

# Ti/Al 比对 GH984G 合金长期时效过程中 $\gamma'$ 沉淀相粗化行为及拉伸性能的影响

谭梅林, 王常帅, 郭永安, 郭建亭, 周兰章\*

中国科学院金属研究所, 沈阳 110016

**摘要** 研究了 2 种 Ti/Al 比对新型 Ni-Fe-Cr 基合金 GH984G 在长达上万小时高温时效过程中  $\gamma'$  沉淀相的粗化行为及其拉伸性能的影响规律. 结果表明: 随时效温度从 700°C 升高至 800°C, 球形  $\gamma'$  沉淀相的粗化速率明显增大. 在 700 和 750°C 长期时效过程中, 高 Ti/Al 比和低 Ti/Al 比合金  $\gamma'$  沉淀相的粗化行为均符合 Lifshitz-Slyozof-Wagner (LSW) 理论, 受扩散过程控制, 高 Ti/Al 比合金中  $\gamma'$  沉淀相的粗化速率较高. 800°C 长期时效过程中, 2 种 Ti/Al 比合金  $\gamma'$  沉淀相的粗化行为偏离 LSW 理论, 此外, 时效时间小于 3000 h 时, 高 Ti/Al 合金的  $\gamma'$  沉淀相长大较快, 进一步延长时效时间, 低 Ti/Al 比合金的  $\gamma'$  沉淀相长大速率较快. Ti/Al 比对合金标准热处理态和 700~800°C 时效  $1 \times 10^4$  h 后合金的 700°C 拉伸性能无明显影响. 通过选取合适的 Ti/Al 比, 可以控制  $\gamma'$  沉淀相的粗化行为, 增强合金组织稳定性.

**关键词** Ni-Fe-Cr 基合金, 长期时效,  $\gamma'$  沉淀相, 粗化行为, 拉伸性能

中图分类号 TG111.8 文献标识码 A 文章编号 0412—1961(200×)×—××—×

INFLUENCE OF Ti/Al RATIOS ON  $\gamma'$  COARSENING BEHAVIOR AND TENSILE PROPERTIES OF GH984G ALLOY DURING LONG-TERM THERMAL EXPOSURE

TAN meilin, WANG changshuai, GUO yongan, GUO jianting, ZHOU lanzhang

Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016

Correspondent: ZHOU Lanzhang, professor, Tel: (024) 23971911, E-mail: lzz@imr.ac.cn

Supported by National High Technology Research and Development Program of China (No. 2012AA03A501), National Natural Science Foundation of China (No. 51301171), National Energy Administration Program of China (No. NY20110102-1) and Chinese Academy of Sciences and Sichuan Province Cooperation Program

Manuscript received 200\*—\*\*—\*\*, in revised form 200\*—\*\*—\*\*

**ABSTRACT** GH984G is a new Ni-Fe-Cr based alloy which has been designed for use as superheater, reheater, and header materials for boilers in 700 °C advanced ultra-supercritical (A-USC) coal-fired power plants. Compared with the CCA617, Nimonic 263 and IN 740 alloys, the GH984G is an economic alloy due to the elimination of Co and its containing more than 20%Fe. As a precipitation hardened alloy, the size of  $\gamma'$

\*国家高技术发展计划项目 2012AA03A501, 国家自然科学基金项目 51301171, 国家能源局项目 NY20110102-1 和中国科学院-四川省成果转化项目资助

收到初稿日期: 200\*—\*\*—\*\*, 收到修改稿日期: 200\*—\*\*—\*\*

作者简介: 谭梅林, 女, 1988 年生, 硕士生

DOI: 10.11900/0412.1961.2014.00137

precipitates has great influence on the tensile properties. The precipitates become coarse during long-term thermal exposure. The coarsening behavior of  $\gamma'$  precipitates is closely related with Ti/Al ratio. However, there are few investigations about the influence of Ti/Al ratio on the coarsening behavior of precipitates of GH984G alloy. Therefore, in this paper, the coarsening behavior of  $\gamma'$  precipitates and its influence on tensile properties of GH984G alloy with two Ti/Al ratios was investigated during long-term thermal exposure. The results show that the growth kinetic of the precipitates can be explained by Lifshitz-Slyozov-Wagner's theory of element diffusion controlled coarsening during long-term thermal exposure at 700 and 750°C. The rate of  $\gamma'$  precipitates growth of the alloy with high Ti/Al ratio is higher. At 800°C, the rate of  $\gamma'$  precipitates growth decreases with increasing the thermal exposure time. The coarsening behavior does not follow the Lifshitz-Slyozov-Wagner's theory. The reasons are attributed to the effect of elastic interaction energy and the depletion of  $\gamma$ -forming elements in  $\gamma$  matrix. The Ti/Al ratio has no obvious influence on 700 °C tensile properties during long-term thermal exposure between 700 and 800°C. The 700 °C yield strength has no obviously decreases even if after thermal exposure at 700 °C for 10480 hours. The ductility increases after thermal exposure at 800 °C. The variation of strength and ductility is attributed to the coarsening of  $\gamma'$  precipitation. The deformation mechanism is the moving dislocations shear  $\gamma'$  precipitates and the stacking faults form  $\text{m}\gamma'$  precipitates. The fracture mode is the mixture fracture mode. The Ti/Al ratio has no significance influence on the deformation mechanism and the fracture mode.

**KEY WORDS** Ni-Fe-Cr base superalloy, aging,  $\gamma'$  precipitate, coarsening kinetics, tensile property

电力是现代社会使用的主要能源，是经济快速发展的重要保障。随着经济发展，我国火力发电总量从2005年的391GW增加到了2012年的796GW，然而，火力发电量的增加给我国资源和环境带来巨大压力，资源枯竭和环境恶化成为制约我国经济发展的主要问题之一。提高火电厂的发电效率，减少煤耗，对节约能源、降低发电成本和污染物排放具有重大意义。火电机组效率取决于蒸汽温度和压力，提高蒸汽温度和压力可以显著提高效率，因此，世界各国纷纷提出蒸汽温度达到700~760°C且蒸汽压力达到35~37.5MPa先进超超临界火电机组(A-USC)<sup>[1-3]</sup>。在火电机组中，锅炉过热管和再热管的工作环境最恶劣，传统用于超超临界锅炉的铁素体和奥氏体钢已不能满足要求，开发满足700°C A-USC过热管和再热管材料成为目前的研究热点<sup>[1,4,5]</sup>。

