

引用格式: 尹阔, 李龙飞, 赵云松, 等. 小角度晶界对二代镍基单晶高温合金高温蠕变行为的影响[J]. 航空材料学报, 2025, 45(5): 112-122.

YIN Kuo, LI Longfei, ZHAO Yunsong, et al. Effect of low angle grain boundary on high-temperature creep behavior of a second-generation nickel-based single-crystal superalloy[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2025, 45(5): 112-122.

小角度晶界对二代镍基单晶高温合金高温蠕变行为的影响

尹阔¹, 李龙飞^{1*}, 赵云松², 冯强¹

(1. 北京科技大学 新金属材料全国重点实验室, 北京 100083; 2. 中国航发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: 以含不同晶界取向差的二代镍基单晶高温合金板状样品为研究对象, 通过开展 1100 °C/137 MPa 的高温蠕变断裂及中断实验, 探究小角度晶界对合金高温蠕变行为的影响作用机制。结果表明: 经标准热处理后, 取向差为 7° 的 GB-7 合金小角度晶界处析出细小的 MC 型碳化物, 取向差为 12° 的 GB-12 合金小角度晶界处主要是块状的 M₆C 型碳化物。随着晶界取向差的增大, 合金的高温蠕变寿命降低, GB-12 合金的蠕变寿命仅为单晶合金的 40%。进一步分析表明, GB-7 合金和 GB-12 合金在高温蠕变过程中皆发生了小角度晶界迁移, 但是 GB-12 合金的迁移距离低于 GB-7 合金。GB-12 合金中块状 M₆C 型碳化物阻碍了小角度晶界迁移, 导致晶界处产生应力集中。GB-12 合金内部和表面的小角度晶界处易于萌生裂纹, 导致其蠕变寿命显著降低。本研究可为后续提升合金高温蠕变中小角度晶界的容限提供指导和数据支持。

关键词: 镍基单晶高温合金; 小角度晶界; 高温蠕变; 显微组织; 晶界迁移

doi: 10.11868/j.issn.1005-5053.2025.000101

CSTR: 32420.14.j.issn.1005-5053.2025.000101

中图分类号: V252.2

文献标识码: A

文章编号: 1005-5053(2025)05-0112-11

Effect of low angle grain boundary on high-temperature creep behavior of a second-generation nickel-based single-crystal superalloy

YIN Kuo¹, LI Longfei^{1*}, ZHAO Yunsong², FENG Qiang¹

(1. State Key Laboratory for Advanced Metals and Materials, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China; 2. Science and Technology on Advanced High Temperature Structural Materials Laboratory, AECC Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

Abstract: In order to investigate the effect of low-angle grain boundary (LAGB) on the high-temperature creep behavior of a second-generation nickel-based single-crystal (SX) superalloy, the high-temperature creep fracture and interrupted experiments are carried out at 1100 °C/137 MPa using plate-shaped samples with different grain boundary misorientations. The results show that after standard heat treatment, fine MC carbides are formed at the LAGB with the misorientation of 7° in alloy GB-7, while blocky M₆C carbides are formed at the LAGB with the misorientation of 12° in alloy GB-12. The high temperature creep life of the investigated alloys decreases with increasing the misorientation degree. The creep life of alloy GB-12 is only 40% of that of the single crystal alloy. Further investigation reveals that LAGB migration occurs in both the GB-7 and GB-12 alloys during high-temperature creep, but the migration distance of the GB-12 alloy is lower than that of the GB-7 alloy. Blocky M₆C carbides in alloy GB-12 hinder the grain boundary migration, leading to strain concentrations at the LAGB region. Cracks tend to initiate at the low-angle grain boundary either inside GB-12 alloy or on its surface, leading to a significant reduction in its creep life. This study can provide guidance and data support for improving the tolerance of LAGBs in high-temperature creep.

Key words: nickel-based single-crystal superalloy; low-angle grain boundary; high-temperature creep; microstructure; grain boundary migration

镍基单晶高温合金因其优异的高温强度、抗蠕变性能和良好的组织稳定性已广泛应用于先进航空发动机的关键热端部件,如涡轮工作叶片和涡轮导向叶片(以下皆称单晶叶片)等^[1-3]。随着航空发动机推重比的不断提升,对单晶叶片的承温能力也提出更高的要求。为提升单晶叶片的承温能力,其内部冷却结构逐渐复杂,同时难熔元素(Re和W等)的含量也在不断提升,导致凝固偏析加剧^[4]。由此导致单晶叶片在定向凝固过程中由于温度场、溶质场和应力场的影响,其热流方向与单晶生长方向难以始终保持一致,糊状区内的枝晶生长易引发塑性变形,进而形成小角度晶界缺陷^[5-7]。在单晶叶片铸造过程中,凝固参数、原始取向偏离度和铸件结构的复杂性及尺寸的大小皆会影响枝晶的生长^[8-10]。因此,在制备过程中单晶叶片内部不可避免地会形成小角度晶界等缺陷。小角度晶界会影响单晶合金原始的结构,并促进析出相(碳化物和TCP相等)的形核和长大,进而影响镍基单晶合金的高温力学性能^[11-13]。因此,探究小角度晶界对合金力学性能的影响对于提升单晶叶片的服役安全性极为重要。

高温蠕变是导致单晶叶片失效的关键因素之一^[13]。目前研究人员针对不同类型的单晶高温合金,通过开展不同温度的持久实验进而明确晶界取向差与单晶合金持久寿命的关系^[14-16]。吴文津等通过制备一代镍基单晶高温合金的棒状样品开展高温持久实验,获取了横向晶界的取向差与持久寿命的关系。结果表明随晶界取向差的增大,单晶高温合金的高温持久寿命逐渐降低^[17]。晶界取向差同样会影响晶界处的类型、尺寸和分布,进而影响合金的蠕变性能。相关研究表明,随晶界取向差的增大,二代镍基单晶高温合金晶界处会析出有害的TCP相进而会导致蠕变性能下降^[15]。类似地,在CM247-LC合金中,随晶界取向差的增大,合金晶界处 $M_{23}C_6$ 碳化物的尺寸分布同时增大^[18]。不同类型的单晶高温合金中同样得到相似的研究结果^[19-21]。目前,通过制定单晶合金的晶界容限,可

在降低生产成本的同时提升叶片铸件的成品率,即晶界取向差小于晶界容限时,力学性能仍能满足单晶叶片的使用需求^[22]。国内外针对不同类型的单晶高温合金已制定了晶界的损伤容限^[23-25]。然而,目前的研究主要采取棒状样品进行高温持久实验探究晶界取向差对合金持久寿命的影响,对合金蠕变行为的影响研究有限^[26]。同时,考虑到目前单晶叶片薄壁结构,采用板状样品更具代表意义。因此,开展板状样品较高温条件下($>1100\text{ }^{\circ}\text{C}$)晶界取向差对单晶高温合金蠕变性能的影响对于明确晶界的损伤容限具有指导意义。

