

GH37 合金中 γ' 相的变化及其影响

北京航空材料研究所 冯维熹

本文根据 GH37 合金涡轮叶片延寿研究工作中的结果, 讨论了 γ' 相的尺寸、数量、稳定性、形状、化学组成以及它们对合金的性能和组织的影响, 提出了使用叶片恢复热处理等调整途径。

The Variation of γ' Phase and Its Influence in Superalloy GH37

Feng Weixi

(Institute of Aeronautical Materials, Beijing)

The dimension, amount, stability, contour and chemical composition of γ' phase as well as their influences on microstructures and properties in superalloy GH37 were discussed in this paper based on the results from serving life research of turbine blade made of superalloy GH37. The modification measures, such as recovery heat treatment, were mentioned.

前 言

高温合金现在不仅广泛用于航空工业, 而且还广泛用于空间、舰船、电力和化工等领域。而时效强化镍基合金在高温材料中始终占据很重要的位置^[1]。早在 40 年代, 在镍-铬合金中加入 Al、Ti 而形成了理想的 γ' 型强化相, 从此镍基合金得到了飞速发展^[2]。

γ' 相的名义成分为 $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$, 是一个有序面心

立方点阵的金属间化合物相^[3]。在现有的镍基合金中, γ' 相数量大约为 20~65%, 它沿 γ 基体的 (100) 面共格析出, 错配度一般小于 1%, 它的析出和溶解度因合金成分不同而不同。

GH37 合金 (与前苏联牌号 Φu617 类同) 国内采用非真空加电渣重熔或双真空熔炼工艺生产 (前苏联早期采用非真空熔炼)。合金的主要化学成分见表 1。

表 1 GH37 合金的主要化学成分 (wt%)

元素	C	Cr	W	Mo	Al	Ti	V	B	Ce	Ni
含量	≤0.10	13.0/16.0	5.0/7.0	2.0/4.0	1.7/2.3	1.8/2.3	0.1/0.5	≤0.02	≤0.02	余

因其中含有 Al 和 Ti 各 2%, 因此大约含 2wt% γ' 相。用 GH37 合金制作的涡轮叶片, 自 1956 年使用以来出现过多种失效。在失效分析及延寿研究工作中, 对 γ' 相参数变化及其对重要力学性能的影响进行了研究。

一、 γ' 相的尺寸及其影响

1. γ' 相的尺寸

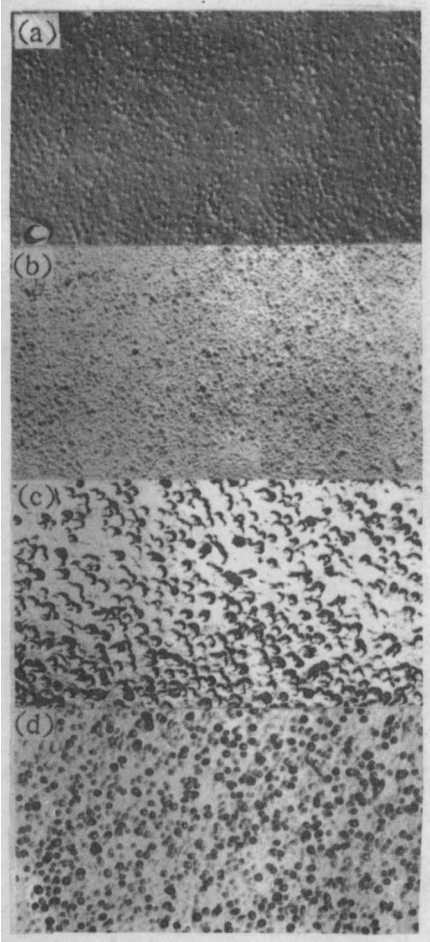
GH37 合金的标准热处理为: 1180℃ (前苏联为 1190℃), 2h, 空冷+1050℃, 4h, 缓冷 (前苏联为空冷)+800℃, 16h, 空冷。该合金的工作温度即为 800℃。在一次固溶处理中, γ' 相基本上溶解于 γ 基体中。在二次固溶处理的冷却过程中析出一部分 γ' 相, 而在时效处理时几乎全部析出^[9~11]。在低合金化的高温合金中, γ' 相一般为球形, 合金化程度高时则变为方形, GH37 属于前者。在前苏联工艺情况下, γ' 相颗粒直径在 500Å 以