GH984G合金是在GH984合金基础上开发的一种Ni-Fe-Cr基合金<sup>[6]</sup>。与国外目前正在开发的700°C A-USC锅炉过热管和再热管用合金CCA617<sup>[6,8]</sup>和IN740<sup>[1,9]</sup>相比，GH984G合金由于不含昂贵的Co并加入大于20%的(质量分数)Fe，从而具有成本低的特点；与合金Sanicro 25<sup>[9]</sup>和HR6W<sup>[10,11]</sup>相比，GH984G合金具有更高的蠕变强度和组织稳定性；此外，该合金还继承了GH984合金高的热导率的特点，从而有利于提高锅炉的热转换效率。GH984G合金通过在 $\gamma$ 基体中析出的具有L12有序结构的Ni<sub>3</sub>Al型金属间化合物 $\gamma'$ 沉淀相而获得优异的高温蠕变强度。合金优异的高温力学性能与 $\gamma'$ 沉淀相的成分特征、体积分数、尺寸、形貌及其分布特征等密切相关<sup>[12-14]</sup>。合金长期高温时效过程中， $\gamma'$ 沉淀相的粗化行为对合金的变形机制和力学性能有明显影响。高温合金中 $\gamma'$ 沉淀相的粗化过程一般符合LSW理论<sup>[15,16]</sup>。然而，LSW理论忽略了粒子之间的交互作用和溶质扩散场的变化，与很多实验结果有所偏离，后期虽对LSW理论进行了修正，但仍然无法很好地描述许多合金的粗化行为<sup>[17-20]</sup>。传统高温合金主要应用于航空发动机和地面燃机，使用时间较短，对于长达上万小时时效过程中 $\gamma'$ 沉淀相演化规律和力学性能的研究较少，明确合金长达上万小时高温时效过程中 $\gamma'$ 沉淀相的粗化规律和力学性能变化规律及其影响因素对于理解 $\gamma'$ 沉淀相的粗化机制、优化合金性能和寿命预测具有重要意义。

$\gamma'$ 沉淀相的成分特征、体积分数、 $\gamma/\gamma'$ 错配度及力学性能与Ti/Al比密切相关<sup>[12-14]</sup>。因此，本工作通过明确Ti/Al比对合金长达上万小时高温时效过程中 $\gamma'$ 沉淀相的粗化规律及对力学性能的影响，为优化合金成分优化和寿命预测提供实验基础和理论支持。

## 1 实验方法

采用25kg真空感应炉重熔浇注成2种不同成分GH984G合金锭. 在保证合金中(Ti+Al)总含量不变的条件下, 按照Ti/Al=1.0和Ti/Al=1.5(质量比)配置合金成分, 合金实测化学成分见表1. 合金锭经均一化热处理后开坯锻造成30mm×30mm方坯料, 然后热轧制成直径16mm的棒材, 锻造和轧制的加热温度均为1150℃. 对轧态棒材进行标准热处理(1100℃保温1h后, 空冷, 750℃保温8h, 空冷)后进行长期高温时效实验, 时效温度分别为700、750和800℃, 时效时间分别为1000、3000、5000和10000h.

表 1 GH984G 合金化学成分

Table1 Chemical compositions of the experimental alloy(mass fractional.%)

Alloy	C	B	Cr	Mo+Nb	Fe	Al	Ti	Ti+Al	Ti/Al	Ni
G1	0.04	0.006	20.1	3.41	20.5	0.98	0.99	1.97	1.00	Bal.
G2	0.04	0.006	20.0	3.44	20.6	0.83	1.18	2.01	1.42	Bal.

标准热处理和长期时效态的样品加工成标距尺寸为直径5mm×25mm标准拉伸试样, 在DCS-25J型SHIMADZU AG-250KNE电子拉伸试验机上进行700℃瞬时拉伸实验.

金相样品的观察采用化学腐蚀, 腐蚀试剂为5gFeCl<sub>3</sub> + 50mL HCl + 100mL H<sub>2</sub>O.  $\gamma'$ 沉淀相的观察采用电解腐蚀, 腐蚀液为10% H<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>(质量分数), 腐蚀电压18V, 电流约1.0A. 腐蚀后的金相样品采用配有能谱(EDS)的JEOL 6340场发射扫描电镜(SEM)进行微区成分分析和组织观察.  $\gamma'$ 沉淀相平均粒子尺寸统计在Image J金相分析软件上进行, 每个数据至少为10张以上随机选取的SEM图片的统计平均值. 透射电镜(TEM)样品制备首先采用线切割截取0.5mm厚的薄片, 磨至50 $\mu$ m左右, 冲样并化学双喷减薄, 双喷液为10% HClO<sub>4</sub>+90% C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH(体积分数), 双喷温度是-15℃左右. TEM观察在配有EDS的JEOL 2100FX TEM上进行, 明场相(BF)表征析出相的组织特征, 利用电子衍射花样(SAEDP)结合EDS鉴定物相和取向关系.

$\gamma$ 基体和 $\gamma'$ 沉淀相的室温晶格参数通过X射线衍射方法确定.  $\gamma$ 基体晶格参数( $a_\gamma$ )的测量采用块体样品,  $\gamma'$ 沉淀相晶格参数( $a_{\gamma'}$ )的测定采用萃取粉末, 萃取液为10% H<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>(质量分数).  $\gamma$ 基体和 $\gamma'$ 沉淀相都采用(331)衍射峰计算晶格参数, 同时用Si作为校正标准. 晶格错配度 $\delta$ 定义为:

$$\delta = \frac{a_{\gamma'} - a_\gamma}{a_\gamma} \times 100\% \quad (1)$$

## 2 实验结果及分析

### 2.1 合金的标准热处理态组织

不同Ti/Al比GH984G合金标准热处理态微观组织特征如图1所示. 可见, 合金晶粒呈双态分布, 尺寸为20~110 $\mu$ m. 形成这种组织的原因在于热轧变形过程中应力分布不均匀, 合金原始晶界附近的变形程度要比晶内大, 晶界周围应力大, 位错密度高, 在随后的退火过程中晶界附近的区域由于大量亚结构的存在, 再结晶晶粒较小, 而原始晶粒的中心区域变形较小, 晶粒尺寸较大<sup>[21]</sup>. 此外, 在晶粒内部还存在大量的退火孪晶, 这些孪晶的存在有利于改善合金的强度. 图2为析出物的显微组织和EDS, 可以看到, 基体上分布有2种尺寸不同的白色颗粒状析出相, 较大的白色颗粒状析出相在晶内和晶界随机分布, 经EDS分析为富Ti和Nb的MC型碳化物和富Ti的立方状Ti(C,N)型碳氮化物; 较小的白色颗粒状析出相主要分布于晶界, EDS观察分析表明晶界上析出的呈非连续性分布的颗粒状析出相为富Cr的M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>型碳化物. Ni<sub>3</sub>(Al, Ti, Nb)型 $\gamma'$ 沉淀相为球形颗粒在晶粒内基体中随机分布, 平均尺寸约为20nm, 体积分数约为6%(图2e)<sup>[6]</sup>. 低Ti/Al比合金与高Ti/Al比合金的标准热处理态组织类似, 即Ti/Al比对合金组织无明显影响. 然而,  $\gamma/\gamma'$ 错配度测量结果表明, 高Ti/Al比合金明显大于低Ti/Al比合金, 这与一种35Ni15Cr型铁基高温合金研究结果一致<sup>[22]</sup>, 即Ti/Al比对合金 $\gamma'$ 沉淀相的体积分数和大小无明显影响, 却明显影响该合金的错配度.