晶界迁移是影响合金力学性能的关键因素之一^[27]。在多晶高温合金的拉伸和蠕变过程中,由于应力集中和元素扩散导致晶界发生迁移已有相关的研究^[27-28]。同时,晶界处的碳化物等析出相同样会影响晶界的迁移行为^[28]。然而,针对二代镍基单晶高温合金仍然缺乏小角度晶界处显微组织的演变规律及其晶界迁移行为的相关研究。因此,本研究以不同晶界取向差的合金为研究对象,通过开展板状样品在 $1100\text{ }^{\circ}\text{C}/137\text{ MPa}$ 条件下的高温蠕变实验,明确小角度晶界对合金高温蠕变行为的影响,并进一步探究高温蠕变过程中晶界处显微组织的演变规律,可为后续提升小角度晶界容限提供理论指导和数据支持。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料

本研究所应用的合金为第二代镍基单晶高温合金DD6,合金名义成分如表1所示。实验前所有样品均经过标准热处理: $1290\text{ }^{\circ}\text{C}/1\text{ h} + 1300\text{ }^{\circ}\text{C}/2\text{ h} + 1315\text{ }^{\circ}\text{C}/4\text{ h}/\text{AC} + 1120\text{ }^{\circ}\text{C}/4\text{ h}/\text{AC} + 870\text{ }^{\circ}\text{C}/32\text{ h}/\text{AC}$ 。

应用双籽晶法制备不同取向差的双晶试板,其方法为:选取 $[001]$ 取向偏离度小于 1° 的单晶试棒,从试棒上切取 $[001]$ 和 $[010]$ 取向均相同的尺寸为 $3\text{ mm}\times 3\text{ mm}\times 30\text{ mm}$ 的长方体籽晶样品,固定

表1 二代镍基单晶高温合金的成分(质量分数/%)

Table 1 Composition range of the second-generation nickel-based single-crystal superalloy (mass fraction/%)

Co	Cr	Mo	W	Re	Al	Ta	Nb	C	Hf	Ni
8.9	4.3	2.0	7.5	2.0	5.6	6.9	1.0	0.028	0.1	Bal.

一侧籽晶的 [010] 和 [100] 方向分别平行于试板模具的宽度和长度方向(图 1(a)中的 A 晶粒), 绕 [001] 轴旋转另一侧籽晶(图 1(a)中的 B 晶粒), 通过旋转不同角度以获得不同取向差的双晶试板。双晶试板均采用高速凝固法制备, 其制备示意图如图 1 所示。应用上述方法制备了两种不同取向差的双晶试板, 根据电子背散射衍射技术(EBSD)的测试结果, 双晶试板实际取向差分别为 7.3°和 12.4°, 取向差及命名方式如表 2 所示。通过电火花线切割机切取板状蠕变样品, 其中, 晶界位于样品中线处。需要说明的是, 蠕变样品一侧晶粒(晶粒 A)的 [001]、[010] 和 [100] 取向对应样品空间方向的示意图如图 1(b)所示。在蠕变实验中, 拉伸方向与晶界垂直(图 1(b))。

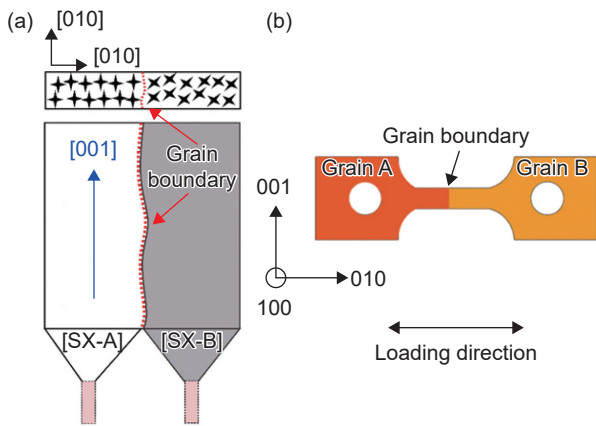


图 1 双晶试板制备(a)和拉伸蠕变取样方向示意图(b)
Fig. 1 Schematic diagram of the bicrystal plate(a) and tensile creep sample direction(b)

表 2 合金的取向差和命名方式
Table 2 Misorientation and naming of alloys

Alloy	Misorientation
GB-0	Single crystal alloy
GB-7	Alloy with 7° misorientation
GB-12	Alloy with 12° misorientation

对于板状样品而言, 试样的二次取向同样是影响力学性能的重要因素^[29]。因此, 需明确样品的二次取向。GB-7 合金和 GB-12 合金试样经标准热处理后的取向分布如图 2 所示。根据图 2(a-1)可知, GB-7 合金的晶粒 A 在 X、Y 和 Z 方向上皆处于 <001>, 进一步绘制对应的反极图, 如图 2(b-1)所示。而晶粒 B 在 X 和 Y 方向上存在一定偏差, Z 方向与晶粒 A 相同, 类似地 GB-12 合金两个晶粒的取向分布与 GB-7 合金相似, 如图 2(b-1), (b-2)所示。由上述分析可知, 本研究中制备的两种双晶合金的二次取向一致。

1.2 研究方法

对蠕变测试前后的样品进行显微组织观察与表征。试样经标准金相制样(研磨和抛光)后, 使用成分为 33% HNO_3 + 33% CH_3COOH + 33% H_2O + 1% HF (体积分数)的腐蚀液进行化学腐蚀, 选择性地去除 γ' 相。后续利用 Zeiss Supra 55 扫描电子显微镜进行显微组织观察。应用使用 Image-Pro 软件计算 γ' 相的等效直径和体积分数, 并针对晶界处的碳化物进行尺寸和线密度统计。为探究晶界处的显微组织演变, 样品在经过研磨和抛光后, 利用

