

# 一种新型镍基粉末高温合金的过固溶热处理研究

程俊义<sup>1</sup>, 朱立华<sup>2</sup>, 马向东<sup>1</sup>, 肖磊<sup>1</sup>, 计红军<sup>2</sup>, 郭建政<sup>1,3</sup>

(1. 深圳市万泽中南研究院有限公司, 广东 深圳 518000)

(2. 哈尔滨工业大学(深圳) 先进焊接与连接国家重点实验室, 广东 深圳 518055)

(3. 中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 湖南 长沙 410083)

**摘要:** 本工作研究了热处理工艺对一种新型第3代镍基粉末高温合金 WZ-A3 的  $\gamma'$  相组织的影响规律。主要探究了不同升降温速率的差热分析、干预式冷却实验、过固溶冷速及时效制度对 WZ-A3 合金的  $\gamma'$  相的回溶与析出行为以及对  $\gamma'$  相的尺寸和微观组织的影响规律。结果表明: 过固溶热处理冷却时不同冷速下, WZ-A3 合金  $\gamma'$  相的开始析出温度介于 1148~1165 °C, 最大析出率温度介于 1028~1037 °C; 采用更慢的冷速能进一步观察到  $\gamma'$  相次第析出; 过固溶热处理的温度对冷却析出的二次  $\gamma'$  相的尺寸无明显影响; 过固溶热处理后的冷速与冷却析出的  $\gamma'$  相尺寸成反比, 采用幂函数  $y=1490.74x^{-0.509}$  能较好地反映这一关系, 其中,  $y$  为  $\gamma'$  相尺寸 (nm),  $x$  为冷却速度 (°C/min); 800 °C 短时时效对二次  $\gamma'$  相尺寸和形貌无明显影响; 实验合金  $\gamma'$  相粗化激活能为 278 kJ/mol。

**关键词:** 第3代镍基粉末高温合金; 热处理; 显微组织;  $\gamma'$  相

中图分类号: TG146.1<sup>+</sup>5

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2022)10-3722-10

镍基粉末高温合金具有优异的综合性能而被广泛地用作航空发动机涡轮盘材料<sup>[1-3]</sup>, 其微观组织中具有高体积分数且细小弥散分布的  $\gamma'$  强化相 ( $\text{Ni}_3\text{Al}$ )。有序的  $\text{L1}_2$  结构  $\gamma'$  强化相弥散嵌合在  $\gamma$  基体里, 组成了独特的  $\gamma/\gamma'$  双相微观组织。这一组织里通常包含  $\gamma$  相基体、相对大尺寸的一次  $\gamma'$  相、冷却析出的二次  $\gamma'$  相和小尺寸的三次  $\gamma'$  相。 $\gamma'$  相的体积分数、颗粒尺寸、间距和形貌等是影响最终成品性能的关键因素, 并且可通过热处理对其进行调控<sup>[4,5]</sup>, 以获得最优性能。通常来说, 镍基粉末高温合金涡轮盘会采用亚/过固溶热处理+时效热处理。通过过固溶热处理可消除从热等静压工艺 (HIP) 中遗传的大尺寸一次  $\gamma'$  相, 使其回溶于基体中; 而亚固溶热处理会保留一次  $\gamma'$  相以钉扎晶界抑制高温热处理中的晶粒长大。二次和三次  $\gamma'$  相会在固溶处理后的冷却过程和时效热处理的过程中形核、析出、粗化<sup>[4,6]</sup>。冷却过程析出细小的二次  $\gamma'$  相可以增强沉淀强化, 有利于合金的中低温屈服强度和蠕变抗力。广大学者对  $\gamma'$  相与热处理之间的联系、 $\gamma'$  相与性能之间的联系进行了大量的研究。过固溶热处理之后的冷却过程影响二次  $\gamma'$  相和三次  $\gamma'$  相的析出动力学行为, 很大程度上决定了析出相的形貌、尺寸

和分布<sup>[7-9]</sup>,  $\gamma'$  相平均尺寸与冷却速度呈反比关系。对于镍基粉末高温合金而言,  $\gamma'$  相的尺寸和分布 (PSD) 强烈影响合金的力学性能<sup>[4,6,9-11]</sup>。Jackson 等学者<sup>[6]</sup>观察到合金的硬度随热处理后冷却速度的提高而增强, 利用沉淀强化模型解释这一现象, 并提出了位错对  $\gamma'$  相的强切割和弱切割机制, 这一理论建立了  $\gamma'$  相尺寸和分布与合金的硬度和拉伸性能之间的联系。Manonukul 等学者<sup>[12]</sup>研究发现,  $\gamma'$  相的尺寸也强烈影响合金的蠕变变形行为, 当  $\gamma'$  相的尺寸低于某一阈值时, 蠕变变形主要是基体的位错切割  $\gamma'$  相。一旦超过这一阈值, 蠕变变形由位错绕过  $\gamma'$  相占主导地位。这一研究成果建立了  $\gamma'$  相尺寸和分布与蠕变机制之间的联系。然而, 较粗的  $\gamma'$  相有利于抑制合金的疲劳裂纹扩展<sup>[13]</sup>。本工作的实验合金采用一种自主研发的国产第3代镍基粉末高温合金 WZ-A3<sup>[14-17]</sup>。通过实验和理论分析研究合金过固溶热处理后  $\gamma'$  相的冷却析出行为以及  $\gamma'$  相尺寸调控方法, 探讨该合金  $\gamma'$  相的可调控性, 为该合金的进一步发展提供参考。

## 1 实验

实验合金为自主研发的第3代镍基粉末高温合金

收稿日期: 2021-10-28

基金项目: 国家科技重大专项 (2017-VI-0009-0080); 深圳市工业和信息化局项目 (201806071354163490, 201806071114243770); 广东省重点领域研发计划 (2019B010935001)

作者简介: 程俊义, 男, 1986 年生, 硕士, 深圳市万泽中南研究院有限公司, 广东 深圳 518000, 电话: 0755-82731326, E-mail: 1025046204@qq.com

WZ-A3<sup>[14-17]</sup>, 其主要化学成分见表 1。制备过程如下: 氩气雾化 (AA) 制粉, 粉末筛分后装包套脱气; 经 1150 °C/4 h 热等静压成  $\Phi 50$  mm $\times$ 145 mm 圆柱形锭坯; 随后经热挤压工艺制备成  $\Phi 25$  mm $\times$ 480 mm 实验用棒材, 挤压温度、挤压速度、挤压比分别为 1120 °C、25 mm/s、4.7:1。通过 STA 504 差热分析仪测定 WZ-A3 合金的差热升温与降温曲线, 进而研究合金的  $\gamma'$  相的溶解与析出温度。差热分析试验样品均在 200 mg 以下, 尺寸为 0.3 mm $\times$ 0.3 mm $\times$ 0.8 mm。实验中, 3 组样品自室温分别以 5、20、60 °C/min 速率升至 1500 °C, 随后再以同等速率降温至室温。干预式冷却实验通过将多个 1/4 圆形  $\Phi 8$  mm $\times$ 12 mm 小试验件置于 KSL-1400 马弗炉中以 10 °C/min 升温至 1230 °C 保温 4 h, 分别缓慢炉冷至 1100、1000、950、800 和 660 °C 后水冷, 并使用德国蔡司 Sigma 300 场发射扫描电镜非量化分析  $\gamma'$  沉淀相的析出行为。固溶实验将 1/4 圆形的  $\Phi 8$  mm $\times$ 12 mm 小试验件置于 KSL-1400 马弗炉中分别进行 1230 °C/2.5 h, 1210 °C/2.5 h, 1200 °C/2.5 h, 1190 °C/2.5 h, 1180 °C/2.5 h 的过固溶热处理, 冷却后制备样品观察过固溶温度对冷却析出的  $\gamma'$  相尺寸的影响。使用 IPSEN 真空气淬炉进行过固溶冷却速度研究, 样品为 1/2 的  $\Phi 8$  mm $\times$ 12 mm 圆柱形试验件, 加热速率为 10 °C/min。过固溶热处理后通过控制气淬炉的通气量和风扇转速, 以达到控制冷却速度的目的。过固溶热处理后的平均冷速调整至大约为 480, 200, 60, 20 及 5 °C/min。瞬时冷却速率由放置于样品表面的热电偶测得, 再结合冷却时长算出平均冷却速度。冷却实验完成后对样品进行电解腐蚀。电解腐蚀所采用的腐蚀剂配比为 15 g CrO<sub>3</sub>+10 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+150 mL H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 腐蚀电压和腐蚀时间分别为 3 V 和 3 s。并通过 Image J 软件统计  $\gamma'$  相尺寸。时效实验将经过 1230 °C/4 h 过固溶热处理的小试验件置于 KSL-1400 马弗炉中进行, 温度设置为 700, 800, 900 和 1000 °C, 每个温度段分别保温 4, 8 和 12 h。小试验件规格为 1/4 的  $\Phi 8$  mm $\times$ 12 mm 的圆柱形。

