

镍基高温合金 γ' 相析出的经典动态模型及应用 *

石宇野¹⁾ 焦少阳^{1,2)} 董建新¹⁾ 张麦仓¹⁾

1) 北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083

2) 中国核电工程有限公司, 北京 100840

摘要 基于经典形核理论, 考虑温度和保温时间对沉淀相析出的影响, 建立了镍基高温合金中 γ' 沉淀相析出模型. 同时结合 GH738 合金在等温时效实验条件下获得的 γ' 相析出特征值数据, 验证模拟计算结果的相对正确性. 结果表明, 沉淀相析出过程经典动态模型可较好预测多元复杂镍基合金体系 γ' 相以均匀形核为主的析出过程. 进一步利用该模型对 GH80A, GH738, U720Li 和 DD407 共计 4 种典型高温合金计算分析了 Al 和 Ti 含量及其比值变化对 γ' 相析出行为的影响. 结果表明, 对于 γ' 相平衡态含量, Al 的作用程度比 Ti 大; 而在 Al+Ti 总量不变的前提下, Ti 含量增加将对提高 γ' 相的析出驱动力, 从而减少完全析出时间有较大的贡献; Ti 含量的增加也将使得沉淀相在析出初期的数量增加, 而尺寸减小.

关键词 经典形核理论, 高温合金, 沉淀相, 模拟计算

中图分类号 TG132.3

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2012)06-0661-10

CLASSICAL PRECIPITATION DYNAMIC MODEL OF γ' PHASE OF NICKEL-BASED SUPER ALLOYS AND APPLICATIONS

SHI Yuyue¹⁾, JIAO Shaoyang^{1,2)}, DONG Jianxin¹⁾, ZHANG Maicang¹⁾

1) School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083

2) China Nuclear Power Engineering Co. Ltd., Beijing 100840

Correspondent: DONG Jianxin, professor, Tel: (010)62332884, E-mail: jxdong@ustb.edu.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.51071017)

Manuscript received 2011-12-06, in revised form 2012-04-12

ABSTRACT Based on the classical nucleation theory, and considering the effects of heat temperature and preservation time on precipitation, the γ' precipitation model in nickel-based superalloy was established. In combination with the characteristic value data of γ' precipitation which was got by isothermal aging experiment of GH738 alloy, the relative accuracy of simulation result was verified. Results show that the classic dynamic model of the precipitation can better forecast that γ' phase of multiple complex nickel-based alloy system mainly precipitate by uniform nucleation. Further, precipitation model was combined with four typical superalloys GH80A, GH738, U720Li and DD407. The effects of the contents of Al, Ti and its ratio change on the precipitation of γ' were calculated and analyzed. Results showed that the better role of Al than Ti on equilibrium content. Under the premise of equal amount of Al + Ti, the increasing of Ti had a greater contribution to the driving force of precipitation and complete precipitation time, and increased the volume fraction of the beginning of precipitation, but reduced the size of precipitated phase.

KEY WORDS classical nucleation theory, super alloy, precipitate, simulation

目前, 针对镍基高温合金中不同相演化规律的模拟计算研究已有很多, 主要包括经典理论和相场理论, 对 γ' 相

的析出过程研究是其中的一项主要内容. 这是因为镍基高温合金在应用中往往通过基体中共格析出的 γ' 相来强化合金的力学性能, γ' 相作为主要强化相, 其形貌、含量及尺寸对合金的使用性能起到决定性作用. 对于含 Al 或/和 Ti 的镍基高温合金中 γ' 相析出过程的模拟研究已有不少, 如基于相场理论的研究: Wang 等^[1] 基于 2D 模型模拟计算了 Ni-Al 合金中 γ' 有序相随着时间的演化过程;

* 国家自然科学基金资助项目 51071017

收到初稿日期: 2011-12-06, 收到修改稿日期: 2012-04-12

作者简介: 石宇野, 男, 1986 年生, 硕士生

DOI: 10.3724/SP.J.1037.2011.00769

Wang 等^[2]利用 3D 模型模拟计算了 Ni-Al 合金中 γ' 有序相的回溶规律, 在模拟的过程中考虑到了晶粒尺寸分布和长程有序参数等的变化对 γ' 有序相回溶规律的影响, 并首次利用一维颗粒回溶模型进行了验证. 同样, 利用经典理论在相关参数精确求解的前提下也能够预测出 γ' 相的演化规律, 如 Gale 等^[3]在研究 Ni-Al-Cr 合金中溶质元素浓度对 γ' 相析出规律的影响时, 首先通过实验研究了合金的形核和长大过程, 然后基于经典形核理论和长大公式, 成功解释了合金成分变化对 γ' 相析出规律的影响. Mao^[4]利用经典理论研究典型粉末镍基高温合金 Rene88DT 和 U720Li 中 γ' 相的析出规律, 并模拟计算了冷却速率对 γ' 相析出规律的影响. Booth-Morrison 等^[5]利用经典形核理论研究了 Ni-Cr-Al 合金中溶质元素浓度对沉淀相析出动力学的影响, 结果表明, 基于经典形核理论计算得到的形核数量与通过原子探针断面 X 射线扫描仪测量得到的沉淀相数量密度基本吻合, 即利用经典形核理论可以有效计算得到沉淀相在析出过程中的数量变化. 但以上的报道其研究对象均为 γ' 相析出规律, 如何在对不同合金中 γ' 相演变规律的研究基础上深入研究强化相主要形成元素 Al 和 Ti 对不同合金 γ' 相析出行为特征的贡献程度, 则未见报道.

对于镍基高温合金微观组织的实验研究报道很多^[6-10], 可借助多种实验手段进行, 如扫描电镜 (SEM), 透射电镜 (TEM) 和 X 射线衍射分析 (XRD) 等, 但实验研究有其局限性. 由于镍基高温合金热处理过程中沉淀相形核和析出速率很快, 仅通过实验不能很好地给出沉淀相析出随时间变化的规律, 通过模拟计算可较好地呈现沉淀相析出时其特征值的动态变化过程. 为此, 本工作基于经典动态模型的建立, 在系统研究不同合金体系 γ' 相析出特征的基础上, 深入研究强化元素对 γ' 相动态析出特征的影响规律, 为深化 γ' 沉淀相的微观组织特征设计提供理论依据.

1 模型建立

对经典理论中沉淀相在析出过程中的热力学驱动力、长大方式及回溶过程等的变化规律进行系统讨论分析. 模型中关键输入量 (合金平衡态下各相成分和活度系数) 由热力学计算软件 Thermo-Calc 求得, 此外, 模型中涉及到的元素互扩散系数由动力学软件 DICTRA 计算求得, 上述商业软件的运用保证了模型输入量的可靠性, 从而提高了计算结果与实验验证结果的准确性. 本文所用模型的特点是以经典理论为基础, 结合上述软件计算的热力学和动力学数据, 经编程进行系统计算分析, 进一步与实验相结合, 因此, 所建立的模型与以往报道的相比更具完整性和可靠性.

