

# FGH95 合金中 $\gamma'$ 相稳定性研究

李红宇, 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)

**摘要:** 利用扫描电镜和透射电镜观察分析了热等静压 HIP FGH95 高温合金经热处理后, 基体中  $\gamma'$  相的形貌、分布和稳定性。结果表明: 合金经热处理后基体为再结晶晶粒与原始枝晶的混晶组织。基体中除了晶界上分布的固溶处理未溶的棒状  $\gamma'$  相颗粒外, 在再结晶晶粒内部还存在有大、中、小 3 种尺寸的  $\gamma'$  颗粒, 其中大的方形  $\gamma'$  相颗粒尺寸约为 0.5~0.8  $\mu\text{m}$ , 并呈 8 个一组排列, 此 8 个一组排列的  $\gamma'$  相颗粒是由合金在 1160  $^{\circ}\text{C}$  固溶冷却过程中所形成的单个高温  $\gamma'$  相分裂而形成。进一步观察发现, 分裂后的方形  $\gamma'$  相颗粒在后续热处理过程中又发生了不稳定分解, 在其颗粒内部有细小  $\gamma'$  相的重新析出, 并且随着新析出  $\gamma'$  相的长大原来的方形  $\gamma'$  相颗粒逐渐消失。

**关键词:** FGH95 合金; 热等静压;  $\gamma'$  相; 分解

**中图分类号:** TG132.3<sup>†2</sup>

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2009)01-0064-04

粉末高温合金具有晶粒细小、组织均匀、无宏观偏析、屈服强度高和疲劳性能好等优点, 成为先进航空发动机涡轮盘, 涡轮档板, 涡轮轴, 压气机盘等部件的首选材料<sup>[1~4]</sup>。FGH95 合金是一种高合金化的沉淀强化型粉末镍基高温合金, 合金中的 Al、Ti 含量高达 5.5%, 沉淀强化  $\gamma'$  相的体积分数可达 50%~55%<sup>[5,6]</sup>, 是当今 650  $^{\circ}\text{C}$  使用温度下强度最高( $\sigma_b$  达 1400 MPa)的合金之一。它主要用于飞机发动机的涡轮盘, 轴和压气机盘等重要部件。由于其强化是靠 Al、Ti、Nb 等合金元素与 Ni 结合形成稳定的、有序的  $\gamma'$  相实现的, 所以合金中沉淀强化  $\gamma'$  相的形貌、尺寸和分布, 特别是  $\gamma'$  相的稳定性对合金综合力学性能有极大的影响。近年来, 针对 FGH95 合金的研究主要集中在合金粉末的制备, 合金热等静压成型工艺和制备工艺对合金性能的影响<sup>[7,8]</sup>, 但针对热等静压后合金在后续热处理过程中  $\gamma'$  相的析出、分布和稳定性研究较少。本工作研究了 HIP FGH95 合金经热处理后基体中所析出  $\gamma'$  相的形貌, 尺寸和分布, 特别是对  $\gamma'$  相的稳定性进行了研究。

## 1 实验材料及方法

实验用 FGH95 高温合金的主要成分(质量分数%, 下同)为: Cr 12.84、W 3.65、Co 7.98、Mo 3.62、Nb 3.37、Al 3.45、Ti 2.58、Fe 0.57、Ni 余量。该合金经真空感应熔炼浇铸成棒坯, 采用等离子旋转电极工艺(PREP)制备成预合金粉末, 合金粉末经处理后在温度 1140

$^{\circ}\text{C}$ , 压力 150 MPa, 时间 3 h 的条件下热等静压成型。热等静压后合金经 1160  $^{\circ}\text{C}$ , 1 h 空冷+850  $^{\circ}\text{C}$ , 4 h 空冷+650  $^{\circ}\text{C}$ , 16 h 空冷的热处理。采用扫描电镜(SEM)和透射电镜(TEM)对热等静压+热处理后合金中  $\gamma'$  相的形貌、分布和稳定性进行观察分析。并且研究了合金经 1160、1180、1200  $^{\circ}\text{C}$  固溶 4 h 水淬(WC)后基体中残留枝晶的分布。