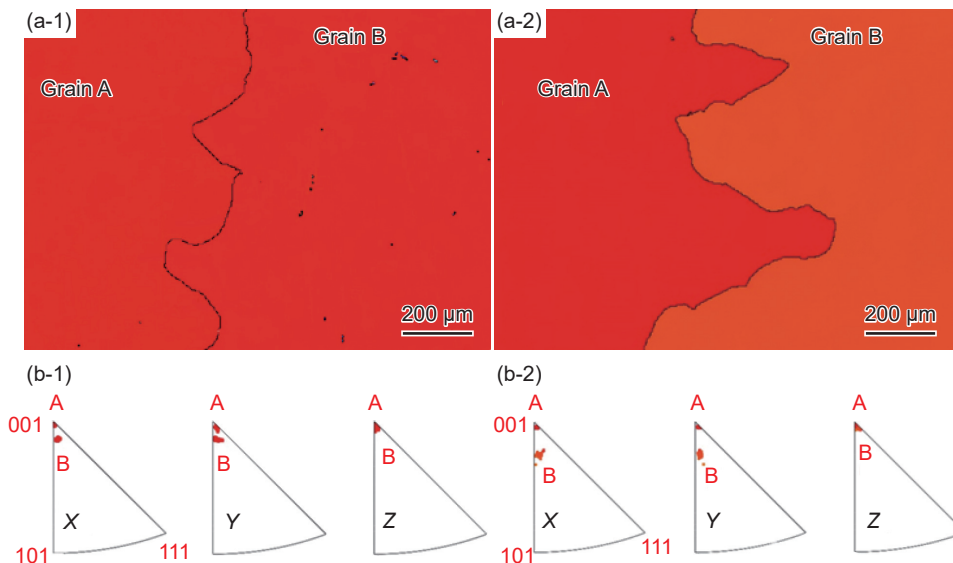


图 2 经标准热处理后双晶合金的取向分布 (a)IPF-Y 取向分布图; (b)反极图; (1)GB-7 合金; (2)GB-12 合金
Fig. 2 Orientation distribution of bicrystal alloys after the standard heat treatment (a)IPF-Y orientation distribution; (b)inverse pole figure; (1)alloy GB-7; (2)alloy GB-12

Saphir Vibro 振动抛光设备进行振动抛光。随后采用 Zeiss Gemini 450 扫描电子显微镜对样品进行电子通道衬度 (electron channeling contrast imaging, ECCI) 表征, 设置电压为 20 kV, 电流为 2 nA。为获取晶体取向信息, 结合扫描电子显微镜配备的 Symmetry S2 型电子背散射衍射探头对晶界区域进行取向表征, 电压参数为 20 kV, 电流参数为 10 nA。采用 Aztec-Crystal 软件对所收集数据进行后处理。本研究通过 EBSD 获取信息绘制取向分布图 (orientation map; 又称 inverse pole figure coloring map, IPF map)、反极图 (inverse pole figure, IPF) 和核平均取向差分布图 (kernel average misorientation map, KAM map)。

2 结果与分析

2.1 热处理组织

图 3 为经标准热处理后不同取向差合金的显微组织形貌。由于小角度晶界一般位于枝晶间区域, 因此针对 GB-0 合金枝晶间区域的显微组织进行观察。图 3(a) 为 GB-0 合金经标准热处理后枝

晶间区域的典型显微组织形貌。由图可知, GB-0 合金经标准热处理后枝晶间区域的 γ' 相呈规则立方状形貌, 枝晶间区域 γ' 相的体积分数和尺寸分别为 69.5% 和 495 nm。GB-7 合金经标准热处理后晶界区域的典型显微组织形貌如图 3(b) 所示, 晶界处析出了颗粒状的 MC 型碳化物, 其主要富集 Ta、Nb 和 Hf 元素。当晶界取向差增加至 12° 时, 晶界区域析出了块状的 M_6C 型碳化物, 并且 M_6C 型碳化物周围由 γ' 相包围, 如图 3(c) 所示。GB-12 合金晶界处的 M_6C 型碳化物主要富集 Cr、W、Co、Mo 和 Re 元素。此外, GB-12 合金晶界仍有部分区域存在颗粒状的 MC 型碳化物。针对 GB-7 合金和 GB-12 合金晶界区域的碳化物类型、尺寸和分布进行统计, 结果列于表 3。根据统计结果可知, GB-7 合金晶界区域的 MC 型碳化物的尺寸约为 $0.28 \mu\text{m}$, 线密度约为 18%。而 GB-12 合金晶界区域的 M_6C 型碳化物较多, 尺寸和线密度分别约为 $0.91 \mu\text{m}$ 和 21%, 同时 MC 型碳化物的尺寸和线密度分别约为 $0.16 \mu\text{m}$ 和 6%。上述结果表明, 随晶界取向差的增大, 晶界处析出相的类型、尺寸和分布皆发生改变。

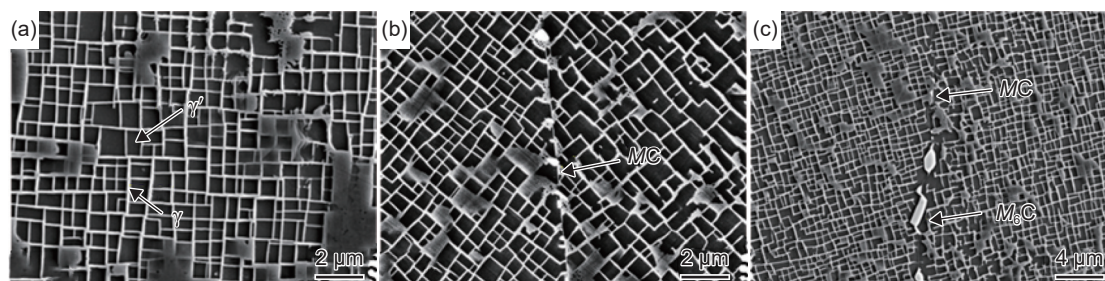


图 3 经标准热处理后不同取向差合金的典型显微组织形貌 (a)GB-0 合金枝晶间区域; (b)GB-7 合金晶界区域; (c)GB-12 合金晶界区域

Fig. 3 Microstructures of investigated alloys with different misorientation after the standard heat treatment (a) interdendritic region of alloy GB-0; (b) grain boundary region of alloy GB-7; (c) grain boundary region of alloy GB-12

表 3 经标准热处理后双晶合金晶界处的析出相类型、分布和富集元素

Table 3 Type, distribution and enrichment elements of precipitated phases at grain boundaries of bicrystal alloys after standard heat treatment

Alloy	Precipitated phase type	Precipitated phase density/%	Precipitated phase size/ μm	Enriched element
GB-7	MC	18 \pm 2	0.28 \pm 0.11	Ta、Nb and Hf
GB-12	MC	6 \pm 1	0.16 \pm 0.09	Ta、Nb and Hf
	M_6C	21 \pm 3	0.91 \pm 0.21	Cr、W、Co、Mo and Re

由于晶界两侧晶粒的原子排列存在一定差异, 与晶内相比, 晶界处的原子排列并不整齐, 其结构较为疏松, 使得晶界往往具有较高的能量, 这种高能状态促进了碳化物等析出相优先在晶界处析

出^[30]。MC 型碳化物在晶界处的析出已有较多的研究, 而 M_6C 型碳化物的析出主要与合金成分相关。研究表明, 当 $\text{Cr}(\text{原子分数})\% / (\text{Cr} + \text{Mo} + 0.7\text{W})$ (原子分数) $\% < 0.72$ 时合金倾向析出 M_6C 型碳化