在模拟沉淀相析出过程时, 在保证模拟计算过程与实际析出状况相一致的前提下, 需要先从沉淀相析出热力学

驱动力、析出相与基体界面结构及析出阻力进行时间离散化处理, 进而对沉淀相数量密度、尺寸大小和体积分数进行离散化计算, 通过描述析出相的数量密度、尺寸大小和体积分数等特征值实现对沉淀相析出过程变化特征的模拟, 从而最终得到沉淀相析出过程的经典动态模型.

1.1 沉淀相析出热力学驱动力及析出阻力计算

对于镍基合金, 考虑多元复杂体系中沉淀相析出热力学驱动力, 对于合金组元为 n 的体系, 其单位体积沉淀相析出热力学驱动力 ΔG_v 为

$$\Delta G_v = \frac{RT}{V_p} \sum_{i=1}^n [x_i^\beta \cdot \ln\left(\frac{a_i^{\alpha'}}{a_i^\alpha}\right)] \quad (1)$$

式中, R 为摩尔气体常量; T 为合金时效温度; V_p 为沉淀相的体积; x_i^β 为沉淀相中组元 i 的溶质浓度; $a_i^{\alpha'}$ 为沉淀相完全析出时基体中组元 i 的活度; a_i^α 为合金中组元 i 的初始活度.

研究^[11-14]表明, 对于镍基高温合金, 从基体析出的 γ' 相与基体成共格关系. 沉淀相与基体成共格界面时, 会形成弹性应变场, 析出时需要克服该弹性应变场, 所以通常将该弹性应变能作为沉淀相析出的阻力. 共格应变中给出的弹性应变能 G_{el} 为

$$G_{el} = 4G\delta_d^2 V_p \quad (2)$$

式中, G 为合金剪切弹性模量; δ_d 为沉淀相与基体的错配度.

在求解沉淀相析出过程的临界形核功和形核率时, 除求得共格引起的弹性应变能, 还需计算比界面能的变化. 共格界面的界面能由两部分构成: 一部分是与界面面积有关的由原子键改变所产生的能量; 一部分是与体积有关的由沉淀相与母相形成畸变所产生的共格弹性畸变能. 由于成分变化所引起的共格界面的比界面能 σ_{ch} 为

$$\sigma_{ch} = n_s z_s (C_\alpha - C_\beta)^2 \frac{\Delta H}{N_A} \quad (3)$$

式中, n_s 为单位面积上的原子数; z_s 为界面上单个原子所形成的异种原子键数, 在 fcc 的 (111) 面上等于 3; C_α 为基体中溶质元素的浓度; C_β 为沉淀相中溶质元素的浓度; ΔH 为沉淀相析出的焓变化; N_A 为 Avogadro 常数. 弹性应变能所引起的比界面能 σ_{el} 为

$$\sigma_{el} = 4G\delta_d^2 a_m \quad (4)$$

式中, a_m 为基体的晶格常数. 因此, 共格应变的比界面能 σ_{co} 为

$$\sigma_{co} = \sigma_{ch} + \sigma_{el} \quad (5)$$

1.2 沉淀相析出密度及尺寸计算

根据经典形核理论, 沉淀相析出时体系总自由能的变

化 $\Delta F(r)$ 为

$$\Delta F(r) = (\Delta G_{ch} + \Delta G_{el}) \frac{4}{3} \pi r^3 + 4\pi r^2 \sigma_{co} \quad (6)$$

式中, ΔG_{ch} 为沉淀相析出体系的 Gibbs 自由能的降低; ΔG_{el} 为析出过程中引起的弹性应变能的变化; r 为沉淀相析出时的晶核半径. 上式对 r 求导取其值为 0 时, 表示析出驱动力正好等于析出阻力, 可计算沉淀相析出的临界晶核尺寸 R^* 为

$$R^* = \frac{-2\sigma_{co}}{\Delta G_{ch} + \Delta G_{el}} \quad (7)$$

将式 (7) 带入式 (6) 得出沉淀相析出的临界形核功 ΔG^* 为

$$\Delta G^* = \frac{16\pi \cdot \sigma_{co}^3}{3(\Delta G_{ch} + \Delta G_{el})^2} \quad (8)$$

形核率 I 定义为每单位时间单位体积内形成的核心数目, 它是描述转变动力学的重要参数, 可通过求解沉淀相析出的临界形核功及溶质元素在合金基体中的扩散激活能得到, I 的表达式为

$$I = n_V A^* v_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{RT}\right) \quad (9)$$

式中, n_V 表示单位体积中能够形成核心的原子位置数; A^* 为临界核心表面能接受原子的原子位置数, 由基体与沉淀相的基本结构决定; v_0 为原子的振动频率; ΔG_m 表示原子迁移激活能.

考虑新相核心为球状核心的长大速率, 则不同等温度时效条件下沉淀相核心长大公式为

$$r = \sqrt{r_0^2 + 2D \frac{C_0 - C_\alpha}{C_\beta - C_\alpha} t} \quad (10)$$

式中, r 为球状新相核心不同时刻的半径; r_0 为临界形核半径; D 为溶质原子扩散系数; C_0 为合金溶质初始浓度; t 为时效时间.

当沉淀相完全析出时, 新相接近平衡态时的数量, 但此时系统仍然具有很高的总界面能, 即系统仍不稳定. 为减小总界面能, 颗粒将以大颗粒长大、小颗粒溶解的方式粗化, 即会存在 Gibbs-Thomson 效应, 根据 Ostwald 熟化理论^[15,16] 可以得到不同形状的沉淀相在发生粗化时的平均尺寸 \bar{r} 为

$$\bar{r}(T, t)^3 = \sqrt[3]{\bar{r}(T, t-1)^3 + \frac{8D\sigma_{co}V_m C_\infty}{9RT(C_\beta - C_\infty)} t} \quad (11)$$

式中, C_∞ 为沉淀相的曲率半径为无限大时界面上母相的浓度. 值得注意的是, 当沉淀相完全析出后, 其体积分数基本保持不变, 随着沉淀相尺寸的不断长大, 沉淀相的总颗

粒数将逐渐减少.

基于沉淀相形核率和长大速率, Johnson 和 Mehl^[17] 最早提出了恒温转变动力学曲线的数学表达式, 在计算沉淀相转变动力学过程时假设形核率和长大速率是恒值且不随时间变化而变化, 同时沉淀相和基体之间晶体取向相同, 且形核地点在整个合金内随机分布. 沉淀相析出的体积分数 X 为

$$X = 1 - \exp\left(-\frac{1}{4} Av^3 It^4\right) \quad (12)$$

式中, A 为沉淀相的形状系数, 球状时为 $4\pi/3$; v 为沉淀相的长大速率.

对于形核率和长大速率随时间变化的情况, 沉淀相析出的动力学公式为

$$X = 1 - \exp(-Bt^{n'}) \quad (13)$$

式中, B 和 n' 为取决于转变类型的参数, 对于界面控制长大的情况, n' 取值在 1—4 之间, 对于扩散控制长大的情况, n' 取值在 1/2—5/2 之间.