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 9 g  $\text{CrO}_3$ +90 mL  $\text{H}_3\text{PO}_4$ +30 mL  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 腐蚀电压 3~4 V, 时间 8~12 s。TEM 样品采用双喷减薄, 双喷液为: 10 mL  $\text{HClO}_4$ +25 mL  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  + 65 mL  $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$  双喷电压为 30 V, 电流小于 40 mA, 温度低于 -25  $^{\circ}\text{C}$ 。

## 2 结果及分析

### 2.1 FGH95 合金中 $\gamma'$ 相的 SEM 观察

图 1 是合金经热等静压 HIP 成型及热处理后的组织 SEM 照片。由图 1a 可见, FGH95 合金经热等静压后, 细粉末颗粒变形后发生了再结晶从而消除了枝晶, 成为均匀的细晶粒组织。而由图 1b 可见, 合金基体中还存在没有发生完全再结晶的原始大颗粒粉末, 其截面形状仍保留着旋转雾化粉末的球形。

由图 1c 组织显示, 未发生完全再结晶的粉末颗粒内部组织为枝晶。合金中存在这种未完全再结晶颗粒粉末的主要原因是粉末颗粒的成分差异造成的。由于

收稿日期: 2008-02-18

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50471097)

作者简介: 李红宇, 女, 1973 年生, 博士生, 北京科技大学新金属材料国家重点实验室, 北京 100083, 电话: 010-62334896, E-mail: lihongyu97@126.com

热等静压在低于  $\gamma'$  相固溶温度以下进行, 此时元素扩散自由程较短, 从而使那些与周围粉末成分差异较大的粉末颗粒无法通过界面间元素的扩散趋于成分均

匀, 所以便留下这种具有明显界面和内部枝晶的大颗粒粉末。

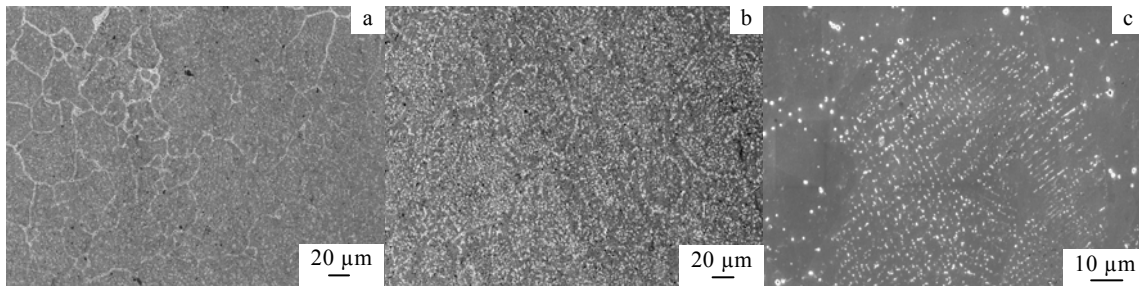


图1 FGH95 合金显微组织 SEM 照片

Fig.1 SEM images of FGH95: (a) recrystallized grains in FGH95, (b) primary powder particles boundary in FGH95, and (c) primary dendrites within primary powder particles in FGH95

为了消除未发生再结晶的原始粉末颗粒中残留的枝晶组织, 将合金在1160、1180、1200 °C 固溶4 h后水淬。合金经不同温度热处理后的微观组织如图2所示。可以看出, 经不同温度热处理后合金中的残留枝晶仍然存在, 并且即使在高于 $\gamma'$ 相全溶温度以上的1200 °C 热处理后残留枝晶组织也没有得到消除。这是因为未完全再结晶颗粒粉末表面的成分偏析使合金在HIP过程中

