG113

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2026)07-1758-08

1 引言

航空发动机与燃气轮机涡轮叶片结构复杂, 形状精度要求极高, 通常采用无余量熔模精密铸造工艺生产, 其最广泛使用的材料为镍基高温合金。为了获得优良的高温力学性能, 镍基高温合金中添加了大量强化合金元素。单晶涡轮叶片铸造的凝固过程中, 大量合金元素的存在会形成偏析及共晶。为了消除偏析及共晶, 同时调节 γ' 相的尺寸和正方度, 以获得最好的综合性能, 需要经过多阶段长时间的高温热处理。单晶叶片的热处理通常使用真空炉, 固溶温度一般超过1300℃, 时间超过10h^[1]。在高温真空热处理的过程中, 高温合金中的各合金元素会出现挥发的现象, 导致表面成分和组织发生变化, 一般称这种现象为表面贫化^[2-4]。

为了防止合金元素的挥发, 真空热处理时会向炉内充入一定压强的惰性气体。赵文祥^[5]研究了分压在真空热处理中的作用, 真空热处理时元素挥发会造成元素贫化, 其中Cr的贫化将造成抗腐蚀性能下降及零件表面光亮度出现问题, 选择合适的分压气氛及真空度可延缓元素的挥发速率。但分压处理有时也不能完全阻止合金表

面贫化。D'Souza等^[6-11]对镍基高温合金铸件热处理后的表面状态进行了试验和研究, 认为造成这种现象的原因不仅与真空度和惰性气体的分压有关, 还与铸件的表面状态、合金元素的平衡蒸气压、氧化还原特性、扩散速度、元素间的相互作用等均有密切关系。赵运兴等^[12]的研究表明, 单晶高温合金表面贫Cr, 会导致表面层中 γ 相向 γ' 相转变以及 γ' 相与拓扑密堆相(TCP)的共轭生长。马德新等^[13]研究了一种第三代单晶高温合金固溶热处理后的组织演变, 真空状态下进行热处理时, 试棒表面出现了Cr的贫化层, 充入氩气分压热处理时, 合金表面则出现了严重的氧化层和熔融层, 这是由于充入的氩气增强了炉内气氛的流动, 反而加速了试棒表面的氧化反应和合金元素挥发。因此, 热处理时保护气氛的选择需结合合金成分进行充分考虑。Cr元素作为合金中重要的抗氧化和抗腐蚀元素, 当表面Cr含量降低至技术要求规定下限时, 将会影响合金的表面性能^[4]。

本实验以一种第二代镍基单晶高温合金为对象, 研究不同短时真空热处理条件下合金表面显微组织的演变规律, 可为制定二代单晶合金部件的热处理工艺提供一

收稿日期: 2025-07-25

基金项目: 科技创新2030重大专项(2024ZD0600900); 新一代重型燃气轮机用单晶高温合金成分设计及性能验证(159001JX0120250022)

作者简介: 熊江英, 女, 1988年生, 博士生, 高级工程师, 深圳市万泽中南研究院有限公司, 广东 深圳 518000, 电话: 0755-82799717, E-mail: xiongjy@wedge.com.cn

定的依据与参考。

2 实验

本研究采用一种第二代镍基单晶高温合金,其成分为6.4Al-7.5Co-7.0Cr-0.5Mo-5.5W-6.5Ta-0.15Hf-2.5Re-0.05C-Ni(wt%)。真空感应熔炼的合金在ALD真空定向铸造炉中采用螺旋选晶法进行铸造,经脱模处理后,获得尺寸为 $\Phi 15\text{ mm}\times 170\text{ mm}$ 的单晶试棒,单晶试棒的表面保留铸造时的状态作为本研究的初始状态。随后采用IPSEN真空炉对铸态单晶试棒进行固溶热处理。为了研究真空与加分压条件下固溶热处理对单晶高温合金表面组织的影响,分别进行了两次固溶热处理试验,一次为真空热处理,另一次为升温至 $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ 后开始注入 120 Pa 分压的氩气,氩气纯度为99.999%,露点为 $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$,合金的热处理过程如图1所示。两次固溶热处理制度保持不变,具体参数为: $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下抽真空至 $8\times 10^{-3}\text{ Pa}$ 后开始升温,依次经过 $1250\text{ }^{\circ}\text{C}\times 2\text{ h}$ 、 $1280\text{ }^{\circ}\text{C}\times 5\text{ h}$ 、 $1290\text{ }^{\circ}\text{C}\times 2\text{ h}$ 、 $1300\text{ }^{\circ}\text{C}\times 2\text{ h}$ 的保温阶段后,充入氩气以大于 $100\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的冷速气冷至 $260\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下。

经固溶热处理后的试棒沿横向切割约 10 mm 厚,经镶嵌、磨削、抛光、化学腐蚀制备金相试样,腐蚀剂成分为:3 mL乙酸+3 mL硝酸+3 mL水+1 mL氢氟酸。采用Nikon MM400光学显微镜,Zeiss EVO MA25扫描电子显微镜,Bruker Quantax X射线能谱仪等,检测试样表层显微组织和微区化学成分的变化。