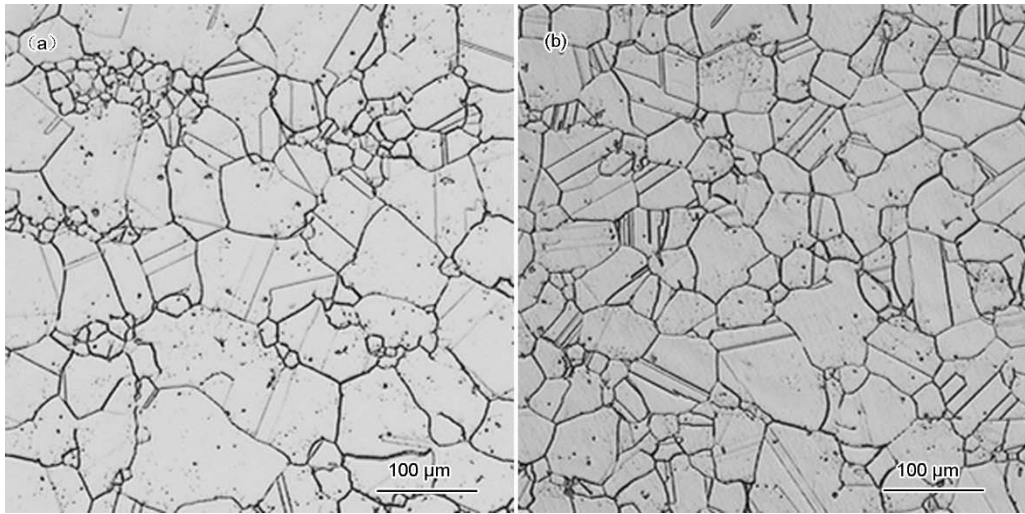


图1 不同Ti/Al比GH984G合金标准热处理态微观组织

Fig.1 OM images showing microstructures of GH984G alloy after standard heat treatment with Ti/Al=1.00 (a) and Ti/Al=1.42 (b)

学布  
属发  
金预  
报  
学布  
属发  
金预

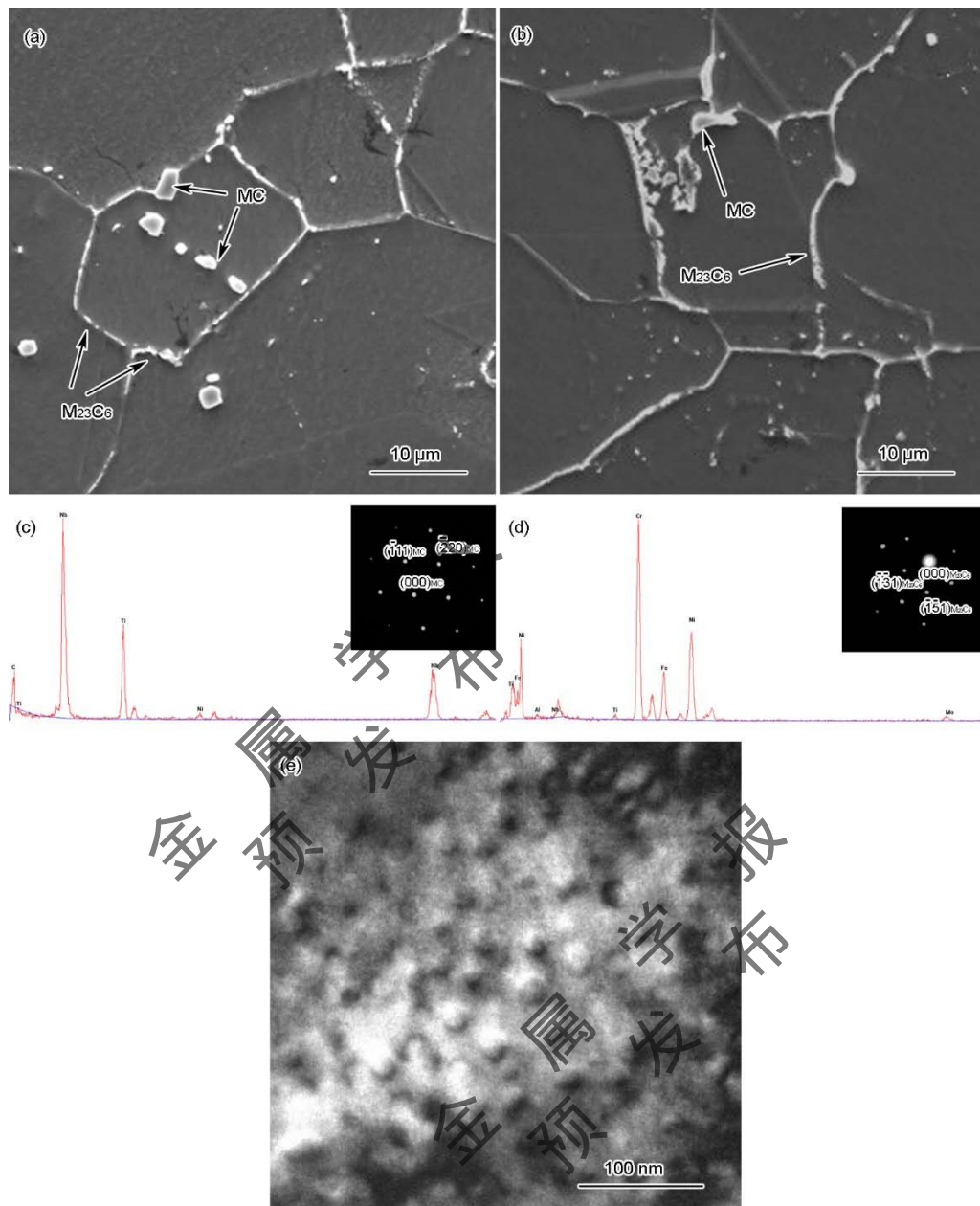


图2不同Ti/Al比合金中析出物的显微组织和EDS

Fig.2 Precipitates after standard heat treatment and EDS (a) SEM image of Ti/Al=1.00; (b) SEM image of Ti/Al=1.42; (c) EDS of MC with the SAEDP in the inset; (d) EDS of  $M_{23}C_6$  with the SAEDP in the inset; (e) TEM image of the ultrafine coherent  $\gamma'$  precipitates