有原始颗粒沿边界析出, 即形成了弱界面, 这严重阻碍热等静压时金属颗粒之间的连接, 从而导致热等静压时各部分受力不均匀, 引起合金基体在不同区域再结晶程度的不同, 所以通过热处理方法很难消除这种枝晶组织。要想彻底消除原始粉末颗粒中的残留枝晶组织, 可以通过精选成分均匀的粉末颗粒或对粉末进行预处理<sup>[7]</sup>和改善热等静压加工工艺等<sup>[8]</sup>来实现。

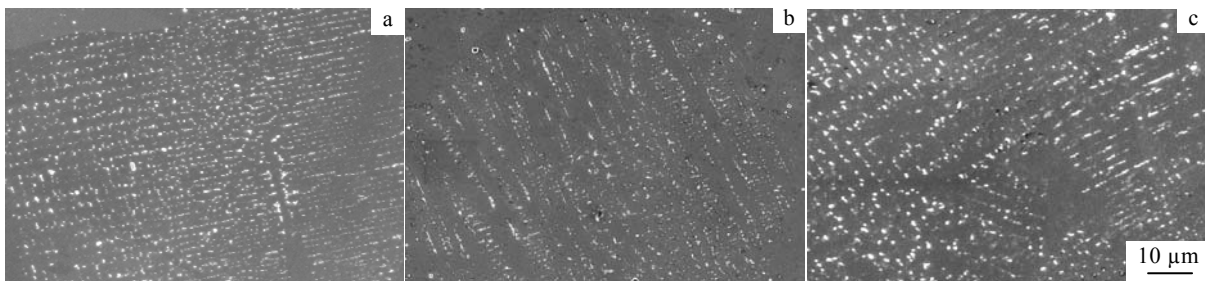


图2 不同温度热处理后 FGH95 合金显微组织 SEM 照片

Fig.2 SEM images of FGH95 after different heat treatments: (a) 1160 °C, (b) 1180 °C, and (c) 1200 °C

图3是合金经热等静压HIP成型及热处理后的组织高倍SEM照片。由图3a可见, 合金经热处理后, 细的再结晶晶粒被平均尺寸大于1.5  $\mu\text{m}$ 的棒状 $\gamma'$ 相包围。这些大的晶界 $\gamma'$ 颗粒是合金在固溶处理过程中未溶的 $\gamma'$ 相, 并且在后来的热处理过程中继续长大。同时由图3b可见, 在再结晶晶粒内部还存在着大、中、小3种不同形貌和尺寸的 $\gamma'$ 相。其中再结晶晶粒内部存在的大 $\gamma'$ 相, 平均尺寸为0.5~0.8  $\mu\text{m}$ , 其形貌多为方形并且成组排列。其中 $\gamma'$ 相的平均尺寸为0.12~0.17  $\mu\text{m}$ , 其形貌为方形, 其主要形核于固溶后的冷却过程中,

并在时效过程中继续长大。小 $\gamma'$ 相的平均尺寸为30~50 nm, 其形貌为圆形颗粒, 主要形成于850 °C 时效后的冷却过程中。由于合金经850 °C 时效后基体中有大量的 $\gamma'$ 相析出, 使基体中的 $\gamma'$ 相形成元素Al、Ti等的过饱和度降低, 元素无法进行长距离扩散, 所以在冷却过程中析出的 $\gamma'$ 相为细小的球形颗粒。同时在图3中发现平均尺寸为0.5~0.8  $\mu\text{m}$ 的方形 $\gamma'$ 颗粒大多呈4个一组团簇排列。研究该合金的热处理过程可知, 每组团簇规则排列的4个方形 $\gamma'$ 颗粒是由同1个高温 $\gamma'$ 颗粒分裂 (splitting) 而成。当合金经1160 °C、1 h固溶处理

