

GH742 合金中 γ' 相粗化动力学研究

γ' Particles Coarsening Kinetics in Nickel-base

Superalloy GH 742

李红宇, 左玲立, 宋西平, 王艳丽, 陈国良

(北京科技大学 新金属材料国家重点实验室, 北京 100083)

LI Hong-yu, ZUO Ling-li, SONG Xi-ping, WANG Yan-li, CHEN Guo-liang

(State Key Lab for Advanced Metals and Materials,

University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

摘要: 采用场发射扫描电镜观察和定量金相分析等方法, 研究了 GH742 合金在 900, 950, 1050℃时效时, 基体中 γ' 相的粗化规律。结果表明: 合金在一定温度时效时, 基体中初期析出的高密度细小 γ' 相随时效时间延长逐渐长大为低密度粗大 γ' 相, 即发生 Ostwald 熟化; 在 1050℃时效 2880min 后 γ' 相形貌出现方化并沿一定方向排列; 合金在时效过程中 γ' 相长大规律符合传统的 LSW 理论, 并且随时效温度增高, γ' 相粗化速率增加; 用作图法得出了 GH742 合金中 γ' 相粗化激活能为 $(289.53 \pm 1.48) \text{ kJ/mol}$, 这同 Al, Ti 等元素在 Ni 中的扩散激活能相当, 说明 GH742 合金中 γ' 相的长大粗化主要由 Al, Ti 等元素在 Ni 基体中的扩散所控制。

关键词: 高温合金; γ' 相; 粗化动力学; 激活能

中图分类号: TG132.3+2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2007)08-0008-04

Abstract: FEG-SEM observation and quantitative phase analysis technique were employed to study the coarsening behavior and coarsening kinetics of γ' particles after 900, 950, 1050℃ heat treatment in superalloy GH742. The results showed that with the increase of time, the number of small sphere γ' particles decreased meanwhile the big cube γ' particles increased because of the Ostwald ripening. The coarsening behavior of γ' particles obeyed the LSW theory at different temperature and the growth rate of γ' particles increased at elevated temperature. The activation energy of γ' particles coarsening in GH742 is $(289.53 \pm 1.48) \text{ kJ/mol}$, which mean that the γ' particles coarsening are controlled by the diffusion mechanics of the Al, Ti in the Ni matrix.

Key words: superalloy; γ' phase; coarsening kinetics; activation energy

GH742 高温合金是由前苏联研制出的一种高合金化现代涡轮盘材料。该合金是一种沉淀强化型 Ni 基高温合金。合金中含有大量 γ' 相形成元素 Ti, Al, Nb 等, 其中 Al+Ti 含量达 5.2% (质量分数, 下同), 因此合金中 γ' 相含量可达 35%~39%^[1]。对于沉淀强化型高温合金其强化机理主要是 γ' 相沉淀强化, 合金性能主要取决于基体中 γ' 相的数量、颗粒大小、颗粒粗化速度和 γ' 相化学成分。一般情况下, 合金中 γ' 相本身的强度较高、塑性较好而且也较稳定, 但在长期的高温和外应力作用下 γ' 相会发生聚集粗化, 从而使合金的性能降低。所以了解高温合金中 γ' 相的粗化规律不仅可以指导合金热处理工艺的制定而且对了解合金在高温和应力条件下服役时 γ' 相粗化偏聚对性能的影响也有帮助。因此近年来针对不同高温合金中 γ' 相的粗化规律进行了一些研究^[2-6]。本工作研究了 GH742 合金在不同温度时效时合金中 γ' 相的粗化演

变规律, 计算了 γ' 相的粗化激活能, 并对 γ' 相的粗化机制进行了分析和讨论。

1 实验材料及方法

实验选用 GH742 合金, 其主要成分如下: Cr 14.15%, Mo 5.03%, Ti 2.59%, Al 2.49%, Nb 2.62%, Co 10.14%, W 0.2%, Fe 0.16%, Ni 为余量。合金采用真空感应+真空自耗的双联熔炼工艺制备。利用线切割取得 $\phi 3 \text{ mm} \times 7 \text{ mm}$ 的圆柱试样进行热处理实验。通过金相法确定合金的完全固溶热处理工艺。试样经固溶处理后在不同温度下 (1050, 950, 900℃) 时效不同时间 (15, 120, 300, 1440, 2880, 4320min) 后用冰盐水淬火。热处理后采用场发射扫描电镜观察合金中 γ' 相形貌。利用粒度分析软件测量统计了经不同热处理后合金中 γ' 颗粒的平均尺寸。