## 2.2 $\gamma'$ 沉淀相的粗化行为

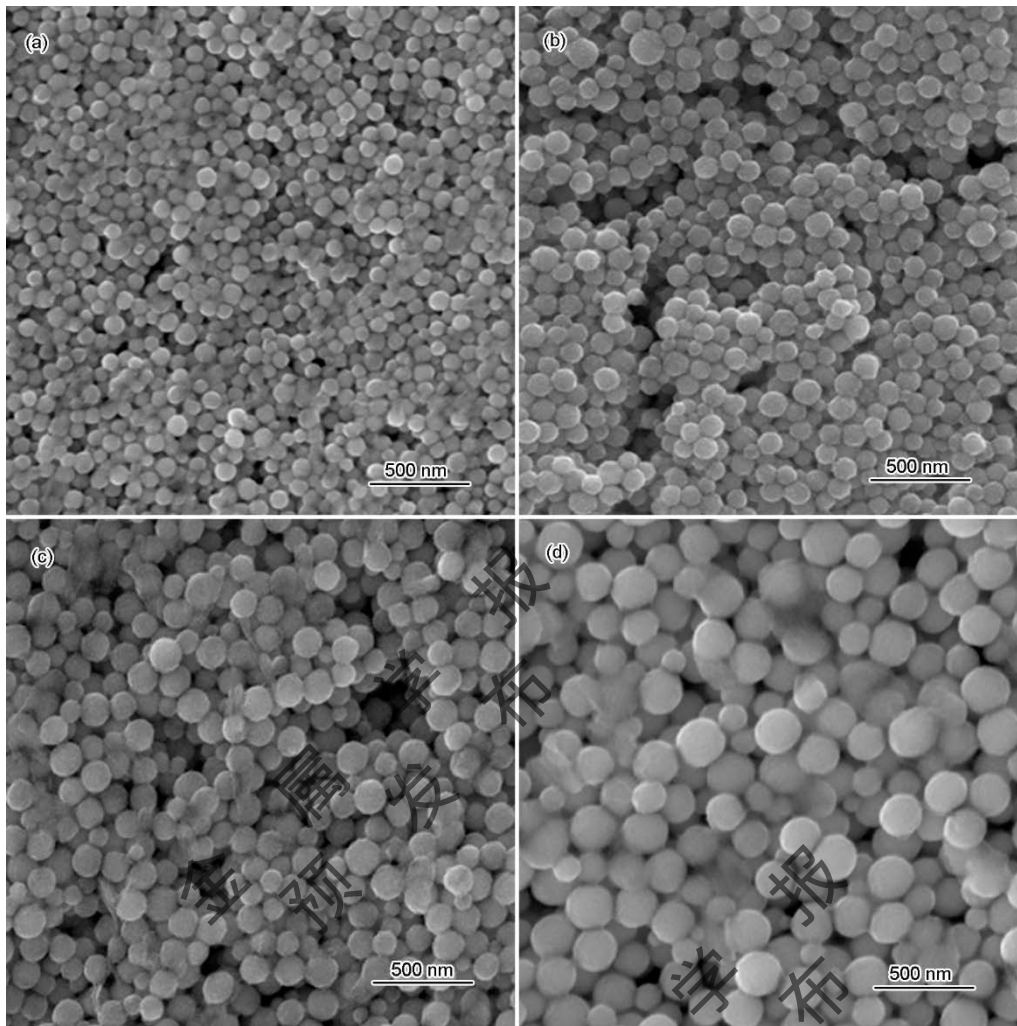


图3 高 Ti/Al 比 GH984G 合金在 750°C 长期时效过程中  $\gamma'$  沉淀相形貌  
 Fig.3  $\gamma'$  morphologies of high Ti/Al GH984G alloy after thermal exposure at 750°C for  
 1000h(a); 3000h(b); 5000h(c); and 10000h(d)

高 Ti/Al 比合金在 750°C 长期时效过程中的  $\gamma'$  沉淀相形貌如图 3 所示。可以看出，在 750°C 时效温度下，随时效时间的延长， $\gamma'$  沉淀相逐渐粗化，但仍然保持球形。这与 K452 和 K446 合金长期时效过程中  $\gamma'$  沉淀相形貌的演化规律一致<sup>[23]</sup>。然而，对 K44 合金的研究却发现，长期时效过程中较大的立方状  $\gamma'$  沉淀相退化而较小的则发生溶解和分裂<sup>[24]</sup>。对 AM1 合金的研究发现，随着  $\gamma'$  沉淀相尺寸的增加  $\gamma'$  沉淀相形貌从球形 → 立方形 → 八重小立方体树枝状转变，从能量最小化的角度进行分析认为， $\gamma'$  沉淀相形貌的演化是界面能和晶格错配引起的应变能相互竞争的结果，相界面能与应变能的相对大小决定了  $\gamma'$  沉淀相的形貌，当  $\gamma'$  沉淀相尺寸较小时，相界面能起主要作用， $\gamma'$  沉淀相为球形，随着  $\gamma'$  沉淀相尺寸增加，应变能逐渐占主要地位， $\gamma'$  沉淀相形貌向立方形、树枝状和不规则形状转变<sup>[25]</sup>。对于高 Ti/Al 比合金，即使在 750°C 时效 10000h， $\gamma'$  沉淀相尺寸也仅仅约为 180nm，而 K452 和 K446 合金中  $\gamma'$  沉淀相尺寸为 300nm 左右时仍为球形，且高 Ti/Al 比合金错配度小于 K452 和 K446 合金，具有较低的应变能，因此，高 Ti/Al 比合金在 750°C 时效 10000h 后的  $\gamma'$  沉淀相尺寸仍小于临界尺寸， $\gamma'$  沉淀相形貌保持球形，无明显变化。低 Ti/Al 比合金以及高 Ti/Al 比合金在 700 和 800°C 时效的  $\gamma'$  沉淀相形貌变化规律与高 Ti/Al 比合金在 750°C 时效时相同。

图 4 所示为 2 种 Ti/Al 比合金  $\gamma'$  沉淀相尺寸随时效时间和温度的变化规律。可以看出，当时效时间小于 3000h 时，随时效温度的升高， $\gamma'$  沉淀相长大速率增大。这是由于合金元素的扩散速率随温度升高明显

增大. 随时效时间的延长,  $\gamma'$ 沉淀相的长大消耗了附近基体中的  $\gamma'$ 沉淀相形成元素, 从而造成  $\gamma'$ 沉淀相附近区域的形成  $\gamma'$ 沉淀相的元素贫化, 因此当时效时间大于 3000h 后,  $\gamma'$ 沉淀相长大速率降低.