后合金基体中的Al、Ti等 $\gamma'$ 相形成元素处于过饱和状态，所以合金在随后的固溶冷却过程中新的 $\gamma'$ 相从过饱和基体中析出。并且所析出的 $\gamma'$ 相在冷却过程中继续长大，当 $\gamma'$ 相长大到某一临界尺寸后，大的 $\gamma'$ 颗粒便分裂为8个小的立方颗粒(ogdoads)(因为SEM观察的局限，只是观察到其中的4个颗粒)。高温合金中这种高温阶段形成的粗大 $\gamma'$ 相分裂为8个方形小颗粒的根本原因是 $\gamma'$ 颗粒界面能和相互弹性能竞争的结果。根据Miyazaki和Doi等<sup>[9,10]</sup>提出的 $\gamma'$ 颗粒粗化分叉(bifurcation)理论，合金基体中高温析出的 $\gamma'$ 相在粗化初始阶段， $\gamma'$ 颗粒随着粗化时间的增加其尺寸逐渐增加，由球形变化为方形，此阶段 $\gamma'/\gamma$ 之间的界面能是控制颗粒粗化的主要因素。但当单个方形 $\gamma'$ 颗粒尺寸

到达临界尺寸时，单个 $\gamma'$ 相颗粒便分裂为8个方形小颗粒，并且分裂后的颗粒成组团簇分布。这是因为分裂后，成组分布的 $\gamma'$ 相颗粒之间的相互弹性作用能的降低不仅可以抵偿分裂后多个颗粒界表面能的增加而且使系统的总能量也低于单个粗大颗粒的总能量，因此单个 $\gamma'$ 颗粒在粗化后期便发生分裂，并且此阶段 $\gamma'$ 颗粒之间的相互弹性作用能成为控制颗粒分裂的主要因素。

由图3c进一步发现，分裂后的 $\gamma'$ 颗粒边界和内部出现了不规则的析出颗粒，即颗粒发生了不稳定分解现象，并且图3d表明发生分解的 $\gamma'$ 颗粒最后逐渐消失。为了进一步研究 $\gamma'$ 颗粒的分解现象，利用TEM暗场技术对发生分解的颗粒进行了进一步观察。

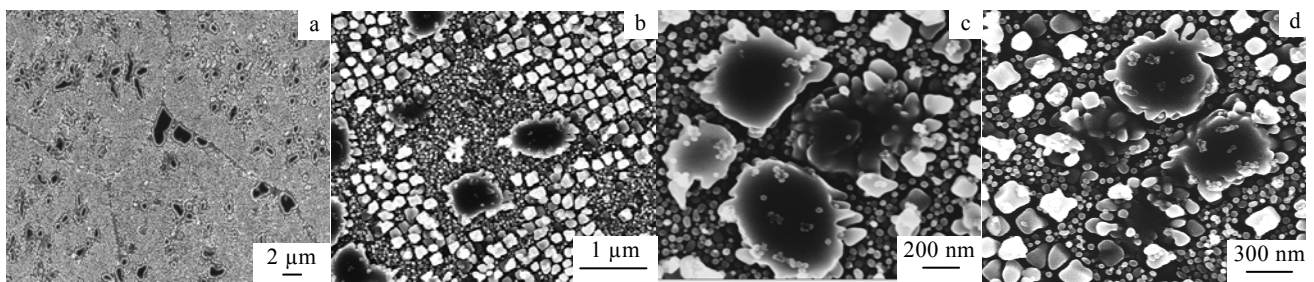


图3 FG95合金中 $\gamma'$ 相的SEM照片

Fig.3 SEM images of  $\gamma'$  phases in FG95: (a) on recrystallized grains boundary, (b) within recrystallized grains, and (c), (d) decomposed