2 计算方法与实验方法

基于热力学计算软件 Thermo-Calc 求得合金平衡态下各相成分和活度系数, 同时利用动力学软件 DICTRA 计算求得元素互扩散系数, 通过 Matlab 软件包进行程序设计, 建立起针对镍基高温合金沉淀相析出的动态模型. 利用该模型对沉淀相析出过程的热力学驱动力、析出阻力及沉淀相析出特征 (如体积分数、数量密度和尺寸大小等) 进行离散计算. 本文所建立的镍基合金中沉淀相析出过程的经典动态模型主要流程如图 1 所示.

选用 4 种典型镍基高温合金 GH80A, GH738, U720Li 和 DD407 作为研究对象, 表 1 给出 4 种合金

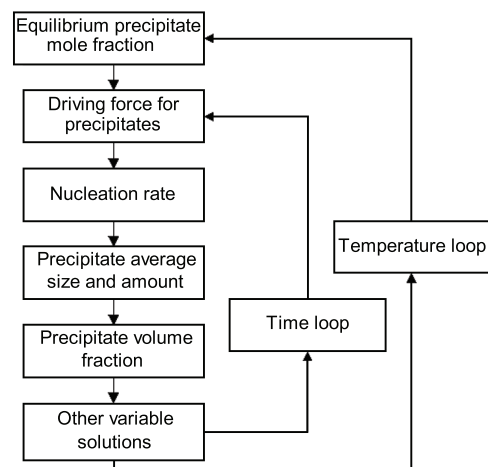


图 1 经典动态模型中沉淀相析出过程的模拟流程图

Fig.1 Precipitation process simulation flow chart of precipitated phase based on classical dynamic model

表 1 4 种高温合金化学成分
Table 1 Chemical compositions of four superalloys

Alloy	(mass fraction, %)											
	Al	Ti	Cr	Mo	Co	W	Ta	Fe	Si	Mn	C	Ni
GH80A	1.72	2.37	19.37	—	0.04	—	—	1.02	0.08	0.02	0.07	Bal.
GH738	1.37	3.22	19.78	4.72	13.82	—	—	0.04	—	—	0.04	Bal.
U720Li	2.50	5.00	16.00	3.00	14.70	1.25	—	—	—	—	0.015	Bal.
DD407	6.00	2.00	8.00	2.25	5.50	5.00	3.50	—	—	—	—	Bal.

的化学成分, 4 种合金的 Al+Ti 含量从 4% 增加到 8%, Ti/Al 比值从 0.33 增加到 2. 进一步选用 GH738 合金经 1080 °C 固溶 4 h 水淬后在 760, 800 和 850 °C 时效 0.5, 4, 16 和 50 h. 经上述等温时效处理后的试样, 经过砂纸打磨、机械抛光、电解抛光和电解侵蚀, 最后通过场发射扫描电子显微镜 (FESEM) 观察 γ' 相形貌, 在观察过程中对 γ' 相的形貌、尺寸大小及分布进行统计测量.

3 结果与讨论

3.1 等温时效 γ' 相析出行为的计算模拟与验证

程序需输入的变量包括: 基于 Thermal-Calc 热力学软件计算所得的不同温度下沉淀相平衡态成分和相应温度各组元活度系数; 基于动力学软件 DICTRA 得到的各组元互扩散系数和扩散激活能; 热处理温度和时间; 合金的剪切强度、点阵常数等相关参数. 根据沉淀相和基体中元素成分变化计算结果, 给出 GH738 合金分别在 760, 800 和 850 °C 进行等温时效时 γ' 相析出过程的热力学驱动力、体积分数和数量变化, 如图 2 所示. 图 2a 表明, 760 °C 进行等温时效时析出驱动力最大, 该温度下时效时间为 13.5 h 时 γ' 相体积分分数趋于恒定值, 把此时间称为 γ' 相的完全析出时间; 800 °C 的完全析出时间为 9.3 h, 850 °C 时为 12.5 h. 760 °C 时析出驱动力最大, 但完全析出时间最长, 850 °C 的较 800 °C 的析出驱动力小, 完全析出时间则较长. 图 2c 显示沉淀相数量密度在接近完全析出时达到最大值, 随后开始减小, 这是由于沉淀相在完全析出后, 其体积分分数基本保持不变, 随着沉淀相不断长大粗化, 沉淀相的数量会不断减少. 同时, 沉淀相颗粒密度随温度的升高而降低, 这是由于温度升高基体中溶质元素的过饱和度会降低, 沉淀相析出的驱动力下降, 导致沉淀相的形核率降低, 最终使得温度越高沉淀相数量密度越低.

为验证以上模型和计算方法的可靠性, 选用 GH738 合金经 1080 °C 保温 4 h 固溶处理水淬后 (1080 °C γ' 相已完全回溶^[18]), 分别在 760, 800 和 850 °C 等温时效不同时间, 并对 γ' 相进行 SEM 观察 (图 3 所示). 统计沉淀相时效 0.5, 4 和 16 h 后析出体积分数, 将实验测量值与模拟结果对比 (见图 2b), 两者数值相近, 模拟结果与实验结果基本吻合. 同时, 根据模型可以计算出随时效温度和时间变化的 γ' 相尺寸长大规律, 如图 4 所示. 同时通

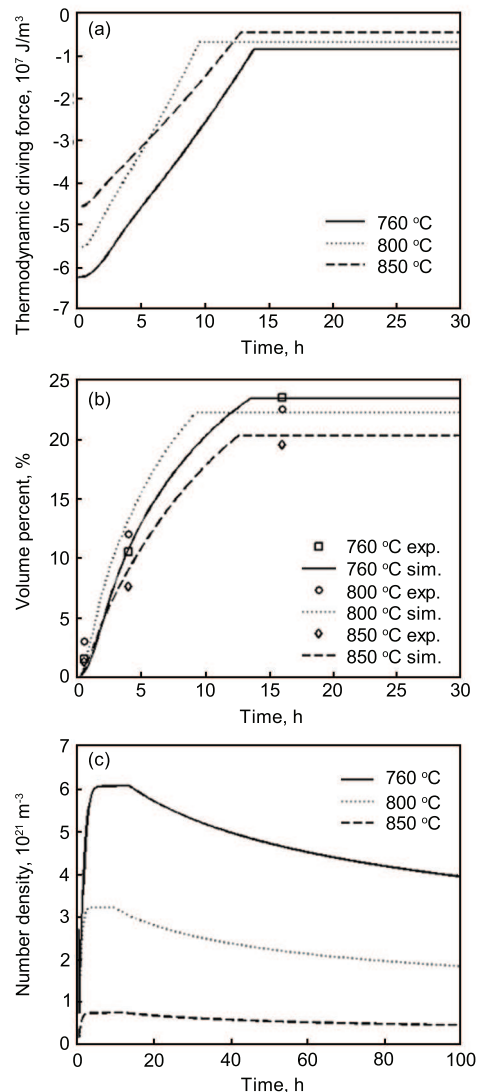


图 2 GH738 合金在不同温度等温时效时 γ' 相析出过程的模拟结果

Fig.2 Simulated precipitation of precipitated phases at different isothermal aging temperatures
(a) thermodynamic driving force
(b) volume percent
(c) number density