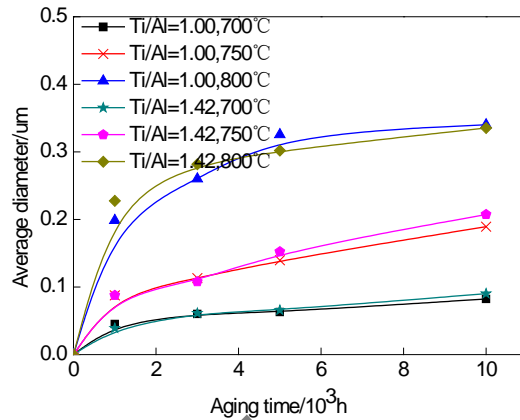


图 42 种 Ti/Al 比合金在长期时效过程中  $\gamma'$ 沉淀相尺寸变化规律

Fig.4 Evolutions of average particle size of  $\gamma'$  precipitates at 700, 750 and 800°C, respectively

另一方面, 尽管 2 种 Ti/Al 比合金标准热处理态  $\gamma'$ 沉淀相尺寸相近, 但 700 和 750°C 时效过程中, 高 Ti/Al 比合金  $\gamma'$ 沉淀相长大速率较快. 而在 800°C 时效过程中, 当时效时间小于 3000h 时, 高 Ti/Al 比合金  $\gamma'$ 沉淀相增长较快, 随时效时间的延长, 低 Ti/Al 比合金  $\gamma'$ 沉淀相长大速率逐渐加快, 使得在时效 10000h 后, 低 Ti/Al 比合金  $\gamma'$ 沉淀相尺寸几乎与高 Ti/Al 比合金  $\gamma'$ 沉淀相尺寸相当. Fleetwood<sup>[26]</sup>的研究工作表明,  $\gamma'$ 沉淀相的粗化速率与合金的共格应变、 $\gamma/\gamma'$ 界面自由能、 $\gamma'$ 沉淀相溶质原子在  $\gamma$ 基体中的浓度和扩散系数密切相关. 镍铁基高温合金中 Ti/Al 比明显影响  $\gamma/\gamma'$ 相的点阵错配度. 图 5 为 2 种 Ti/Al 比合金在 750°C 长期时效过程中错配度随时效时间的变化规律. 可以看出, 高 Ti/Al 比合金错配度明显高于低 Ti/Al 比合金, 且随时效时间的延长合金的错配度趋于恒定. 高错配度导致的共格应变的增加将加速  $\gamma'$ 沉淀相的粗化, 因此, 高 Ti/Al 合金的  $\gamma'$ 沉淀相具有较大的粗化速率. Fell<sup>[27]</sup>的实验结果也表明, 提高 Ti/Al 比引起的共格应变的增大将加速  $\gamma'$ 沉淀相的粗化. 此外, 合金元素在合金中的扩散系数  $D$  可表示为:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (2)$$

式中,  $D_0$  为扩散常数,  $R$  为气体常数,  $Q$  为扩散激活能,  $T$  为热力学温度. 其中 Al 和 Ti 在纯 Ni 中的扩散系数分别为  $1.84 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$  (1372~1553K) 和  $4.1 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$  (1323~1648K)<sup>[28]</sup>, Al 和 Ti 在  $\gamma$  基体中的扩散激活能分别为 284 和 257 kJ/mol<sup>[29]</sup>, 计算得出不同温度下, Al 和 Ti 在  $\gamma$  基体中的扩散系数如表 2 所示. 从表 2 可知, 在 700、750 和 800°C 条件下 Ti 的扩散系数均大于 Al. 合金中  $\gamma'$ 沉淀相的长大由  $\gamma'$ 沉淀相形成元素的扩散控制, 高 Ti/Al 比合金 Ti 含量较高, 因此,  $\gamma'$ 沉淀相的长大速率较快. 800°C 下长期时效后  $\gamma'$ 沉淀相尺寸相当可能是由于合金中 Ti 和 Al 总含量相同, 长期时效后  $\gamma'$ 沉淀相形成元素基本达到平衡.

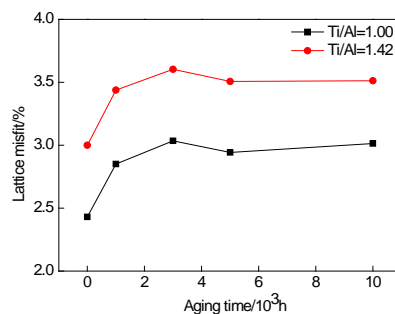


图 5 不同 Ti/Al 比 GH984G 合金经 750°C 长期时效后的  $\gamma/\gamma'$ 错配度

Fig.5  $\gamma/\gamma'$  misfits of different Ti/Al ratio GH984G alloys after long-term aging at 750°C

表 2 Al 和 Ti 在  $\gamma$  基体中的扩散系数

Temperature/ $^{\circ}C$	Al	Ti
700	$1.46 \times 10^{-9}$	$7.1 \times 10^{-9}$
750	$8.1 \times 10^{-9}$	$3.33 \times 10^{-8}$
800	$3.85 \times 10^{-8}$	$1.37 \times 10^{-7}$

图 6 为 2 种 Ti/Al 比 GH984G 合金  $\gamma'$  沉淀相尺寸变化 ( $d^3 - d_0^3$ ) 随时效时间的变化规律。可以看出，合金在 700 和 750 $^{\circ}C$  长期时效过程中  $\gamma'$  沉淀相粗化行为符合 LSW 理论，而在 800 $^{\circ}C$  长期时效过程中，合金均偏离 LSW 理论，Ges<sup>[30]</sup> 等也发现，当时效时间较长时， $\gamma'$  沉淀相粗化速率偏离 LSW 理论，然而，未对其原因进行分析。Berahmand<sup>[31]</sup> 认为其原因是由于  $\gamma'$  沉淀相的粗化过程可分为界面控制和应变控制 2 个阶段：当  $\gamma'$  沉淀相尺寸较小时为界面控制，即  $\gamma'$  沉淀相长大由表面能控制，符合 LSW 理论；当  $\gamma'$  沉淀相尺寸较大时， $\gamma'$  沉淀相长大主要由弹性能控制。 $\gamma'$  沉淀相的长大是表面能和弹性能共同作用的结果，在考虑弹性交互作用能时  $\gamma'$  沉淀相长大的驱动力，即  $\gamma'$  沉淀相总自由能变化  $\Delta E$  可以表示为<sup>[31]</sup>：

$$\Delta E = \Delta E_{sur} + \Delta E_{int} = \gamma_s dA - BdV = \frac{2\gamma_s V}{d} - BV(3)$$