通常单晶高温合金需经2~3次时效处理才能达到最佳的力学性能,由于时效处理的温度较低,对合金表层的组织影响不大,时效处理的组织不在本研究的讨论范围之内。

3 结果与分析

3.1 铸态组织

铸态试棒的组织由 γ 相枝晶和分布在枝晶间的 γ/γ' 共晶及少量的碳化物组成,如图2所示。在高放大倍数图2b中,可见冷却时从枝晶干和枝晶间析出的 γ' 相颗粒。

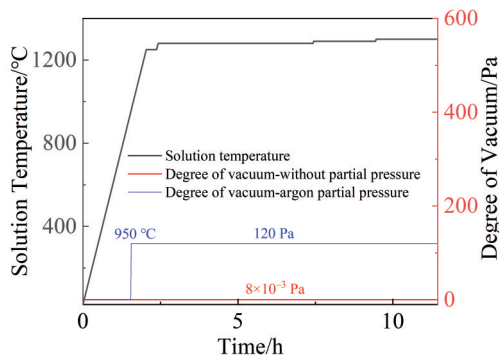


图1 合金的热处理过程

Fig.1 Schematic diagram of heat treatment process of the superalloy

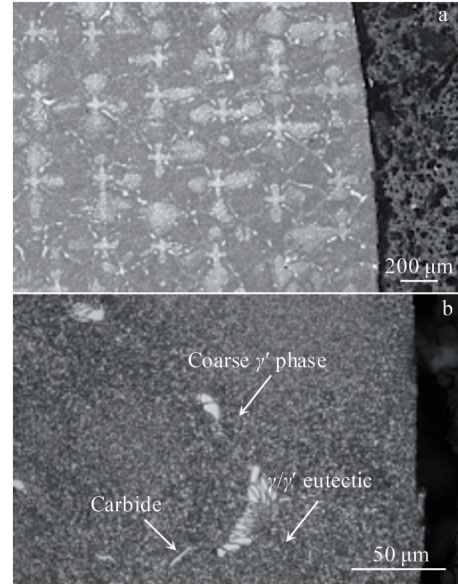


图2 铸态试棒组织

Fig.2 Microstructures at low (a) and high (b) magnifications of as-cast test bar

由于枝晶凝固时发生了成分偏析,Al、Ta、Hf等正偏析元素向枝晶间富集形成较粗大的 γ' 相和 γ/γ' 共晶区,而在枝晶干析出的 γ' 相则较细小。这种化学成分的偏析引起的组织不均匀性,需要通过长时间高温固溶热处理来消除。

3.2 加氩气分压热处理组织

经加分压固溶处理后,试棒基体的显微组织如图3所示。经长时间固溶处理后,枝晶干和枝晶间的组织基本均匀化, γ/γ' 共晶区域显著减少,如图3a所示;冷却时析出的 γ' 相尺寸较均匀,为形貌规则排列整齐的正方形,如图3b所示。经加分压固溶处理后,试棒表层的显微组织如图4所示,加分压热处理后试棒表层形成了明显的反应层。反应层大致可分为3层:表层(实线框表示)厚约 $25\text{ }\mu\text{m}$,组织非常疏松,有较多孔洞,主要由两相组成,深灰色的基体相和浅灰色的条状相;次表层(点线框表示),厚约 $20\text{ }\mu\text{m}$,由三相组成,除了有与表层组织相似的深灰色基体相和浅灰色条状相外,还出现了少量白色条状或块状相;过渡层(虚线框表示)厚约 $20\text{ }\mu\text{m}$,组织较致密,主要为浅灰色的基体相,还有少量深灰色和白色块状相。对以上描述的各层进行EDS成分测定,其平均化学成分如表1所示。

表层组织中各相的成分分析结果如表2所示。表层深灰色的基体Ni/Al原子比约为1.69,根据Ni-Al相图,深灰色的基体为 β 相(如图4b中黄色点标注)。浅灰色的条状相Ni/Al原子比约为3.65,为 γ' 相(如图4b中红色点标注)。可以确定试棒表层的组织为少量条状 γ' 相分布在 β 相基体上。

次表层组织中各相成分分析结果如表3所示。与表层的组织一样,次表层中深灰色的基体Ni/Al原子比约为

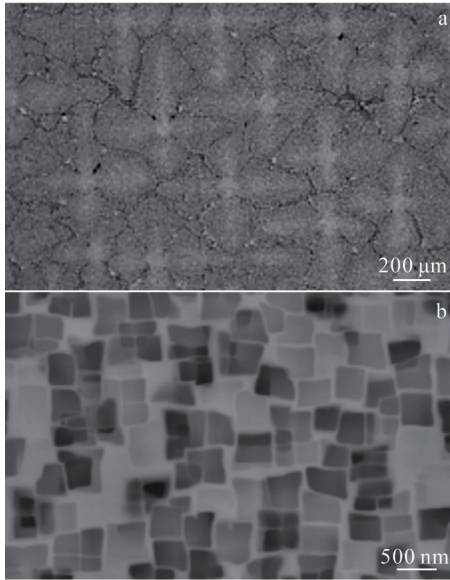


图3 加分压热处理试样的基体组织

Fig.3 Substrate microstructures at low (a) and high (b) magnifications of the test bar heat treated with Ar partial pressure