过实验观察统计图 3 中 γ' 相测量尺寸, 并与模型计算的 γ' 相尺寸相对比 (图 4). 可发现 γ' 相长大趋势模拟结果与实验结果吻合良好. 表明基于经典动态模型计算得到镍

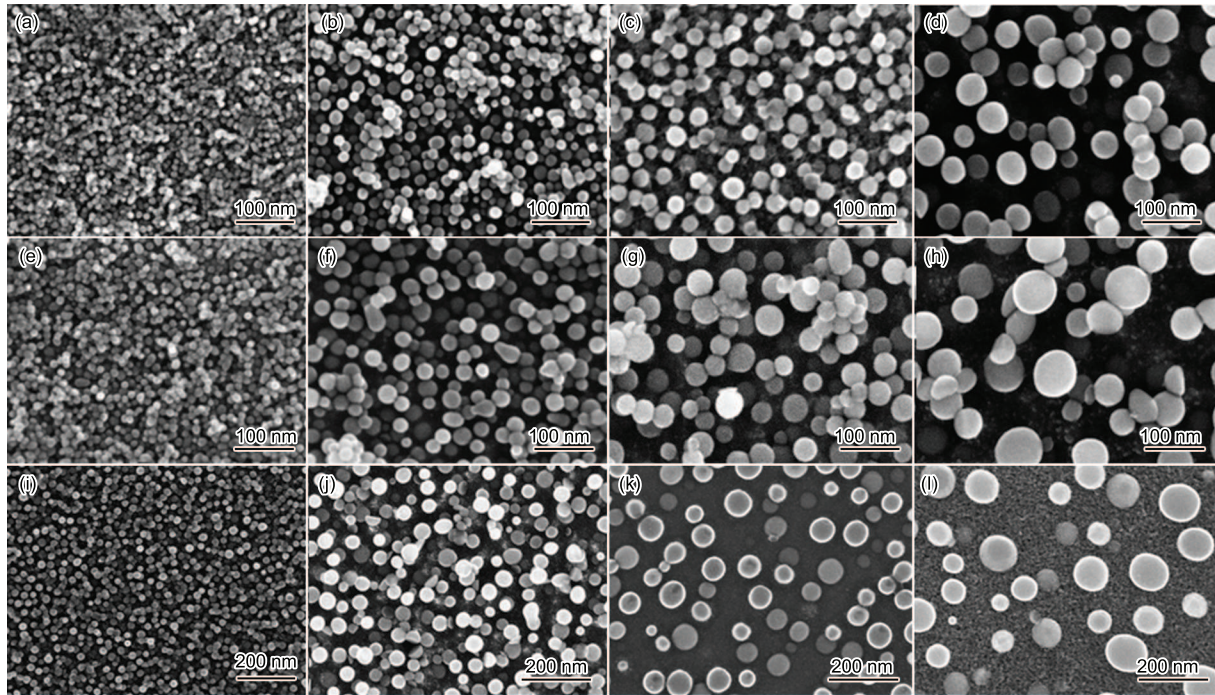


图 3 不同等温时效条件下, 时效不同时间后的 γ' 相形貌

Fig.3 Microstructures of γ' phase after aged at 760 °C for 0.5 h (a), 4 h (b), 16 h (c), 50 h (d); 800 °C for 0.5 h (e), 4 h (f), 16 h (g), 50 h (h); 850 °C for 0.5 h (i), 4 h (j), 16 h (k), 50 h (l)

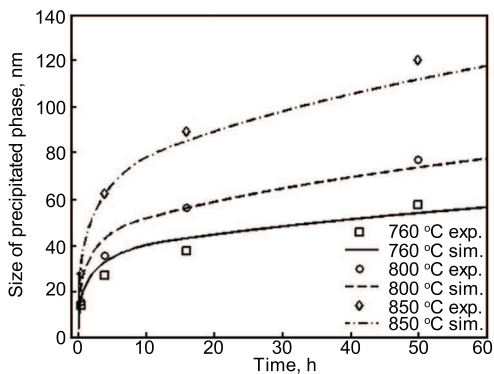


图 4 不同温度等温时效时 γ' 相尺寸的计算值与测量值

Fig.4 Measured and calculated size of precipitated phases at different isothermal aging temperatures

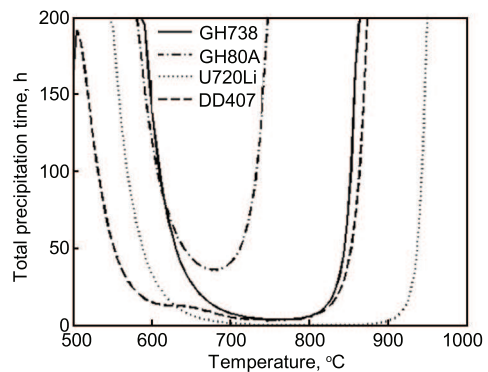


图 5 4 种高温合金沉淀相完全析出曲线

Fig.5 Complete precipitation curves of four superalloys

基高温合金中 γ' 相尺寸的计算结果是可靠的。

3.2 γ' 相析出行为的对比分析及影响因素

上述通过实验数据验证了经典动态模型计算镍基高温合金 γ' 相析出行为结果的可靠性, 下面利用此模型对典型高温合金中 γ' 相的析出特征进行对比分析, 揭示不同合金成分对 γ' 相析出的贡献程度和规律。

选用 4 种 Al+Ti 和 Ti/Al 含量都不同的典型镍基高温合金 GH80A, GH738, U720Li 和 DD407 作为分析对象。在计算时定义析出的体积分数达到其平衡态体积分数的 99% 时沉淀相完全析出。图 5 为这 4 种高温合金的沉淀相完全析出曲线。根据形核理论, 在时效温度较低时, 高温合金中的基体过饱和度较高, 沉淀相析出驱动力较

高, 但溶质原子的扩散速率较慢; 时效温度升高, 更接近沉淀相相变转变温度, 溶质原子扩散速率较快, 但基体的过饱和度较低, 沉淀相的析出驱动力下降, 因此, 沉淀相的析出速率随着温度的下降呈现先增加后降低的过程, 即合金的完全析出曲线呈 C 型。

由于每种高温合金的成分和元素含量不同, 因此其对应的各时效温度下沉淀相析出时间也不一样。由表 1 可知, DD407 和 U720Li 合金中 Al+Ti 总含量较高, 分别为 8% 和 7.5%, 此外, DD407 合金中含有 3.5% 的 Ta, 上述元素为 γ' 相的重要组成元素。相比而言, GH738 和 GH80A 合金中加入的 Al+Ti 总含量较低, 分别为 4.59% 和 4.09%。计算结果显示, 在 630 °C 以上进行时效, U720Li 合金的沉淀相析出速率最快, DD407 合金次

之, GH80A 和 GH738 合金相对慢一些. 实际上对 U720Li 合金经 1220 °C 保温 4 h 使 γ' 相完全回溶后冰盐水淬快速冷却, 对随后的组织形貌进行观察 (图 6), 可见, 细小的 γ' 相已经析出, 如此快速冷却也不能抑制 γ' 相的析出. 虽然 DD407 合金的 γ' 相形成元素比 U720Li 要多, 但在通常的时效温度区间后者的析出更快, 因此可以认为, 完全析出时间不仅与 Al+Ti 的含量成正相关, 可能还与其它影响因素有关.