式中， $E_{sur}$  为表面能， $E_{int}$  为弹性交互作用能， $A$  为  $\gamma'$  沉淀相的表面积， $V$  为  $\gamma'$  沉淀相的体积分数， $B$  为常数， $\gamma_s$  为表面张力。

从式中可以看出，随  $\gamma'$  沉淀相尺寸增加，表面能的作用逐渐减小而弹性交互作用能的贡献逐渐增加， $\gamma'$  沉淀相长大的驱动力逐渐减小导致  $\gamma'$  沉淀相长大速率逐渐降低，因此高 Ti/Al 比合金在 800 $^{\circ}C$  高温长期时效时由于  $\gamma'$  沉淀相尺寸明显增大， $\gamma'$  沉淀相长大速率降低，偏离 LSW 理论预测值。

另一方面，根据 LSW 理论：

$$d^3 - d_0^3 = \frac{64\sigma D C_e V_m^2 t}{9RT} = kt(4)$$

式中， $d_0$  为标准热处理态  $\gamma'$  沉淀相尺寸， $\sigma$  为  $\gamma'$  沉淀相与  $\gamma$  基体之间界面能， $C_e$  为溶质平衡系数， $V_m$  为  $\gamma'$  沉淀相的摩尔体积， $k$  为速率常数， $t$  为时间。经典 LSW 理论认为， $\sigma$ 、 $C_e$ 、 $V_m$  和  $D$  为常数，未考虑  $\gamma'$  沉淀相长大过程中  $\gamma'$  沉淀相形成元素扩散系数  $D$  的变化，然而， $\gamma$  基体中元素的扩散系数与元素的流动性有关，随着时效时间的延长， $\gamma'$  沉淀相附近形成  $\gamma'$  沉淀相形成元素贫化区，元素的有效扩散系数减小导致  $\gamma'$  沉淀相的长大速率降低。

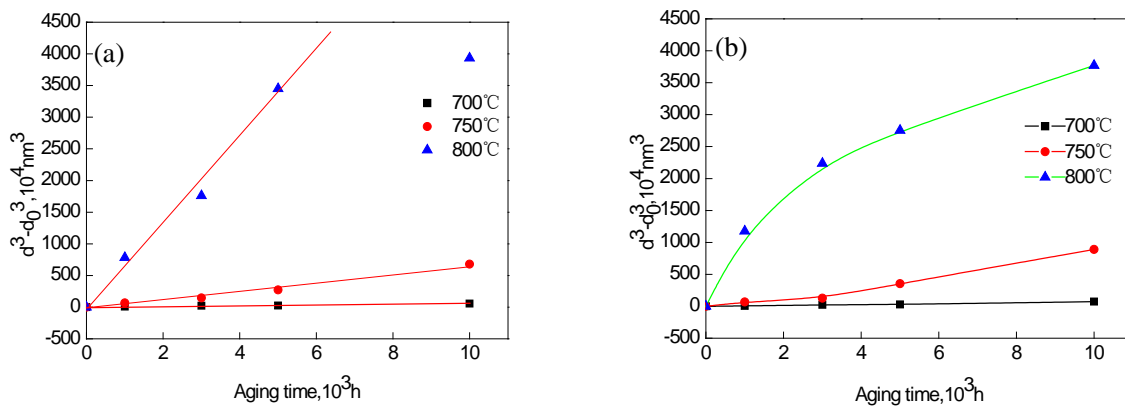


图 6 不同 Ti/Al 比 GH984G 合金中  $\gamma'$  沉淀相的粗化规律

Fig.6 Growth kinetics of  $\gamma'$  precipitates of GH984G: (a) Ti/Al=1.00; (b) Ti/Al=1.42

### 2.3 700 $^{\circ}C$ 拉伸性能

长期时效对合金700℃拉伸性能的影响如表3所示. 可见, 与标准热处理态相比, 2种Ti/Al比合金经700℃时效10480h后屈服强度明显升高, 在750和800℃时效10480h后, 合金的屈服强度明显降低. 此外, 随着时效温度从700℃升高到800℃, 屈服强度明显下降. 延伸率随时效条件的变化规律与强度相反. 700℃时效时, Ti/Al比对标准热处理态和相同时效条件下合金的强度和塑性均无明显影响. 图7为高Ti/Al比合金在长期时效后700℃拉伸试样的断口形貌和位错组态. 可以看出, 合金拉伸断口呈现复杂的断裂特征, 小平面、韧窝和撕裂棱共存并通过撕裂棱连接, 合金断裂方式既有穿晶又有沿晶断裂特征, 为典型的混合断裂. 此外, 与700和750℃长期时效试样的700℃拉伸试样的断口形貌相比, 800℃时效时断口具有更多大而深的韧窝且小平面明显减少, 因此, 高Ti/Al比合金在800℃长期时效后延伸率显著增加. 从位错组态可以看出, (图7d)合金变形机制为典型的切割机制, 所以, 长期时效引起 $\gamma$ 沉淀相的粗化对拉伸性能的影响可以只考虑切割机制<sup>[32]</sup>.

表3 长期时效对合金拉伸性能的影响

Table 3 Effects of long-term aging on GH984G

Alloy state	R <sub>m</sub> /MPa		R <sub>p0.2</sub> /MPa		δ/%		ψ/%	
	Ti/Al=1.00	Ti/Al=1.42	Ti/Al=1.00	Ti/Al=1.42	Ti/Al=1.00	Ti/Al=1.42	Ti/Al=1.00	Ti/Al=1.42
Standard heat treatment	733	745	477	480	42	44	45	42.5
700℃/10480h	745	745	545	535	40	42	43	45
750℃/10480h	640	660	385	400	40	42	43.5	48.5
800℃/10480h	560	565	265	250	64	61	60	59

R<sub>m</sub>- tensile strength; R<sub>p0.2</sub>-yield strength; δ-elongation; ψ-reduction of area