下^[9]。但我们发现, 不同的冶炼工艺, 改变了 γ' 相形成和长大的规律。因此在我们采用了电渣或自耗重熔之后, 标准热处理状态 γ' 相尺寸已接近 1000Å (图 1a、c), 比前苏联大了约一倍。

2. γ' 相尺寸对性能的影响

改变热处理参数, 常能显著改变 γ' 相的尺寸。国内早已发现, GH37 合金二次固溶冷却速度对 γ' 相尺寸及力学性能有较大影响^[12~15]。图 1 表明二次固溶冷却加快时, γ' 相尺寸减小。实际叶片在热处理工艺掌握不当时, 有时达到更小的尺寸 (图 2, 仅有 100~200Å 左右)。早期的工作已证明^[12,13], γ' 相尺寸过于细小, 将降低合金的短时拉伸强度、塑性、持久强度及疲劳强度。但我们进一步试验发现^[14,15], γ' 相尺寸的减小最强烈地影响到中温 700℃ 持久缺口敏感性 (图 3, 表 2)。由图 3 容易看出, 在二次固溶冷却变快时, 缺口疲劳强度无大变化, 但

缺口持久强度大幅度下降。我们认为，这可能是涡轮叶片使用中的主要问题，不少文章都援引国外试验结果，认为 γ' 相颗粒尺寸以 $100 \sim 500 \text{ \AA}$ 为强化效果最好^[16~18]。但从我们的试验结果看，即使在低合金化的 GH37 合金中，如果 γ' 相尺寸在 500 \AA 以下，也将引起严重的持久缺口敏感性。因此从全面综合性能来看，GH37 合金的 γ' 相尺寸以 1000 \AA 左右为宜。



(a)、(c) 二次固溶缓冷
(b)、(d) 二次固溶分散空冷
图1 前苏联 (a、b) 和国产料 (c、d)
二次固溶后的 γ' 相 $10000\times$

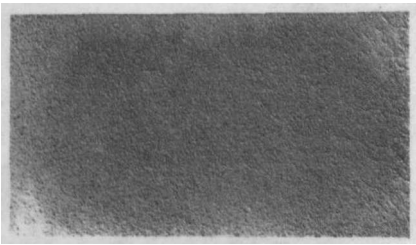


图2 涡轮叶片榫头 γ' 相 $10000\times$

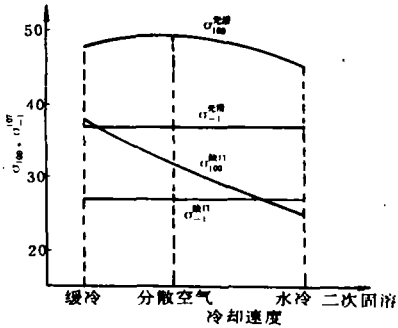


图3 二次固溶处理冷却速度对 GH37 合金
中温 700°C 持久及疲劳性能的影响

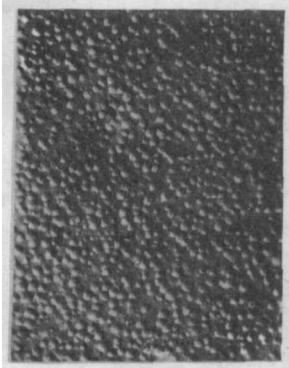
二、 γ' 相的数量及其影响

1. γ' 相的数量

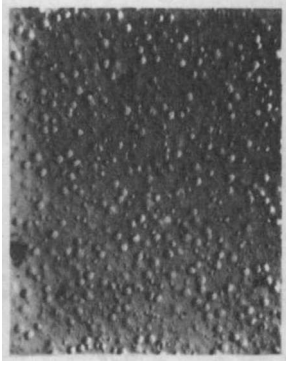
在时效强化镍基合金中，含 Al 和 Ti 较低的 GH33 合金的 γ' 相数量为 $17\text{wt}\%$ ，而含 Al 和 Ti 较高的 K17 合金中 γ' 相数量为 66.2% ^[19]。GH37 合金中含有约 20% 的 γ' 相，因此属于含量偏低的。合金在一次和二次固溶处理状态，大约只析出 γ' 相 12% ，而时效之后可达到 19% ^[9]。在热处理参数变化时，将会有所改变。制成涡轮叶片后在使用中也会出现变化（表 3）。