为进一步分析其影响因素和影响程度, 对 4 种合金的析出驱动力进行计算. 图 7 为 4 种合金沉淀析出热力学驱动力曲线. 可见, 表明相同温度下 U720Li 初始析出驱动力最大, 其次为 DD407, GH80A 和 GH738 初始析出驱动力较小. 虽然 U720Li 初始驱动力最大, 但在 600 °C 时 γ' 相完全析出时间比 DD407 更长. 当温度升高到 650 °C, 2 种合金的完全析出时间则反之 (见图 7b). 因此, 单从某一因素考虑很难全面描述 γ' 相的析出行为.

图 8 给出 4 种合金分别在 2 种温度下 γ' 相尺寸和体积分数的对比结果. 在 600 °C 时效初期 (图 8a), U720Li 中 γ' 相长大速率最快, 这与 U720Li 合金初期 γ' 相快速析出且难以抑制的现象相符^[19], 时效约 50 h 后, DD407 中 γ' 相尺寸超过 U720Li, 总体而言 DD407 和 U720Li 合金 γ' 相长大较快, GH80A 和 GH738 较慢. 将温度提高至 650 °C 时, γ' 相长大更快 (图 8b), 说明 γ' 相长大对温度敏感. 图 8c 比较了 4 种合金在 600 °C 下析出 γ' 相的体积分数, 可知 DD407 和 U720Li 合金中 γ' 相构成元素含量较高, 析出 γ' 相更多, 而 GH80A 和 GH738 合金 γ' 粒子相对较少; 对比图 8d (650 °C) 可以发现, γ' 相析出体积分数随温度变化不大.

图 9 为温度变化对 GH80A 合金析出驱动力及尺寸的影响. 在 600 °C, 温度较低, 基体相的过饱和度较大, 故 GH80A 沉淀相开始析出驱动力较大, 随着温度上升, 过饱和度下降, 初始析出驱动力降低; 当驱动力降低至析出阻力以下稳定值, 沉淀相析出过程已完成, 故析出驱动力刚到达稳定值时的时间即为合金在该温度下完全析出时间. GH80A 中 γ' 相在 700 °C 以下长大缓慢, 当时效温度升

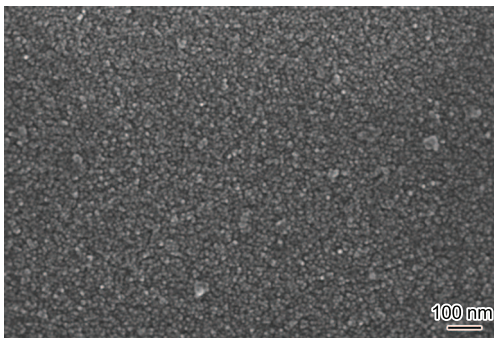


图 6 U720Li 合金完全回溶冰盐水淬后微观组织
Fig.6 Microstructure of U720Li quenched by brine

至 750 °C 时, γ' 相长大迅速, 表明 GH80A 中 γ' 相尺寸对于温度变化十分敏感.

据以上分析可知, γ' 相析出行为的影响因素之间有相互影响的关联行为, Al+Ti 含量将影响 γ' 相的析出驱动力, 但影响又不仅仅只局限于 Al+Ti 总含量的多少. 这可能与 Al 或 Ti 对 γ' 相析出行为的贡献有不同的作用程度有关.

3.3 Al 和 Ti 含量对 γ' 相析出行为的作用程度

为考察单方面因素的影响, 需控制 Al 和 Ti 成分分配比, 在考虑 Al+Ti 总含量变化情况时使 Ti/Al 比值保持不变, 同样在考虑 Ti/Al 含量比变化情况时使 Al+Ti 总含量保持不变. 在模拟 Al+Ti 总含量变化时, 设定 Ti/Al 含量比值不变, 为 1.38; 同样在模拟 Ti/Al 含量比变化时, 设定 Al+Ti 总含量不变, 为 4.09%.

图 10 分别为 Al+Ti 总含量变化及 Ti/Al 含量比变化对 GH80A 合金在 650 和 700 °C 时效温度下沉淀相析出驱动力的影响曲线. 可知, Al+Ti 总含量增加和 Ti/Al 比增加均会提高 GH80A 沉淀相析出驱动力, 且随时效时间延长, 驱动力下降更快. 进一步可知, 在总量不变的前提下, Ti/Al 比增加使得驱动力增加较快, 说明 Ti 对沉淀相驱动力的贡献比 Al 大.

除影响沉淀相析出驱动力, Al 和 Ti 成分变化还影响平衡态下沉淀相的析出量. 图 11 给出 Al+Ti 总含量和 Ti/Al 比对 GH80A 沉淀相平衡态析出量影响的计算结

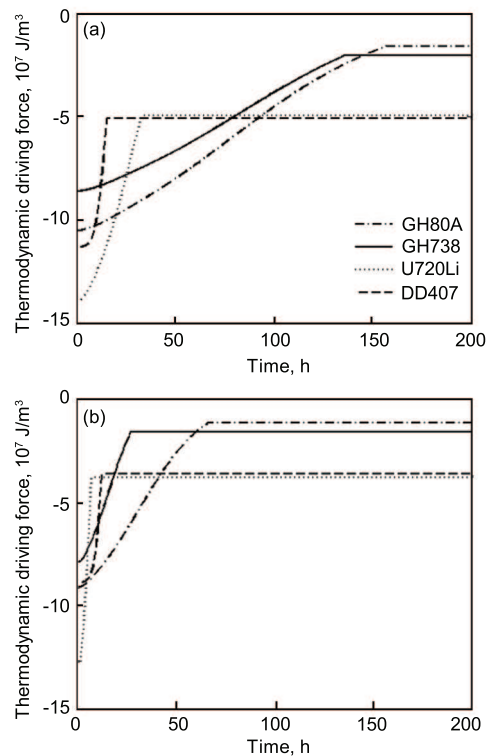


图 7 4 种高温合金在 600 和 650 °C 时的析出驱动力

Fig.7 Driving force of four superalloys at 600 °C (a) and 650 °C (b)