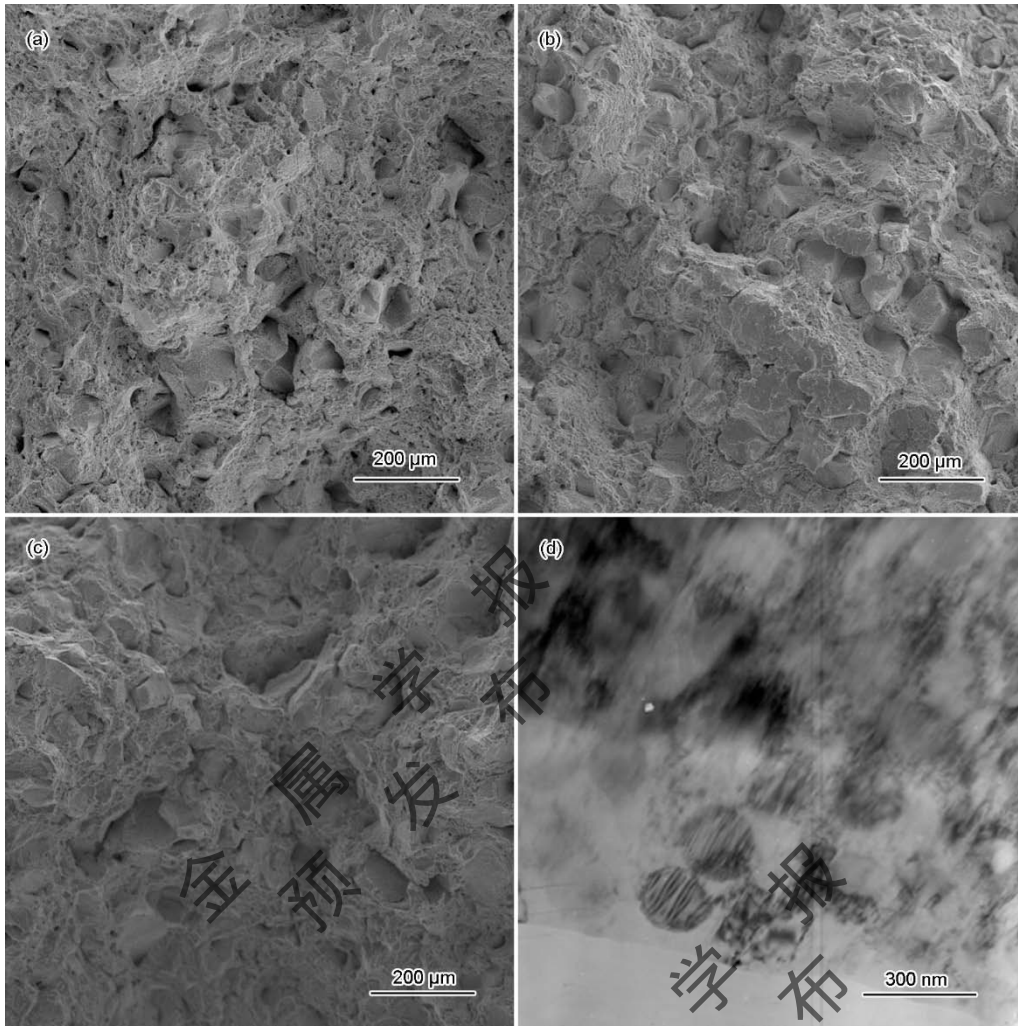


图7高Ti/Al比合金经长期时效后的700°C瞬时拉伸断口形貌和 $\gamma'$ 沉淀相中的位错组态

Fig.7 Micrographs of 700°C tensile fracture surface thermally exposed alloy at: (a) 700°C; (b) 750°C and (c) 800°C for 10480h; (d) TEM morphology of  $\gamma'$  phase in 700°C tensile specimen after aging at 750°C for 10480h

在高温合金中切割机制可分为2种模型：第一个模型为弱相互作用位错对切割<sup>[33]</sup>，其临界分切应力( $\Delta\tau_0$ )为：

$$\Delta\tau_0 = \frac{1}{2} \left( \frac{\gamma_{APB}}{b} \right)^{3/2} \left( \frac{bdV}{\Gamma} \right)^{1/2} m - \frac{1}{2} \left( \frac{\gamma_{APB}}{b} \right) f \quad (5)$$

第二个模型为强相互作用位错对切割<sup>[34]</sup>，其 $\Delta\tau_0$ 为：

$$\Delta\tau_0 = \left( \frac{1}{2} \right) 1.72 \frac{\Gamma V^{1/2} w}{bd} \left( 1.28 \frac{d\gamma_{APB}}{wT} - 1 \right)^{1/2} \quad (6)$$

式中， $\gamma_{APB}$ 为反相畴界(APB)能， $b$ 为Burgers矢量，取0.254nm， $d$ 为 $\gamma'$ 沉淀相尺寸， $V$ 为 $\gamma'$ 沉淀相的体积分数， $V$ 取6%， $\Gamma$ 为位错线张力， $m$ 为与粒子形状有关的数值，对于球形粒子 $m$ 取0.72<sup>[35]</sup>， $w$ 为常数2.8<sup>[41]</sup>。在700，750和800°C的反相畴界能变化很小，因此 $\gamma_{APB}$ 估算为0.28J/m<sup>2</sup>，位错线张力 $\Gamma$ 近似使用恒定的线张力<sup>[33]</sup>：

$$\Gamma = \frac{Gb^2}{2} \quad (7)$$

式中， $G$ 为剪切模量， $G$ 取60GPa。

可这2个模型的前提均为粒子间的共格应力较小。实验合金中的共格应力很小，在计算临界分切应力时，

忽略不计. 在含有高体积分数 $\gamma'$ 相的铸造镍基高温合金中需要引入Labusch-Schwarz修正:

$$\Delta\tau_{LS} = 0.95(1 + C\eta_0)\Delta\tau_0 \quad (8)$$

$$\eta_0 \approx \eta_0^{\min} = \sqrt{V/\pi} \quad (9)$$

式中,  $\Delta\tau_{LS}$ 为L-S模型的临界分切应力,  $\eta_0$ 为L-S参量.

本合金中 $\gamma'$ 沉淀相含量较少, 因此不需要进行L-S修正. 图8所示为2种Ti/Al比合金的 $\Delta\tau_0$ 与 $\gamma'$ 沉淀相尺寸d的关系. 可以看出, 当 $\gamma'$ 沉淀相尺寸较小, 弱相互作用位错对切割 $\gamma'$ 沉淀相机制起作用, 随着 $\gamma'$ 沉淀相尺寸增加, 由弱相互作用位错对切割机制转换为强相互作用位错对切割机制, 临界分切应力在弱-强相互作用发生转换时具有最大值, 经计算得出此时 $\gamma'$ 沉淀相尺寸为48nm. 临界分切应力随 $\gamma'$ 沉淀相尺寸增加呈现先增大后减小趋势. 合金在700℃长期时效后屈服强度的增加可能是由于合金在标准热处理状态 $\gamma'$ 沉淀相尺寸较小, 时效后 $\gamma'$ 沉淀相尺寸增加, 临界分切应力增大, 屈服强度升高. 然而, 经750和800℃长期时效后,  $\gamma'$ 沉淀相尺寸明显增加, 强相互作用起主要作用, 随着 $\gamma'$ 沉淀相尺寸增加, 临界分切应力减小, 屈服强度下降.

