

# 铁基和镍基高温合金的相变规律与机理

郭建亭, 周兰章, 秦学智

(中国科学院 金属研究所, 沈阳 110016)

**摘要:** 评述了中国科学院金属研究所高温合金和金属间化合物研究组 50 年来对铁基和镍基高温合金相变的主要研究结果: 包括凝固过程中发生的相变, 如  $L \rightarrow \gamma + \text{Laves}$ ,  $L \rightarrow \gamma + \gamma'$ ,  $L \rightarrow \gamma + \text{M}_3\text{B}_2$ ; 沉淀反应, 过饱和  $\gamma$  固溶体中析出 GCP 相、碳化物和硼化物、硅化物、TCP;  $\gamma'$  相中的沉淀析出和 MC 碳化物的分解反应。

**关键词:** 高温合金; 相变; 凝固相变; 沉淀反应; MC 分解反应

中图分类号: TG132.2

文献标志码: A

## Phase transformations and their mechanisms in Fe- and Ni-base superalloys

GUO Jian-ting, ZHOU Lan-zhang, QIN Xue-zhi

(Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

**Abstract:** The studies of Superalloy and Intermetallic Group of Institute of Metal Research in the past fifty years on the phase transformation phenomena in Fe- and Ni-base superalloys were reviewed. The phase transformations in the two kinds of superalloys include: the solidification reactions which occur during the solidification, e.g.  $L \rightarrow \gamma + \text{Laves}$ ,  $L \rightarrow \gamma + \gamma'$  and  $L \rightarrow \gamma + \text{M}_3\text{B}_2$ ; precipitation of carbides, borides, silicides, GCP and TCP phases from the supersaturated  $\gamma$  solid solution; precipitation reactions which occur in the  $\gamma'$  phase; and the decomposition reactions of MC carbides.

**Key word:** superalloy; phase transformation; solidification reaction; precipitation reaction; MC decomposition reaction

中国科学院金属研究所高温合金和金属间化合物研究组 50 年来先后研究了高温合金中发生的各种相变。重点研究了凝固过程中发生的相变、沉淀反应、沉淀强化相的转变和碳化物相的转变。

## 1 凝固过程中发生的相变

### 1.1 $L \rightarrow (\gamma + \text{Laves})$ 共晶

郭建亭<sup>[1]</sup>在研究 P、S 和 Si 对 K4169 合金偏析、凝固和力学性能影响时发现, 当 K4169 合金由液态金属冷却时, 在 1 329 °C 奥氏体  $\gamma$  相开始结晶, 继续冷却到 1 229 °C, MC 在枝晶间区域  $\gamma$  相凝固前缘从液

体中析出。当温度降低至 1 157 °C 时, 发生  $(\gamma + \text{Laves})$  共晶反应, 形成 Laves 共晶组织。结果如图 1 所示<sup>[1]</sup>。Laves 相的化学组成为  $(\text{Fe}, \text{Ni})_2(\text{Nb}, \text{Cr}, \text{Mo}, \text{Ti})$ 。K4169 合金正常成分的铸态组织如图 2(a)和(b)所示。 $(\gamma + \text{Laves})$  共晶组织在枝晶间呈黑色岛状。白色块状颗粒和细片状相为 Laves 相, 黑色相为含细小  $\gamma'$  相沉淀的  $\gamma$  相。随着 Si 含量增加, 共晶中 Laves 相数量增多。

在高 Nb 的镍基高温合金 K4169 的凝固后期, 除发生  $L \rightarrow (\gamma + \text{Laves})$  共晶反应外, 在剩余液体中由于 Ni、Ti 和 Nb 等元素富集, 有利于  $\delta$ -Ni<sub>3</sub>Nb 相的形核与长大, 因而形成针状  $\delta$ -Ni<sub>3</sub>Nb 相。这种  $\delta$  相分布在  $(\gamma + \text{Laves})$  共晶周围, 如图 2(c)所示。而且随着 Si 含量增多,  $(\gamma + \text{Laves})$  共晶增多, 但  $\delta$  相减少, 当 Si 含量

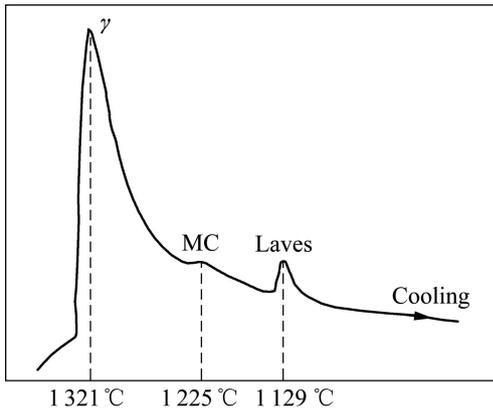


图 1 含 P 0.032%K4169 合金的 DTA 曲线<sup>[1]</sup>  
 Fig.1 DTA curve of K4169 alloy with 0.032%P<sup>[1]</sup>

达 0.95%时, 已观察不到一次  $\delta$  相。所以, K4169 合金的凝固过程应为  $L \rightarrow L+\gamma \rightarrow L+\gamma+MC \rightarrow \gamma+MC+(\gamma+Laves)+\delta$ 。

1.2  $L \rightarrow (\gamma + \gamma')$  共晶

郭建亭等<sup>[2]</sup>研制的 Al、Ti 含量较高的铸造高温合金, 如 K435 和 K444 在凝固结晶的后期, 剩余合金熔体中 Al、Ti 含量不断提高。在奥氏体  $\gamma$  相结晶前沿, Al、Ti 含量更高, 当达到  $\gamma + \gamma'$  共晶成分发生  $L \rightarrow (\gamma + \gamma')$  共晶反应, 生成  $\gamma + \gamma'$  共晶组织。图 3 所示为 K435 合金凝固后期析出的  $\gamma + \gamma'$  共晶组织<sup>[2]</sup>, 枝晶间的两个磨菇状共晶清晰可见。图 4 所示为抗热腐蚀高温合金 K444 凝固后期形成的圆形、半圆形或弧形  $\gamma + \gamma'$  共晶组织<sup>[2]</sup>。由于共晶生长过程比单相  $\gamma$  固溶体消耗的功

要少, 因而在合金液成分低于共晶成分时, 仍可通过上坡扩散继续发生共晶反应, 所以, 非平衡态的  $(\gamma + \gamma')$  共晶组织经高温退火可以发生部分溶解。

1.3  $L \rightarrow (\gamma + M_3B_2)$  共晶

当铁基高温合金 GH2135 从液态熔体凝固时, 首先长出的是  $\gamma$  奥氏体枝晶轴, 在枝晶间一些合金元素富集, 其中包括 B, 当进一步降低凝固温度, 最终凝固的液体中 B 含量达到硼化物 ( $M_3B_2$  相) 与  $\gamma$  相的共晶成分时, 发生  $L \rightarrow (\gamma + M_3B_2)$  共晶反应, 形成硼化物共晶。然而, 在冶金厂熔炼的铸锭, 经过扩散退火, 反复加热、锻造和轧制, 生产出的棒材或饼坯, 其组织中无共晶, 符合质量要求。为了确定合适的固溶处理温度和模锻零件的加热温度, 郭建亭<sup>[3]</sup>研究了棒材加热温度对晶界出现共晶的影响。由于 B 原子偏聚于晶界, 降低晶界区域的熔点, 当加热温度超过晶界区域的熔点时, 出现晶界局部熔化, 在冷却过程中产生  $(\gamma + M_3B_2)$  共晶。对合金中正常的 B 含量 ( $\leq 0.015\%$ ), 晶界形成硼化物共晶的温度为  $1\ 260\ ^\circ\text{C}$ ; 当 B 含量达到  $0.05\%$  时, 共晶温度下降到  $1\ 240\ ^\circ\text{C}$ 。当 B 含量进一步提高到  $0.092\%$  时,  $(\gamma + M_3B_2)$  共晶温度进一步下降至  $1\ 220\ ^\circ\text{C}$ , 形成硼化物共晶的温度随 B 含量的增加而下降, 近似成直线关系, 结果如图 5 所示<sup>[3]</sup>。当 B 含量一定时, 晶界硼化物共晶的数量随固溶处理温度的升高而增多, 结果如图 6(a)和(b)所示<sup>[3]</sup>。这是由于固溶温度提高, 晶界局部熔化的体积增大所致。当固溶处理温度一定时, 硼化物共晶的数量随 B 含量的增加而增多, 结果如 6(a)和(c)所示。