2. γ' 相数量对性能的影响

已知在镍基高温合金中， γ' 相的含量越大，则合金的耐热性越强，这是一个总的规律。但对于一个具体的合金，化学成分是一定的， γ' 相百分数通常无很大变化。但在一些特殊情况下能观察到较大变化。例如 GH37 合金制涡轮叶片在只使用一个寿命周期后，即发现少量叶片由于超温而有硬度下降的现象，我们称之为过热叶片^[20]。由表 3 知，过热叶片中 γ' 相的数量确实大大低于正常的情况，说明在超温情况下 γ' 相有大量回溶（图 4，5）。经 800°C ， 16h ，空冷的恢复热处理，可以使 γ' 相补充析出达到正常状态。 γ' 相百分数低者，力学性能明显下降。图 6 表示不同状态叶片上硬度分布的变化情况。由图 6 可明显看出，在叶尖部位， γ' 百分数低的过热叶片的硬度达到最低数值。



$11500\times$



$11500\times$

图4 正常叶片叶尖， γ' 相 图5 过热叶片叶尖， γ' 相

表 2 热处理对性能的影响 (部分数据, 前苏料)

热处理	700℃光滑持久			700℃缺口持久		700℃光滑疲劳		700℃缺口疲劳	
	σ (kg/mm ²)	τ_k (h, min)	δ (%)	σ (kg/mm ²)	τ_k (h, min)	σ_{-1} (kg/mm ²)	N	σ_{-1} (kg/mm ²)	N
二次固溶缓冷	48	117 ± 20	7.79	40	1 ± 45	37	$>1.02 \times 10^7$	28	3.75×10^5
	48	157 ± 30	7.79	40	66 ± 00	37	4.5×10^5	28	8.5×10^5
	48	119 ± 45	3.58	40	12 ± 30	37	6.25×10^5	27	$>1.14 \times 10^7$
						37	$>1.14 \times 10^7$	27	9.75×10^5
						37	2.90×10^6	27	4.5×10^5
二次固溶分散空冷	48	16 ± 30	11.72	40	0 ± 05	37	1.10×10^6	28	9.2×10^5
	48	212 ± 30	7.98	35	9 ± 00	37	4.6×10^6	28	4.0×10^5
	48	210 ± 00	11.72	35	46 ± 30	37	1.63×10^6	27	$>1.29 \times 10^7$
				30	190 ± 35	37	3.5×10^6	27	4.8×10^5
				30	45 ± 30			27	9.0×10^5
								27	7.0×10^5
二次固溶水冷	48	34 ± 00	7.98	30	45 ± 50	37	5.63×10^6	27	2.63×10^6
	48	68 ± 00	7.65	27	35 ± 15	37	6.15×10^5	27	8.1×10^5
				27	73 ± 30	37	3.93×10^6		
						37	$>1.05 \times 10^7$		
						37	2.16×10^6		
标准热处理 +950℃, 2h, 缓冷, +800℃, 8h, 空冷	50	216 ± 10	7.79	40	37 ± 30	37	$>1.15 \times 10^7$		
	50	125 ± 00	4.31	40	399 ± 30	37	6.25×10^6		
	50	103 ± 00	7.79	40	83 ± 20	37	2.14×10^6		
						37	7.7×10^6		
						37	$>1.07 \times 10^7$		

表 3 不同状态下 γ' 相的数量

材料状态		γ' , wt%
前苏料, 叶片	过热	8.07
	过热+800℃, 16h, 空冷	20.57
	过热+800℃, 16h, 空冷+试车	17.06
国产料, 棒材	标准热处理	19.72
	锯齿状晶界热处理 (1180℃, 2h, 1℃/min → 900℃+800℃, 16h, 空冷)	20.43