1.68, 为β相。浅灰色的条状组织 Ni/Al 原子比约为 3.39, 为γ'相, 不同的是次表层γ'相比表层多, 该层还出现了以难熔金属为主的反偏析元素(凝固过程中向枝晶干富集的元素)Re、W、Cr、Mo 富集的白色条状 TCP 相(如图 4b 中白色框标注)。

靠近基体的过渡层中各相成分如表 4 所示。与前两层组织不同, 该层主要为浅灰色的γ'相基体, 深灰色的β相显著减少, Re、W、Cr、Mo 富集的白色块状 TCP 相明显增多。

综上所述, 加分压热处理后形成的表面反应层中, 从过渡层到次表层再到表层, Al 的原子分数远高于基体, Ni 和 Co 的原子分数有所降低, Cr 的原子分数显著降低, 表层仅为 1at% 左右, 远低于基体。不同的化学成分导致了不同的相形成, 各相在每一层中的比例也不同。根据

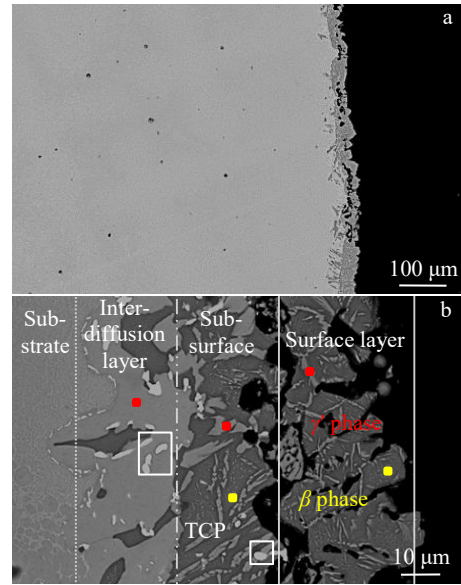


图4 加分压热处理试样的表层组织

Fig.4 Surface microstructures at low (a) and high (b) magnifications of the test bar heat treated with Ar partial pressure

Ni-Al 相图, 接近基体的过渡层主要为γ'+TCP 相, 次表层为γ'+TCP+β相, 表层为γ'+β相。

加分压热处理的试样在表层和次表层的交界处, 还观察到不同形状的氧化物, 如图 5 所示。EDS 谱线表明, 氧化物主要由 Al₂O₃ 和 ZrO₂ 组成, 与铸造模壳的成分相似, 为残留在试棒表面的模壳材料。因此推测表层与次表层交界处为试棒的原始表面, 金属 Al 和 Ni 挥发沉积使得表层形成富 Al 的β相和γ'相。D'Souza 等^[6-11]在研究第二代和第三代镍基高温合金热处理时也发现了同样的现象, 真空热处理时, 加氩气分压可能导致金属 Al 和 Ni 在表面沉积。为证实这个假设, 此次试验还进行了不加氩气分压的热处理。

3.3 不加分压热处理组织

试棒经不加分压热处理后, 基体组织与表层显微组

表1 加分压热处理试样表面反应层的化学成分

Table 1 Composition of surface layers of test bar heat treated with Ar partial pressure (at%)

Location	Al	Cr	Co	Ni	Mo	Hf	Ta	W	Re
Surface layer	31.90	1.22	5.19	60.11	0.05	0.08	0.97	0.48	0.00
Sub-surface	22.83	1.84	6.02	63.09	0.16	0.19	2.10	2.31	1.47
Interdiffusion layer	18.35	1.63	6.61	66.80	0.16	0.09	3.02	2.17	1.16
Substrate	6.40	6.60	8.20	64.68	0.87	0.29	6.76	4.11	2.10

表2 加分压热处理试样表层中各相的成分

Table 2 Composition of different phases in surface layers of test bar heat treated with Ar partial pressure (at%)

Phase	Al	Cr	Co	Ni	Mo	Hf	Ta	W	Re	Ni/Al	Phase
Dark grey phase	34.39	1.79	5.42	58.15	0.05	0.00	0.03	0.15	0.00	1.69	β phase
Light grey phase	19.03	1.19	6.34	69.38	0.11	0.01	2.88	1.05	0.00	3.65	γ' phase

表3 加分压热处理试样次表层中各相的成分

Table 3 Composition of different phases in sub-surface layers of test bar heat treated with Ar partial pressure (at%)

Phase	Al	Cr	Co	Ni	Mo	Hf	Ta	W	Re	Ni/Al	Phase
Dark grey phase	34.22	1.98	5.69	57.61	0.04	0.01	0.26	0.19	0.00	1.68	β phase
Light grey phase	20.11	1.16	6.26	68.15	0.09	0.08	2.99	1.17	0.00	3.39	γ' phase
White phase	2.31	6.45	6.78	24.05	3.05	0.00	1.12	31.51	24.72	10.41	TCP

表4 加分压热处理试样过渡层中各相的成分

Table 4 Composition of different phases in transition layers of test bar heat treated with Ar partial pressure (at%)