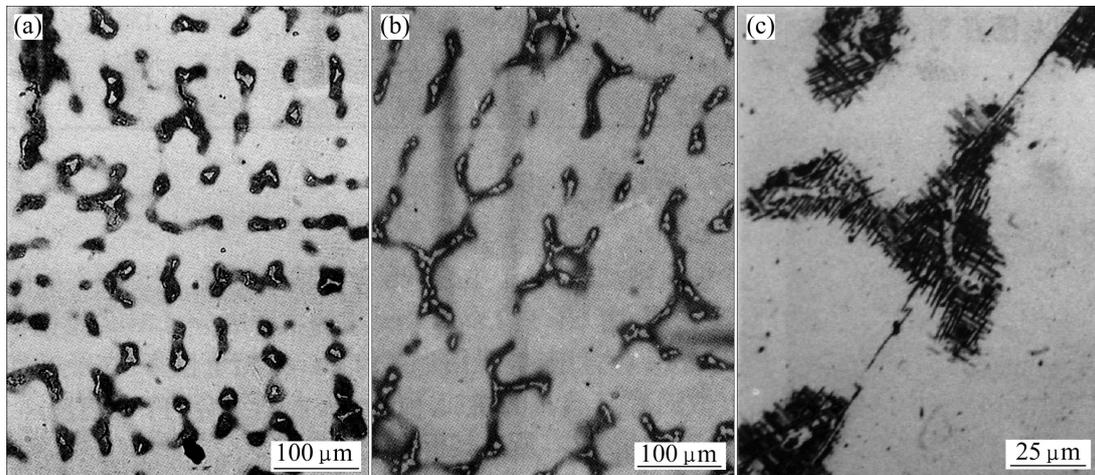


图 2 K4169 合金铸态下枝晶间形成的  $(\gamma + Laves)$  共晶和共晶周围存在的  $\delta\text{-Ni}_3\text{Nb}$  相<sup>[1]</sup>  
 Fig.2 Interdendritic  $(\gamma + Laves)$  eutectic and  $\delta\text{-Ni}_3\text{Nb}$  around eutectic in cast K4169 alloy with different Si contents<sup>[1]</sup>: (a)  $< 0.05\%$ Si; (b)  $0.354\%$ Si; (c)  $> 0.05\%$ Si

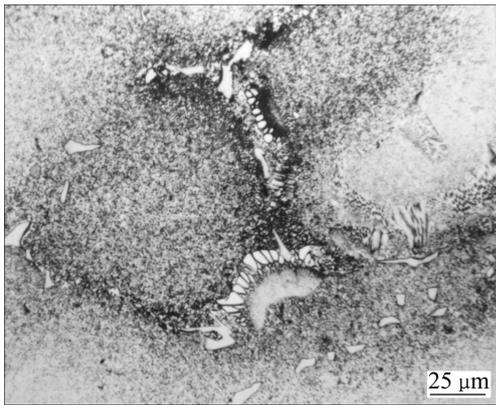


图 3 抗热腐蚀高温合金 K435 精密铸造试样的共晶组织<sup>[2]</sup>  
**Fig.3** ( $\gamma + \gamma'$ ) eutectic microstructure of hot-corrosion resistant cast alloy K435<sup>[2]</sup>

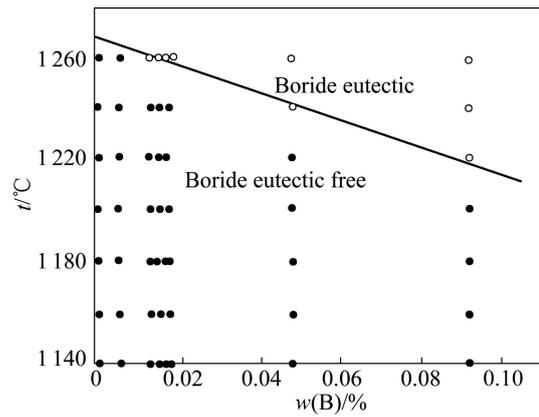


图 5 B 含量对 GH2135 合金共晶温度的影响<sup>[3]</sup>  
**Fig.5** Effect of B content on ( $\gamma + M_3B_2$ ) eutectic temperatures of GH2135 alloy<sup>[3]</sup>

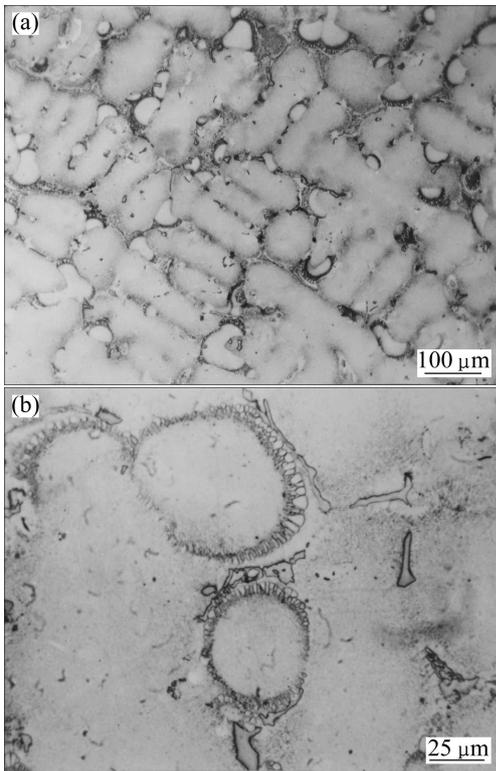


图 4 抗热腐蚀高温合金 K444 精密铸造试样的铸态组织<sup>[2]</sup>  
**Fig.4** ( $\gamma + \gamma'$ ) eutectic microstructures of hot-corrosion resistant cast alloy K444<sup>[2]</sup>

## 2 沉淀反应

### 2.1 GCP 相的析出

高温合金中的沉淀强化相  $\gamma'$  相的固溶度随固溶温度的降低而减小，沉淀强化高温合金加热到高温成为单相  $\gamma$  奥氏体，淬火后成为过饱和固溶体。在低于固

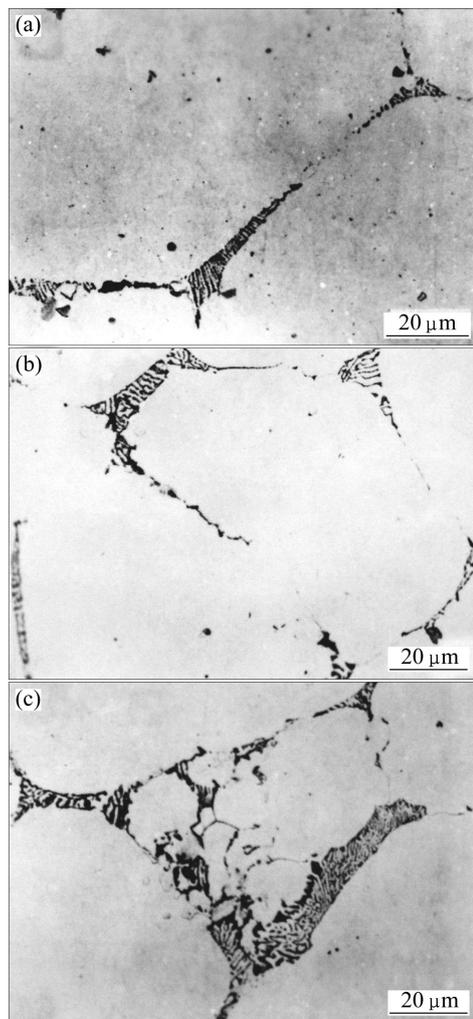


图 6 GH2135 合金中硼化物共晶与固溶温度和 B 含量的关系<sup>[3]</sup>

**Fig.6** Effect of solid solution temperature and B content on quantity of eutectic in GH2135 alloy<sup>[3]</sup>: (a) 0.048% B, solid-solution treated at 1240 °C; (b) 0.048% B, solid-solution treated at 1260 °C; (c) 0.092% B, solid-solution treated at 1240 °C;

溶度的某一温度进行时效或热暴露, 通过浓度变化, 形成一些富 Al、Ti、Nb 的原子团, 起沉淀核心作用, 沉淀核心逐渐长大, 成为  $\gamma'$  相。