SEM 样品制备采用机械抛光和电解腐蚀的方法。电解腐蚀规范: 腐蚀液 9g CrO₃ + 90mL H₃PO₄ + 30mL H₂SO₄, 腐蚀电压 3~ 4V, 时间 8~ 12s。

2 实验结果及分析

2.1 固溶温度的确定

实验采用金相法确定 GH 742 合金中 γ' 相的固溶温度。选择在 1080, 1110, 1120℃保温 1h 后用冰盐水

淬火, 其显微组织见图 1。合金经 1080℃固溶 1h 和 1110℃固溶 1h 后, 基体中仍有未溶 γ' 相存在, 而在 1120℃固溶 1h 后, 基体中 γ' 相完全消失。所以实验中 GH 742 合金固溶热处理工艺确定为 1120℃固溶 1h。

2.2 γ' 相析出形貌及分布

图 2 是 GH 742 合金经完全固溶后在 1050℃时效

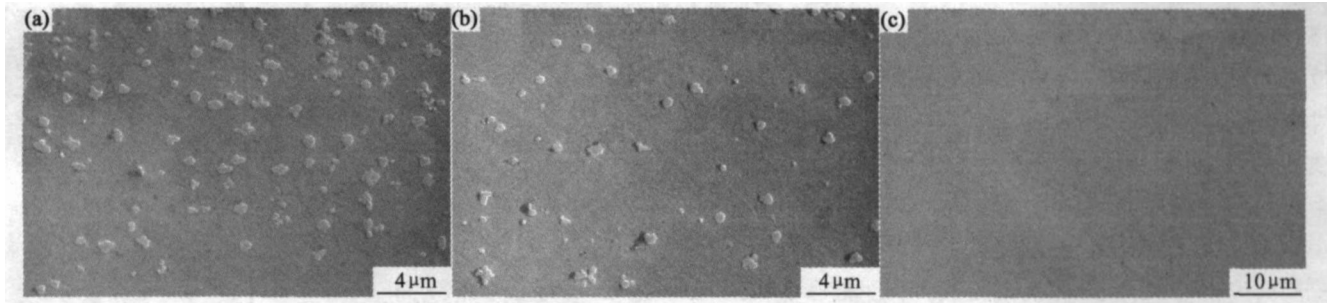


图 1 不同固溶热处理工艺后合金的显微组织
(a) 1080℃× 1h; (b) 1100℃× 1h; (c) 1120℃× 1h
Fig. 1 The microstructure of the alloy after different solvus heat treatment
(a) 1080℃× 1h; (b) 1100℃× 1h; (c) 1120℃× 1h

不同时间后 γ' 相的形貌特征。在保温 15min 后, 合金中形成大量球形 γ' 相, γ' 颗粒平均尺寸为 167nm; 随着时效时间延长球形 γ' 相颗粒长大, γ' 颗粒平均尺寸由时效 15min 的 167nm 增加到时效 4320min 的 646nm, 颗粒密度由 61.6 个/mm²减少为 5.6 个/mm²。这种在某一温度连续时效时, 合金中高密度细小的 γ' 颗粒粗化为低密度粗大的 γ' 颗粒现象称为 Ostwald 熟

化^[7]。并且当时效时间超过 2880min 后, 合金中析出的 γ' 颗粒形貌出现方化并且在局部沿一定方向排列 (图 2e, f)。合金中 γ' 相形态的这种变化主要和表面能与共格应变能的相互作用有关。当 γ' 相为球形时, 其表面能较小从而可以降低系统的总能量, 随着球形颗粒的长大, 表面能使 γ' 相产生一个平行于结晶学面的平面, 使界面能降低, 这样便导致 γ' 相选择性长大