## 2 结果及讨论

### 2.1 $\gamma'$ 相的回溶与析出行为

图 1a 是 WZ-A3 挤压态合金的差热升温曲线, 当

升温速率为 20 和 60 °C/min 时, 约 1150 °C 左右处有明显吸热峰, 此处为  $\gamma'$  相固溶温度。使用热力学计算软件 JMatPro 计算所得的合金平衡态  $\gamma'$  相完全溶解温度约 1150 °C。当升温速率控制在 5 °C/min 时, 相变潜热扩散时间充分, 很难观察到峰值。通过冷却曲线可以在几乎同样的位置观察到析出行为<sup>[18]</sup>。图 1b 是挤压态样品的差热降温曲线, 放热行为在 1150 °C 左右开始发生, 当合金从过固溶温度冷却至略低于固溶温度时, 较高的形核驱动力导致  $\gamma'$  相形核析出<sup>[19-21]</sup>。当冷却速率为 20, 60 °C/min 时, 1030 °C 左右存在明显放热峰, 此时的瞬时析出率最大, 进一步降低温度会导致  $\gamma'$  相形核驱动力降低<sup>[22,23]</sup>。由这 2 种因素共同导致的曲线斜率变化可大致得知冷却过程中  $\gamma'$  相开始析出温度、最大析出率温度以及析出结束温度<sup>[9]</sup>, 如表 2 所示。当冷却速度介于 20~60 °C/min 时,  $\gamma'$  相的开始析出温度介于 1148~1165 °C, 最大析出率温度介于 1028~1037 °C, 采用 5 °C/min 冷速时,  $\gamma'$  相的形核驱动力较低, 较低的冷速提供较小的形核驱动力及过冷度。此外, 过饱和度作为  $\gamma'$  相形核析出的主要热力学驱动力, 随着  $\gamma'$  相析出而降低, 但同时  $\gamma$  基体的体积分数也开始降低。 $\gamma$  基体的体积分数降低导致其中的  $\gamma'$  相形成元素重新获得过饱和度, 从而在冷却至中温时依然有新一轮的  $\gamma'$  相形核析出<sup>[19-21]</sup>。图 1c 为使用热力学计算软件 JMatPro 所计算的实验合金  $\gamma/\gamma'$  相在平衡态时的质量分数对比。图 1d 是计算所得的  $\gamma'$  相在不同温度的平衡态质量分数, 结果显示, 越接近固溶温度,  $\gamma'$  相的溶解率越大, 回溶现象越显著。对热处理工艺而言, 分析差热升温曲线和差热降温曲线可观察  $\gamma'$  相的固溶和析出行为, 为设置升温速率、热处理温度、固溶冷速和时效制度提供参考。

不同温度下干预式热处理后合金  $\gamma'$  相形貌如图 2 所示。实验采用较慢的冷却速度, 加强合金元素的扩散能力, 使系统尽量接近平衡状态, 以放大次析出的  $\gamma'$  相的尺寸形貌差异。根据经典形核理论, 小尺寸球型析出物颗粒拥有最小的界面能和应变能<sup>[24]</sup>, 因而拥有相对较低的形核自由能阈值<sup>[4,25]</sup>, 在冷却过程中首先析出, 且在形核驱动力较低时依然可以析出。差热分析放热曲线预测,  $\gamma'$  相在 1150 °C 左右开始析出, 在 1030 °C 左右析出速率最大, 此后缓慢补充析

表 1 实验合金的主要成分

Table 1 Main components of the experimental alloy (wt%)

Al	Co	Cr	Mo	Nb	Ti	W	Ta	Hf	Ni
2.8~3.2	18.5~19.5	12.5~13.5	3.75~4.25	1.1~1.3	3.5~3.9	3.75~4.25	0.9~1.1	0.17~0.23	Bal.

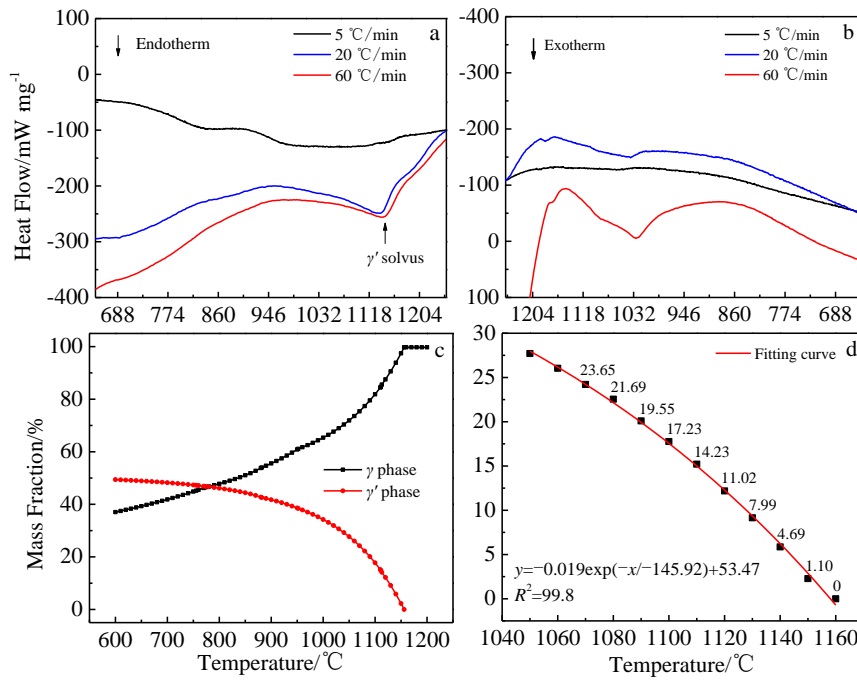


图 1 挤压态实验棒材的差热分析

Fig.1 Differential thermal analysis of an extruded experimental sample: (a) heating curve; (b) cooling curve; (c) calculated mass fraction comparison of  $\gamma$  phase and  $\gamma'$  phase under equilibrium state; (d) calculated mass fraction of  $\gamma'$  phase at different temperatures under equilibrium state

表 2 热挤压态样品冷却过程中首批  $\gamma'$ 相析出规律

Table 2 Primary precipitation of  $\gamma'$  phase during the cooling process of hot extruded samples

Cooling rate/ $^{\circ}\text{C min}^{-1}$	Precipitation beginning temperature/ $^{\circ}\text{C}$	Maximum precipitation temperature/ $^{\circ}\text{C}$	Precipitation end temperature/ $^{\circ}\text{C}$
20	1165	1037	1008
60	1148	1028	885