本文作者研制的 GH2135 合金经  $1\ 220\ ^\circ\text{C}$ 、2 h 高温固溶处理后, 得到过饱和  $\gamma$  固溶体。再经  $900\ ^\circ\text{C}$ 、8 h 一次时效, 从  $\gamma$  固溶体中析出比较粗大的立方形  $\gamma'$  相。最后经  $700\ ^\circ\text{C}$ 、16 h 二次时效处理, 从  $\gamma$  固溶体进一步析出非常细小的球形  $\gamma'$  相, 结果如图 7 所示<sup>[2]</sup>。与变形铁基高温合金不同, 本文作者最新研制的铸造镍基高温合金 K444 经标准热处理后,  $\gamma'$  相尺寸不均匀。而合金经  $1\ 170\ ^\circ\text{C}$ 、4 h、空冷固溶处理, 再经  $1\ 050\ ^\circ\text{C}$ 、4 h、空冷处理, 析出两种尺寸的粗大  $\gamma'$  相, 结果如图 8(a)所示<sup>[2]</sup>。原铸态组织枝晶间  $\gamma'$  尺寸大于原枝晶轴  $\gamma'$  相尺寸。枝晶轴  $\gamma'$  相呈立方形, 而枝晶间  $\gamma'$  相形状不规则。最后经  $850\ ^\circ\text{C}$ 、16 h 时效处理后, 析出非常细小的  $\gamma'$  相, 结果如图 8(b)和(c)所示<sup>[2]</sup>。

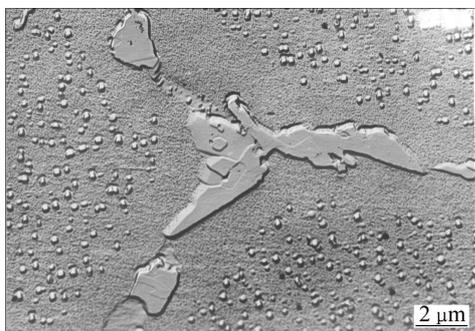


图7 GH2135 合金经( $1\ 220\ ^\circ\text{C}$ 、2 h、空冷)+(900  $^\circ\text{C}$ 、8 h、AC)+(700  $^\circ\text{C}$ 、16 h、AC)热处理后的微观组织<sup>[2]</sup>

**Fig.7** Microstructure of GH2135 alloy after heat treatment of ( $1\ 220\ ^\circ\text{C}$ , 2 h, AC)+(900  $^\circ\text{C}$ , 8 h, AC)+(700  $^\circ\text{C}$ , 16 h, AC)<sup>[2]</sup>

郭建亭等<sup>[4]</sup>在 20 世纪 70 年代初曾经系统研究了 Al 与 Ti 含量和 Ti/Al 质量比对一种 35Ni-15Cr 型铁基高温合金(以 GH2135 合金为基础)组织结构和力学性能的影响。试样经  $1\ 140\sim 1\ 180\ ^\circ\text{C}$  空冷固溶处理, 再经  $830\ ^\circ\text{C}$ 、8 h、空冷一次时效处理, 然后经  $650\ ^\circ\text{C}$ 、16 h、空冷二次时效处理(标准热处理), 最后, 在  $800\ ^\circ\text{C}$  经 500 h 长期时效, 或在  $700\ ^\circ\text{C}$  经 5 000 h 长期时效。组织结构分析表明, 当 Ti/Al 质量比为 0.5, Al 与 Ti 质量分数  $\geq 4\%\sim 4.2\%$ , 经  $800\ ^\circ\text{C}$ 、500 h 长期时效或 Al 与 Ti 质量分数  $\geq 5.57\%$  时, 经  $700\ ^\circ\text{C}$ 、5 000 h 长期时效, 均从  $\gamma$  固溶体中析出  $\beta$ -NiAl 相,  $\beta$  相形态如图 9 所示<sup>[4]</sup>。

在同样标准热处理条件下, 当 Ti/Al 质量比为 1, 经  $800\ ^\circ\text{C}$ 、500 h 时效, Al 与 Ti 含量  $\geq 5.17\%$  或经  $700\ ^\circ\text{C}$ 、5 000 h 时效, Al 与 Ti 含量为  $4.0\%\sim 4.2\%$  时,

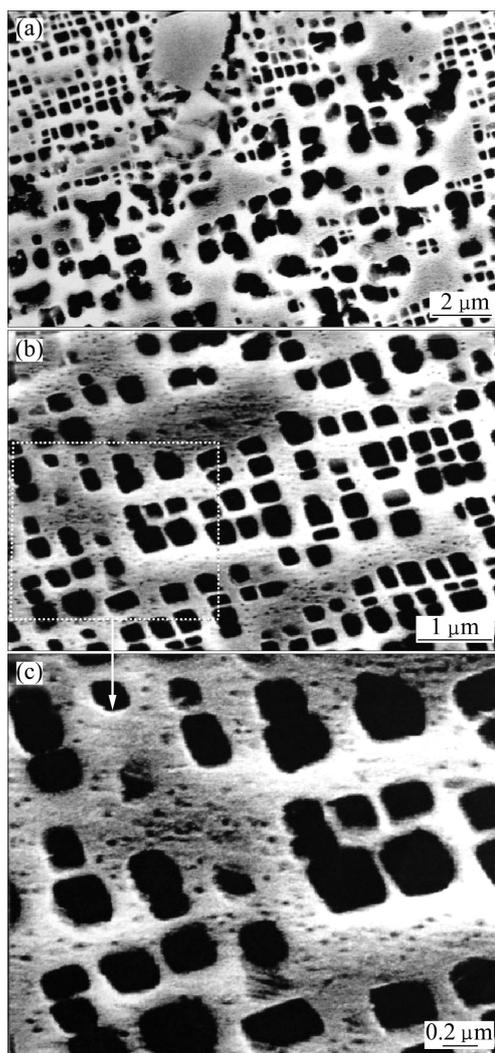


图8 铸造镍基高温合金 K444 经标准热处理后的微观组织<sup>[2]</sup>

**Fig.8** Microstructures of cast nickel-base superalloy K444 after standard heat treatment<sup>[2]</sup>: (a)  $\gamma'$  phase in dendritic core and interdendritic areas; (b)  $\gamma'$  phase in dendritic core; (c) Magnified image of dashed area in Fig.8(b)

都将从  $\gamma$  固溶体中析出  $\alpha$ -Ni<sub>2</sub>AlTi 相, 结果如图 10 所示<sup>[4]</sup>。当 Ti/Al 质量比为 2 时, 在标准热处理后, 经  $800\ ^\circ\text{C}$ 、500 h 时效, Al 与 Ti 含量为  $4.0\%\sim 4.2\%$ , 从过饱和  $\gamma$  奥氏体中析出  $\eta$ -Ni<sub>3</sub>Ti 相, 结果如图 11 所示<sup>[4]</sup>。

## 2.2 碳化物和硼化物的析出

几乎所有高温合金中都存在从液体中析出的一次碳化物或硼化物, 经高温固溶处理后, 奥氏体相对于 C 或 B 已成为过饱和固溶体。由于晶界原子自由能高, 形成新相所增加的表面最小, 时效处理时, 碳化物或硼化物优先在晶界形核与长大, 生成二次碳化物或二次硼化物。

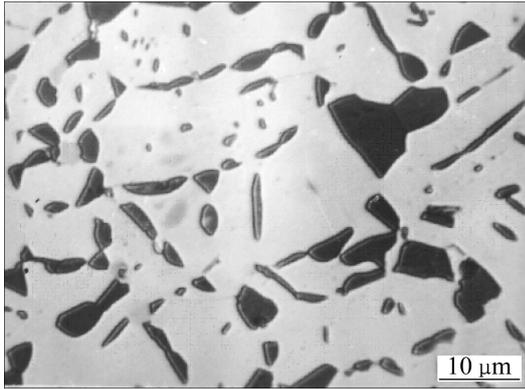


图9 Ti/Al质量比为0.5时铁基高温合金 $\gamma$ 奥氏体中析出的 $\beta$ -NiAl相形貌<sup>[4]</sup>

**Fig.9** Morphology of  $\beta$ -NiAl phases precipitated in iron-base superalloy with Ti/Al mass ratio of 0.5 (Main composition in mass fraction is Al 4.34%, Ti 2.18%, Cr 14.30%, Ni 34.88%, W 1.84%, Mo 2.15%, C 0.08%, B 0.015%, Ce 0.014%, Fe Bal. Heat treatment: standard heat treatment + (800 °C, 500 h, long-term aging treatment<sup>[4]</sup>))

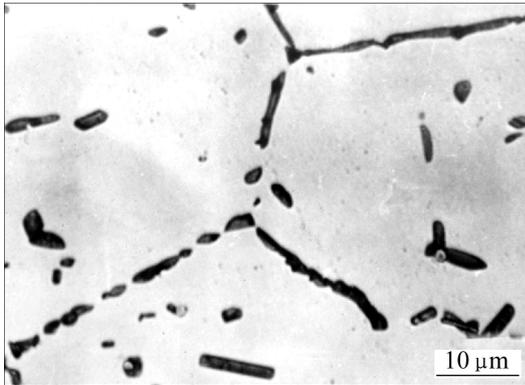


图10 Ti/Al质量比为1时铁基高温合金 $\gamma$ 奥氏体中析出的 $\alpha$ -Ni<sub>2</sub>AlTi相形貌<sup>[4]</sup>