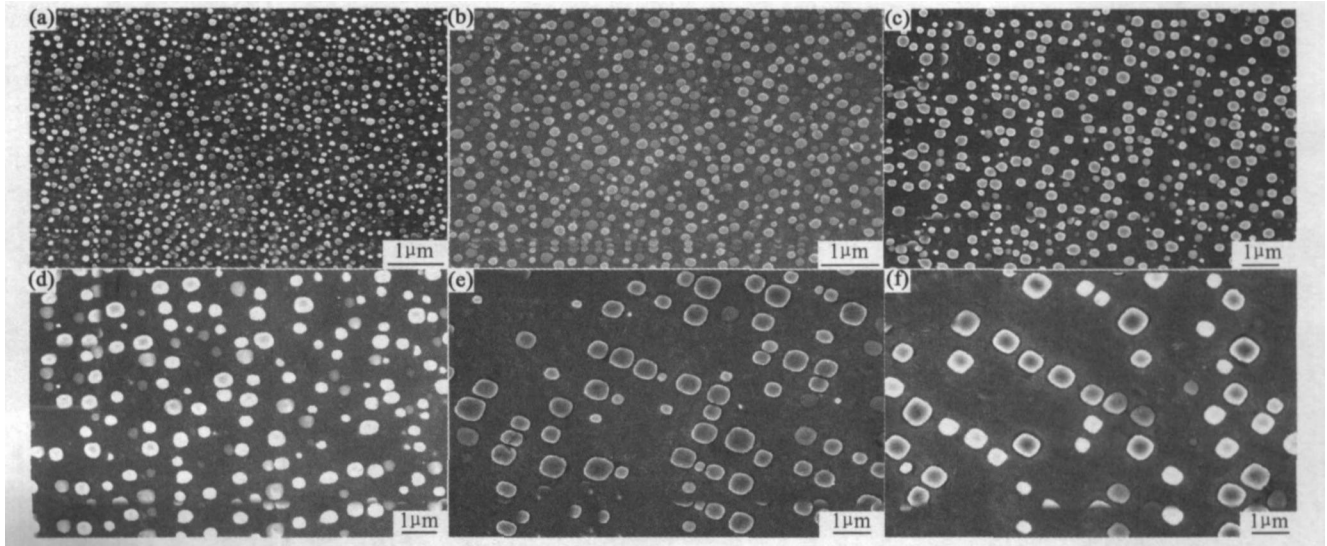


图 2 1050℃保温不同时间后 γ' 相的形貌
(a) 15min; (b) 120min; (c) 300min; (d) 1440min; (e) 2880min; (f) 4320min
Fig. 2 Morphology of γ' particles at 1050℃
(a) 15min; (b) 120min; (c) 300min; (d) 1440min; (e) 2880min; (f) 4320min

并沿一定方向排列,从而使共格应变能降低并形成方形 γ' 相^[5]。实验中观察到的 GH742 合金中 γ' 颗粒发生方化的临界尺寸约为 450nm。该临界尺寸值小于 U720 合金中 γ' 相方化的临界值 600~700nm^[8],这主要是因为不同合金中 $\gamma-\gamma'$ 间错配度的差异所致。当合金中的错配度较小时合金中的 γ' 相颗粒发生方化的临界尺寸增大。

2.3 γ' 相的长大动力学

图 3 是合金在 1050, 950, 900℃ 时效不同时间 (300, 1440, 2880, 4320min) 后 γ' 相颗粒平均尺寸与时效时间的关系曲线。由图 3 可见,合金在一定温度下时效时,基体中 γ' 相平均尺寸的立方与时效时间符合线性关系,即合金中 γ' 相的粗化符合传统的 LSW 理论。而且合金在不同温度时效时 γ' 相粗化速率不同,在 1050℃ 时效时,粗化速率明显较大,这是由于温度较高时合金中元素扩散速率较快,界面能降低幅度较大,从而加快了 γ' 颗粒的粗化。

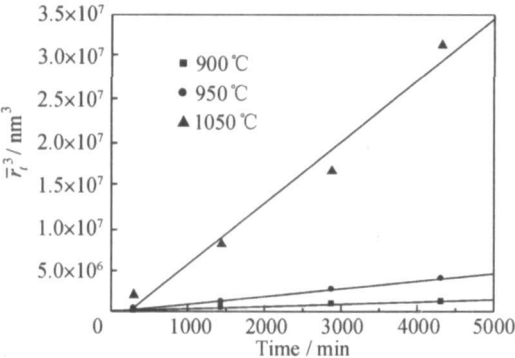


图 3 不同温度下 γ' 相颗粒平均尺寸与时效时间的关系
Fig. 3 Mean diameter of γ' particles at different heat treatment time

根据 LSW 理论,基体中析出颗粒的平均尺寸与保温时间满足以下规律:

$$\bar{r}_t^3 = kt \tag{1}$$

式中: \bar{r}_t 为 t 时刻析出颗粒的平均尺寸, k 为某一温度下颗粒粗化速度常数并且 $k = \frac{8D_0C_e\sigma V_m}{9RT}$; 由扩散理论

$D = D_0e^{-\frac{Q}{RT}}$ 得出粗化速度常数

$$k = \frac{8D_0C_e\sigma V_m}{9RT}e^{-\frac{Q}{RT}} \tag{2}$$

式中: D 为溶质原子在基体中的等效扩散系数; D_0 为频率因子; σ 为析出相/基体的界面能; C_e 是溶质元素在基体平衡时的浓度; V_m 是析出粒子的体积; R 为气体常数; T 为绝对温度; Q 为合金的粗化激活能。由式 (2) 取自然对数得

$$\ln\left(k\frac{T}{C_e}\right) = A - \frac{Q}{RT} \tag{3}$$

式(3)中, $A = \ln\frac{8D_0\sigma V_m}{9R}$, 由 $\ln(k\frac{T}{C_e})-T^{-1}$ 的关系曲线可以求出合金的粗化激活能 Q 。