物;当 Cr (原子分数)%/(Cr+Mo+0.7W) (原子分数)% > 0.82 时合金中倾向析出 $M_{23}C_6$ 型碳化物^[31-32]。本研究所采用的二代镍基单晶高温合金, Cr 含量较低, W 和 Mo 含量较高, 经计算 Cr (原子分数)%/(Cr+Mo+0.7W) (原子分数)% = 0.62 < 0.72, 所以本研究所应用的二代单晶合金中易于析出 M_6C 型碳化物。由于晶界主要富集 Re、Cr、Co 和 Mo 元素, 上述元素的富集也会促进 M_6C 型碳化物的析出^[13,33]。

2.2 蠕变力学行为

图 4 为不同取向差的合金在 1100 °C/137 MPa 条件下高温蠕变曲线。同时, 将此条件下的蠕变性能及蠕变曲线特征参数汇总于表 4 中。根据图 4(a) 可知, 三种合金蠕变应变随时间的变化趋势一致, 伴随蠕变时间增加, 蠕变应变先缓慢升高

后变化平缓, 随后蠕变应变显著增加直至断裂。其中, GB-0 合金的蠕变寿命和蠕变应变最高, 分别为 137.7 h 和 34.5%。随着晶界取向差的增大, 合金的蠕变寿命和断裂应变同步降低。GB-12 合金的蠕变寿命只有 GB-0 合金的 40%。图 4(b) 为三种合金蠕变过程中应变速率与蠕变时间之间的关系曲线。根据曲线特征分布可知, 三种合金的应变速率变化趋势基本一致, 首先随着蠕变时间增加应变速率快速下降; 至最小蠕变速率后, 应变速率随蠕变时间增加保持缓慢增长; 至蠕变中后期, 应变速率增加量随蠕变时间增加逐渐升高, 直至断裂。GB-0 合金在 46.8 h 后到达最小蠕变速率点, 其中最小蠕变速率为 $5.6 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$ 。随晶界取向差的增大, 最小蠕变速率升高, 到达最小蠕变速率点的时间提前。

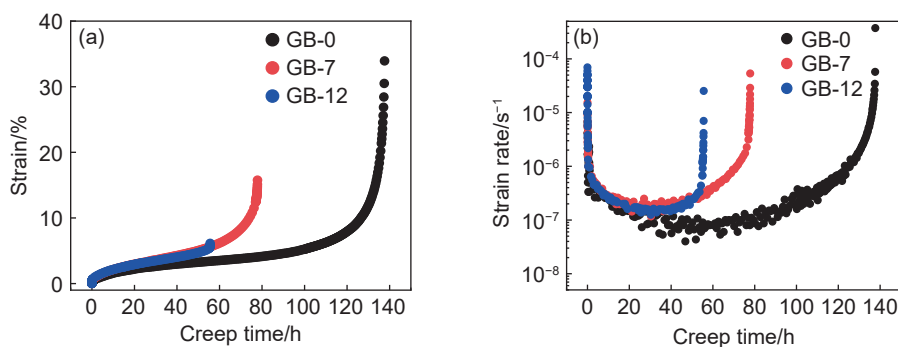


图 4 不同取向差的合金在 1100 °C/137 MPa 条件下高温蠕变曲线 (a)蠕变应变-时间; (b)应变速率-时间

Fig. 4 High-temperature creep curves of alloys with different misorientation at 1100 °C/137 MPa
(a) creep strain vs time curves; (b) strain rate vs time curves

表 4 不同取向差的合金在 1100 °C/137 MPa 条件下高温蠕变性能

Table 4 High-temperature creep properties of alloys with different misorientation at 1100 °C/137 MPa

Alloy	Creep life/h	Creep strain/%	Minimum creep rate/s ⁻¹	Minimum creep rate point	
				Time/h	Strain/%
GB-0	137.7	34.5	5.6×10^{-8}	46.8	3.2
GB-7	77.9	15.8	1.2×10^{-7}	30.4	3.5
GB-12	55.6	6.1	1.4×10^{-7}	28.2	3.5

目前, 单晶高温合金的晶界损伤容限标准通常为单晶合金蠕变寿命的 70%^[22]。根据蠕变实验结果可知, 本研究采用的单晶合金在 1100 °C/137 MPa 蠕变条件下的晶界损伤容限小于 7°。相关研究表明, 随着实验温度的升高, 晶界的损伤容限同样会发生改变。此规律与曹亮等的研究结果^[34]一致, 即实验条件对单晶合金晶界容限的界定的影响。因此, 后续针对晶界损伤容限的界定需要考虑单晶叶片的实际结构和服役条件。例如, 在单晶叶片的缘板等服役温度/应力较低的区域可适当放宽晶界

容限, 但是对于服役环境较为恶劣(温度或应力较大)的区域需进一步缩小晶界损伤容限, 进而保证单晶叶片的服役安全。

2.3 断裂特征

不同取向差的合金在 1100 °C/137 MPa 条件下高温蠕变断裂后的断口形貌如图 5 所示。图 5(a) 显示, GB-0 合金断口存在大量显微孔洞, 其断裂方式为微孔聚集型断裂。GB-7 合金的断口除显微孔洞外, 还存在枝晶特征(沿晶界断裂), 由此可知 GB-7 合金的断裂方式为混合断裂, 如图 5(b) 所

示。当取向差增大至 12° 时, GB-12 合金的断口呈现沿枝晶断裂的特征(图 5(c)), 即沿晶断裂。由上述研究结果可知, 随晶界取向差的增加, 合金的断裂方式逐渐由微孔聚集型断裂转变为沿晶断裂。

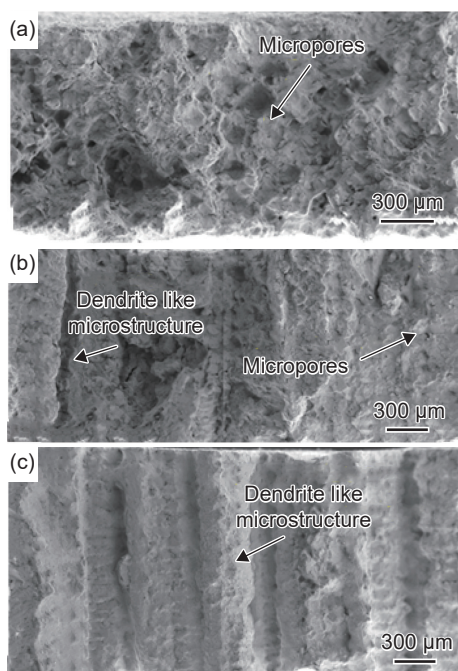


图 5 不同取向差的合金在 $1100\text{ }^\circ\text{C}/137\text{ MPa}$ 条件下高温蠕变断裂后的断口形貌 (a)GB-0 合金; (b)GB-7 合金; (c)GB-12 合金