**Fig.10** Morphology of  $\alpha$ -Ni<sub>2</sub>AlTi phases precipitated in iron-base superalloy with Ti/Al mass ratio of 1<sup>[4]</sup>. (Main composition mass fraction is Al 2.54%, Ti 2.60%, Cr 14.61%, Ni 35.01%, W 1.75%, Mo 2.01%, C 0.07%, B 0.016%, Ce 0.01%, Fe Bal. Heat treatment: Standard heat treatment + (800 °C, 500 h, long-term aging treatment))

GH2135合金经标准热处理后,采用低温断口萃取复型电子衍射方法,研究晶界沉淀析出的链状碳化物和硼化物。从沿晶断口观察,晶界TiC有多种形状,如颗粒状(见图12(a)<sup>[2]</sup>)、羽毛状和树枝状。而晶界M<sub>3</sub>B<sub>2</sub>相也有颗粒状和薄片状等多种形态,其中,薄片状M<sub>3</sub>B<sub>2</sub>相形貌如图12(b)所示<sup>[2]</sup>。

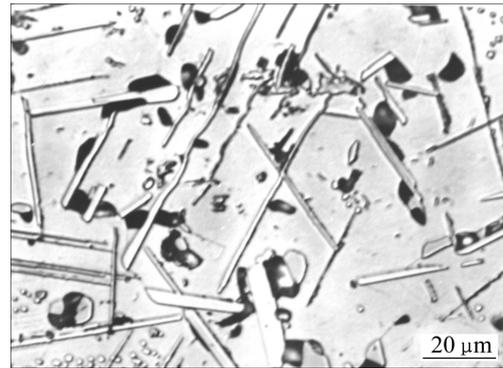


图11 Ti/Al质量比为2时铁基高温合金 $\gamma$ 奥氏体中析出的 $\eta$ -Ni<sub>3</sub>Ti相形貌<sup>[4]</sup>

**Fig.11**  $\eta$ -Ni<sub>3</sub>Ti phases precipitated in iron-base superalloy with Ti/Al mass ratio of 2<sup>[4]</sup>: white are  $\eta$ -Ni<sub>3</sub>Ti phase, black phase is  $\sigma$  phase. (Main composition of alloy is Al 1.95%, Ti 4.07%, Cr 14.78%, Ni 34.93%, W 1.82%, Mo 2.18%, C 0.04%, B 0.016%, Ce 0.004%, Fe Bal. Heat treatment: standard heat treatment + (800 °C, 500 h, long-term aging treatment<sup>[4]</sup>))

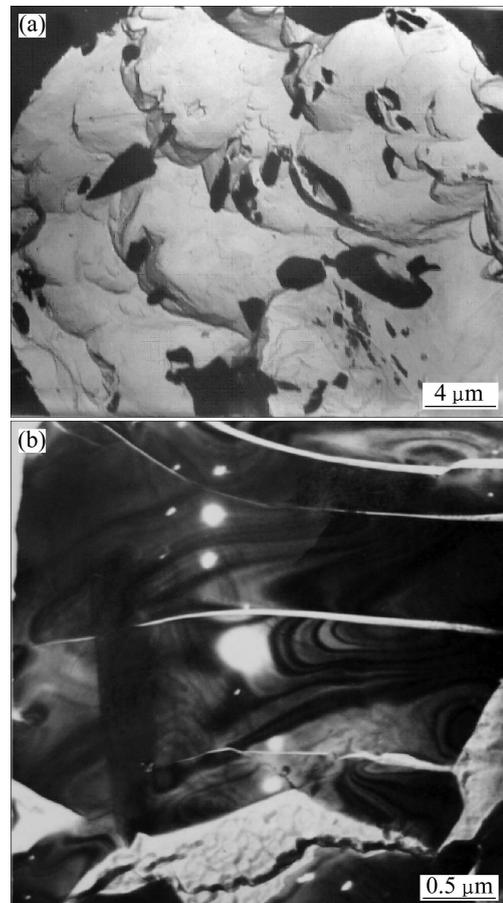


图12 GH2135合金在标准热处理状态下颗粒状二次TiC和薄膜状M<sub>3</sub>B<sub>2</sub>的形貌<sup>[2]</sup>

**Fig.12** Morphologies of secondary TiC (a) and M<sub>3</sub>B<sub>2</sub> (b) in GH2135 alloy in standard heat treatment condition<sup>[2]</sup>

### 2.3 硅化物的析出

高温合金 Si 含量较高, 在固溶处理后进行时效时, 容易从  $\gamma$  固溶体中析出具有复杂立方结构的  $G$  相。本文作者等<sup>[5]</sup>在研究 Si 含量对 35Ni-15Cr 型铁基高温合金组织结构影响时, 发现 GH2135 合金成分中当 Si 含量  $\leq 0.7\%$  (技术条件规定 Si 含量  $\leq 0.5\%$ ), 经标准热处理后, 组织正常。如果 Si 含量提高至 1.57%, 组织中会出现颗粒状或小块状  $G$  相。随着硅含量继续增加至 2.15%,  $G$  相数量增多, 不仅分布于晶界, 而且晶内也有少量存在, 如图 13 所示<sup>[5]</sup>。将标准热处理状态下不同 Si 含量试样, 在 700 °C、5 000 h 长期时效时, 从  $\gamma$  固溶体析出  $\sigma$  相和  $G$  相的相转变如图 14 所示<sup>[5]</sup>。由图 14 可以明显看出 3 个相区, 即正常组织区、形成  $\sigma$  相区及形成  $\sigma+G$  相区。

当 Si 含量  $\geq 1.57\%$ , 标准热处理后固溶体析出  $G$  相和  $\sigma$  相, 进入“形成  $\sigma+G$  相区”。 $G$  相的化学式为  $Ni_{18}Ti_{10}Si_6$ , 其中溶解有约 6% (摩尔分数) Fe 和 3% W。

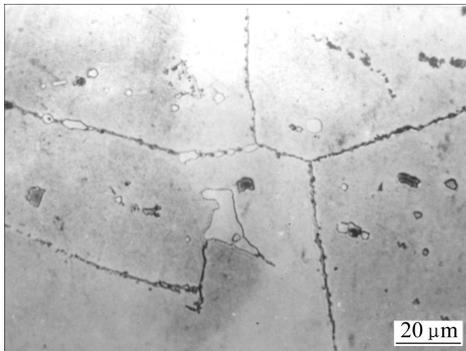


图 13 含 2.15%Si GH2135 合金在标准热处理状态下的组织形貌<sup>[5]</sup>

Fig.13 Microstructure of GH2135 alloy with 2.15%Si in standard heat treatment condition<sup>[5]</sup>

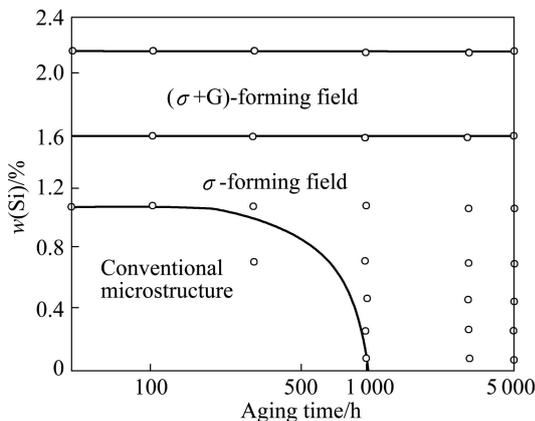


图 14 Si 含量对 GH2135 合金经 700 °C 长期时效后组织的影响<sup>[5]</sup>

Fig.14 Effect of Si content on microstructures of GH2135 alloy after long-term aging at 700 °C<sup>[5]</sup>

可见, Si 不仅促进  $G$  相的形成, 而且加速  $\sigma$  相的析出。

### 2.4 TCP 相的析出与相区图

高温合金中的 TCP 相通常有  $\sigma$  相、Laves 相和  $\mu$  相等。当高温合金在正常热处理后, 除去析出  $\gamma'$ 、 $\gamma''$ 、碳化物及硼化物等相所固定的化学元素, 剩余奥氏体基体中 TCP 相的形成元素, 如 Cr、Fe、Ti、W、Mo、Ni 和 Co 等含量高于在  $\gamma$  基体中的溶解度时, 就可能以 TCP 相的形式析出。