出。在图 2a~2e 所示实验结果中，1100  $^{\circ}\text{C}$  水淬组织有大量小尺寸  $\gamma'$ 相。1000  $^{\circ}\text{C}$  水淬组织的  $\gamma'$ 相尺寸比 1100  $^{\circ}\text{C}$  大。由 1100  $^{\circ}\text{C}$  冷却至 1000  $^{\circ}\text{C}$  过程中， $\gamma'$ 相析出及粗化现象均较为明显，800  $^{\circ}\text{C}$  水淬组织的  $\gamma'$ 相个数明显多于 950  $^{\circ}\text{C}$ ，说明随着温度降低， $\gamma'$ 相持续补充析出。660  $^{\circ}\text{C}$  水淬组织与 800  $^{\circ}\text{C}$  水淬组织的  $\gamma'$ 相尺寸和体积分数均无大的差别（图 2d~2e），说明  $\gamma'$ 相长大速度缓慢且析出现象不明显，以上观察到的  $\gamma'$ 相析出行为与差热冷却曲线较相符。综上，控制冷却析出的  $\gamma'$ 相平均尺寸的关键温度区间高于 1000  $^{\circ}\text{C}$ 。冷却至 1100  $^{\circ}\text{C}$  的样品明显观测到 3 种不同形貌的  $\gamma'$ 相，分别为：位于晶界的相对大尺寸的  $\gamma'$ 相（图 2a 白色箭头）；位于晶内的相对小尺寸的蝶状  $\gamma'$ 相（图 2a 黄色箭头）；位于晶内的非常细小的  $\gamma'$ 相（图 2a 红色箭头）。合金经过固溶热处理后晶界和晶内的  $\gamma'$ 相均完全回溶于  $\gamma$ 相基体内，若晶内和晶界的  $\gamma'$ 相同时开始析出，则晶界  $\gamma'$ 相的长大速率较大，这是因为元素在晶界的扩散

度较快。若晶内的 2 种  $\gamma'$ 相的析出和粗化遵循同样的机制，那么它们的析出就有先后顺序，高温下较大的粗化速率及较长的停留时间会导致较早析出的  $\gamma'$ 相长大至较大的尺寸。在整个析出过程中，部分  $\gamma'$ 相颗粒持续长大分裂（图 2a~2e 黄色箭头、红色箭头），原于  $\gamma/\gamma'$ 结构在高温下停留，较大的错配度和界面能使析出的  $\gamma'$ 相稳定性偏低。差热分析实验结果表明，冷却过程中  $\gamma'$ 相形核析出率最大的温度约在 1030  $^{\circ}\text{C}$ （表 2），下一次形核爆发点的析出范围分布较广（图 1b）。不同温度区间析出的  $\gamma'$ 相只有低于各自的固溶温度才能沉淀析出，如果合金温度保持在高于第二次形核温度区间但低于第一次形核温度区间，那么只会发生一次形核析出，采用更快的冷速会使形核温度向更低温度移动<sup>[9]</sup>。800  $^{\circ}\text{C}$  水淬样品的  $\gamma$  通道中能明显观察到三次  $\gamma'$ 相（图 2f），观察结果与差热分析实验较符合，控制三次  $\gamma'$ 相析出的关键温度在 800  $^{\circ}\text{C}$  左右。图 2g 为使用 ImageJ 软件统计的  $\gamma'$ 相体积分数，由统计结果可知， $\gamma'$

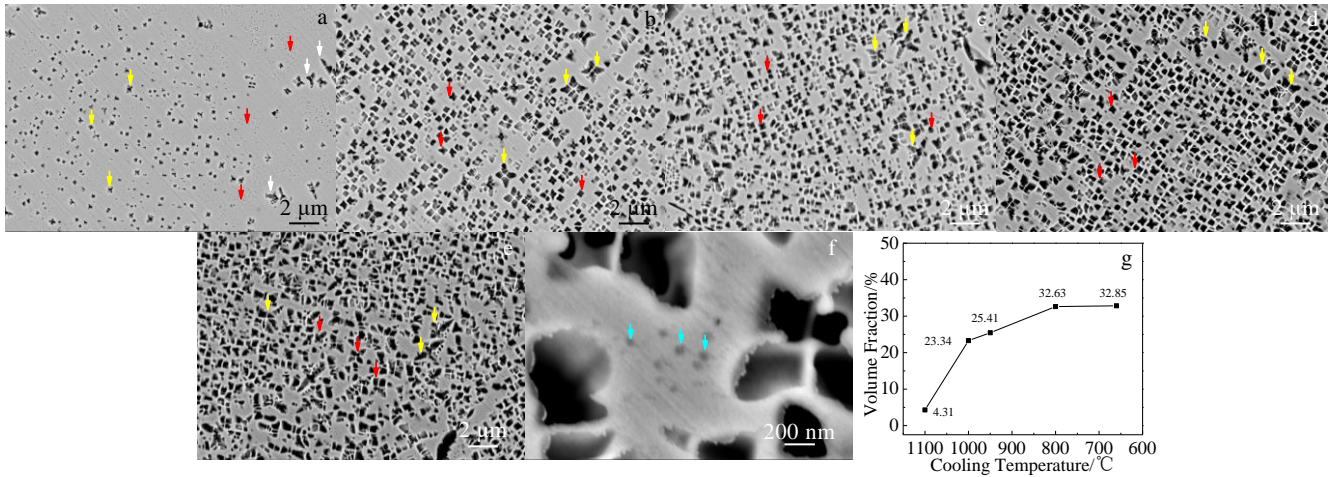


图 2 试验件以 10 °C/min 升温至 1230 °C, 保温 4 h 后冷却至不同温度后水淬的微观组织及对应的  $\gamma'$  相体积分数

Fig.2 Microstructures of the test samples that were heated to 1230 °C at 10 °C/min, held for 4 h and then cooled to 1100 °C (a), 1000 °C (b), 950 °C (c), 800 °C (d), and 660 °C (e), and then water-quenched; (f) tertiary phase in the  $\gamma$  tunnel of the 800 °C water-quenched sample; (g) corresponding volume fraction of  $\gamma'$  phase

相最大析出率温度高于 1000 °C, 其后随着冷却温度降低,  $\gamma'$  相体积分数缓慢增加。

## 2.2 过固溶热处理调控 $\gamma/\gamma'$ 微观组织

### 2.2.1 过固溶热处理温度

图 3a~3f 为挤压态实验合金分别在马弗炉中采用 1230 °C/2.5 h, 1210 °C/2.5 h, 1200 °C/2.5 h, 1190 °C/2.5 h, 1180 °C/2.5 h 后空冷 (AC) 的场发射扫描电镜微观组织。图 3a~3e 晶内及晶界的  $\gamma'$  相尺寸几无差别, 这是由于该过固溶热处理保温过程中,  $\gamma'$  相完全回溶至基体中, 随后的冷速是决定析出相尺寸的关键参数<sup>[26]</sup>。图 3f 为挤压态实验合金在真空炉中采用 1185 °C/2.5 h 后慢冷 (SC) 的  $\gamma/\gamma'$  相微观组织。图 3a 中存在大尺寸的白色碳化物或硼化物, 根据热力学计算 (图 3g), 合金在  $\gamma'$  相完全固溶温度以上仅存在液相、 $\gamma$  相、MC 型碳化物和 MB<sub>2</sub> 型硼化物。当温度达到 1260 °C 时, 液相占比快速上升 (图 3h)。实验热处理温度最高为 1230 °C, 因此, 凝固过程产生的 MC 型碳化物和 MB<sub>2</sub> 型硼化物较稳定, 难以通过当前热处理制度进行调控。而粉末冶金高温合金的热处理过程中, 过高的过固溶温度会诱发热诱导孔洞、晶粒异常长大等问题, 实际的过固溶温度应根据目标晶粒度级别设置。

### 2.2.2 过固溶热处理冷速

镍基粉末高温合金是制造高性能先进涡轮盘的主要材料。其中,  $\gamma'$  相颗粒的尺寸、间距、形貌是决定服役性能的关键<sup>[2,4,6,9,10]</sup>。而热处理后的冷却速度是控制冷却析出  $\gamma'$  相尺寸以及析出多模结构的关键参数<sup>[7-9,26]</sup>。文献[19,27-29]报道, 采用快冷速会生成单模微观组