Fig. 5 Fracture characteristics of alloys with different misorientation after high-temperature creep fracture at $1100\text{ }^\circ\text{C}/137\text{ MPa}$ (a) alloy GB-0; (b) alloy GB-7; (c) alloy GB-12

晶界取向差的大小会影响合金的断裂机制。对于单晶合金而言, 合金内部的显微孔洞通常存在应力集中, 会诱发微裂纹的萌生并加速合金的断裂^[29]。本研究中 GB-0 合金是显微孔洞导致的微孔聚集型断裂。但是对含晶界的双晶合金而言, 蠕变过程中晶界会诱发应力集中^[26], 并且会加速裂纹的扩展进而影响合金的蠕变寿命^[34]。本研究中, GB-7 合金取向差较小, 显微孔洞和晶界在合金断裂过程中同样起作用, 因而会在断口表面呈现枝晶和显微孔洞同时影响的形貌。但是对于 GB-12 合金, 其晶界取向差较大, 此时晶界在合金断裂过程中起主导作用, 因而在其断裂表面呈现沿晶断裂特征。

2.4 蠕变中断后的显微组织

为进一步分析合金高温蠕变过程晶界区域的显微组织演变和晶界区域的变形机制, 针对不同取向差合金开展了 35 h 的蠕变中断实验。图 6 为不同取向差的合金在 $1100\text{ }^\circ\text{C}/137\text{ MPa}$ 条件下高温蠕变 35 h 后的晶界显微组织形貌。图 6(a-1)显示经

过 35 h 蠕变后, GB-7 合金晶界区域存在衬度变化的区域。其中原始晶界可以通过颗粒状的 MC 型碳化物和块状的 M_6C 型碳化物确定, 而原始晶界的左侧同样存在衬度显著变化区域。由对应的取向分布图可知 GB-7 合金经蠕变 35 h 后原始晶界发生迁移, 已形成迁移晶界, 如图 6(b-1) 的 IPF 图所示。通过图 6(c-1) 对应的 KAM 图可知, 应变集中区域局限在原始晶界处, 其余区域的应变集中程度较低。图 6(d-1) 是进一步针对图 6(c-1) 中黄线的累计取向差和点对点取向差分布的统计结果。图 6(d-1) 显示原始晶界处已无取向差, 并且在晶界迁移的区域(原始晶界和迁移晶界中间)存在取向差的累计。而迁移晶界的取向差仍约为 7° , 即经蠕变 35 h 后 GB-7 合金的晶界取向差大小并未发生改变。GB-12 合金经过 35 h 蠕变后的显微组织形貌如图 6(a-2) 所示。由图可知, GB-12 合金晶界区域同样存在衬度显著差异的区域, 原始晶界处主要是 MC 型碳化物和 M_6C 型碳化物。根据 IPF 图可知, 此区域内 GB-12 合金同样只存在一条晶界, 原始晶界消失, 只存在迁移晶界, 如图 6(b-2) 所示。图 6(c-2) 显示 GB-12 合金晶界区域存在应变集中, 主要是在 M_6C 碳化物周围。同时, GB-12 晶界区域的应变集中程度高于 GB-7 合金。图 6(d-2) 为图 6(c-2) 中黄线取向差分布的统计结果。该图显示, GB-12 合金迁移晶界的取向差同样未发生改变, 依旧约为 12° 。不同的是, 晶界迁移区域并未有取向差的累计。

表 5 为经 $1100\text{ }^\circ\text{C}/137\text{ MPa}$ 高温蠕变 35 h 后双晶合金晶界析出相类型、分布和晶界迁移距离的统计结果。根据表 5 结果可知, GB-7 合金经过蠕变 35 h 后晶界区域的相组成为 MC 碳化物和 M_6C 碳化物。其中 MC 碳化物的密度略低于标准热处理态, 而 M_6C 碳化物的密度和尺寸分别约为 7% 和 $0.95\text{ }\mu\text{m}$ 。对于 GB-12 合金而言, 蠕变后 MC 碳化物基本消失, 晶界区域主要是 M_6C 碳化物, 其密度和尺寸分别约为 23% 和 $1.23\text{ }\mu\text{m}$ 。此外, GB-7 合金蠕变 35 h 后的晶界迁移距离约为 $11.4\text{ }\mu\text{m}$, 而 GB-12 合金仅约为 $4.9\text{ }\mu\text{m}$, 显著低于 GB-7 合金。

高温环境下晶界是元素扩散的快速通道, 而在高温蠕变过程会加速元素的扩散进而促进碳化物的析出和转变。Mo、Cr 和 Re 等 M_6C 型碳化物形成元素易于在晶界处偏聚, 因此实验合金蠕变过程中晶界处主要为 M_6C 型碳化物尺寸和密度的增加^[35]。此外, 在蠕变过程中 MC 型碳化物处于热力学不稳定状态, 易于发生 $MC + \gamma \rightarrow M_6C + \gamma'$ 反应同样会促