铁基高温合金 GH2135 经标准热处理后, 再进行长期时效, 就可能析出  $\sigma$  相。郭建亭等<sup>[6]</sup>研制的 GH2135 合金在不同温度析出  $\sigma$  相与时间的关系如图 15 所示。由图 15 可见, 在 650~850 °C 长期时效均可析出  $\sigma$  相, 符合 C 曲线规律。Al 和 Ti 含量超过技术标准上限的 GH2135 合金, 经 800 °C、500 h 时效后析出的针状  $\sigma$  相形态如图 16 所示<sup>[2]</sup>。本课题组研制的 K444 合金经 800 °C、5 000 h 长期时效后, 析出大量的针状  $\sigma$  相。

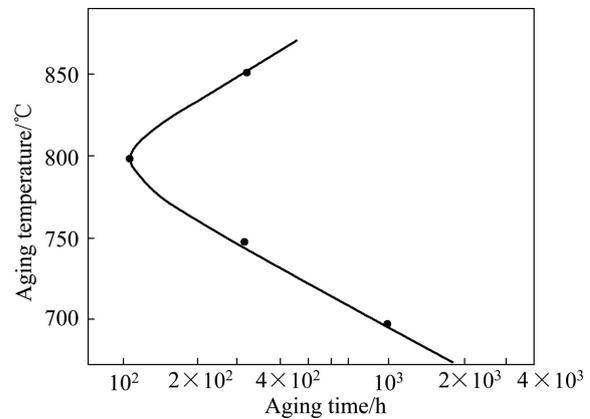


图 15 GH2135 合金经标准热处理后  $\sigma$  相析出的 C 曲线<sup>[6]</sup>

Fig.15 C curve of  $\sigma$  phase precipitated from GH2135 alloy after standard heat treatment<sup>[6]</sup>

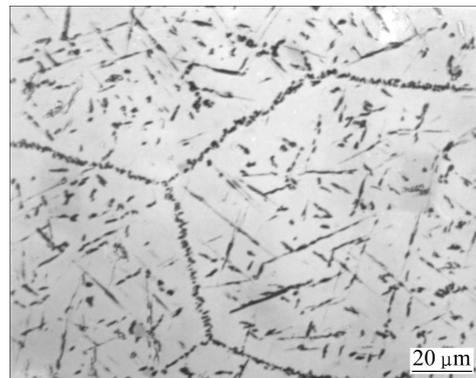


图 16 高 Al、Ti 含量的 GH2135 合金 (Al 3.04%、Ti 3.02%) 经 800 °C、500 h 长期时效析出的针状  $\sigma$  相形貌<sup>[2]</sup>

Fig.16 Needle  $\sigma$  phase of GH2135 alloy with high content of Al (3.04%) and Ti (3.02%) after long-term aging at 800 °C and 500 h<sup>[2]</sup>

本文作者等<sup>[4]</sup>在 20 世纪 70 年代初研究铝钛铬对 GH2135 合金组织结构和力学性能影响时, 将所研制的合金先经 1 140 °C、4 h、水淬处理, 以防止  $\gamma'$  相在冷却过程中析出, 然后经 550、600、650、700、750、800、830、900 和 950 °C 时效 16 h 时发现, 高 Al、Ti 含量合金经 950 °C、16 h 时效处理后, 从  $\gamma$  奥氏体直接析出长条状 Laves 相, 结果如图 17 所示<sup>[4]</sup>。

高温合金成分复杂, 主要合金元素多达 10 多种, 不可能用多元相图来表示合金中各种相的转变。本文作者等<sup>[2]</sup>用成分相区图可清楚地表示主要成分变化对过饱和固溶体沉淀析出相的变化; 并在系统研究 Al、Ti 等合金元素对一种 35Ni-15Cr 型铁基高温合金沉淀反应相转变时, 用 Al 和 Ti 的含量作纵横坐标做出了 TCP 相相区图, 结果如图 18 所示<sup>[4]</sup>。35Ni-15Cr-

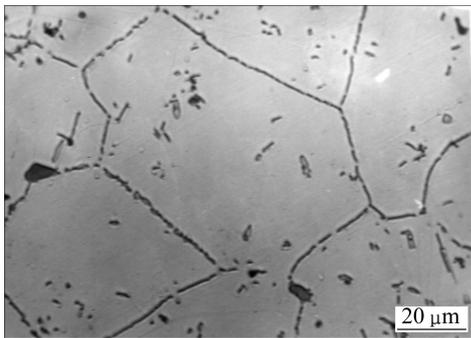


图 17 高铝高钛含量的 GH2135 合金时效过程中析出的 Laves 相形貌<sup>[4]</sup>

Fig.17 Morphology of Laves phase precipitated in GH2135 alloy with high contents of Al and Ti aged at 900 °C, 16, AC<sup>[4]</sup>

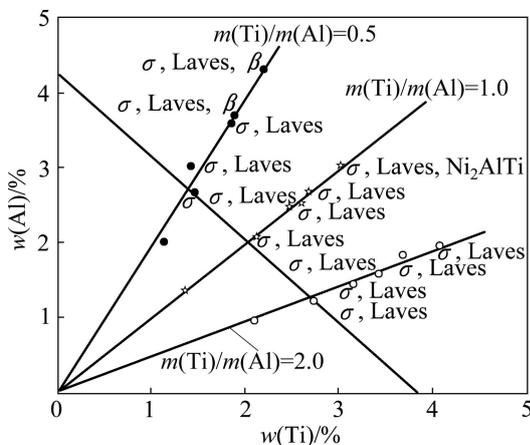


图 18 Al 和 Ti 对 35Ni-15Cr 型合金经 700 °C、5 000 h 时效后析出相的影响<sup>[4]</sup>(普遍存在的  $\gamma'$ 、 $M_3B_2$ 、TiC、Y 相未绘出)

Fig.18 Effect of Al and Ti contents on precipitates in 35Ni-15Cr type iron-based superalloy after long-term aging at 700 °C for 5 000 h<sup>[4]</sup> ( $\gamma'$ ,  $M_3B_2$ , TiC and Y phases commonly existed are not drawn)

2W-2Mo 型铁基高温合金经(1 140 °C, 4 h, AC)+(830 °C, 8 h, AC)+(650 °C, 16 h)热处理, 再经 800 °C、500 h 长期时效, 合金中析出 Laves 相或  $\sigma$ +Laves 的边界上 Al 与 Ti 的含量约为 5%。也就是说, 只要合金中 Al 与 Ti 的总含量  $\geq 5\%$ , 不论其 Ti/Al 质量比如何, 经时效后  $\gamma$  固溶体中均析出 TCP 相。同样经 700 °C、5 000 h 时效后, 出现  $\sigma$  或  $\sigma$ +Laves 相的边界下降为 Al 与 Ti 含量  $\approx 4\%$ , 见图 18<sup>[2]</sup>。当合金中 Al+Ti 的含量小于 4% 时, 无论何种 Ti/Al 质量比, 组织都是稳定的。反之, 将析出 TCP 相。

### 3 $\gamma'$ 相中的沉淀析出

#### 3.1 $\gamma'$ 相中 $\gamma$ 相的沉淀析出

铸造镍基合金在凝固过程中形成( $\gamma + \gamma'$ )共晶。1961 年 RADAVICH 和 COUTS<sup>[7]</sup>在研究复杂镍基高温合金长期时效时, 发现  $\gamma'$  相中出现了一种未经鉴定的细小沉淀相。1964 年, WLODEK<sup>[8]</sup>在镍基铸造高温合金 IN100 初生  $\gamma'$  相中发现的细小沉淀被叫做  $Ni_3(Al,Ti)C$  碳化物。1973 年, MERRICK<sup>[9]</sup>进一步描述了这种细小沉淀的特征, 并指出在 IN738 合金块状  $\gamma'$  相中这种细小沉淀不是 Perovskite 型碳化物, 而是  $\gamma$  相。以后在许多铸造镍基合金中都发现这一现象, 并认为在时效镍基合金中  $\gamma'$  相沉淀析出  $\gamma$  相是很普遍的现象<sup>[10]</sup>。

中国科学院金属研究所科技人员<sup>[11]</sup>从 K417 合金涡轮叶片榫头部位取样, 在 800 °C 进行 100 h 和 500 h 时效。TEM 分析表明, 共晶顶部粗大  $\gamma'$  相中细小沉淀相的不连续电子衍射环表明, 这些沉淀是  $\gamma$  相, 而且点阵常数与  $\gamma$  相基体的一样, 都为 0.358 nm<sup>[12]</sup>。用配有透射电镜附件的电子探针, 以已知成分的  $\gamma'$  电解粉末作标样, 分别测得共晶中的  $\gamma$  薄片和大块  $\gamma'$  相上沉淀颗粒的成分非常相近, 而且也与合金中  $\gamma$  固溶体有同样的成分特点。晶体结构类型、点阵常数值及元素组成特点, 都说明共晶  $\gamma'$  内的沉淀相是  $\gamma$  相<sup>[11]</sup>。