由于在粗化速率常数 k 中, C_e/T 对激活能 Q 的影响很小^[4], 实验作图中忽略此项可以得到 GH742 合金在不同温度时效时 γ' 相粗化速率常数的自然对数 $\ln k$ 与 T^{-1} 的关系曲线如图 4 所示。由图中直线的斜率值得 GH742 合金中 γ' 相的粗化激活能 $Q = (289.53 \pm 1.48) \text{ kJ/mol}$ 。

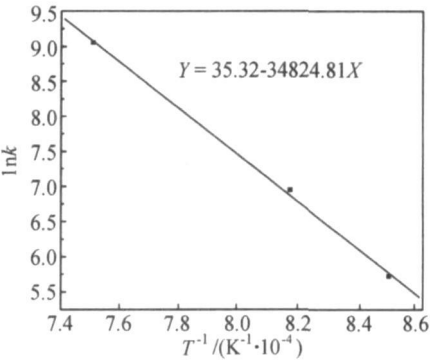


图 4 γ' 相粗化速率常数 k 与温度 T^{-1} 的关系
Fig. 4 Relationship of γ' particles coarsening rate constant k and temperature T^{-1}

计算所得 GH742 合金中 γ' 相的粗化激活能与 γ' 相形成元素 Al, Ti 在 Ni 中的扩散激活能 (Al 在 Ni 中的体扩散激活能为 270kJ/mol, Ti 在 Ni 中的扩散激活能为 257kJ/mol^[7]) 以及 Ni+Al, Ni+Ti 二元合金中的 γ' 相粗化激活能 (分别为 270kJ/mol^[9] 和 282kJ/mol^[10]) 大致相当。而对于 GH742 中另一主要 γ' 相形成元素 Nb 在 Ni 中的扩散激活能目前还没有报道, 所以参考 Nb 在 $\gamma\text{-Fe}$ 中的激活能 286 kJ/mol^[6], 此值与该实验计算值也接近。因此可以说明, GH742 合金中 γ' 相的长大粗化主要由 Al, Ti, Nb 元素在 Ni 基体中的扩散所控制。

将所求得的 γ' 相粗化激活能和 k 值带入式(2)得到 γ' 相颗粒尺寸 \bar{r}_t 与时效时间 t 和温度 T 的关系:

$$\bar{r}_t^3 = 2.18 \times 10^{15} e^{-\frac{(289.53 \pm 1.48)}{RT}} t \tag{4}$$

表 1 列出了由式(4) 计算得到的合金在温度 1023 ~ 1323K 时效 1440min 后, γ' 相颗粒平均尺寸及其与实验测量值的偏差。表 1 说明实验所得的关系式(4) 可以很好地描述基体中 γ' 相粗化行为与时效温度和时效时间的关系, 所以式(4) 可以做为制定热处理工艺的参考依据, 以得到所希望的 γ' 相颗粒尺寸使合金达到最佳的强化效果。

表 1 不同温度下时效 1440min 后 γ' 相的 $\ln k$, k , \bar{r}_i 的计算值
Table 1 The $\ln k$, k , \bar{r}_i at different temperature after ageing 1440min

| T/K | $T^{-1}/K^{-1} \cdot 10^{-4}$ | $\ln k$ | $k/(nm^3 \cdot min^{-1})$ | \bar{r}_i/nm | $\left \frac{r_{calc}-r_{exp}}{r_{calc}} \right /\%$ |
|-------|-------------------------------|---------|---------------------------|----------------|---|
| 1323 | 7.559 | 8.87 | 7135.96 | 201.11 | 1.25 |
| 1273 | 7.856 | 7.85 | 2562.31 | 154.52 | 3.59 |
| 1223 | 8.177 | 6.74 | 846.13 | 106.81 | 1.94 |
| 1173 | 8.525 | 5.54 | 254.23 | 71.54 | 9.80 |
| 1123 | 8.905 | 4.23 | 68.63 | 46.23 | 8.50 |
| 1023 | 9.775 | 1.23 | 3.41 | 16.99 | 2.48 |