### 2.2 $\gamma'$ 相分解现象的TEM观察

图4为合金中发生不稳定分解的 $\gamma'$ 相的TEM照片。其中图4a为 $\gamma'$ 相形貌的明场像，图4b、4c为 $\gamma'$ 相的(110)暗场像。由图4a可见，发生不稳定分解的A颗粒边缘和B颗粒内部均有细小颗粒析出，并且发生分解的B颗粒正趋于消失。图4b是针对A颗粒边界析出物的TEM暗场观察照片。结果表明，这种边界析出物与发生分解的原 $\gamma'$ 颗粒连为一体，并且和基体中析出的细

小 $\gamma'$ 颗粒衬度相同，由此可以确定原 $\gamma'$ 颗粒边界的析出物是 $\gamma'$ 相。图4c为发生分解的B颗粒内部的TEM暗场观察照片。结果表明，在 $\gamma'$ 相颗粒内部也有细小相析出，并且该析出物也可以确定为 $\gamma'$ 相。初步分析 $\gamma'$ 相发生不稳定分解的原因是在高温合金的冷却过程中，高温阶段析出的 $\gamma'$ 相中Al、Ti等元素的含量高于低温阶段析出的 $\gamma'$ 相<sup>[11,12]</sup>。所以合金在冷却过程中，新析出的 $\gamma'$ 相除了可以在过饱和的 $\gamma$ 基体中均匀形核，还可以在

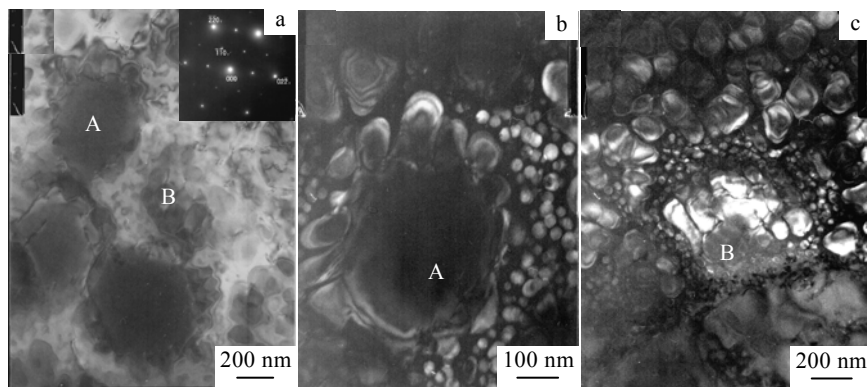


图4 FG95合金中 $\gamma'$ 相的TEM照片

Fig.4 TEM images of  $\gamma'$  phase: (a) B.F.I, (b) D.F.I, and (c) D.F.I the inner

温析出的 $\gamma'$ 相和 $\gamma$ 界面形核。并且由于在 $\gamma'/\gamma$ 两相界面存在有大量位错<sup>[13]</sup>和 $\gamma$ 固溶体的高过饱和度,使得新 $\gamma'$ 相在界面形核所需的形核功较小,更易形核。而且在冷却过程中,由于高温下析出的大 $\gamma'$ 颗粒中Al、Ti含量较低温析出的小 $\gamma'$ 颗粒中的Al、Ti含量高,由此导致高温析出的大 $\gamma'$ 中的Al、Ti的自由能提高,使Al、Ti原子短距离扩散变得容易。所以高温析出的大 $\gamma'$ 颗粒中的Al、Ti元素可以向低温析出的细小 $\gamma'$ 颗粒做短距离扩散,从而使低温形成的 $\gamma'$ 核心长大,同时高温形成的粗大 $\gamma'$ 颗粒由于失去Al、Ti而失稳分解,并且随着细小 $\gamma'$ 颗粒的长大而逐渐分解消失。

### 3 结 论

1) HIP FGH95合金经热等静压和热处理后基体为再结晶晶粒与原始枝晶的混合组织,并且经过1160、1180、1200 °C固溶4 h处理后原始颗粒中的残留枝晶难以消除。