#### 3.2 $\gamma'$ 相中 $\beta$ -NiAl 相的沉淀析出

郭建亭等<sup>[13]</sup>研究铸造镍基合金 IN738LC 蠕变-疲劳-环境交互作用, 发现 IN738LC 合金中粗大  $\gamma'$  相中析出的细小沉淀既不是  $Ni_3AlC_x$ , 也不是  $\gamma$  相, 而是  $\beta$ -NiAl 相<sup>[14]</sup>。

IN738LC 合金经标准热处理后, 树枝晶轴析出一种细小  $\gamma'$  相, 而树枝晶间析出粗大和细小两种  $\gamma'$  相, 结果如图 19 所示<sup>[14]</sup>。粗大  $\gamma'$  相尺寸约为 0.60  $\mu m$ , 细

小  $\gamma'$  相尺寸约为  $0.15 \mu\text{m}$ , 如图 20 所示<sup>[14]</sup>。 $\gamma'$  相总量约 48%, 大、小  $\gamma'$  相数量基本相等。 $\gamma'$  相的化学成分为  $(\text{Ni}_{0.922}\text{Co}_{0.058}\text{Cr}_{0.017}\text{Mo}_{0.002}\text{W}_{0.002})_3-(\text{Al}_{0.518}\text{Ti}_{0.352}\text{Ta}_{0.046}\text{Nb}_{0.041}\text{W}_{0.017}\text{Cr}_{0.027})$ , 可见,  $\gamma'$  相中的 Al 可以被 Ti、Nb 和 Ta 所代替。经标准热处理后, 大多数粗大  $\gamma'$  相中都存在细小沉淀(见图 20)。

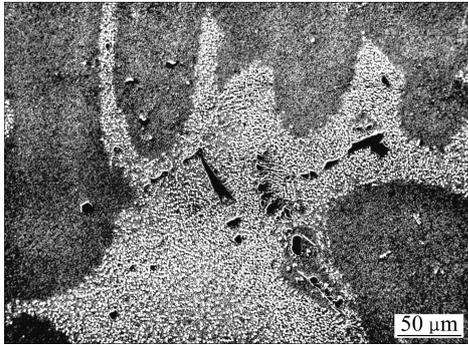


图 19 标准热处理态 IN738LC 中树枝晶间区粗大  $\gamma'$  相和树枝晶轴细小  $\gamma'$  相以及 MC 和  $\gamma-\gamma'$  共晶组织<sup>[14]</sup>

Fig.19 SEM image showing interdendritic coarse and dendritic small  $\gamma'$  particles, MC and  $\gamma-\gamma'$  eutectic structure<sup>[14]</sup>

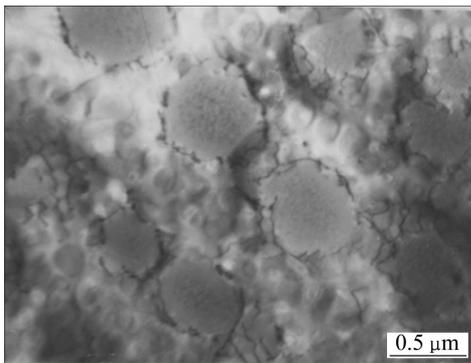


图 20 标准热处理状态 IN738LC 树枝晶间粗细  $\gamma'$  相形态及粗  $\gamma'$  相中细小沉淀组织的 TEM 像<sup>[14]</sup>

Fig.20 TEM image showing interdendritic region containing two size distributions of  $\gamma'$  and fine precipitate in coarse  $\gamma'$  phase for IN738LC at standard heat-treatment<sup>[13]</sup>

在  $750\sim 850\text{ }^\circ\text{C}$  蠕变断裂试样中, 粗大块状  $\gamma'$  相内的细小沉淀数量增加, 并已长大(见图 21)<sup>[14]</sup>。细小沉淀颗粒主要集中在粗  $\gamma'$  相中心区域, 而粗大  $\gamma'$  相边缘是无沉淀区域。电子衍射花样表明, 粗大  $\gamma'$  相的边缘区域显示了  $\gamma'$  相的单晶衍射斑点, 而中心区域细小沉淀则显示多晶细小沉淀的衍射环, 结果如图 21 所示<sup>[14]</sup>。从带有超点衍射斑点的单晶  $\gamma'$  相衍射花样, 测得  $a_{\gamma'}=0.355 \text{ nm}$ , 而靠近  $\gamma'$  相的基体  $\gamma$  的衍射花样, 测得  $a_{\gamma}=0.359 \text{ nm}$ 。从具有体心结构的多晶细小沉淀颗

粒的衍射环测得的沉淀颗粒的  $d$  和  $a$  值, 见表 1<sup>[14]</sup>。由表 1 可以看出,  $d$  和  $a$  值与  $\beta\text{-NiAl}$  的很接近。因此, 粗大  $\gamma'$  相中的细小沉淀确定为  $\beta\text{-NiAl}$  相。

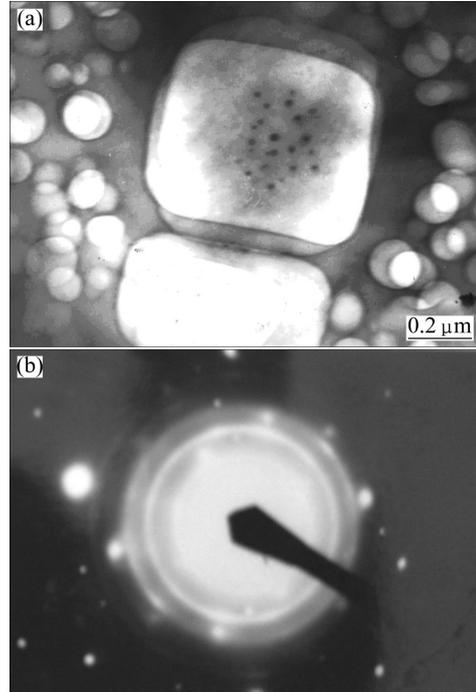


图 21 IN738LC 合金试样经  $750\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $275 \text{ MPa}$  和  $1\ 000 \text{ h}$  蠕变试验后粗大  $\gamma'$  相内析出的细小沉淀颗粒形貌及衍射花样<sup>[14]</sup>

Fig.21 TEM image showing coarse  $\gamma'$  phase with fine precipitate (a) and their electron diffraction pattern (b) in specimens crept at  $750\text{ }^\circ\text{C}$  and  $275 \text{ MPa}$  for  $1\ 000 \text{ h}$ <sup>[14]</sup>

表 1  $\beta$  相的  $d$  值与  $a$  值<sup>[14]</sup>

Table 1  $d$  and  $a$  values of  $\beta$  phase<sup>[14]</sup>

$hkl$	$d/\text{nm}$		$a/\text{nm}$	
	Measured	Ref.[14]	Measured	Ref.[14]
110	0.203	0.202	$0.289^{1)}$	$0.288^{1)}$
200	0.144	0.143		
211	0.116	0.117		
220	0.103	0.102		
310	0.092	0.091		
222	0.083	0.083		

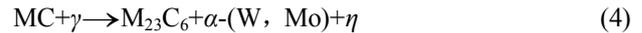
1) Average value.

关于  $\gamma'$  相中沉淀析出相的两种不同结果, 郭建亭<sup>[2]</sup>作了详细的解释, 并且从理论上统一了两种不同的试验结果。由于镍基高温合金中的  $\gamma'$  相不属于严格化学计量比成分, 在 Ni-Al 或 Ni-Al-Ti 系中,  $\gamma'$  相都存在一个相区,  $\gamma'$  相在平衡态的化学成分对  $\gamma$  或  $\beta$  相都

随温度的变化而变化,而实际铸造合金总是处于不平衡状态。铸造合金( $\gamma+\gamma'$ )共晶中的 $\gamma'$ 相或者初生 $\gamma'$ 相可能含有较多的 $\gamma'$ 相形成元素。当对合金进行热处理时, $\gamma'$ 相的成分向平衡态转变, $\gamma'$ 相形成元素向粗大 $\gamma'$ 相附近基体扩散,所以在粗大 $\gamma'$ 相周围出现了无沉淀区,如图21(a)所示。然而, $\gamma'$ 相中心区域通过扩散调整成分是困难的,因为从中心向边缘 $\gamma$ 奥氏体扩散的距离太大,所以,在粗大 $\gamma'$ 相中心区域沉淀容易进行。与 $\gamma'$ 相区比较,如果Al、Ti等 $\gamma'$ 相形成元素含量较低,则 $\gamma'$ 相中 $\gamma$ 相颗粒,像IN100等合金。如果Al、Ti等 $\gamma'$ 相形成元素含量较 $\gamma'$ 相区的高,则 $\gamma'$ 相中沉淀析出 $\beta$ -NiAl相沉淀,如IN738LC等。如果Al、Ti等 $\gamma'$ 相形成元素含量处于中等水平,则粗大 $\gamma'$ 相中无沉淀析出<sup>[14]</sup>,对于大多数中等合金化的镍基高温合金, $\gamma'$ 相中都无沉淀析出。