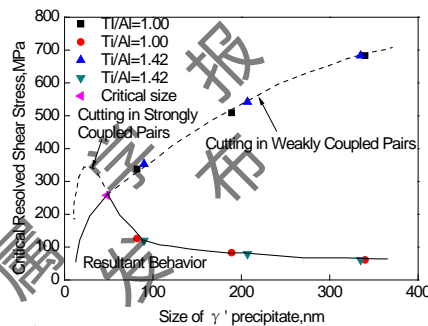


图8不同Ti/Al比合金分切应力与 $\gamma'$ 沉淀相尺寸的关系

Fig.8 Measured critical resolved shear stress ( $\Delta\tau_0$ ) vs size of  $\gamma'$  precipitate for GH984G with different Ti/Al ratios

### 3 结论

- (1) Ti/Al 比对合金标准热处理态的组织特征无明显影响, 高 Ti/Al 比合金具有较高的  $\gamma/\gamma'$  错配度.
- (2)  $\gamma'$  沉淀相为球形, 随时效温度的升高和时效时间的延长,  $\gamma'$  沉淀相逐渐长大且保持球形, Ti/Al 比对合金  $\gamma'$  沉淀相的形貌无明显影响. 在 700 和 750℃ 长期时效时,  $\gamma'$  沉淀相长大符合 LSW 理论, 高 Ti/Al 比合金  $\gamma'$  沉淀相的长大速率较大. 在 800℃ 长期时效时,  $\gamma'$  沉淀相长大驱动力的降低和  $\gamma'$  沉淀相形成元素的贫化使得  $\gamma'$  沉淀相长大偏离 LSW 理论, 长期时效后  $\gamma'$  沉淀相的长大速率明显降低.
- (3) 合金在 700℃ 时效 10480h 后屈服强度明显升高, 在 750 和 800℃ 时效 10480h 后, 合金的屈服强度明显降低, 但延伸率明显增大. 合金强度的变化被归因于  $\gamma'$  沉淀相的长大对合金临界分切应力的影响. 较小的 Ti/Al 比变化对合金 700℃ 拉伸性能无明显影响.

### 参考文献

- [1] Evans ND, Maziasz PJ, Swindeman RW, Smith GD. *Scripta Mater*, 2004;51:503
- [2] Rosler J, Gotting M, Genovese D. *Adv Eng Mater*, 2003;7:469
- [3] Viswanathan V, Purgert R, Rawls P. *Adv Mater Processes*, 2008;8:47
- [4] Zhao S, Xie X, Smith G D, Patel S J. *Mater Sci Eng*, 2003; 96: 355
- [5] Guo J T, Du X K. *Acta Metal Sin*, 2005; 41: 1221
- [6] Guo J T, Du X H. *Acta Metal Sin*, 2005; 41(11): 1221  
(郭建亭, 杜秀魁. 金属学报, 2005;41(11): 1221)
- [7] Wu Q, Song H, Swindeman R W, Shingledecher J P, Vasudevan V K. *Metall Mater Trans*, 2008; 39: 2569
- [8] Krishna R, Hainsworth S V, Gill S P A, Strang A, Atrinson H V. *Metall Mater Trans*, 2013; 44: 1419

- [9]Rautio R, Bruce S. *Adv Mater processes*, 2008; 166: 35
- [10]Shingledecker J P, Pharr G M. *Metall Mater Trans*, 2012; 43: 1902
- [11]Tokairin T, Dahl K V, Danielsen H K, Grumsen F B, Sato T, Hald J. *Mater Sci and Eng*, 2013;565:285
- [12]Li J, Wahi R P. *Acta Metall Mater*, 1995; 43:507
- [13]Sheng L Y, Wang L J, Xi T F, Zheng Y F, Ye H Q. *Materials and Design*, 2011; 32: 4810
- [14]Wang CS, Wang TT, Tan M L, Guo Y A, Guo J T, Zhou L Z. *J Mater Sci Technol*, 2014;  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jmst.2014.07.008>
- [15]Lifshitz I M, Slyozov V V. *J Phys Chem Solids*, 1961; 19:35
- [16]Wagner C Z. *Elektrochem*, 1961;65:581
- [17]Ardell A J. *Acta Metall*, 1972; 20: 61
- [18]Voorhees P W, Glicksman M E. *Acta Metall*, 1984; 32: 51
- [19]Enomoto Y, Tokuyama M, Kawasaki K. *Acta Metall*, 1986; 34: 2119
- [20]Muralidharan G, Chen H. *Adv Mater*, 2000; 1: 51
- [21]Xiao X, Zhao H Q, Wang C S, Guo Y A, Guo J T, Zhou L Z. *Acta Metall Sin*, 2013; 49(4): 421  
(肖旋, 赵海强, 王常帅, 郭永安, 郭建亭, 周兰章. 金属学报, 2013;49(4):421)
- [22]Guo J T. *Acta Metall Sin*, 1978; 3: 227  
(郭建亭. 金属学报, 1978; 3: 227)
- [23]Qin X Z. *PhD Thesis*, Shenyang: Institute of metal research, Chinese academy of sciences, 2004  
(秦学智. 沈阳: 中科院金属研究所博士论文, 2004)
- [24]Hou J S, Guo J T, Zhou L Z. *Acta Metall Sin*, 2006; 42(5): 481  
(侯介山, 郭建亭, 周兰章. 金属学报, 2006;42(5): 481)
- [25]Grosdidier T, Hazotte A, Simon A. *Mater Sci Eng*, 1998: 183
- [26]Sims C T, Stoloff N S, Hagel W C, translated by Zhao J, Zhu S J, Li X G, Wang F G. *Superalloy*. Dalian:  
Dalian university of technology Press, 1992: 69  
(Sims C T, stoloff N S, Hagel W C 著, 赵杰, 朱世杰, 李晓刚, 王富岗译. 高温合金. 大连: 大连理工大学出版社, 1992:69)
- [27]Fell E A, *Metall*, 1961; 157: 63
- [28]Minamino Y, Jung S B, Yamane T, Hirao K. *Metall Mater Trans*, 1992;10:2783
- [29]Gomez-Acebo T, Navarcorena B, Castro F. *J Phase Equilibria*, 2004; 25: 237
- [30]Ges A, Fornaro O, Palacio H. *J Mater Sci*, 1997; 32: 3687
- [31]Berahmand M, Sajjadi S A. *Taylor Francis Online*, 2012; 8: 85
- [32]Hou J S, Zhang Y L, Guo J T, Ji G, Zhou L Z, Ye H Q. *Acta Metall Sin*, 2004;40:579  
(侯介山, 张玉龙, 郭建亭, 冀光, 周兰章, 叶恒强. 金属学报, 2004;40:579)
- [33]Brown L M, Ham R K. *Applied Science*, 1971
- [34]Huther W, Reppich B. *Metall*, 1978; 69:628
- [35]Reppich B. *Acta Metall*, 1982;30:87