Phase	Al	Cr	Co	Ni	Mo	Hf	Ta	W	Re	Ni/Al	Phase
Light grey substrate	18.30	2.04	7.31	67.53	0.15	0.08	3.15	1.42	0.03	3.69	γ' phase
White phase	2.00	10.71	6.99	23.24	2.51	0.08	1.48	27.67	25.32	11.64	TCP

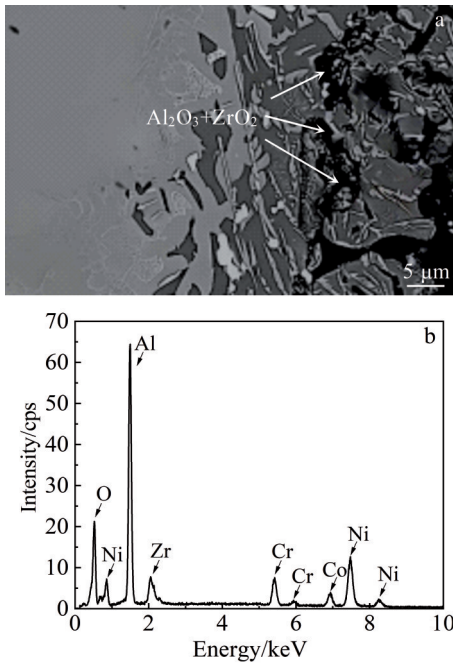


图5 表层和次表层交界处的微观组织和成分分析

Fig.5 Microstructure (a) and EDS spectrum (b) between the surface and sub-surface layers

织如图6所示。与加分压热处理相比，试棒经过了相同的固溶温度、保温时间及冷却速率，因此基体显微组织与加分压热处理相似，如图6a所示。由于热处理过程中没有加分压，试棒有10 h处于 8×10^{-3} Pa的高真空下，表层显微组织可分为两层，如图6b所示。每一层的化学成分和过渡层针状相的化学成分如表5所示。Cr的原子分数显著降低，在表层仅为1.7at%左右，远低于基体。表层组织致密，厚度约为10 μm ，与过渡层交界处没有疏松，从成分组成来看，表层主要为 γ' 相(如图6b中红色点标注)。过渡层(虚线框)厚约10 μm ，接近表层的一侧以 γ' 相为基体，接近基体部分为 γ 相+ γ' 相(如图6b中黄色箭头标注)+白色针状相(如图6b中黑色点标注)。从成分组成来看，针状相为TCP相。对比两种热处理制度，得到的过渡层组织基本相同，不同的是不加氩气分压热处理，其

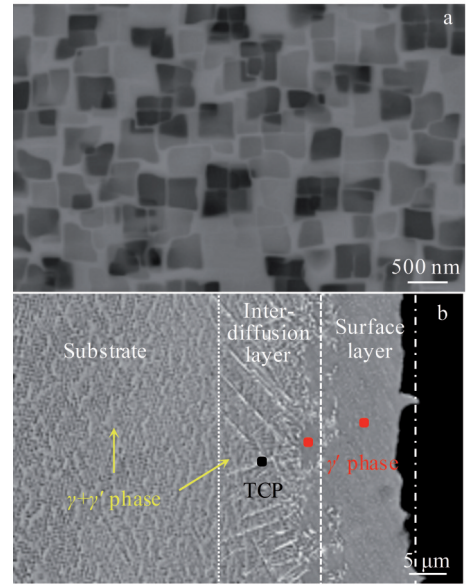


图6 未加分压的热处理试样显微组织

Fig.6 Microstructures of the test bar heat treated without Ar partial pressure: (a) substrate and (b) surface

表层未观察到由Al和Ni的挥发、沉积导致的 β 相。

4 讨论

4.1 金属的挥发和沉积

真空热处理时金属表面发生挥发的现象已被业界广泛认知。元素平衡蒸气压(以下简称蒸气压)与温度的曲线图^[14]表明，随着温度的升高，元素蒸气压升高，随着压力减小，即真空度提高，元素开始发生挥发的温度降低。在相同条件下，蒸气压高的元素比蒸气压低的元素更容易挥发。

用Clausius-Clapeyron公式^[15-16]计算纯金属元素的蒸气压：

$$\lg P_i^0 = 5.006 + A + BT^{-1} + C \lg T + DT^{-3} \quad (1)$$

对于固体中的元素，元素*i*的蒸气分压取决于元素*i*在固体中的摩尔比。根据Raoult定律^[8]：

$$P_i = P_i^0 \cdot X_i \quad (2)$$

表5 不加分压热处理试样每层和各相的成分

Table 5 Composition of different layers and phases of test bar heat treated without Ar partial pressure (at%)

Phase	Al	Cr	Co	Ni	Mo	Hf	Ta	W	Re	Phase
Surface layer	18.86	1.68	4.97	70.16	0.19	0.00	2.52	1.32	0.30	γ' phase
Interdiffusion layer	15.69	2.48	7.68	66.53	0.43	0.18	1.40	2.66	2.95	-
White needle phase	2.00	10.71	6.99	23.24	2.51	0.08	1.48	27.67	25.32	TCP