3 结论

(1) GH742 合金在 1120℃保温 1h 后基体中的 γ' 相可以完全固溶。

(2) GH742 合金在一定温度时效时, 随着保温时间延长, 合金中高密度的细小 γ' 相粗化为低密度的粗大 γ' 相, 即发生 Ostwald 熟化。并且 γ' 相的长大粗化速率与时效温度有关, 当合金在较高温度时效时, 由于温度较高合金中元素扩散速率较快, 界面能降低幅度较大, γ' 相粗化速率高。

(3) GH742 合金中 γ' 相的粗化符合 LSW 理论, 合金中 γ' 相颗粒尺寸与时效时间 t 和时效温度 T 的关系: $\bar{r}_i^{-3} = 2.18 \times 10^{15} e^{-\frac{(289.53 \pm 1.48)}{RT}} t$ 。

(4) 计算得出 GH742 合金中 γ' 相的粗化激活能为 (289.53 ± 1.48) kJ/mol, 这表明合金中 γ' 相颗粒的粗化主要是由 γ' 相形成元素 Al, Ti 等在 Ni 基体中的扩散所控制。

参考文献

[1] 中国航空材料手册编辑委员会. 中国航空材料手册第二卷[M]. 第2版. 北京: 中国标准出版社, 2002. 482.

[2] 郭士文, 张玉锁, 童开峰, 等. 镍基高温合金长期时效后 γ' 相长大动力学[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2003, 24(6): 576– 579.

[3] 侯介山, 郭建亭, 周兰章, 等. K44 镍基高温合金长期时效过程中 γ' 相粗化对拉伸性能的影响[J]. 金属学报, 2006, 42(5): 481– 486.

[4] VAN E H, DER MOLEN, OBKAK J M, et al. Control of γ' particles size and volume fraction in the superalloy Udimet700 [J]. Met Trans, 1971, 2: 1627– 1633.

[5] 张绍维, 斯特温斯 R N, 戴维斯 C K L. 镍基高温合金中 γ' 相长大和分布规律的研究[J]. 材料工程, 1992, (3): 17– 19, 33.

[6] 刘建涛, 刘国权, 胡本芙, 等. FGH96 合金中 γ' 相的高温粗化行为[J]. 稀有金属材料与工程, 2006, 35(3): 418– 422.

[7] 陈国良. 高温合金学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1987. 200.

[8] CALLIARI I, MAGRIN L M, DABALA M. Microstructure evolution of Udimet720 superalloy [J]. J Mater Eng Perf, 1999, 8(1): 111– 115.

[9] ARDEL A J, NICHOLON R B. On the modulated structure of aged Ni-Al alloys[J]. Acta Metall, 1966, 14: 1295– 1309.

[10] ARDEL A J. The growth of gamma prime precipitates in aged Ni-Al alloys[J]. Met Trans, 1970, 1: 525– 534.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50471097)
收稿日期: 2006-08-14; 修订日期: 2007-03-20
作者简介: 李红宇(1973–), 女, 博士研究生, 现主要从事高温合金方面的研究, 联系地址: 北京科技大学新金属材料国家重点实验室(100083)。

(上接第 7 页)

[7] 易洪雷. 三维机织复合材料的结构设计与力学性能研究[D]. 上海: 东华大学, 2002.

[8] 杨彩云, 李嘉禄. 复合材料用 3D 角联锁结构预制件的结构设计及新型织造技术[J]. 东华大学学报, 2005, 31(5): 53– 58.

[9] 杨彩云, 李嘉禄. 一个基于三维机织复合材料细观结构导出其厚度计算公式的新方法[J]. 复合材料学报, 2005, 22(6): 178– 182.

[10] 航空航天工业部科学技术研究院. 复合材料设计手册[M]. 北京: 航空工业出版社, 1990. 51– 54.

[11] 肖长发. 纤维复合材料[M]. 北京: 中国石化出版社, 1995. 58– 62.

[12] 王兴业, 肖加余, 唐羽章, 等. 复合材料力学分析与设计[M]. 长沙: 国防科技大学出版社, 1999. 157– 164.

[13] NASA 94-CR-4609. Test Methods for Textile Composites[S].

[14] CHEN L, TAO X M, CHOY C L. Mechanical analysis of 3-D braided composites by the finite multiphase element method[J]. Composites Science and Technology, 1999, 59(16): 2383– 2391.

基金项目: 天津市自然科学基金资助项目(06YFJMJC03000)
收稿日期: 2006-08-21; 修订日期: 2007-03-05
作者简介: 杨彩云(1959–), 女, 教授, 博士, 主要从事纺织复合材料制备及力学性能方面的研究工作, 联系地址: 天津工业大学复合材料研究所(300160)。E-mail: yangcaiyun@tjpu.edu.cn