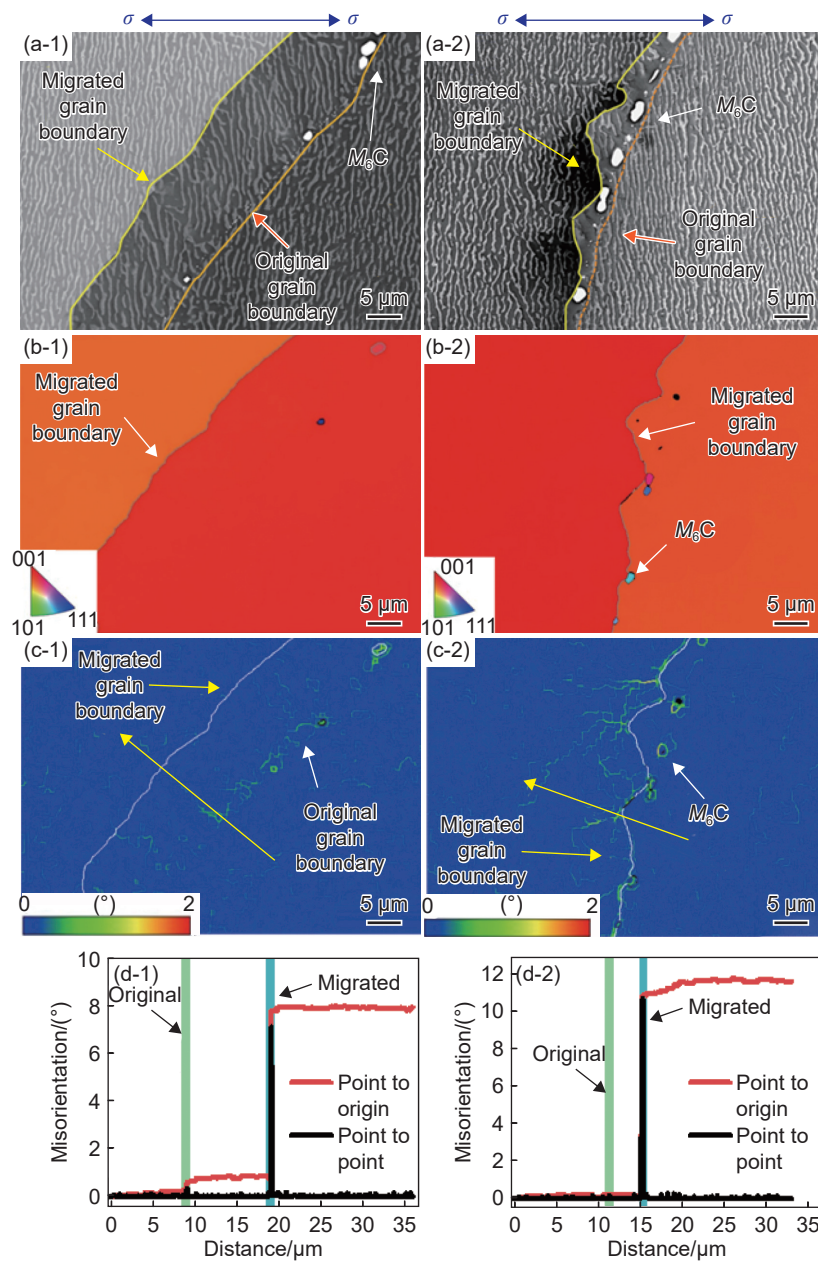


图 6 不同取向差的合金在 1100 °C/137 MPa 条件下高温蠕变 35 h 后的晶界显微组织
 (a)ECCI 图; (b)IPF 图; (c)KAM 图; (d)图(c)中的线取向差分布;
 (1)GB-7 合金; (2)GB-12 合金

Fig. 6 Microstructures of alloys with different misorientation at 1100 °C/137 MPa after high temperature creep for 35 h
 (a) ECCI map; (b) IPF map; (c) KAM map; (d) distribution of line orientation differences in Fig. (c); (1) alloy GB-7; (2) alloy GB-12

表 5 经 1100 °C/137 MPa 高温蠕变 35 h 后双晶合金晶界处的析出相类型、分布和晶界迁移距离
 Table 5 Type, distribution of precipitated phases and migration distance at grain boundaries of bicrystal alloys after high-temperature creep at 1100 °C/137 MPa for 35 h

Alloy	Precipitated phase type	Precipitated phase density/%	Precipitated phase size/ μm	Migration distance/ μm
GB-7	MC	15 \pm 1	0.28 \pm 0.11	11.4 \pm 2.4
	M_6C	7 \pm 2	0.95 \pm 0.14	11.4 \pm 2.4
GB-12	MC	—	—	4.9 \pm 1.2
	M_6C	23 \pm 4	1.23 \pm 0.12	4.9 \pm 1.2

进 M_6C 型碳化物密度和尺寸的增加。

晶界迁移是晶界协调变形的关键方式之一^[36-38]。本研究中, GB-7 合金蠕变过程中晶界处主要是 MC 型碳化物, M_6C 型碳化物的尺寸和密度较低, 其晶界迁移距离较大, 并且 GB-7 合金蠕变 35 h 后晶界区域并未有明显的应力集中现象(图 6(c-1))。相较而言, GB-12 合金在蠕变过程中晶界处主要是 M_6C 型碳化物, 其晶界迁移距离较小, 同时发现 M_6C 型碳化物周围存在显著的应力集中。由上述结果可知, GB-12 合金晶界处的 M_6C 型碳化物会阻碍晶界的迁移, 并会加剧晶界处的应力集中, 进而影响合金的蠕变行为。

对 GB-12 合金经 1100 °C/137 MPa 高温蠕变 35 h 后内部和表面的裂纹形貌进行观测, 结果如

图 7 所示。图 7(a) 显示经过 35 h 蠕变后, GB-12 合金晶界区域已萌生裂纹。同时, GB-12 合金样品表面由于高温氧化同样诱发了沿晶裂纹。此时, GB-7 合金和 GB-0 合金样品内部和表面均未有裂纹萌生。由此可知, GB-12 合金是由合金内部晶界处裂纹的萌生和表面沿晶界裂纹的扩展导致其蠕变寿命较低。

综上分析, 不同取向差的合金在 1100 °C/137 MPa 条件下高温蠕变过程的晶界处的变形示意图如图 8 所示。GB-7 合金经标准热处理后晶界处主要是细小的 MC 型碳化物, 经高温蠕变后晶界处发生了晶界迁移, 无明显的应变集中现象。然而, GB-12 合金经标准热处理后晶界处主要是块状的 M_6C 型碳化物, 经高温蠕变后晶界处晶界迁移

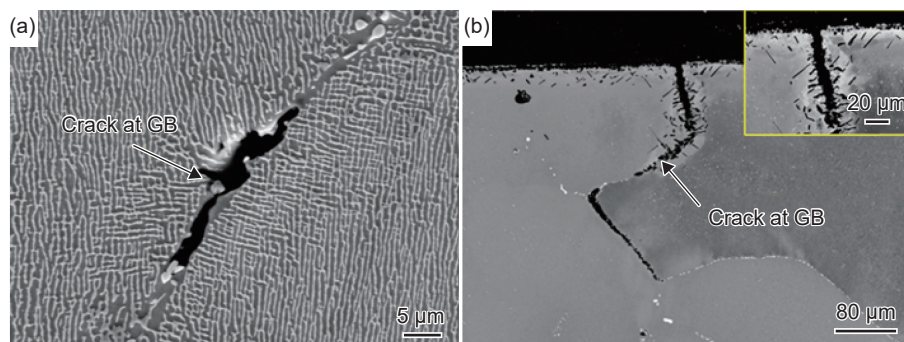


图 7 GB-12 合金经 1100 °C/137 MPa 高温蠕变 35 h 后内部裂纹(a)和表面裂纹形貌(b)
Fig. 7 Internal crack (a) and surface crack morphologies (b) of GB-12 alloy after 1100 °C/137 MPa high temperature creep for 35 h