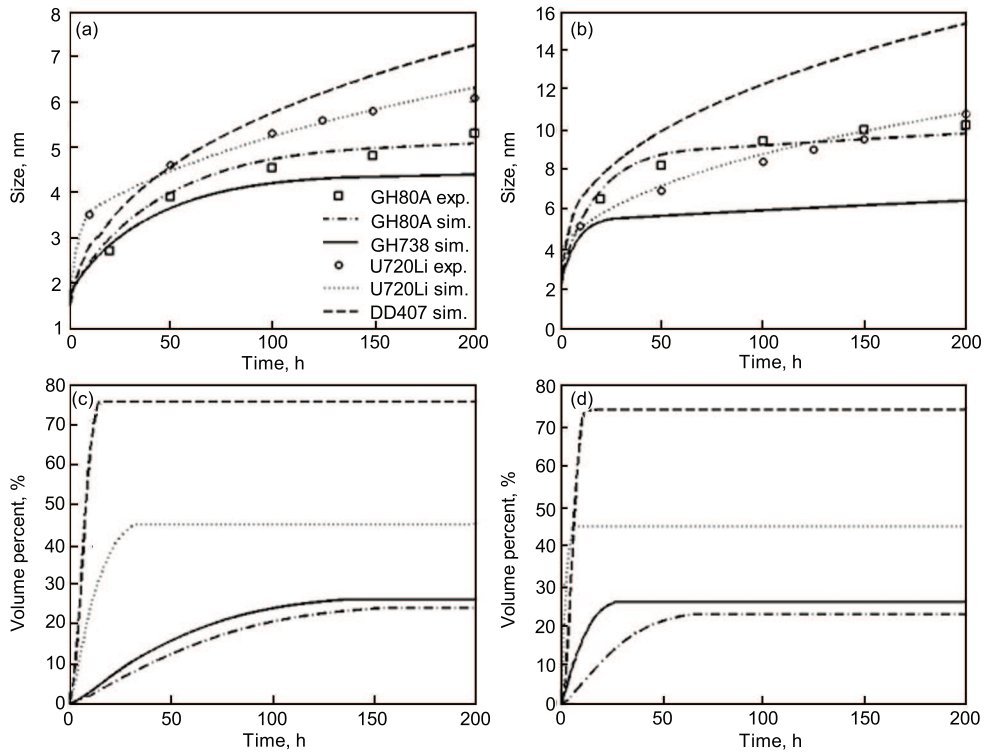


图 8 4 种高温合金在 600 和 650 °C 析出表征曲线

Fig.8 Size (a, b) and volume percent (c, d) curves of four superalloys at 600 °C (a, c) and 650 °C (b, d)

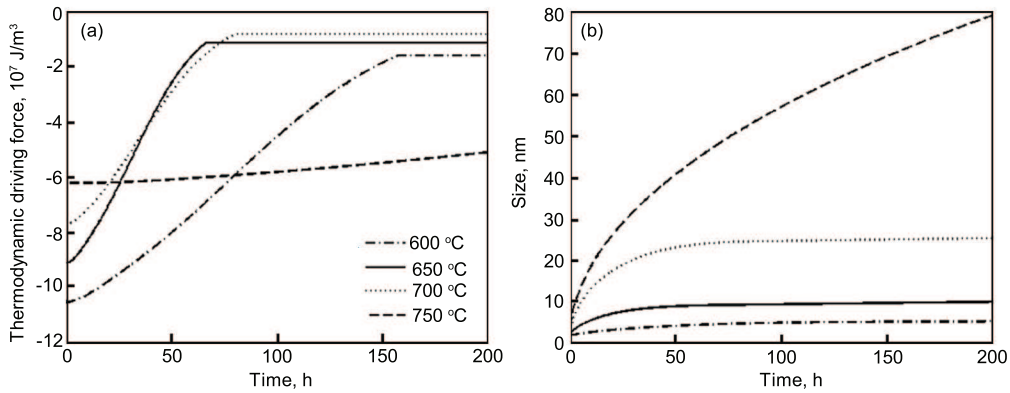


图 9 GH80A 合金在不同温度下沉淀相析出驱动力及尺寸变化曲线

Fig.9 Driving force (a) and size (b) of GH80A at different temperatures

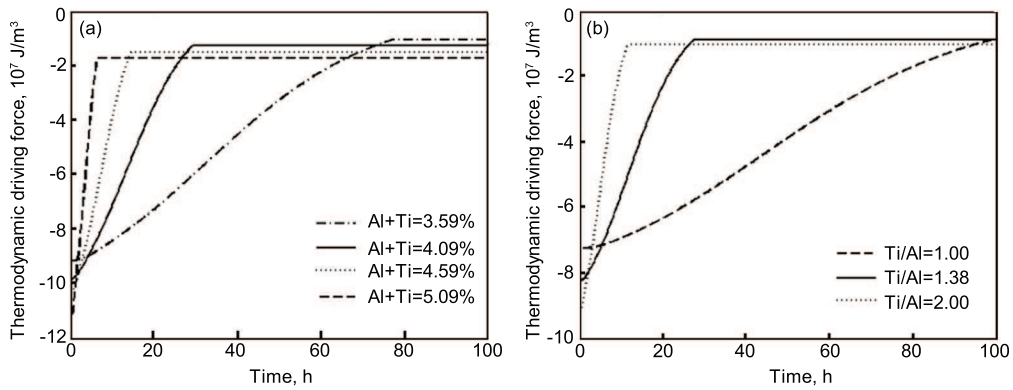


图 10 Al 和 Ti 成分变化对 GH80A 沉淀相析出驱动力的影响

Fig.10 Variational driving force of GH80A precipitated phase with different components of Al+Ti at 650 °C (a) and Ti/Al at 700 °C (b)

果. 可知, 随着时效温度升高, GH80A 沉淀相平衡态析出量下降, 且下降趋势变陡. Al+Ti 含量升高和 Ti/Al 比减小, 都将使 GH80A 合金沉淀相平衡态析出量增多. 因此可以认为, 对于沉淀相平衡态含量而言, Al 对沉淀相含量增加的贡献要比 Ti 大.

图 12 给出 Al 和 Ti 成分变化对沉淀相完全析出时间影响的计算结果. Al+Ti 含量增加使沉淀相平衡态析出含量增加 (图 11a), 但增幅有限, 另一方面 Al+Ti 含量增加提高了沉淀相析出驱动力 (图 10a), 在相同时效温度下, 析出驱动力的高低直接决定沉淀相完全析出时间的长短, 故 Al+Ti 含量增加使合金中沉淀相完全析出时间变短. 这一结论与图 10a 中 Al+Ti 含量较高的合金中驱动力随时效时间下降更快的表现一致. 随着 Ti/Al 比增加, 沉淀相完全析出时间变短, 这与 Ti/Al 比增加促使沉淀相析出 (图 10b) 和沉淀相平衡态下析出含量减少 (图 11b) 所导致的完全析出时间变短的结果一致. 因此, 可推断出, 在 Al+Ti 总量不变的前提下, Ti 含量增加将对 γ' 相的快速完全析出有较大的贡献, 而 Al 次之.

合金沉淀相析出驱动力上升, 同时完全析出时间变短, 可知沉淀相在析出过程中, 沉淀相尺寸长大变缓, 同样, 平衡态沉淀相析出含量变化时, 也会引起沉淀相析出

体积分数的变化. 图 13 和 14 分别给出了 Al 和 Ti 成分变化对 GH80A 合金沉淀相析出尺寸和体积分数的影响的模拟结果. 可见, 在 Al+Ti 总量相等时, Ti 含量的增加将使得沉淀相在析出初期的体积分数增加, 而尺寸减小.