织, 而双/多模组织可以通过慢冷速生成<sup>[20,21,30,31-33]</sup>。多模组织的形成是由于冷却至不同温度段时的形核爆发造成的<sup>[20,26,31-33]</sup>。采用过固溶热处理可以使晶粒组织长大到目标尺寸以满足特殊的高温蠕变性能, 同时使  $\gamma'$  相重新回溶至  $\gamma$  基体中, 为后续冷却过程的重新析出提供条件。图 4a~4f 为过固溶热处理后不同冷速所析出的  $\gamma'$  相组织。样品经过电解腐蚀, 以清晰地观察  $\gamma'$  相的尺寸和形貌。冷速越慢,  $\gamma'$  相平均尺寸统计误差棒越大, 一方面是由于低冷速的  $\gamma'$  相粗化严重, 其生长具有方向性, 使得观察方向引起的误差较大<sup>[2]</sup>。另一方面是由于慢冷速情况下,  $\gamma'$  相次第析出现象更为明显, 导致明显的尺寸差异。图 4h 是计算的  $\gamma'$  相平均尺寸。 $\gamma'$  相平均尺寸随冷速降低而增大, 其原因是, 在降温冷却过程中,  $\gamma'$  相组成元素在基体中的过饱和度增加而持续析出, 较快的冷速提供较大的形核驱动力及过冷度使形核析出成为  $\gamma'$  相体积分数增长的主要方式<sup>[2,34]</sup>。相反, 在慢冷过程中, 由于相对较低的形核驱动力和  $\gamma'$  相形成元素较强的长程扩散能力, 使  $\gamma'$  相颗粒长大成为其体积分数增长的主要方式。在此过程中,  $\gamma'$  相体积分数与冷却速度成反比关系, 原因是较慢的冷速提供更多时间使合金系统接近平衡状态, 从而使  $\gamma'$  相的析出更加充分。析出相的形貌是决定材料性能的重要因素之一<sup>[35]</sup>。采用相对慢的冷速可以观察到明显的蝶化, 这是由于, 当错配度的绝对值较大时,  $\gamma$  相和  $\gamma'$  相之间的应变能较大, 其生长方向主要沿  $\langle 111 \rangle$  方向, 从而长成矩形<sup>[36]</sup>。在其后继续长大的过程中, 颗粒  $\{100\}$  面中心处弹性应变最大, 成为分裂的起始点<sup>[2,36]</sup>。图 4g 是使用热力学软件计算的 WZ-A3 的  $\gamma$

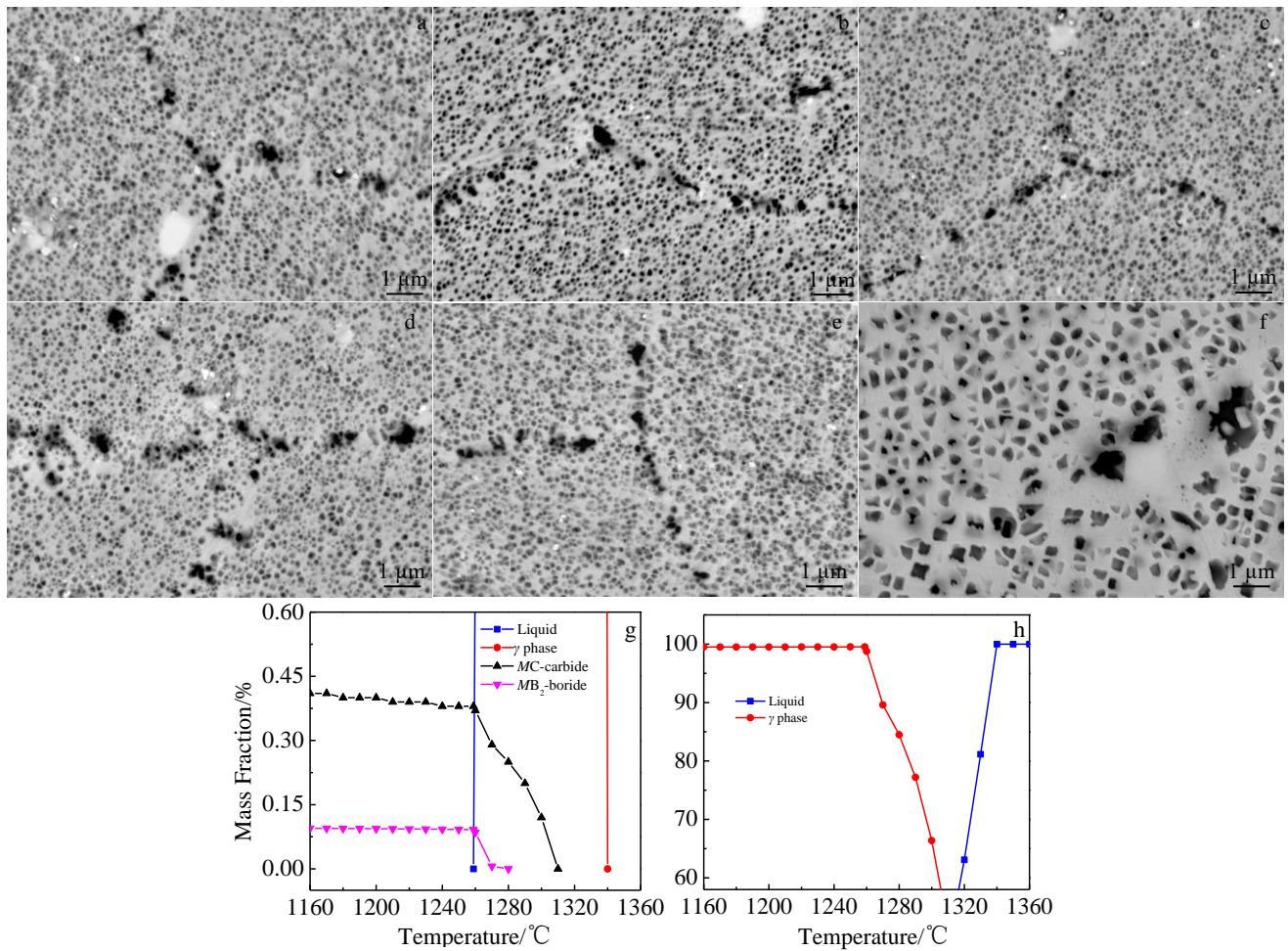


图 3 挤压态合金在不同温度下过固溶热处理后空冷和 1180 °C/2.5 h 后慢冷的微观组织, 在 1160~1360 °C 时稳态组织中各相计算质量分数,  $\gamma$  相和液相计算质量分数对比

Fig.3 Microstructures of as-extruded alloy after different heat treatments: (a) 1230 °C/2.5 h/AC, (b) 1210 °C/2.5 h/AC, (c) 1200 °C/2.5 h/AC, (d) 1190 °C/2.5 h/AC, (e) 1180 °C/2.5 h/AC, and (f) 1180 °C/2.5 h/SC; calculated mass fraction of each phase (g), comparison of calculated mass fraction of  $\gamma$  phase and liquid phase (h) of the alloy at 1160~1360 °C under equilibrium state

相和  $\gamma'$  相晶格常数对比, 由计算结果可知, 当温度大约为 882 °C 时,  $\gamma$  相与  $\gamma'$  相的晶格常数基本相等, 而合金错配度绝对值在高温阶段和低温阶段较大。若合金从较高温度采用较慢的冷速开始冷却,  $\gamma'$  相逐渐增大的体积分数以及与  $\gamma$  相之间较大的错配度会导致早期析出的  $\gamma'$  相发生严重蝶化, 如图 3 和图 4e~4f 所示。球型的  $\gamma'$  相具有相对较小的界面能和应变能, 为使过固溶后冷却析出的  $\gamma'$  相呈球状且均匀细小, 实际操作中应使用较快的冷速, 如图 4a~4b 所示。

由图 4h 可见, 冷却速度决定了冷却析出的  $\gamma'$  相尺寸, 使用幂函数对两者的关系进行拟合, 拟合公式为<sup>[37]</sup>:

$$d = Ac^{-n} \quad (1)$$

其中,  $d$  为  $\gamma'$  相平均直径 (nm),  $c$  是过固溶后的冷速 (°C/min),  $A$  和  $n$  为常数。该幂函数能较好地反映