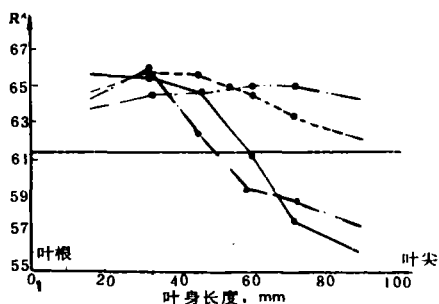


图 6 几种状态叶片的硬度沿叶身长度的变化

— · — 正常状态; — 过热状态;
— · — 严重过热状态; - - - 过热恢复状态

三、 γ' 相的稳定性

已知 GH37 合金在时效强化镍基合金中是属于 γ' 相含量较低的, 因此其 γ' 相的析出和溶解温度也较低。 γ' 相的析出峰温度为 800~850℃, 而溶解温度为 1050~1100℃^[19]。但 γ' 相的开始回溶实际上始于 950℃。经 950℃加热后, 硬度即迅速下降, γ' 相部分开始回溶部分长大^[20]。而 γ' 相颗粒的长大, 则在析出温度经长时间加热即可实现。在镍基高温合金中, γ' 相颗粒长大遵循扩散机制的 $\frac{1}{3}$ 次方规律:

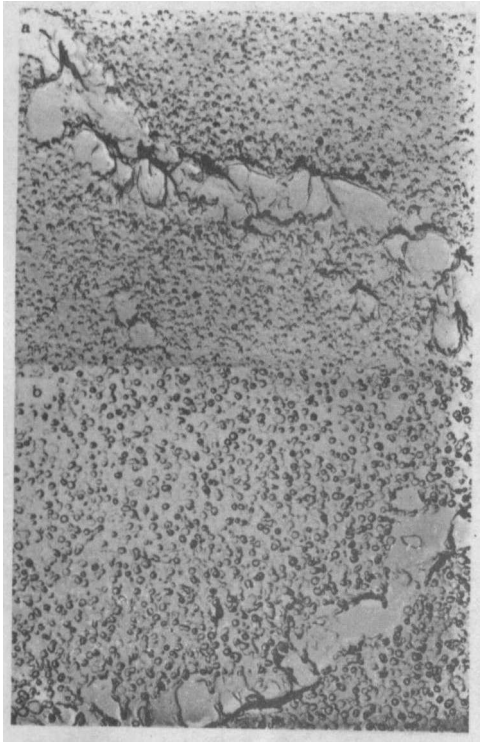
$$(\bar{r}^3 - \bar{r}_0^3)^{1/3} = Kt^{1/3}$$

r 为颗粒直径, t 为时间^[21]。

因此在实际使用过程中 γ' 相的长大为时间的函数。伴随着时间的延长, γ' 相长大是首先会发生的显微组织变化。图 7 为使用 400h 后叶片的显微组织, 叶尖部位 (处于工作温度 800℃左右) 的 γ' 相明显长大^[22]。

利用在 950℃下 γ' 相部分回溶和长大的现象, 将标准热处理状态的合金在 950℃下 (实际叶片通常需氩气保护) 加热 2h, 并于 800℃补充时效 8h, 可以获得大小两种 γ' 相颗粒尺寸混合的显微组织 (图 8)^[14]。这种组

织对应着较好的力学性能(表2)。近年来已将这种制度推广到修理叶片上,即对经一定寿命期使用的叶片进行950℃(Ar),2h+800℃,8h的恢复热处理,重新调整叶片各部位的显微组织和力学性能,初步取得了良好效果^[23]。



(a) 榫头处 (b) 叶尖处

图7 使用400h的叶片显微组织(前苏料) 10000×

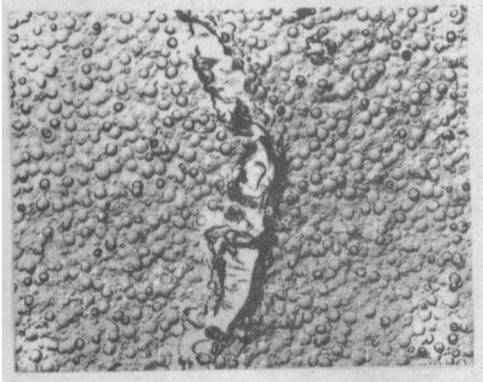


图8 标准热处理+950℃, 2h, 缓冷+800℃, 8h, 空冷, (前苏料) 10000×

四、γ' 相的形状及其影响

GH37 合金中 γ' 相的点阵参数测定为 3.576 Å^[9]。由于合金含有钨等降低错配度的元素, γ' 相与基体的错配度应是较小的^[24]。γ' 相的析出温度也较低。因此在绝大多数情况下 γ' 相的形状为球形。但在最近研究锯齿状