用公式(2)可将公式(1)修正为公式(3):

$$\lg(P_i/X_i) = 5.006 + A + BT^{-1} + C \lg T + DT^{-3} \quad (3)$$

以上3式中 P_i^0 是纯元素*i*的蒸气压,单位Pa; P_i 是元素*i*在固溶体中的蒸气压,单位Pa; X_i 为元素在固溶体中的摩尔比; A, B, C, D 为常数; T 为温度,单位K。

运用公式(3)绘制了试验合金中4种主要元素的蒸气压曲线,拟合曲线 R^2 均大于0.99,拟合度较高,如图7所示。

充分压热处理过程中,试样入炉后开启扩散泵,真空度达到 8×10^{-3} Pa后开始升温。当炉温达到950 °C时,向炉内充入高纯氩气,氩分压保持在 1.2×10^2 Pa,经多步升温达到1300 °C,保持2 h。根据公式(3)计算950 °C时试验合金的蒸气压,其中Al: 9.8×10^{-4} Pa、Cr: 1.3×10^{-5} Pa、Ni: 1.6×10^{-6} Pa、Co: 1.7×10^{-7} Pa。4种元素的蒸气压均低于炉内的真空度 8×10^{-3} Pa,理论上不应发生挥发。但在试样和热电偶表面,均检测到Ni和Al的金属沉积物,在试样的次表面有一层厚20 μm ,由 γ' +TCP相组成的贫Cr层。D'Souza等^[6-7]研究CMSX-10N热处理时,固溶温度1360 °C,加氩分压20 Pa,在试样表面同样检测出金属沉积物和类似的贫化层。

为避免金属挥发产生表面贫化层,在制定热处理工艺时,应根据合金成分、热处理温度和保温时间,决定开始加分压的温度和压力。按照理论计算,对含Cr的合金加分压不足以防止Cr的挥发,只能降低Cr挥发的速度,文献[17-18]建议分压压力应比理论值高3个数量级。刘瑞琳^[19]在研究K417G合金涡轮叶片真空热处理工艺时,根据蒸气压设置分压温度为980 °C,分压强度80 Pa。René80合金叶片热处理时,在850 °C以上时充入100 Pa氩气分压^[20]。结合图7中元素蒸气压曲线,将本研究中固溶热处理分压温度定为950 °C,充气压力为120 Pa,该制度可尽量降低合金中元素的挥发速率,并提高合金表面光亮程度,充入氩气还可增强传热,使合金表面受热更均匀。

以上讨论了元素发生挥发的温度和压力条件,下面来比较几种主要元素的挥发速度。挥发速度由Langmuir公式^[18]进行计算:

$$Q_i = 0.058 P_i \sqrt{M_i/T} \quad (4)$$

式中, Q_i 为每秒每平方厘米被挥发的元素质量,单位 $\text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$; P_i 为元素*i*在固溶体中的蒸气压,单位torr

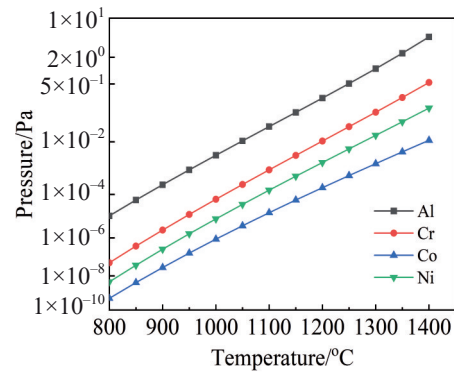


图7 试验合金中4种主要元素的蒸气压曲线

Fig.7 Vapor pressure curves of four main elements in experimental superalloy

(133 Pa); M_i 为元素*i*的原子量; T 为温度,单位K。

图8为用Langmuir公式计算并绘制的试验合金中,4种主要元素的挥发速度曲线,拟合曲线 R^2 均大于0.99,拟合度较高。

由图8可知,1300 °C时Al挥发的速度最快约 6.5×10^{-4} $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$,其次为Cr: 6.8×10^{-5} $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$, Ni: 1.4×10^{-5} $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$, Co最慢约 1.4×10^{-6} $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ 。如前所述,在加分压热处理时,试样表面的沉积层主要由Ni和Al组成,仅发现少量Co和极少量的Cr。试样的次表层主要由 γ' 相+TCP相组成,Cr的含量也很少。在未加氩分压热处理时,试样表面无沉积层,仅有一层约20 μm 厚的由 γ' 相+TCP相组成的贫Cr层。

加分压热处理可认为是一个相对封闭的环境,当炉内蒸气压达到饱和时,金属元素蒸气会沉积在温度相对

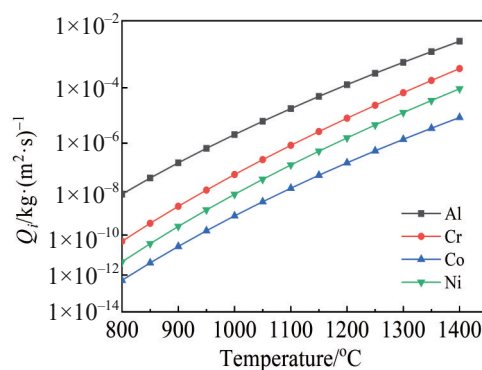


图8 试验合金中4种主要元素的挥发速度曲线

Fig.8 Evaporation rate curves of four main elements in experimental superalloy

较低的固体表面,如试样、热电偶、加热元件的表面及炉壁等。而未加分压热处理时,炉内为一个相对流通的环境,真空炉的二级泵始终处于工作状态,真空度保持在 8×10^{-3} Pa上下。挥发的气体大部分被带出炉体,炉内金属蒸气压很难达到饱和,因此挥发的气体很难发生沉积。这可解释未加分压的试样表面无疏松的金属沉积层,如图6所示。