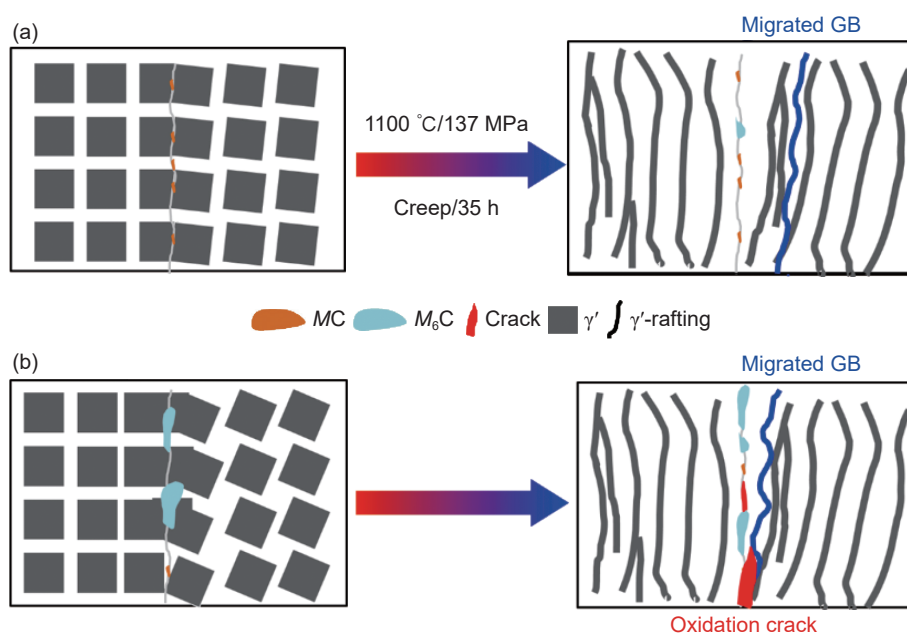


图 8 不同取向差的合金在 1100 °C/137 MPa 条件下高温蠕变过程的晶界处的变形示意图 (a)GB-7; (b)GB-12
Fig. 8 Schematic diagram of deformation at grain boundaries of bicrystal alloys with different misorientation during high-temperature creep at 1100 °C/137 MPa (a)GB-7; (b)GB-12

的距离较短,并且晶界区域存在应变集中现象。同时,合金内部和表面的小角度晶界处易于萌生裂纹,进而导致其蠕变寿命显著降低。

3 结论

(1)经标准热处理后,取向差为 7° 的GB-7合金小角度晶界处析出细小的MC型碳化物,取向差为 12° 的GB-12合金小角度晶界处主要是块状的 M_6C 型碳化物。

(2)随着晶界取向差的增大,合金的高温蠕变寿命降低。GB-12合金的蠕变寿命只有单晶合金的40%,合金的蠕变断裂机制由微孔聚集型断裂转变为沿晶断裂。

(3)高温蠕变过程中,GB-7合金晶界处发生MC型碳化物向 M_6C 型碳化物的转变,GB-12合金晶界处仍以 M_6C 型碳化物为主,其中GB-12合金晶界处 M_6C 型碳化物的尺寸和线密度均大于GB-7合金。

(4)高温蠕变35 h后,GB-7合金中小角度晶界迁移的距离约为 $11.4\ \mu\text{m}$,晶界区域不存在明显的应力集中。由于块状 M_6C 型碳化物的阻碍作用,GB-12合金小角度晶界迁移的距离仅约为 $4.9\ \mu\text{m}$,晶界区域存在一定的应力集中。GB-12合金内部和表面的小角度晶界处易于萌生裂纹,从而导致其蠕变寿命显著降低。

参考文献:

- [1] 张健,王莉,谢光,等.镍基单晶高温合金的研发进展[J].金属学报,2023,59(9):1109-1124.
ZHANG J, WANG L, XIE G, et al. Recent progress in research and development of nickel-based single crystal superalloys[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2023, 59(9): 1109-1124.
- [2] POLLOCK T, TIN S. Nickel-based superalloys for advanced turbine engines: chemistry, microstructure and properties[J]. Journal of Propulsion and Power, 2006, 22(2): 361-374.
- [3] XIA W S, ZHAO X B, ZHANG Z, et al. A review of composition evolution in Ni-based single crystal superalloys[J]. Journal of Materials Science and Technology, 2020, 44(1): 76-95.
- [4] LONG H B, MAO S C, LIU Y N, et al. Microstructural and compositional design of Ni-based single crystalline superalloys—a review[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 743(3): 203-220.
- [5] LIU L, ZHANG J, AI C. Nickel-based superalloys[J]. Encyclopedia of Materials, 2022, 1(2): 294-304.
- [6] YUAN X T, ZHANG C J, REN W L, et al. Understanding the formation and evolution of low-angle grain boundaries in nickel-based single crystal superalloys[J]. Materials Characterization, 2024, 209(3): 113733.
- [7] 霍苗.镍基单晶高温合金对接平台内微观组织及小角度晶界研究[D].西安:西北工业大学,2019.
HUO M. Study on microstructures and low angle boundaries in the rejoined platforms of Ni-based single crystal superalloys [D]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University, 2019.
- [8] BOGDANOWICZ W, ALBRECHT R, SIENIAWSKI J, et al. The subgrain structure in turbine blade roots of CMSX-4 superalloy[J]. Journal of Crystal Growth, 2014, 401(9): 418-422.
- [9] CLEMENS M L, PRICE A, BELLOWS R S. Advanced solidification processing of an industrial gas turbine engine component[J]. Journal of the Minerals, Metals & Materials Society, 2003, 55(3): 27-31.
- [10] SETH B. The utility gas turbine perspective[C]// Superalloy 2000. PA: TMS, 2000: 3-16.
- [11] YANG L W, REN N, LI J, et al. Thermal-solutal convection-induced low-angle grain boundaries in single-crystal nickel-based superalloy solidification[J]. Journal of Materials Science and Technology, 2025, 208(5): 214-229.
- [12] 霍苗,刘林,黄太文,等.镍基单晶高温合金小角度晶界的形成机制、影响因素与控制措施[J].材料导报,2018,32(10):3394-3404.
HUO M, LIU L, HUANG T W, et al. Formation mechanism of low angle grain boundaries in nickel based single crystal superalloys influencing factors and control measures[J]. Materials Reports, 2018, 32(10): 3394-3404.
- [13] 岳全召,刘林,杨文超,等.先进镍基单晶高温合金蠕变行为的研究进展[J].材料导报,2019,33(2):479-489.
YUE Q Z, LIU L, YANG W C, et al. Research progress of creep behaviors in advanced nickel based single crystal superalloys[J]. Materials Reports, 2019, 33(2): 479-489.
- [14] ZHAO Y S, LUO Y S, ZHANG J, et al. Improvement of grain boundary tolerance by minor additions of Hf and B in a second generation single crystal superalloy[J]. Acta Materialia, 2019, 175(9): 109-122.
- [15] HUANG M, ZHUO L C, LIU Z L, et al. Misorientation related microstructure at the grain boundary in a nickel-