过固溶后  $\gamma'$  相的平均直径和冷速之间的关系, 曲线拟合度约为 0.976。冷却过程中  $\gamma'$  相的沉淀是由局部浓度梯度驱动的, 并且涉及  $\gamma/\gamma'$  界面处元素的重新分布。合金的成分设计决定了  $\gamma$  相与  $\gamma'$  相之间的晶格常数和错配度, 从而决定合金的相转化热力学驱动力, 改变了合金  $\gamma'$  相的形貌和尺寸, 最终影响合金的力学性能<sup>[4,6-11]</sup>。可以使用式 (1) 或类似的幂函数来描述冷速和  $\gamma'$  相之间的关系, 不同的合金通常有各自的  $A$  和  $n$  值<sup>[8-11,37]</sup>。其推导过程基于 McLean 等<sup>[37,38]</sup> 所提出的镍基高温合金强化相生长理论, 有的学者进一步论证了过固溶后冷却过程中二次  $\gamma'$  相的生长取  $n=1/3$ , 三次  $\gamma'$  相的生长取  $n=1/2$ , 两者的  $A$  取值不同, 这是因为二次  $\gamma'$  相的长大由  $\gamma$  相基体内的溶质原子扩散控制, 而三次  $\gamma'$  相的长大由  $\gamma/\gamma'$  相间界面能控制<sup>[37,38]</sup>。WZ-A3 冷速与  $\gamma'$  相尺寸拟合曲线的  $n$  值约为 0.509, 过固溶热处理后的

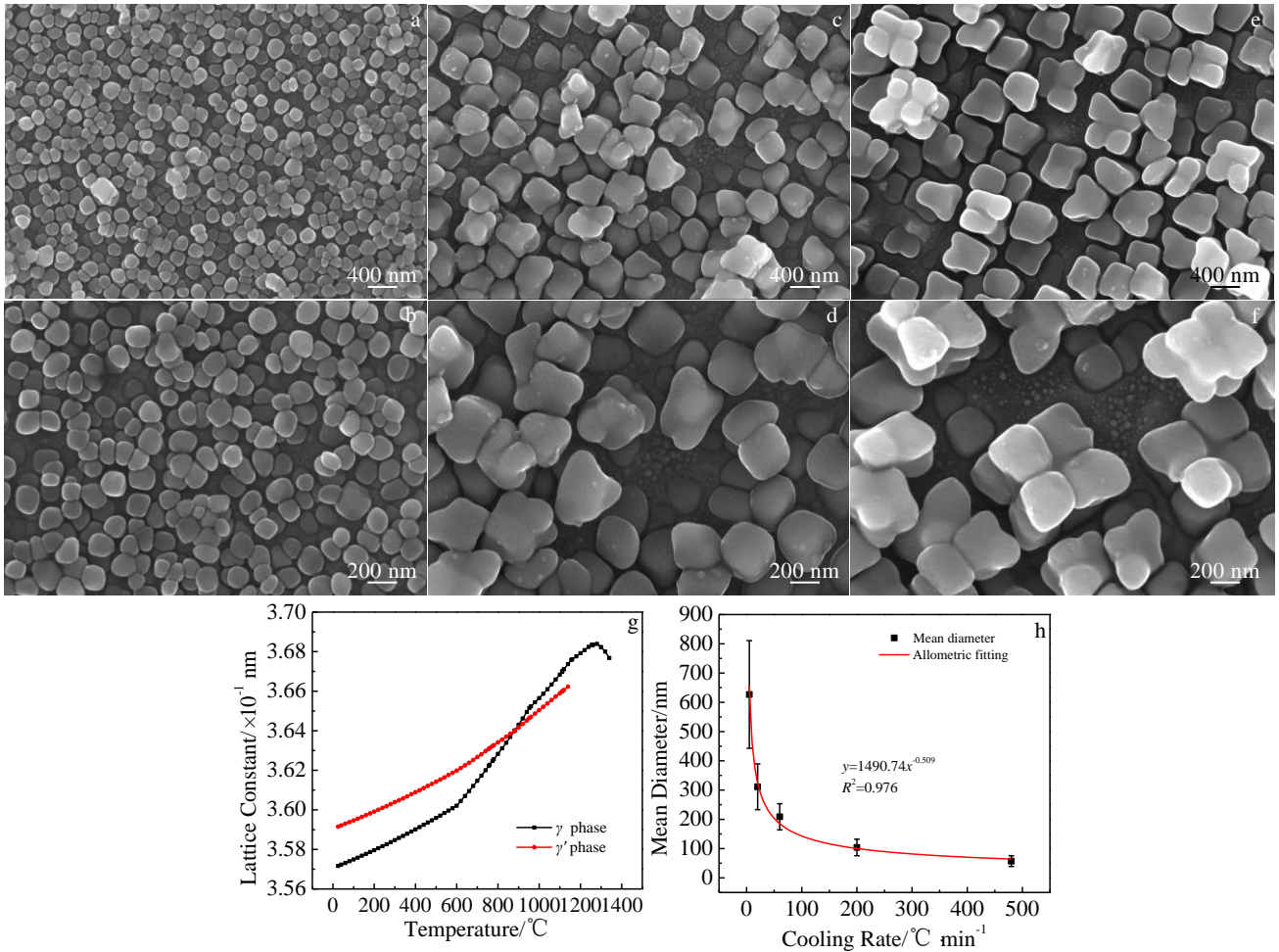


图 4 过固溶热处理后不同冷速析出的  $\gamma'$ 相微观组织,合金中  $\gamma$ 相与  $\gamma'$ 相在 0~1400 °C 计算的晶格常数对比以及不同冷速下  $\gamma'$ 相尺寸及其拟合曲线

Fig.4 Microstructures of  $\gamma'$  phase after a super-solvus heat treatment at the cooling rates of 200 °C/min (a, b), 70 °C/min (c, d), and 20 °C/min (e, f); (g) calculated lattice constants between the  $\gamma$  phase and  $\gamma'$  phase of the alloy at 0~1400 °C; (h) mean diameters of  $\gamma'$  phases at different cooling rates and its fitting curve

冷速与冷却析出的  $\gamma'$ 相尺寸成反比,采用幂函数  $y=1490.74x^{-0.509}$  能较好地反映这一关系,其中,  $y$  与  $\gamma'$ 相尺寸 (nm),  $x$  为冷却速度 (°C/min),如图 4h 所示。当冷速较慢时,合金在高温阶段停留时间较长,此时的  $\gamma'$ 相生长主要由元素扩散控制。然而,当冷速较快时,合金在高温阶段停留时间较短,此时元素扩散对  $\gamma'$ 相尺寸的影响相对较小。对图 4h 中的数据分段拟合,根据观察结果取 60 °C/min 作为分界点。当冷速低于和高于 60 °C/min 时,拟合曲线的  $n$  值分别为 0.437 和 0.614,如图 5a, 5b 所示。使用分段拟合能更好地反映合金中  $\gamma'$ 相在冷却过程中的生长机制,从而控制合金晶内沉淀的  $\gamma'$ 相的尺寸和形貌。

### 2.2.3 三次 $\gamma'$ 相

在图 4c~4f 中,慢冷速下的  $\gamma$  通道里可清晰观察到尺寸在 10~20 nm 的小尺寸球型  $\gamma'$ 相颗粒,这类  $\gamma'$ 相是

冷却至中低温时候析出的,一般称为三次  $\gamma'$ 相。而采用更快的冷却速度难以观察到三次  $\gamma'$ 相析出。这是因为在过固溶冷却早期,环境温度较高且  $\gamma$ 基体的晶格常数大于  $\gamma'$ 相,基体中的  $\gamma'$ 相组成元素具有相对较好的长程扩散能力,二次  $\gamma'$ 相会持续形核并发生长大,此时  $\gamma'$ 相长大主要由元素扩散控制<sup>[37,38]</sup>。随着温度的降低,由于  $\gamma$ 相基体和  $\gamma'$ 相的热膨胀系数有差异,基体的晶格参数下降速率快于  $\gamma'$ 相,并逐渐减小至低于  $\gamma'$ 相的晶格参数(图 4g),且  $\gamma'$ 相组成元素的长程扩散能力持续降低,导致  $\gamma$ 通道的过饱和度逐渐升高,从而激发新一轮形核,析出三次  $\gamma'$ 相<sup>[39]</sup>,三次  $\gamma'$ 相长大主要由界面能控制<sup>[37,38]</sup>。采用相对较慢的冷速时,由于过冷度较低,二次  $\gamma'$ 相核能力较低,较少的形核数量<sup>[19]</sup>导致较大的颗粒间距,为三次  $\gamma'$ 相析出提供条件。而采用相对快冷速时,较高的形核密度<sup>[19]</sup>导致较小的颗粒间距,即使  $\gamma'$ 相长程扩