2) 合金基体中除了在晶界上分布有尺寸大于1.5  $\mu\text{m}$ 的棒状未溶 $\gamma'$ 相颗粒外,在再结晶晶粒内部还存在大、中、小3种不同形貌和尺寸的 $\gamma'$ 相。其中大 $\gamma'$ 相的尺寸为0.5~0.8  $\mu\text{m}$ ,其形貌多为方形且8个成组规则排列。其中 $\gamma'$ 相尺寸为0.12~0.17  $\mu\text{m}$ ,其形貌为方形。小 $\gamma'$ 相尺寸为30~50 nm,其形貌为圆形颗粒。

3) 合金基体中尺寸为0.5~0.8  $\mu\text{m}$ 成组排列的方形 $\gamma'$ 颗粒是由固溶冷却过程中所形成的单个高温 $\gamma'$ 相分裂而形成。分裂后成组排列的方形 $\gamma'$ 颗粒在后续热处理过程中发生了分解,即颗粒中有新的细小 $\gamma'$ 相析出,并且随着新析出细小 $\gamma'$ 颗粒的长大,原有的方形 $\gamma'$

颗粒逐渐消失。

### 参考文献 References

- [1] Chen Guoliang (陈国良). *Superalloys*(高温合金学) [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1988
- [2] Mao J *et al.* *Materials Science and Engineering*[J], 2002, A332: 318
- [3] Guo Weimin(国为民) *et al.* *Powder Metallurgy Industry* (粉末冶金工业) [J], 1999, 9(2): 9
- [4] Sims C T *et al.* *Superalloy II*[M]. [S.I.]: John Wiley & Sons Inc, 1987: 97
- [5] Zhang Yiwen(张义文) *et al.* *Transaction of Materials and Heat Treatment* (材料热处理学报)[J], 2002, 23 (3): 72
- [6] Wang Shuyun. (王淑云) *et al.* *Chinese Journal of Rare Metals*(稀有金属)[J], 2003, 27(4): 452
- [7] Niu Liankun(牛连奎) *et al.* *Powder Metallurgy Technology*(粉末冶金技术)[J], 1998, 17(2): 101
- [8] Niu Liankun(牛连奎) *et al.* *Powder Metallurgy Industry* (粉末冶金工业)[J], 1999, 9(3): 23
- [9] Minoru Doi *et al.* *Materials Science and Engineering* [J], 1986, 77: 125
- [10] Qiu Y Y. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 1998, 270: 145
- [11] Ursula Hemmersmeier, Monika Feller-Kniepmeier. *Materials Science and Engineering* [J], 1998, A248: 87
- [12] Shimanuki Y *et al.* *Script Metallurgical*[J], 1976, 10: 805
- [13] Xia P C *et al.* *Materials Characterization* [J], 2007, 58: 645

## Stability of $\gamma'$ Phase in FGH95 Superalloy

Li Hongyu, Song Xiping, Wang Yanli, Chen Guoliang

(State Key Lab for Advanced Metals and Materials, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

**Abstract:** The microstructure of  $\gamma'$  phase in HIPFGH95 superalloy was investigated by use of SEM and TEM. The results show that the microstructure is a mixture of recrystal grains and original dendrite crystals after the heat treatment. The undissolved particles of  $\gamma'$  phase during the solution treatment distribute in the grain boundaries. Meanwhile, there are three different sizes of  $\gamma'$  particles within the recrystal grains. Among them, the big and square  $\gamma'$  particles exhibit arrays of every 8 particles, which are formed from the spitted single  $\gamma'$  particles precipitated during the cooling procedure from 1160 °C. Moreover, which would decompose to form finer  $\gamma'$  precipitates, at the same time, the cube  $\gamma'$  particles disappear with the growth of finer  $\gamma'$  precipitates.

**Key words:** FGH95 superalloys; HIP;  $\gamma'$  phase; decomposition

Biography: Li Hongyu, Candidate for Ph. D., State Key Lab for Advanced Metals and Materials, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, P. R. China, Tel: 0086-29-62334896, E-mail: lihongyu97@126.com