- based single crystal superalloy[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2015, 640(7): 109-122.
- [16] LI J R, ZHAO J Q, LIU S Z, et al. Effects of low angle boundaries on the mechanical properties of single crystal superalloy DD6[C]// *Superalloys 2008*. PA: TMS, 2008: 443-451.
- [17] 吴文津, 姜华, 陈晶阳, 等. 第一代镍基单晶高温合金的小角度晶界组织及室温拉伸性能[J]. *金属热处理*, 2018, 43(7): 79-83.
- WU W J, JIANG H, CHEN J Y, et al. Low angle grain boundary microstructure and room temperature tensile properties of the first generation Ni-based single crystal superalloy[J]. *Heat Treatment of Metals*, 2018, 43(7): 79-83.
- [18] KIRSCH M. The effect of low angle boundary misorientation on creep deformation in the superalloy CM247-LC[D]. Golden City, Colorado: Colorado School of Mines, 2014.
- [19] WANG Y, WANG D, ZHANG G, et al. Characterization of tilt and twist low angle grain boundaries and their effects on intermediate-temperature creep deformation behaviour[C]// *Superalloys 2016*. PA: TMS, 2016: 757-762.
- [20] CHEN Q Z, JONES C, KNOWLES D. The grain boundary microstructures of the base and modified RR 2072 bicrystal superalloys and their effects on the creep properties[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2004, 385(11): 402-418.
- [21] 秦健朝, 崔仁杰, 黄朝晖. 小角度晶界对 DD5 镍基单晶高温合金中、高温条件下力学性能的影响[J]. *材料工程*, 2020, 48(10): 114-122.
- QIN J C, CUI R J, HUANG C H. Effect of low angle grain boundaries on mechanical properties DD5 single crystal nickel based superalloy at medium temperature and high temperature[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2020, 48(10): 114-122.
- [22] YANG W C, DUAN X Y, LIU C, et al. Damage tolerance of low angle grain boundary in a fourth generation nickel-based single crystal superalloy at 1100 °C service conditions[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2023, 881(8): 145338.
- [23] ROSSE, HARA K. Rene N4: a first generation single crystal turbine airfoil alloy with improved oxidation resistance, low angle boundary strength and superior long time rupture strength[C]// *Superalloys 1996*. PA: TMS, 1996: 19-25.
- [24] SHAH A. Evaluation of PWA1483 for large single crystal IGT blade applications[C]// *Superalloys 2000*. PA: TMS, 2000: 295-304.
- [25] HARRIS K, WAHLJ. Improved single crystal superalloys, CMSX-4(SLS) [La+Y] and CMSX-486[C]// *Superalloys 2004*. PA: TMS, 2004: 45-52.
- [26] MA L, WANG D, ZHANG G, et al. Effect of Hf on microstructure and creep properties of nickel-based bicrystal superalloy with different grain boundaries misorientations[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2025, 935(7): 148371.
- [27] WANG W, DANIEL S, AMIR A, et al. Imparted benefits on mechanical properties by achieving grain boundary migration across voids[J]. *Acta Materialia*, 2023, 256(9): 119103.
- [28] LI H F, YE F, ZHAO J, et al. Grain boundary migration-induced directional coarsening of the γ' phase in advanced ultra-supercritical superalloy[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2018, 714(1): 172-178.
- [29] 刘静, 王莉, 于明涵, 等. 镍基单晶高温合金近服役环境性能研究进展[J]. *中国材料进展*, 2024, 43(10): 891-901.
- LIU J, WANG L, YU M H, et al. Research progress on the service environmental performance of nickel-based single crystal superalloys[J]. *Materials China*, 2024, 43(10): 891-901.
- [30] ZHU G, LIU F, LI X Y, et al. Tensile deformation behaviors and damage mechanisms of SRR99 superalloy bicrystals with different grain boundary misorientations[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2019, 21(2): 1-11.
- [31] 熊继春, 李嘉荣, 赵金乾, 等. 单晶高温合金 DD6 再结晶晶界析出相特征及其形成机制[J]. *金属学报*, 2009, 45(10): 1232-1236.
- XIONG J C, LI J R, ZHAO J Q, et al. Characteristics and formation mechanism of precipitation at recrystallized grain boundaries of single crystal superalloy DD6[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2009, 45(10): 1232-1236.
- [32] 蔡玉林, 郑运荣. 高温合金的金相研究[M]. 北京: 国防工业出版社, 1986.
- CAI Y L, ZHENG Y R. Color metallographic investigation of superalloys[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 1986.
- [33] WANG Q J, WU Y D, CHEN J B, et al. Enhancement of high temperature low cycle fatigue lifetime of PWA1484 superalloy artificial bicrystals via boron-induced grainboundary strengthening[J]. *International Journal of Fatigue*, 2022, 165(12): 107223.

- [34] 曹亮, 周亦胄, 金涛, 等. 晶界角度对一种镍基双晶高温合金持久性能的影响[J]. 金属学报, 2014, 50(1): 11-18.
CAO L, ZHOU Y Z, JIN T, et al. Effect of grain boundary angle on stress rupture properties of a Ni-based bicrystal superalloy[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2014, 50(1): 11-18.
- [35] LIU Z F, LI M J, WANG F, et al. Effects of rhenium and high-angle grain boundaries upon the elemental distribution and microstructure of Ni-based single-crystal superalloys[J]. Materials Characterization, 2023, 196(2): 112655.
- [36] ZHAO S, KOJI A, SERGIO L. A study on the diffusion-induced grain boundary migration ahead of stress corrosion cracking crack tips through advanced characterization[J]. Corrosion Science, 2021, 183(5): 109328.
- [37] HUANG Q S, ZHAP Q K, ZHOU H F, et al. Misorientation-dependent transition between grain boundary migration and sliding in FCC metals[J]. International Journal of Plasticity, 2022, 159(12): 103466.
- [38] GAI Y C, ZHANG R, CUI C Y, et al. Creep behavior and microstructure evolution of a novel Ni-Co-based superalloy with long-life designed for high temperature application[J]. Materials Science and Engineering: A, 2025, 935(7): 148396.

收稿日期: 2025-06-03; 录用日期: 2025-07-25

基金项目: 国家自然科学基金项目(92360302)

通讯作者: 李龙飞(1977—), 男, 博士, 副研究员, 研究方向为高温合金, 联系地址: 北京市海淀区学院路30号北京科技大学新金属材料全国重点实验室(100083), E-mail: liif@skl.ustb.edu.cn

(本文责编: 高磊)