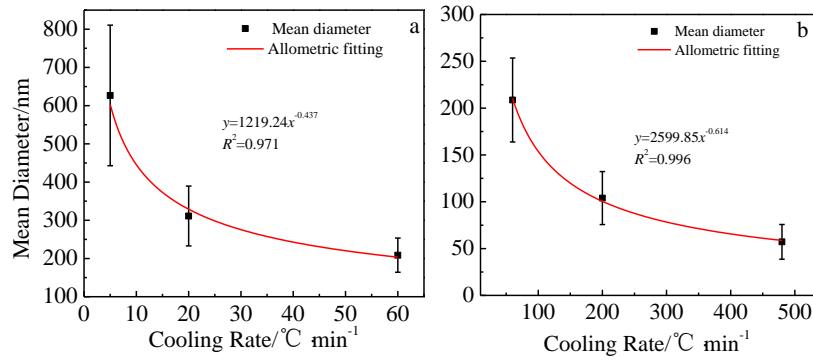


图 5 不同冷速时  $\gamma'$ 相尺寸及其拟合曲线

Fig.5 Mean diameters of  $\gamma'$  phases at cooling rates of 5, 20, 60  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  (a); 60, 200, 480  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  (b) and their fitting curves

散能力随温度下降亦难以达到三次  $\gamma'$ 相形核析出所需的过饱和度<sup>[2]</sup>。综合上文，可以通过适当的冷速或者时效制度在  $\gamma$  通道中补充析出三次  $\gamma'$ 相，这一手段相当于强化了合金基体通道。但是由于三次  $\gamma'$ 相的形核析出温度较低且尺寸较小，若服役温度高于这一温度，则三次  $\gamma'$ 相可能会在服役过程中回溶。因此，三次  $\gamma'$ 相的作用主要是提高合金在中低温的力学性能。三次  $\gamma'$ 相尺寸与冷速的关系亦可使用式(1)进行关联<sup>[37]</sup>， $n$ 值接近 1/2。

### 2.3 时效制度对 $\gamma'$ 相平均尺寸的影响

中低温时效制度对粉末高温合金的晶粒度无明显影响<sup>[40]</sup>。实验合金时效热处理在马弗炉中采用过固溶后空冷完成，统计样品的  $\gamma'$ 相平均尺寸约为 60 nm。实验样品在 700、800、900、1000  $^{\circ}\text{C}$ 下分别保温 4、8、12 h 后取出并空冷，相应的微观组织见图 6a~6i。统计  $\gamma'$ 相平均尺寸并与原始状态比对结果列于图 7a，热力学模拟计算结果示于图 7b，两者较为接近。虽然实

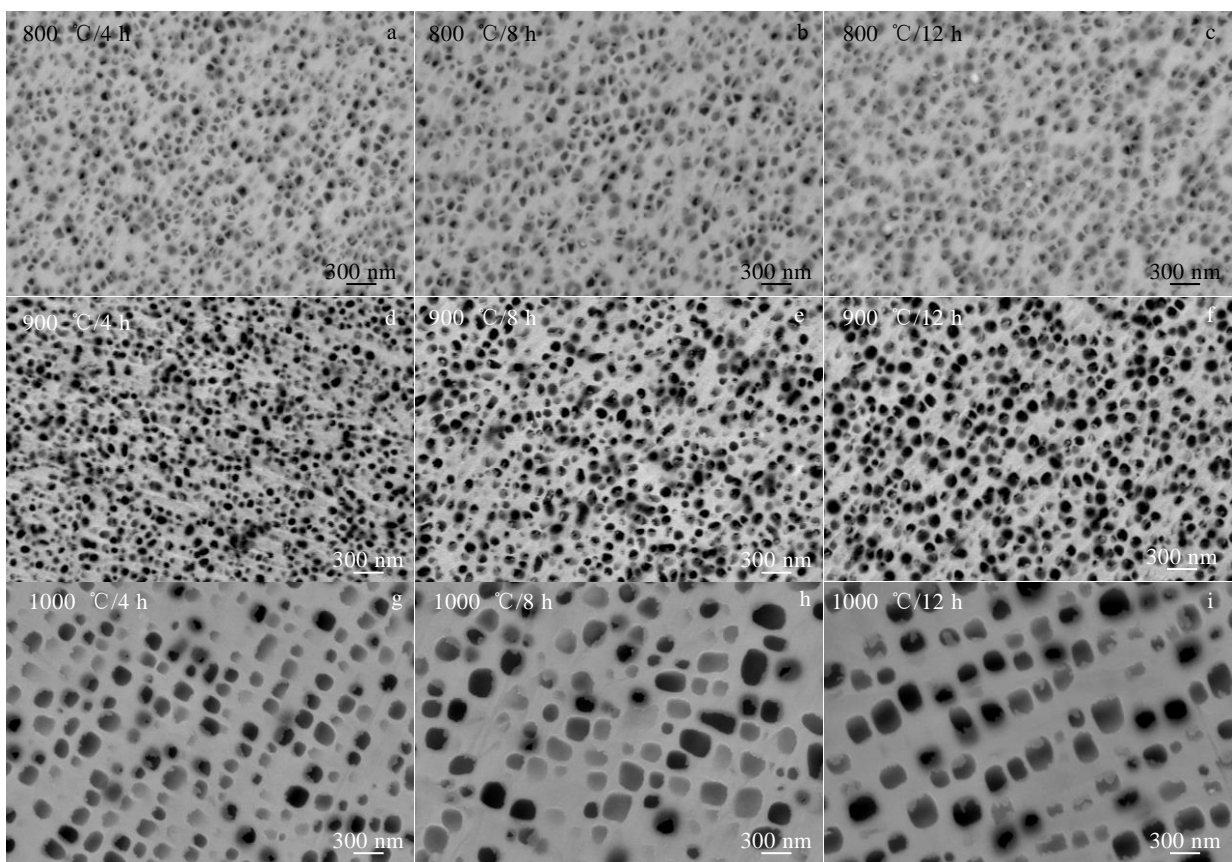


图 6 实验合金经过固溶热处理和不同温度、时间的短时效后的  $\gamma/\gamma'$ 相微观组织

Fig.6  $\gamma/\gamma'$  phase microstructures of the alloy after supersolvus heat treatment and short-time aging at different temperatures for different time

合金的一次和二次  $\gamma'$  相尺寸在 800 °C 的 4、8、12 h 时效后观察不到明显变化, 但 800 °C 时效可能会使三次  $\gamma'$  相回溶<sup>[41]</sup>。900 °C 时效会使  $\gamma'$  相缓慢长大, 1000 °C 时效会使  $\gamma'$  相相对快速长大。析出相的长大速率与颗粒原始尺寸没有直接关系<sup>[42]</sup>, 而与温度关联性较大。析出相结构的内部能量由界面能和应变能决定<sup>[43]</sup>, 降低该能量能提高结构的稳定性, 而颗粒尺寸与界面能呈反比关系, 1000 °C 时效 12 h 后一部分二次  $\gamma'$  形貌由圆形转变成方块状, 这是由该时效温度时  $\gamma/\gamma'$  相之间的错配度造成的<sup>[43-46]</sup>, 如上文所述, WZ-A3 合金在环境温度约大于 882 °C 时,  $\gamma$  相的晶格常数大于  $\gamma'$  相。