材料工程

晶界热处理的应用时,发现经过一次固溶后缓冷处理, γ' 相的形状明显发生畸变,由球形变为花瓣形和方形(图9, 10)^[25]。经过这种热处理后,在其它性能变化不大的情况下,能大幅度改善此合金的中温700℃持久缺口敏感性(图11)和提高冲击韧性。γ' 相的这种形状,由于对位错运动产生较大的阻力而有可能成为改善性能的因素之一。但必须指出,在这种热处理中,还有部分锯齿状晶界和晶界贫乏区等因素对性能改善起重要作用。

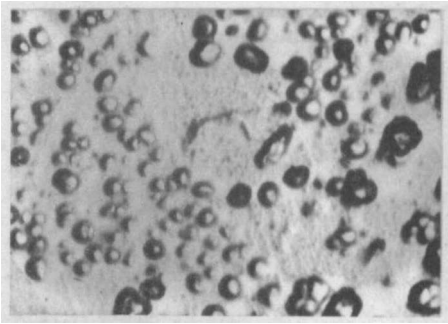


图9 1180℃, 2h $\xrightarrow{1^\circ\text{C}/\text{min}}$ 900℃, γ' 相形态 10000×

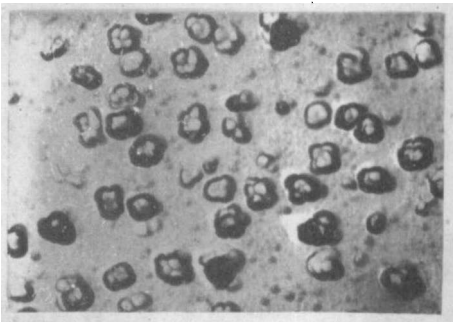


图10 1180℃, 2h $\xrightarrow{1^\circ\text{C}/\text{min}}$ 900℃+800℃, 16h, γ' 相形态 10000×

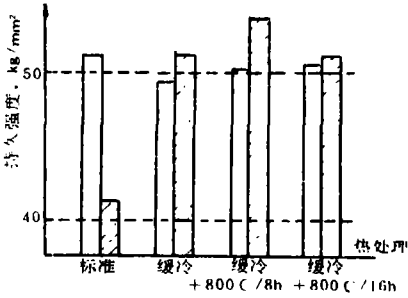


图11 几种热处理的持久强度比较 (700℃试验, 空白为光滑, 阴影为缺口)

五、γ' 相的化学组成

在镍基高温合金中,钼和钛主要分配在 γ' 相中,铬和钨主要分配在 γ 固溶体中,而钨大致均等地分配于二者之中。GH37 合金的 γ' 相的具体化学组成为 (Ni_{0.97}

$\text{Cr}_{0.02}\text{V}_{0.01}3.06(\text{Al}_{0.56}\text{Ti}_{0.27}\text{W}_{0.08}\text{Cr}_{0.08}\text{Mo}_{0.02})^{(18)}$ 。为了考查在不同热处理及叶片使用中 γ' 相化学组成的变化,曾进行了一些 γ' 相定量分析,其结果列于表4中。由表中数据可以看出,在长时间加热或叶片使用过程中 $\text{Ni}_x(\text{Al}, \text{Ti})$ 式中的 x 值将略微增大(个别数据除外)。但是这一变化是很小的。此合金的 Ti/Al 比值为1,而在国产料中 γ' 相的 Ti/Al 比值也为1,前苏联略高。即 γ' 相中的 Ti/Al 比值与合金的基本一致,各状态下亦无大变化。因此可以认为, γ' 相的化学组成在所研究的热处理和使用温度条件下变化不大。