4.2 金属氧化还原反应

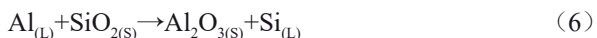
上一节讨论了元素在热处理中的挥发/沉积现象对试样表面组织的影响,氧化/还原反应也是研究铸件热处理表面质量和表面组织稳定性不可忽视的因素。

根据 Gibbs 自由能公式:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (5)$$

式中, ΔG° 为 Gibbs 自由能变, ΔH° 为焓变, ΔS° 为熵变。当 $\Delta G^\circ < 0$ 时,金属氧化反应自发进行。当 $\Delta G^\circ > 0$ 时,金属还原反应自发进行。当 $\Delta G^\circ = 0$ 时,金属氧化和还原反应为平衡状态。

根据 Ellingham 自由能曲线图^[21],可判断特定温度下氧化物的相对稳定性和金属生成氧化物所需的氧分压,在镍基高温合金熔模铸造中,浇铸温度通常为 1500 °C 左右,根据 Gibbs 自由能公式(5)和 Ellingham 曲线图,合金熔体与 SiO_2 - ZrSiO_4 模壳材料界面会发生氧化/还原反应。合金液体中的 Al 在凝固过程中,与 SiO_2 发生置换反应生成 Al_2O_3 :



氧化物的形核以热力学为主要动力,氧化物的长大以动力学为主要动力。 Al_2O_3 的生长动力学驱动力最低,生长速度最慢,在熔模铸件表面形成的氧化膜最致密且最稳定,可阻止铸件进一步氧化;文献[6-7]称为非壳化表面(unscaled surface),是一种理想的铸件表面。但由于 Al_2O_3 保护层和金属热膨胀系数不同,热应力会导致部分 Al_2O_3 保护层在冷却过程中剥落,裸露的铸件表面会快速形成不稳定氧化物 NiO。



铸件表面的 NiO 非常疏松,生成速度比 Al_2O_3 快。文献[8-9]称这种铸件表面为壳化表面(scaled surface),并认为是铸件的一种表面缺陷。

在本研究中,真空热处理试验过程中,炉内氩气分压约为 1.2×10^2 Pa,氧气分压约 2.4×10^{-4} Pa,根据 Ellingham 曲线图,950 °C 时,CrO 的平衡氧分压约为 1.1×10^{-23} Pa,因此 Cr 会发生氧化反应:



固态 Cr_2O_3 呈绿色。文献[8,22]提到真空热处理含 Cr 的高温合金时,炉膛内常发现绿色沉积物,这是合金中 Cr 发生了挥发,气态 Cr 与 O_2 反应生成固态 Cr_2O_3 沉积在炉内所致。研究证明高于 950 °C 时, Cr_2O_3 会进一步氧化

为 Cr 的高阶氧化物(气态 CrO_3):



由于 Cr_2O_3 的高温不稳定性,合金应用温度高于 1000 °C 时,应采用渗 Al 工艺生成 Al_2O_3 保护膜以防止金属氧化。由此可见,真空热处理中元素的挥发和氧化反应同时发生。因此,合金表面 Cr 的流失不仅源于其自身的挥发,还与以下过程相关:在特定氧分压条件下,Cr 形成固态 Cr_2O_3 进而被氧化为气态 CrO_3 ,并被真空泵排出炉体。这也是在加分压热处理过程中,试样表面沉积物中 Cr 含量较低的原因。

4.3 金属原子在固溶体中的扩散速度

真空热处理时元素挥发的速度不仅取决于元素的蒸气压,还取决于元素在合金中的扩散速度。一般可用 Arrhenius 公式^[23]表述元素扩散系数与温度的关系:

$$\ln D = \ln D_0 - Q/TR \quad (10)$$

式中 D 为扩散系数; D_0 为扩散常数; Q 为扩散激活能; R 为气体常数; T 为温度,单位 K。

Karunaratne 等^[23]根据 Arrhenius 公式计算了不同温度下 Ni 基高温合金中元素的扩散系数,结果表明:相比其它元素,Al 在镍基合金中的扩散最快。对比 1300 °C 时各元素的扩散系数,其中 Al 约为 5×10^{-13} m^2/s ,Cr 约为 1.5×10^{-13} m^2/s ,Co 约为 8×10^{-14} m^2/s ,Ni 的自扩散速度与 Co 非常接近^[10],Mo、W、Re 的速度最小。利用公式(10)可计算出合金元素在理想固溶体中的扩散速度,但合金表面元素的扩散速度并不是一个常数。与基体不同,合金表面层中的元素在热处理过程中受氧化、挥发、相变等反应的影响,会导致元素的扩散速度发生变化。如图4和图6所示,真空热处理后试样表层 γ 相基本消失,只剩下 γ' 相。元素的扩散速率在有序固溶体(γ' 相)中比在无序固溶体(γ 相)中慢。Semiatin 等^[24]根据 LHSR 合金在 1135 °C 热处理得到的数据,导出 Cr 在有序固溶体(γ' 相)中的扩散系数为 3×10^{-15} m^2/s ,在无序固溶体(γ 相)中为 4×10^{-14} m^2/s 。此外,Cr 在 γ' 相中的溶解度很低,基体中的 Cr 通过 γ' 相向表面扩散的速度显著小于在 γ 固溶体中的扩散速度。当 Ni、Cr、Co 等其它元素由于挥发而得不到及时补充时,Al 的含量会相应增加,甚至高于基体的含量。本研究中热处理试样的 Al 同样出现了近似“上坡扩散”的现象。

4.4 表面显微组织的影响

如试验结果所示,热处理后加分压或不加分压,合金基体的显微组织均为均匀的 $\gamma + \gamma'$ 相组织,有少量共晶和碳化物, γ' 相均为规则且排列整齐的正方形,而表面的显微组织则出现非常大的差异。

元素挥发后的沉积,造成加分压的试样表层组织非常疏松,如图5所示。这一层主要为 Ni、Al,分别约 60% 和 30%,根据 Ni-Al 相图,这一层主要为 NiAl(β 相),有少

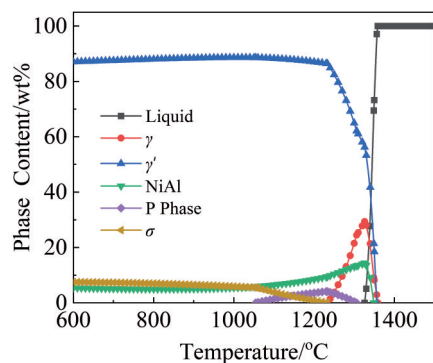


图9 根据试验合金固溶处理后次表层成分(表1)计算的热力学相平衡图

Fig.9 Thermodynamic phase equilibrium diagram calculated based on the sub-surface composition (Table 1) of experimental superalloy after solution treatment

量条状 γ' 相分布在 β 相基体上。次表层因为元素挥发和外表层Al的反向扩散,Ni、Al含量分别约为63%和23%,主要是 Ni_3Al (γ' 相),由于次表层 γ 相消失,原来固溶在 γ 相基体中的Cr、Co、Mo、W、Re等元素析出形成TCP相。和基体连接的过渡层和基体之间有明显的边界,过渡层主要是 γ' 相,少量条状 β 相和块状TCP相,有部分碳化物颗粒沿与基体之间的边界上析出。未加分压的试样除了没有沉积层外,其它两层组织类似于加分压的试样。

D'Souza等^[10-11]在研究CMSX-4和CMSX-10N单晶高温合金热处理时,在试样表面也观察到类似的3层组织。根据计算,当表面的Cr、Ni+Co含量分别减少0.5%和10%时,CMSX-4的固相线温度从1329 °C降低到1298 °C。CMSX-4的固溶处理制度是1312 °C×8 h,可以预见铸件表面Ni、Cr、Co的贫化将使得铸件表面出现初熔的风险加大。图9为根据试验合金加分压固溶处理后次表层的成分(表1)计算的热力学相平衡图。由于铸件表面Ni、Cr、Co的变化,次表层的固相线温度将从1337 °C降低至1314 °C。

铸件表面贫Cr的另一个影响是 γ 相消失,形成 γ' 相。原来固溶在 γ 相基体中的Cr、Co、Mo、W、Re等元素从 γ 相中析出形成TCP相。TCP相将对力学性能,特别是疲劳性能产生严重的影响。由于TCP相里主要为难熔重金属,一旦形成很难用热处理的方法消除。

5 结论

1)加120 Pa氩气分压进行固溶热处理时,试棒表面出现Cr的贫化层,表面层形成明显的3层分布,接近基体的过渡层主要为 γ' 相+TCP相,次表层为 γ' 相+TCP+ β 相,表层为 γ' 相+ β 相。此时,金属Al和Ni还会在表面沉积。

2)不加氩气分压进行固溶热处理时,试棒表面出现Cr的贫化层,表面层形成了2层,过渡层主要为 γ' 相+TCP

相,表层为 γ' 相+TCP+ β 相,未出现Al和Ni的表面沉积。

3)在真空热处理过程中,铸件表面元素的挥发、沉积、氧化、扩散等反应将同时发生。受温度、真空度和分压压力的影响,铸件表面将出现沉积层、贫化层和过渡层。贫化层最显著的标志为 γ 相消失,形成连续的 γ' 相。由于溶解度的变化,固溶在 γ 相基体中的Cr、Co、Mo、W、Re等元素从 γ 相中析出形成TCP相。