由溶质原子在  $\gamma$  相内扩散所控制的颗粒粗化行为遵循 LSW 模型<sup>[7,33,47,48]</sup>, 由  $\gamma/\gamma'$  相间界面能控制的颗粒粗化遵循 TIDC 模型<sup>[22]</sup>。两者均可用以下公式表述:

$$r_t^{1/n} - r_0^{1/n} = Kt \quad (2)$$

其中,  $r_t$  为  $\gamma'$  相半径,  $r_0$  为  $\gamma'$  相初始半径,  $n$  为时间指数, 粗化行为遵循 LSW 模型或者 TIDC 模型时分别取 1/3 和 1/2,  $K$  为粗化速率,  $t$  为时间。如前文所述, 测量  $\gamma'$  相尺寸存在一定的误差, 而二次  $\gamma'$  相在时效过程中的粗化主要受扩散控制, 因此  $n$  值取 3, 代入式 (2) 中可计算每个温度段的粗化速率 (见表 3)。由计算结果可知, 温度每提高 100 °C, 粗化速率大约提高 1 个数量级。粗化速率  $K$  可以表示为<sup>[49]</sup>:

$$\ln K = \ln \left[ K \left( \frac{T}{c_m} \right) \right] = \text{Constant} - \frac{Q}{RT} \quad (3)$$

其中,  $c_m$  为平衡状态下溶质原子在  $\gamma'$  相中的溶解度,  $Q$  为  $\gamma'$  相粗化激活能,  $R$  为摩尔气体常数。假设  $(T/c_m)$  没有明显影响<sup>[49,50]</sup>, 取值为 1。lnK 与  $1/T$  呈线性关系, 如图 8 所示。结合式 (2) 和式 (3), 可算得实验合金  $\gamma'$  相粗化激活能为 278 kJ/mol。使用粗化激活能结合

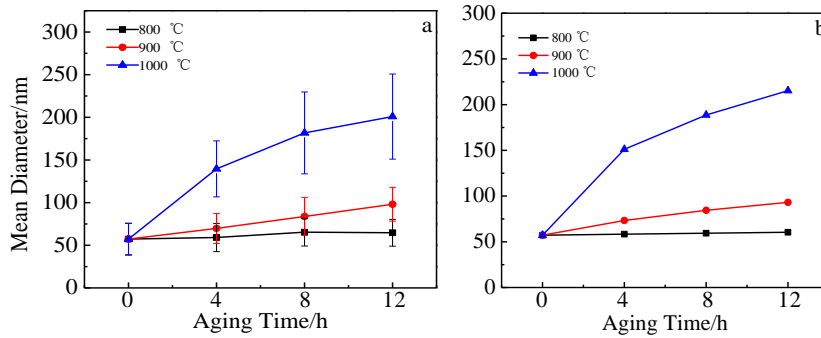


图 7 实验合金过固溶热处理后经不同时间和温度的时效后  $\gamma'$  相尺寸变化情况和热力学计算结果

Fig.7 Size evolution (a) and JMatPro calculation results (b) of  $\gamma'$  phase of the alloy after super-solvus heat treatment and aging at different temperatures for different time

表 3 实验合金  $\gamma'$  相在不同温度的粗化速率

Table 3 Coarsening rates of  $\gamma'$  phase in experimental alloy at different temperatures

Temperature/°C	Coarsening rate, $K/m^3 s^{-1}$
800	$2.153 \times 10^{-28}$
900	$1.696 \times 10^{-27}$
1000	$2.331 \times 10^{-26}$

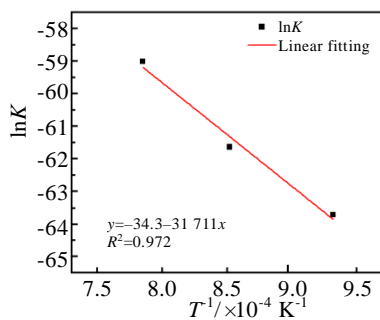


图 8 lnK 与  $1/T$  呈反比关系

Fig.8 lnK is anti-proportional to  $1/T$

式 (2) 和式 (3) 可计算不同温度下  $\gamma'$  相的粗化情况。由表 3 可知,  $\gamma'$  相的粗化速率随着温度升高而增大, 这是因为  $\gamma'$  相的组成元素在高温下有更高的扩散速率。表 4 列出实验合金  $\gamma'$  相的主要组成元素在 fcc 纯镍中的扩散激活能。图 9 为使用热力学软件计算的合金  $\gamma'$  相中的主要组成元素在 800、900 和 1000 °C 平衡态时的质量分数。纵坐标  $C_x^{\gamma'}$  表示元素  $x$  在  $\gamma'$  相中占比。随着温度升高, Ta 含量略微降低, Ti 含量略微提

表 4 合金元素在纯 fcc 结构 Ni 中的扩散激活能

Table 4 Diffusion activation energies of alloying elements in pure fcc-Ni<sup>[51]</sup>

Element	Activation energy/kJ mol <sup>-1</sup>
Al	284.0
Ti	256.9
Ta	267.7
Ni	287.0



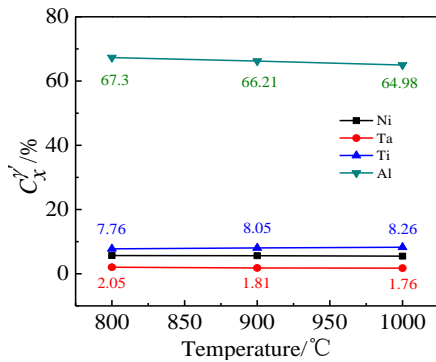


图 9 热力学计算的实验合金  $\gamma'$ 相组成元素在 800、900 和 1000 °C 平衡态质量分数

Fig.9 JMatPro calculated mass fractions of  $\gamma'$  phase forming elements of the experimental alloy at 800, 900 and 1000 °C under equilibrium state

高。Ti 和 Ta 元素能提高  $\gamma'$ 相溶点和固溶强度，也会提高  $\gamma'$ 相的粗化速率。

### 3 结 论

1) 实验合金  $\gamma'$ 相的完全固溶温度约 1150 °C；经过固溶热处理合金冷却过程中  $\gamma'$ 相开始析出温度介于 1148~1165 °C，最大析出率温度介于 1028~1037 °C。

2) 采用较慢冷速冷却能清晰观察到  $\gamma'$ 相分批析出；冷却到中低温时较小尺寸  $\gamma'$ 相补充析出；采用过慢的冷速会使较早析出的  $\gamma'$ 相持续粗化并发生蝶化；利用  $\gamma'$ 相冷却析出特性，可通过调控适当的冷速形成  $\gamma'$ 相双/多模结构。

3) 过固溶热处理的温度对冷却析出的  $\gamma'$ 相的尺寸无明显影响；过固溶温度难以调整碳化物及硼化物的尺寸；过固溶热处理冷速与冷却析出的  $\gamma'$ 相尺寸成反比，采用幂函数  $y=1490.74x^{-0.509}$  能较好地反映这一关系；在 20~60 °C/min 的冷速范围可以明显观察到冷却过程中补充析出的三次  $\gamma'$ 相。

4) 冷却析出的  $\gamma'$ 相的尺寸在 800 °C 短时时效中观察不到明显变化，在 900 °C 时缓慢长大，在 1000 °C 时快速长大。实验合金  $\gamma'$ 相粗化激活能为 278 kJ/mol。Ti 元素和 Ta 元素的加入会略微提高  $\gamma'$ 相的粗化速率。

#### 参考文献 References

[1] Mourer D P, Williams J L. *10th International Symposium on Superalloy*[C]. Warrendale: TMS, 2004: 401  
 [2] Gao Jun(高 峻), Luo Jiao(罗 皎), Li Miaoquan(李淼泉). *Journal of Aeronautical Materials*(航空材料学报)[J], 2012, 32(6): 38