表4 不同状态下 γ' 相的化学组成

材料	状态	在 γ' 相中占的百分数, wt%						
		Ni	Cr	Ti	Al	W	Mo	V
前苏联 叶片	过热	79.2	3.0	7.7	5.0	4.0	1.2	
	过热+800℃, 16h, 空冷	77.7	2.8	6.7	5.7	6.0	1.2	
	过热+800℃, 16h, 空冷+试车	79.1	2.1	6.7	5.9	11.1	0.9	
国产料 棒材	标准热处理	74.6	3.14	6.08	6.48	6.18	1.67	0.44
	锯齿状晶界热处理 (1180℃, 2h $\xrightarrow{1^\circ\text{C}/\text{min}}$ 900℃+800℃, 16h, 空冷)	75.8	2.74	6.11	6.70	5.87	1.46	0.23

六、讨论

GH37合金是仿前苏联 $\Phi\text{n}617$ 合金制成的,它未加钴而提高了铝和钛,并加入了钨和钼。钴的添加可使 γ' 相固溶温度提高;钴还可降低 γ' 相的错配度,提高稳定性。因此GH37合金在化学成分设计上有点缺点。

GH37合金的显微组织中,有晶内的 γ' 相和少量初生的MC相,晶界上的 M_{23}C_6 和 M_6C 相。通过对GH37制

涡轮叶片使用中延寿问题的分析工作^(14,15),我们认为,延寿问题主要与合金中 γ' 相的变化有关。

GH37合金中 γ' 相的数量约在19~20.5%范围,除个别情况(如叶片超温过热)外,均变化不大。 γ' 相的化学组成在各种状态下的变化也很小。 γ' 相的形状只在特殊的热处理(如锯齿状晶界)条件下才有畸变。但 γ' 相颗粒尺寸较为容易变化,而对性能又具有最大的影响。一般公认的 γ' 相颗粒尺寸以100~500Å为宜的看法^(16~18),即使在此低合金化的合金中也是不适用的。在此合金中,应以1000Å左右为宜,小于500Å将导致中温持久缺口敏感性加剧。此外,在较高的温度下, γ' 相将发生长大和局部回溶现象。利用这种现象发展的具有大小两种颗粒尺寸 γ' 相混合的组织,对应着较好的综合力学性能。

调整热处理参数和在叶片寿命期间附加恢复热处理,能很好地调整 γ' 相的尺寸、分布、数量和形状等主要参数,获得或重新获得最佳的综合力学性能。对于新品叶片,近来我们研究了锯齿状晶界热处理,有待扩大试验研究⁽²⁵⁾。对于修理叶片,早期我们研究的过热叶片恢复热处理;已投产多年⁽²⁰⁾。近些年来研究的翻修叶片恢复热处理,作为涡轮叶片延寿措施之一,正在进行试用⁽²³⁾。继续研究这些热处理工艺的推广应用,是有价值的。

七、结 语

1. GH37合金中 γ' 相的颗粒尺寸对性能有较大影响。我们认为应以1000Å左右为宜,小于500Å将导致严重的持久缺口敏感性。

2. 调整获得大小两种颗粒尺寸 γ' 相的显微组织,能改善合金的综合性能。

3. 应努力推广应用修理叶片的恢复热处理。

参考文献(略)

宇航用新型镁合金

AZ91E是一种高纯度砂型铸造宇航镁合金,它的抗腐蚀性超过Fansteel等单位联合开发的标准的AZ91C砂型铸造合金20倍。其抗腐蚀性能可由钛与锰之比(在0.021左右)来控制。镍和铜减少,最高分别为0.001和0.03wt%,而AZ91C的含镍量为0.01wt%,含铜量为0.1wt%。该合金可应用于直升机油门变速箱,发动机零部件以及要求重量低的和极高的抗损伤特性和耐腐蚀的零部件。

英国某公司已经研制出了一种镁合金,能够在299℃温度下工作,比QH21A合金高37.8℃。另一种

被命名为WE43的高强度铸造合金的极限拉伸强度在149℃为和299℃为160MPa。相比之下,QH21A合金的,强度从在149℃的220MPa降低到299℃的17千磅/英寸²。WE43含有3.7~4.3%钇,2.4~4.4%其它稀土元素元素(大部分是铈)和0.4%锆。它有极好的高温抗蠕变性能主要是由镁/稀土化合物形成细小沉淀物沿晶界分布的结果。WE43合金直到249℃长期曝露仍然稳定。是用来制造直升机的传动装置、导弹、喷气发动机零部件和高性能汽车发动的理想材料。WE43尚未生产零件,但某公司计划应用于直升机。

(赵文龙)