综上所述可以认为, 在 Al 和 Ti 含量对 γ' 相的影响程度上, Ti 主要影响析出的驱动力, 使得初始析出数量增加, 析出时间和尺寸减小. 故而 Ti 含量增加将会对 γ' 相的初始析出行为有更为直接的影响, 由此可以解释虽然 DD407 的 Al+Ti 总量较 U720Li 高 (而后者 Ti/Al 要高出前者约 6 倍), 但后者的完全析出时间则要较快. 实际上图 6 的实验结果也表明, 不管采取何种冷却方式, U720Li 合金在 γ' 相完全固溶后快速冷却均都不能抑制其析出, 这可能与 U720Li 有较高的 Ti/Al 比有关.

通过上述结果可推断出, Ti/Al 比升高或 Al+Ti 总含量增加, 均使 γ' 相析出热力学驱动力增大, 且驱动力随着沉淀相析出下降迅速, 沉淀相析出时间变短, 完全析出曲线下移, 这样会使得析出的 γ' 相尺寸变小, 有利于 γ' 相组织的细化. 增加 (或减少) Ti 含量会同时引起 Ti/Al 比和 Al+Ti 总含量增加 (减少), 而增加 (或减少) Al 含量对 Ti/Al 比和 Al+Ti 总含量 2 个变量的影响是相反的. 因此认为 Ti 含量变化对于镍基高温合金 γ' 相析出驱动力、完全析出时间和尺寸大小的影响较 Al 更明显, 而 Al 含量变化则对 γ' 相的析出体积分数的影响较 Ti 明显.

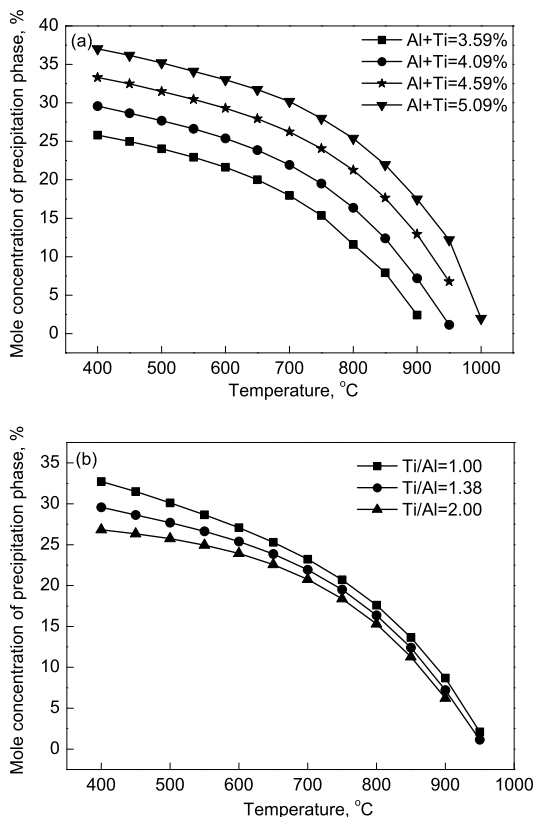


图 11 Al 和 Ti 成分变化对 GH80A 沉淀相平衡态析出摩尔分数的影响

Fig.11 Variational mole concentration of GH80A precipitated phase in equilibrium state with different components of Al+Ti (a) and Ti/Al (b)

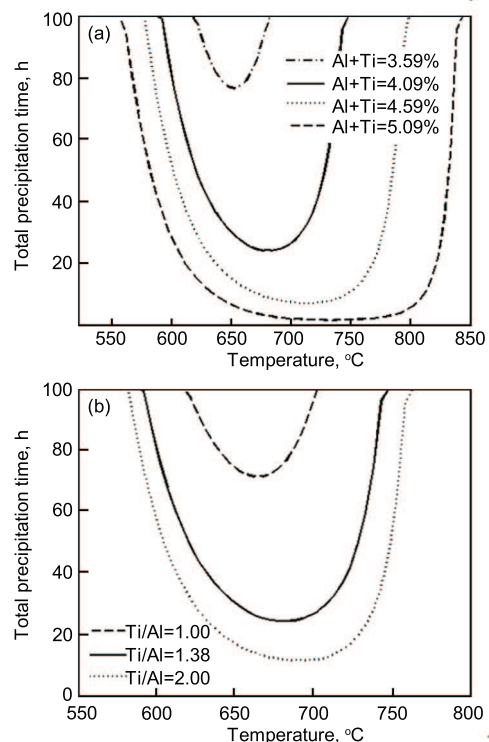


图 12 Al 和 Ti 成分变化对 GH80A 沉淀相完全析出时间的影响

Fig.12 Variational complete precipitation curves of GH80A precipitated phase with different components of Al+Ti (a) and Ti/Al (b)

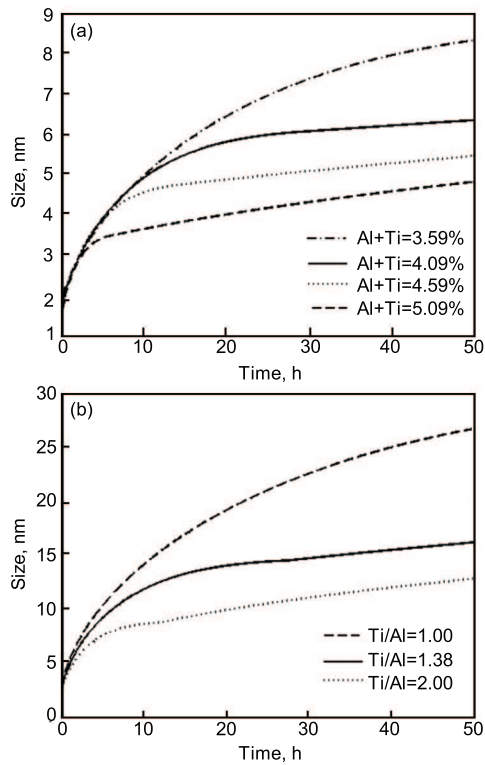


图 13 Al 和 Ti 成分变化对 GH80A 沉淀相析出尺寸影响

Fig.13 Variational size of GH80A precipitated phase with different components of Al+Ti at 650 °C (a) and Ti/Al at 700 °C (b)

为了进一步分析 Ti 和 Al 含量对 γ' 相析出作用程度的不同影响,以 U720Li 合金为例,将 Al+Ti 含量从原始的 7.5% (Al=2.5%, Ti=5.0%) 按比例降低至 5.5% (Al=1.83%, Ti=3.67%) 及将 Ti/Al 比从 2 : 1 降低至 1.5 : 1 (Al=3.0%, Ti=4.5%), 其余成分不变,模拟成分调整后完全析出曲线变化情况,如图 15 所示.可见,减少 Al+Ti 含量或降低 Ti/Al 比确实提高了 U720Li 合金完全析出时间,降低了 γ' 相析出速率,规律性与 GH80A 合金结果一致,说明由 GH80A 合金得到的 Al 和 Ti 对 γ' 相析出行为的影响规律可适用于一般镍基高温合金.