[3] Wu K, Liu G Q, Hu B F *et al. Procedia Engineering*[J], 2012, 27: 939  
 [4] Reed R C. *The Superalloys: Fundamentals and Applications*[M]. New York: Cambridge University Press, 2006: 236  
 [5] Zhou Xuan(周 宣), Li Yuli(李宇力), Ma Tengfei(马腾飞). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(6): 2147  
 [6] Jackson M P, Reed R C. *Mater Sci Eng A*[J] 1999, 259: 85  
 [7] Klepser C A. *Scripta Metallurgica et Materialia*[J], 1995, 33(4): 589  
 [8] Furrer D U. *Scripta Materialia*[J], 1999, 40(11): 1215  
 [9] Masoumi F, Shahriari D, Jahazi M *et al. Scientific Reports*[J], 2016, 6: 28 650  
 [10] Vaunois J R, Cormier J, Villechaise P *et al. 7th International Symposium on Superalloy 718 and Derivatives*[C]. Pittsburgh: The Minerals, Metals & Materials Society, 2010: 199  
 [11] Laurence A, Cormier J, Villechaise P *et al. 7th International Symposium on Superalloy 718 and Derivatives*[C]. Pittsburgh: The Minerals, Metals & Materials Society, 2014: 333  
 [12] Manonukul A, Dunne F P E, Knowles D. *Acta Mater*[J], 2002, 50: 2917  
 [13] Li H Y, Sun J F, Hardy M C *et al. Acta Mater*[J], 2015, 90: 355  
 [14] Wang Chao(王 超), Xiao Lei(肖 磊), Zhang Gaoxiang(张高翔) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(9): 3115  
 [15] Chen Q, Yang J L, Feng G J. *Powder Metallurgy*[J], 2020, 63(4): 1  
 [16] Wang Y L, Li Y, Zhang H *et al. Philosophical Magazine*[J], 2021, 101(2): 193  
 [17] Wang Y L, Li Y, Zhang H *et al. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers Part L Journal of Materials Design and Applications*[J], 2021, 235(4): 743  
 [18] Boettinger W, Kattner U, Moon K *et al. Methods for Phase Diagram Determination*[M]. Oxford: Elsevier, 2007: 170  
 [19] Babu S, Miller M K, Vitek J M *et al. Acta Materialia*[J], 2001, 49: 4149  
 [20] Wen Y H, Simmons J P, Shen C C *et al. Acta Materialia*[J], 2003, 51: 1123  
 [21] Wen Y H, Wang B, Simmons J P *et al. Acta Materialia*[J], 2006, 54: 2087  
 [22] Ardell A, Ozolins V. *Nature Materials*[J], 2005, 4: 309  
 [23] Gao N, Starink M J, Langdon T G. *Materials Science and Technology*[J], 2009, 25: 687  
 [24] Russell K. *Nucleation in Solids: The Induction and Steady State Effects, Advances in Colloid and Interface Science*[M]. Amsterdam: Elsevier, 2008: 205

- [25] Sato J, Omori T, Oikawa K *et al. Science*[J], 2006, 312: 90 1528
- [26] Wu Hongyu, Zhuang Xiaoli, Nie Yan *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2019, 754: 29
- [27] Tiley J, Hwang J Y, Banerjee R *et al. Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2009, 40: 24
- [28] Masoumi F, Jahazi M, Cormier J *et al. Scientific Reports*[J], 2016, 6(1): 1
- [29] Shahriari D, Sadeghi M, Akbarzadeh A. *Materials and Manufacturing Processes*[J], 2009, 24: 559
- [30] Sarosi P, Wang B, Simmons J *et al. Scripta Materialia*[J], 2007, 57: 767
- [31] Radis R, Schaffer M, Albu M *et al. Acta Materialia*[J], 2009, 57: 5739
- [32] Singh A R P, Nag S, Hwang J Y *et al. Materials Characterization*[J], 2007, 62: 878
- [33] Singh A R P, Nag S, Chattopadhyay S *et al. Acta Materialia*[J], 2013, 61: 280
- [34] Fan Xianqiang, Guo Zhipeng, Wang Xiaofeng *et al. Materials Characterization*[J], 2018, 139: 382
- [35] Papon P, Leblond J, Meijer P H E. *The Physics of Phase Transitions: Concepts and Applications*[M]. New York: Springer, 2006: 51
- [36] Mullins W W, Sekerka R F. *Applied Physics*[J], 1963, 34: 323
- [37] Papadaki C, Wei L, Korsunsky A M. *Materials*[J], 2018, 11: 1528
- [38] McLean D. *Met Sci*[J], 2013, 18: 249
- [39] Balikci E, Erdeniz D. *Metall Mater Trans A*[J], 2010, 41: 1391
- [40] Wang Xuqing(王旭青), Peng Zichao(彭子超), Luo Xuejun(罗学军) *et al. Journal of Materials Engineering(材料工程)*[J], 2020, 48(5): 120
- [41] Mitchell R J, Preuss M. *Metall Mater Trans A*[J], 2007, 38: 615
- [42] Ke Changbo, Xie Bao. *Applied Mechanics and Materials*[J], 2012, 117-119: 1834
- [43] Porter D A, Easterling K E. *Phase Transformations in Metals and Alloys*[M]. New York: Van Nostrand Reinhold, 1992: 315
- [44] Balikci E, Raman A, Mirshams R A. *Metall Mater Trans A*[J], 1997, 28: 1993
- [45] Neumeier S. *Thesis for Doctorate*[D]. Erlangen: University Erlangen-Nuernberg, 2010
- [46] Footner P K, Richards B P J. *Mater Sci*[J], 1982, 17: 2141
- [47] Lifshitz I M, Sloyozov V V. *Phys Chem Solids*[J], 1961, 19(1-2): 35
- [48] Wagner C Z. *Elektrochemie*[J], 1961, 65(7-8): 581
- [49] Guan Y, Liu Y C, Ma Z Q *et al. Vacuum*[J], 2020, 175: 109 247
- [50] Mackay R A, Nathal M V. *Acta Metall Mater*[J], 1990, 38(6): 993
- [51] Campbell C E, Boettinger W, Kattner U. *Acta Materialia*[J], 2002, 50: 775

## Super-Solvus Heat Treatment Study of Novel Nickel-Based Superalloy

Cheng Junyi<sup>1</sup>, Zhu Lihua<sup>2</sup>, Ma Xiangdong<sup>1</sup>, Xiao Lei<sup>1</sup>, Ji Hongjun<sup>2</sup>, Guo Jianzheng<sup>1,3</sup>

(1. Shenzhen Wedge Central South Research Institute Co., Ltd, Shenzhen 518000, China)

(2. State Key Laboratory of Advanced Welding and Joining, Harbin Institute of Technology (Shenzhen), Shenzhen 518055, China)

(3. State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

**Abstract:** This work investigated the influence of heat treatment processes on the  $\gamma'$  phase microstructure of a novel third-generation nickel-based powder superalloy WZ-A3. Differential thermal analysis of different heating and cooling rates, interventional cooling tests, super-solvus cooling rate tests and aging heat treatment experiments were carried out in order to investigate the dissolution and precipitation behavior of  $\gamma'$  phase as well as its size evolution. The results indicate that when the WZ-A3 alloy is cooled at different cooling rates during super-solvus heat treatment, the initial precipitation temperature of  $\gamma'$  phase is between 1148~1165 °C, the fastest precipitation temperature is between 1028~1037 °C. More secondary  $\gamma'$  phase precipitation can be obtained using a slower cooling rate. The temperature of the super-solvus heat treatment has no significant effect on the size of the secondary  $\gamma'$  phase. The cooling rate after solution heat treatment is inversely proportional to the size of the  $\gamma'$  phase. This relationship can be expressed as a power law function  $y=1490.74x^{-0.509}$ , where  $y$  is the size of the  $\gamma'$  phase (nm),  $x$  is the cooling rate (°C/min). Short-time aging at 800 °C has no obvious influence on the size and morphology of the secondary  $\gamma'$  phase. The activation energy of the  $\gamma'$  phase coarsening of the studied alloy is 278 kJ/mol.

**Key words:** third-generation nickel-based PM superalloy; heat treatment; microstructure;  $\gamma'$  phase

Corresponding author: Guo Jianzheng, Ph. D., Professor, State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, P. R. China, E-mail: guojz@wedge.com.cn