## 4 MC的退化反应

高温合金在凝固过程中析出一次碳化物MC,在高温长期时效或使用条件长期工作,一次碳化物MC发生分解退化反应,包括如下5种反应,即



其中:式(4)和式(5)由本研究组发现。

### 4.1 $\text{MC}\rightarrow\text{M}_{23}\text{C}_6+\alpha-(\text{W},\text{Mo})+\eta$

在一般的高温合金中,一次碳化物MC要么按式(1)退化为 $\text{M}_{23}\text{C}_6$ ,要么按式(2)退化为 $\text{M}_6\text{C}$ 。但是,也有一些合金在长期时效过程中MC会按式(3)退化为 $\text{M}_{23}\text{C}_6$ 和 $\eta$ 。LVOV[15]研究,在1100℃左右,当服役时间超过20000h后,IN-738和GTD-111铸造叶片内的一次碳化物MC均发生了退化反应,反应式为 $\text{MC}+\gamma\rightarrow\text{M}_{23}\text{C}_6+\eta$ 。在这个反应式里,产物除 $\text{M}_{23}\text{C}_6$ 外还有 $\eta$ 相,而不是常见的 $\gamma'$ 相。郭建亭等<sup>[13]</sup>对长期时效后的K452的微观结构进行了系统的研究,也发现了类似的反应。但是值得指出的是,铸造合金K452中MC的退化要复杂得多,大体上分两个阶段进行:第一阶段,由于失稳的MC直接与 $\gamma$ 固溶体相接触,各种参与反应的元素能顺利进行扩散,反应以式(1)为主,生成 $\text{M}_{23}\text{C}_6$ 颗粒和 $\gamma'$ 层,紧紧包围在MC周围,如图22(a)和(b)所示<sup>[15-16]</sup>;第二阶段,由于 $\text{M}_{23}\text{C}_6$ 颗粒的不断增多和长大以及 $\gamma'$ 层的加厚,基体中的Cr和Al等元素变得越来越难于接近MC,使得式(1)逐渐失去

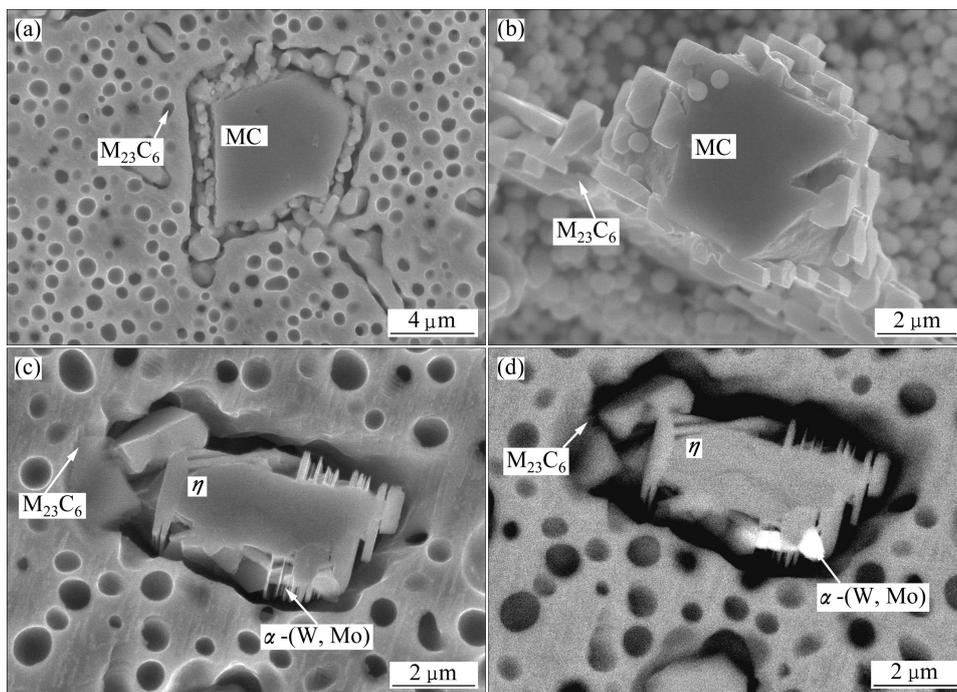


图22 K452合金长期时效后的显微组织<sup>[15-16]</sup>

Fig.22 Microstructures of K452 alloy after long-term aging<sup>[15-16]</sup>: (a, b) 850 °C, 5 000 h, SE images; (c) 900 °C, 10 000 h, SE images; (d) 900 °C, 10 000 h, BE image

主导地位, 而式(3)成为 MC 的主要退化方式, 如图 22(c) 和(d)所示<sup>[13-16]</sup>。由于来源于 MC 的 W 和 Mo 的扩散异常困难, 它们便局部富集起来, 形成  $\alpha$ -(W, Mo)相。另外, Al 供应不足导致形成富 Al  $\gamma'$ 相的条件也逐渐消失, 而 MC 向反应区提供大量的 Ti 元素, 使 Ti/Al 质量比提高而有利于  $\eta$  相的形成。因此, 在长期时效过程中, 发生在 K452 合金中的 MC 分解反应可以表示为  $MC + \gamma \rightarrow M_{23}C_6 + \alpha\text{-(W, Mo)} + \eta$ 。

#### 4.2 MC→Laves

郭建亭<sup>[17]</sup>在 20 世纪 70 年代初研究发现, 一些较高 W 和 Mo 合金的铁基高温合金, 其 MC 碳化物中含有一定数量的 W 和 Mo, 在长期时效过程中, 由于 MC 分解, 释放出来的 W 和 Mo 原子与  $\gamma$  基体中的

Fe 原子结合, 在 MC 碳化物边缘形核与长大, 生成  $Fe_2W$  型 Laves 相。铁基高温合金 GH2135 中 TiC 的化学成分为  $(Ti_{0.92}W_{0.04}Mo_{0.04})C$ , 在 700 °C 长期时效过程中发现在 MC 上“长”出了长针状 Laves 相, 结果如图 23 所示。本文作者等<sup>[18]</sup>研制的另一铁基高温合金 GH2107 经 700 °C、6 768 h 持久试验后, 晶内可以观察到 TiC 的分解, 更长时间应力时效处理后, MC 边缘有长条状 Laves 形成, 如图 24 所示<sup>[18]</sup>。电子探针分析表明, 这种相中 W 和 Mo 的含量较基体中的高, 也是  $Fe_2W$  型 Laves 相。

此外, 本文作者等还研究了其他凝固反应;  $\gamma$  固溶体中沉淀析出碳化物、 $\alpha_2$  相;  $M_{23}C_6$  的退化反应以及高温氧化反应产物和涂层中的相转变等, 这里不一一介绍了。

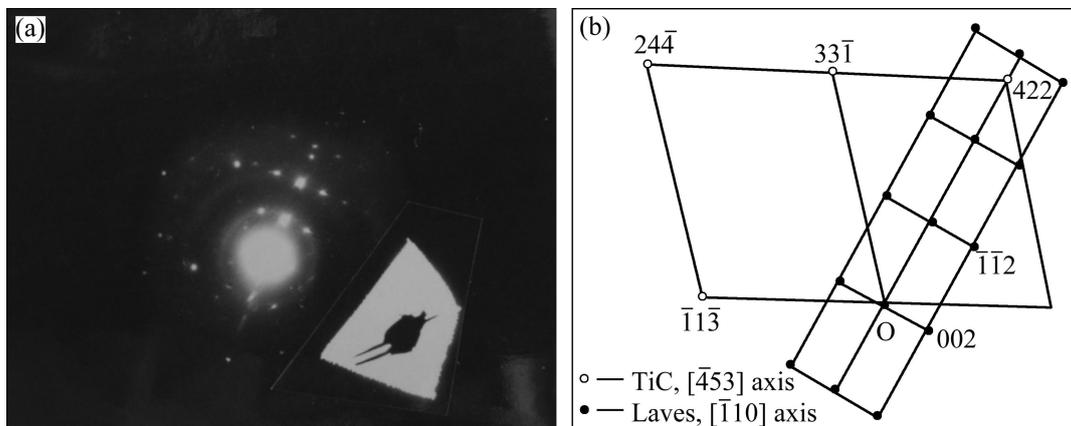


图 23 GH2135 合金经长期时效晶界 TiC 及针状 Laves 的形态、电子衍射图及部分斑点的指标化<sup>[17]</sup>

Fig.23 Appearance, electron diffraction pattern (a) and its indexing (b) of grain boundary TiC and needle Laves in GH2135 alloy after long-term aging<sup>[17]</sup>