因此,在进行镍基高温合金成分设计时,可考虑通过改变 Ti 和 Al 含量及比例来影响合金强化相析出行为,其影响规律为:

- (1) 若要增加 γ' 相的含量(即体积分数),则增加 Al 或 Ti 的含量均可,但 Al 对 γ' 相含量的贡献比 Ti 大;
- (2) 若要增加 γ' 相的初始析出数量(即增加形核率),则要在总量一定的前提下,提高 Ti 含量的比例;
- (3) 若要减少 γ' 相的完全析出时间,则要在总量一定的前提下,提高 Ti 含量的比例;
- (4) 若要获得较大尺寸的 γ' 相,则可在总量一定的前提下,提高 Al 的含量(即减少 Ti/Al 比);
- (5) 若要获得细小数量多的 γ' 相,则在增加总量的

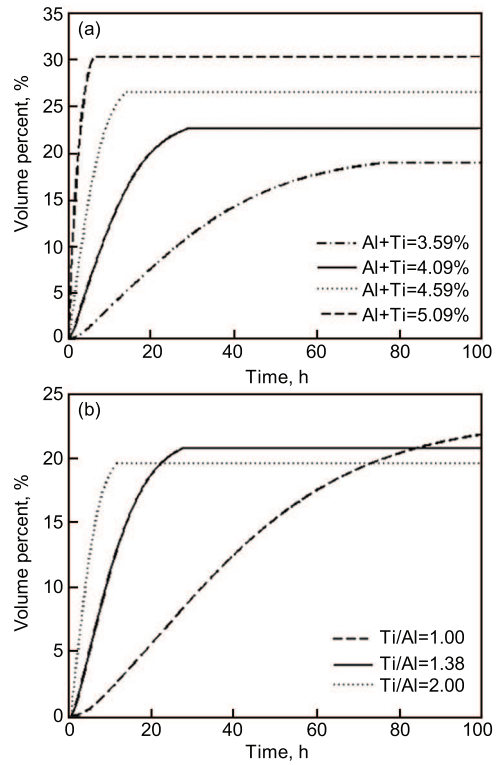


图 14 Al 和 Ti 成分变化对 GH80A 沉淀相析出体积分数影响

Fig.14 Variational volume percent of GH80A precipitated phase with different components of Al+Ti at 650 °C (a) and Ti/Al at 700 °C (b)

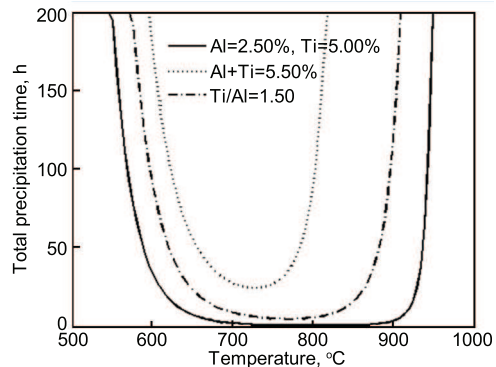


图 15 Al 和 Ti 成分变化对 U720Li 沉淀相完全析出时间的影响

Fig.15 Variational complete precipitation curves of U720Li precipitated phase with different components of Al and Ti

前提下,提高 Ti/Al 的比值.

4 结论

(1) 建立了镍基高温合金沉淀相析出的经典动态模型,在精确求得相关参数的前提下,可较好预测多元复杂镍基合金体系沉淀相以均匀形核为主的析出过程.

(2) 通过模型计算 GH738 合金不同热处理条件下沉淀相尺寸和体积分数,并通过实验研究了 GH738 镍基高温合金在等温时效过程中 γ' 相析出尺寸和体积分数等的变化规律,计算值与实验测量结果基本一致,表明利用沉

淀相析出过程的经典动态模型, 可以模拟计算镍基合金 γ' 相的析出行为.

(3) 利用模型结合 4 种典型高温合金计算分析了 Al 和 Ti 成分变化对于 γ' 相析出行为的影响. 结果表明, 对 γ' 相平衡态含量而言, Al 的贡献比 Ti 大; 而在 Al+Ti 总量不变的前提下, Ti 含量增加将对 γ' 相的析出驱动力和完全析出时间有较大的贡献; 并使得沉淀相在析出初期数量增加, 尺寸减小.

参考文献

- [1] Wang Y, Banerjee D, Su C C. *Acta Mater*, 1998; 46: 2983
- [2] Wang G, Du D S, Ma N. *Acta Mater*, 2009; 57: 316
- [3] Gale W F, Nemani R V, Horton J A. *J Mater Sci*, 1996; 31: 1681
- [4] Mao J. *PhD Thesis*, West Virginia University, Morgantown, 2002
- [5] Booth-Morrison C, Weninger J, Sudbrack C K, Mao Z, Noebe R D, Seidman D N. *Acta Mater*, 2008; 56: 3422
- [6] Kelekanjeri S K, Gerhardt R A. *Electrochim Acta*, 2006; 51: 1873
- [7] Yao Z H, Dong J X, Zhang M C, Yu Q Y. *Trans Mater Heat Treat*, 2011; 32(10): 43
(姚志浩, 董建新, 张麦仓, 于秋颖. 材料热处理学报, 2011; 32(10): 43)
- [8] Oja M, Chandran K S, Tryon R G. *Int J Fatigue*, 2010; 32: 551
- [9] Moat R J, Pinkerton A J, Li L, Withers P J, Preuss M. *Acta Mater*, 2009; 57: 1220
- [10] Wisniewski A, Beddoes J. *Mater Sci Eng*, 2009; A510: 266
- [11] Wang Y, Sun F, Dong X P, Zhang L T, Shan A D. *Acta Metall Sin*, 2010; 46: 334
(王 衣, 孙 峰, 董显平, 张澜庭, 单爱党. 金属学报, 2010; 46: 334)
- [12] Wang M G, Tian S G, Yu X F, Qian B J. *Rare Met Mater Eng*, 2010; 39: 268
(王明罡, 田素贵, 于兴福, 钱本江. 稀有金属材料与工程, 2010; 39: 268)
- [13] Zhu T, Wang C Y, Gan Y. *Acta Phys Sin*, 2009; 58: 156
(朱 弢, 王崇愚, 干 勇. 物理学报, 2009; 58: 156)
- [14] Wen Y H, Zhu T, Cao L X, Wang C Y. *Acta Phys Sin*, 2003; 52: 2520
(文玉华, 朱 弢, 曹立霞, 王崇愚. 物理学报, 2003; 52: 2520)
- [15] Lifshitz I M, Slyozov V V. *J Phys Chem Sol*, 1961; 19: 35
- [16] Wagner C. *Z Elektrochem*, 1961; 65: 581
- [17] Wang X D, Wang Q, Jiang J Z. *J Alloys Compd*, 2007; 440: 189
- [18] Hong C M, Dong J X, Zhang Y F, Zhang M C, Zheng L. *Rare Met Mater Eng*, 2009; 38: 510
(洪成森, 董建新, 张玉峰, 张麦仓, 郑 磊. 稀有金属材料与工程, 2009; 38: 510)
- [19] Song X P, Li H Y, Gai J F, Chen G L. *Acta Metall Sin*, 2005; 41: 1233
(宋西平, 李红宇, 盖靖峰, 陈国良. 金属学报, 2005; 41: 1233)

(责任编辑: 迟 美)