参考文献 References

- [1] Xiong Jiangying(熊江英), Long Anping(龙安平), Zhang Jianting(张建庭) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2021, 50(11): 3995
- [2] Mo Weihong(莫卫红). *Heat Treatment of Metals*(金属热处理)[J], 2001, 1: 27
- [3] Zhou Ke(周轲), Zhang Shanqing(张善庆), Mo Weihong(莫卫红) *et al. Transactions of Materials and Heat Treatment*(材料热处理学报)[J], 2015, 36(12): 253
- [4] Lao Yueling(劳曰玲). *Journal of Materials Engineering*(材料工程)[J], 1993, 7: 1
- [5] Zhao Wenxiang(赵文祥). *The 7th China International Filtration and Separation Technology Seminar-Application of Partial Pressure in Vacuum Heat Treatment*(第七届中国国际过滤与分离技术研讨会-分压在真空热处理中的应用)[C]. Beijing: China Association of Technology Markets, 2012: 1
- [6] Wang H, D'Souza N, Zhao S *et al. Scripta Materialia*[J], 2014, 78-79: 45
- [7] D'Souza N, Welton D, Wang H *et al. International Journal of Materials Research*[J], 2014, 106(3): 223
- [8] Simmonds S. *Journal of the Korean Physical Society*[J], 2014, 64(3): 483
- [9] Brewster G, D'Souza N, Ryder K *et al. Metallurgical and Material Transactions A*[J], 2012, 43(4): 1288
- [10] D'Souza N, Simmonds S, West G *et al. Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2013, 44(10): 4764
- [11] D'Souza N, Welton D, West G *et al. Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2014, 45(13): 5968
- [12] Zhao Yunxing(赵运兴), Ma Dexin(马德新), Xu Weitai(徐维台) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2023, 52(3): 1162
- [13] Ma Dexin(马德新), Zhao Yunxing(赵运兴), Xu Weitai(徐维台) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2021, 50(9): 3320
- [14] Dai Yongnian(戴永年), Yang Bin(杨斌). *Vacuum Metallurgy of Nonferrous Metals*(有色金属真空冶金) [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2009: 42
- [15] Powell A, Van Den Avyle J, Damkroger B *et al. Metallurgical and Materials Transactions B*[J], 1997, 28(6): 1227
- [16] Alcock C B, Itkin V P, Horrigan M K. *Canadian Metallurgical Quarterly*[J], 1984, 23(3): 309
- [17] Herring D. *Industrial Heating*[J], 2005(11): 10
- [18] Jones W. *Industrial Heating*[J], 1997(9): 119

- [19] Liu Ruilin(刘瑞琳). *Heavy Castings and Forgings*(大型铸锻件)[J], 2018(1): 41
- [20] Anhui Yingliu Hangyuan Power Technology Co., Ltd(安徽应流航源动力科技有限公司). *China Patent, CN202410749928.3*[P]. 2024
- [21] Gaskell D. *Introduction to Metallurgical Thermodynamics*[M]. New York: McGraw-Hill, 1973: 429
- [22] Tsao T, Yeh A, Kuo C *et al. Entropy*[J], 2016, 18(2): 62
- [23] Karunaratne M, Cox D, Carter P *et al. Superalloys*[J], 2000: 263
- [24] Semiatin S, Shank J, Saurber W *et al. Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2014, 45(2): 962

Effect of Short-Time Vacuum Heat Treatment on Surface Microstructure of Second-Generation Ni-based Single-Crystal Superalloy

Xiong Jiangying^{1,2}, Wang Chong¹, Zhu Xiaomin¹, Li Weiming³, Duan Fangmiao³

(1. Shenzhen Wedge Central South Research Institute Co., Ltd, Shenzhen 518000, China)

(2. State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

(3. China United Gas Turbine Technology Co., Ltd, Beijing 100016, China)

Abstract: The surface composition and microstructure evolution of a second-generation Ni-based single crystal superalloy were investigated during vacuum solution heat treatment. The effects of adding argon partial pressure and not adding argon partial pressure on the surface layer of casting were studied. Results show that during the high-temperature vacuum heat treatment of the test bars, when argon partial pressure is applied during solution heat treatment, a Cr-depleted layer forms on the surface, exhibiting three-layer structure: transition layer (adjacent to the substrate) composed of γ' phase and topologically close-packed (TCP) phase; sub-surface layer composed of γ' phase, TCP phase, and β phase; surface layer composed of γ' phase and β phases. In this case, Al and Ni are deposited on the surface. Conversely, when heat treatment is conducted without argon partial pressure, a Cr-depleted layer still forms, but with a two-layer structure: transition layer composed of γ' phase and TCP phase and surface layer composed of γ' phase, TCP phase, and β phase. During vacuum heat treatment, reactions such as volatilization, deposition, oxidation, and diffusion of surface elements occur simultaneously. Depending on the temperature, vacuum level, and argon partial pressure, condensation layer, depletion layer, and interdiffusion layer may be formed on the surface. This study analyzed these phenomena in detail based on the thermodynamics and kinetics of relevant reactions.

Key words: Ni-based superalloy; vacuum heat treatment; argon partial pressure; Cr-depletion layer

Corresponding author: Xiong Jiangying, Candidate for Ph. D., Senior Engineer, Shenzhen Wedge Central South Research Institute Co., Ltd, Shenzhen 518000, P. R. China, Tel: 0086-755-82799717, E-mail: xiongjy@wedge.com.cn