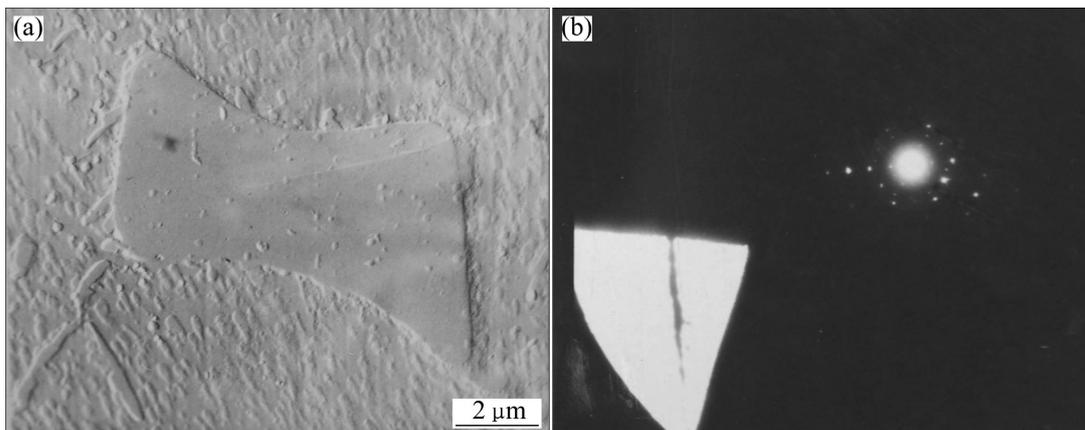


图 24 在持久试验条件 700 °C、200 MPa、31 800 h GH2107 下合金 TiC 边缘形成的 Laves 相<sup>[18]</sup>

Fig.24 Laves phase (b) formed on edge of TiC (a) under duration condition of 700 °C, 200 MPa and 31 800 h<sup>[18]</sup>

## 5 结语

高温合金中发生的相变有多种多样,包括凝固过程发生的相变,沉淀反应,沉淀强化相的转变和碳化物相的转变等等。凝固相变中重点研究了  $L \rightarrow \gamma + \text{Laves}$  共晶反应,  $L \rightarrow \gamma + \gamma'$  共晶反应和  $L \rightarrow \gamma + \text{M}_3\text{B}_2$  共晶反应 3 种;沉淀反应重点研究了 GCP 相析出,包括过饱和  $\gamma$  固溶体中沉淀析出  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>(Al, Ti)、 $\beta$ -NiAl、 $\alpha$ -Ni<sub>2</sub>AlTi 和  $\eta$ -Ni<sub>3</sub>Ti 相;碳化物和硼化物析出;硅化物析出和 TCP 相析出;  $\gamma'$  相中沉淀析出  $\gamma$  和  $\beta$ -NiAl 相以及 MC 的退化反应。合金中发生相变将改变合金的显微组织,引起力学性能发生变化。

## REFERENCES

- [1] GUO Jian-ting, ZHOU Lan-zhang. The effect of phosphorus, sulphur and silicon on segregation solidification and mechanical properties of cast alloy 718[C]//KISSINGER R D, DEYE D J, ANTON D L, CETEL A D, NATHAL M V, POLLOCK T M, WOODFORD D A. Superalloys 1996. Warrendale, Pennsylvania: TMS, 1996: 451-455.
- [2] 郭建亭. 高温合金材料学(上册)[M]. 北京: 科学出版社, 2008. GUO Jian-ting. Materials science and engineering for superalloys ( I )[M]. Beijing: Science Press, 2008.
- [3] 郭建亭. 碳和硼对一种 35Ni-15Cr 型铁基高温合金力学性能和组织的影响[J]. 金属学报, 1990, 26(1): 30-37. GUO Jian-ting. Effect of carbon and boron on mechanical properties and microstructure of an iron-base superalloy[J]. Acta Metallurgica Sinica, 1990, 26(1): 30-37.
- [4] 郭建亭, 师昌绪. 铝和钛对一种 35 镍 15 铬型铁基高温合金组织结构和力学性能的影响[J]. 金属学报, 1978, 14(3): 227-238. GUO Jian-ting, SHI Chang-xu. The effect of aluminium and titanium on the microstructure and properties of a iron-base alloy[J]. Acta Metallurgica Sinica, 1978, 14(3): 227-238.
- [5] 郭建亭, 师昌绪. 铬和硅对一种 35Ni-15Cr 型铁基高温合金力学性能和组织结构的影响[J]. 金属学报, 1978, 14(4): 348-357. GUO Jian-ting, SHI Chang-xu. The effect of Cr and Si on the mechanical properties and microstructure of an iron-base alloy[J]. Acta Metallurgica Sinica, 1978, 14(4): 348-357.
- [6] 师昌绪, 肖跃天, 郭建亭. GH2135 铁基高温合金汇编[M]. 沈阳: 中国科学院金属研究所, 1974. SHI Chang-xu, XIAO Yao-tian, GUO Jian-ting. Iron-base superalloy GH2135[M]. Shenyang: Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, 1974.
- [7] RADAVIDICH J F, COUTS W H. Effect of temperature on the Microstructure of 4.5Al-3.5Ti Nickel-base alloy[J]. Trans ASM, 1961, 54(1): 591-596.
- [8] WLODEK S T. The structure of In-100[J]. Trans ASM, 1964, 57(1): 110-117.
- [9] MERRICK H F. Precipitation within  $\gamma'$  particles in nickel-base superalloys[J]. Metall Trans, 1973, 4(5): 885-889.
- [10] OBLAK J M, DOHERTY J E, GIAMEI A F, KEAR B H. Precipitation of  $\gamma$  in the  $\gamma'$  of nickel-base superalloys[J]. Metall Trans, 1974, 5(5): 1252-1261.
- [11] 葛云龙, 佟英杰. 一种高铝钛的镍基铸造高温合金共晶组织在时效过程中的转变[J]. 金属学报, 1978, 14(4): 448-449. GE Yun-long, TONG Ying-jie. The transformation of the eutectic in a nickel-base cast superalloy with high content of Al and Ti[J]. Acta Metallurgica Sinica, 1978, 14(4): 448-449.
- [12] 金柱, 马实基. 高铝钛铸造镍基高温合金的相和组织[J]. 金属学报, 1974, 10(1): 12-20. JIN Zhu, MA Shi-ji. The phases and microstructure in a nickel-base superalloy with high content of Al and Ti[J]. Acta Metallurgica Sinica, 1974, 10(1): 12-20.
- [13] QIN X Z, GUO J T, YUAN C, CHEN C L, YE H Q. Effects of Long-term thermal exposure on the microstructure and properties of a cast Ni-base superalloy[J]. Metall Mater Trans A, 2007, 38: 3014-3022.
- [14] GUO J T, RANUCCI D, GHERARDI F. Precipitation of  $\beta$  phase in the  $\gamma'$  particles of nickel-base superalloy[J]. Metall Trans A, 1984, 15(7): 1331-1334.
- [15] LVOV G, LEVIT V I, KAUFMAN M J. Mechanism of primary MC carbide decomposition in Ni-base superalloys[J]. Metall Mater Trans A, 2004, 35A: 1669-1674.
- [16] 郭建亭. 变形高温合金和等轴晶铸造高温合金材料与应用基础研究[J]. 金属学报, 2010, 46(11): 1303-1321. GUO Jian-ting. Review on wrought superalloy and equiaxed crystal cast superalloy materials and their application basic theories[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2010, 46(11): 1303-1321.
- [17] 郭建亭, 徐嘉勋, 安万远. 低铝钛 35Ni-15Cr 型铁基高温合金的高温长期性能和组织稳定的研究[J]. 金属学报, 1980, 16(4): 386-393. GUO Jian-ting, XU Jia-xun, AN Wang-yuan. An evaluation of long-term performance and microstructural stability of 35Ni-15Cr type iron-base superalloy with reduced Al + Ti content [J]. Acta Metallurgica Sinica, 1980, 16(4): 386-393.
- [18] 郭建亭, 徐嘉勋, 安万远. GH107 合金的高温性能和组织稳定性的研究[R]. 沈阳: 中国科学院金属研究所, 1979. GUO Jian-ting, XU Jia-xun, AN Wan-yuan. High temperature properties and microstructure stability of GH107 alloy[R]. Shenyang: Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, 1979.

(编辑 龙怀中)