

引文格式: 周阳, 王晨拓, 周菲, 等. Ni-Co-Al 合金非连续沉淀相变及其对合金力学性能的强韧化作用研究[J]. 航空制造技术, 2021, 64(1/2): 40-50, 73.

ZHOU Yang, WANG Chentuo, ZHOU Fei, et al. Investigations of discontinuous precipitation and effects of strengthening-toughening studies on Ni-Co-Al alloys[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2021, 64(1/2): 40-50, 73.

Ni-Co-Al合金非连续沉淀相变及其对合金力学性能的强韧化作用研究*

周阳^{1,2}, 王晨拓^{1,2}, 周菲^{1,2}, 梁加森^{1,2}, 王俊^{1,2}

(1. 上海交通大学材料科学与工程学院, 上海 200240;

2. 上海市先进高温材料及其精密成形重点实验室, 上海 200240)

[摘要] 多元合金中非连续沉淀(Discontinuous Precipitation, DP)的出现通常被认为对力学性能有害。最近研究表明, Ni-Co-Al 合金通过非连续沉淀析出过程可以形成双相层状纳米结构, 实现“类珠光体型”的强化效果。为了进一步探究非连续沉淀对 Ni-Co-Al 合金力学性能的影响, 总结并讨论了在不同合金成分和热处理条件下, Ni-Co-Al 合金的显微组织及力学性能的变化规律。结果表明, Co 元素含量的增加以及时效温度的降低有利于非连续沉淀析出, 而且接近完全转变的 DP 组织能有效地提高 Ni-Co-Al 合金的强度和塑性。通过理论模拟、显微结构表征和力学性能分析, 讨论了非连续沉淀的析出行为以及该反应对 Ni-Co-Al 合金力学性能的强韧化作用机制, 指出该处理方法为镍基高温合金的强韧化研究提供了新的思路。

关键词: 镍基合金; 时效处理; 非连续沉淀相变; 纳米片层结构; 强韧化

DOI:10.16080/j.issn1671-833x.2021.01/02.040



周阳

助理研究员, 硕士生导师, 研究方向为镍基合金相变及应用。

镍基高温合金由于其优异的高温强度、蠕变抗性和良好的抗氧化与抗热蚀性(高达熔点的 80% 的温度), 目前已成为航空发动机和燃气轮机热端部件的关键高温结构材料^[1]。从面心立方结构的 γ (Ni 基固溶体) 基体中析出有序 $L1_2$ 结构的 γ' ($Ni_3(Al)$) 相的沉淀过程是多数 Ni 基合金中发生的一种典型沉淀析出现象, 是镍基高温合金常见的强化方式之一。由于镍基高温合金中组元较多, 成分复杂, 在研究合金的 γ -

γ' 相变过程及析出行为时, 为避免合金组成元素以及不同析出相之间的相互作用与影响关系, 人们通常会设计一个仅含有目标析出相, 且组成较为简单的模型镍基合金来进行研究。在众多镍基高温合金体系中, Ni-Al 合金作为最基础的二元镍基合金体系得到了广泛研究与应用^[2]; 而多数通过 γ' 相强化的商用镍基合金含有 10%~28% 不等的 Co 元素, 加入 Co 元素最主要的作用是有效降低合金层错能并提高 γ' 相的固溶温度, 显

* 基金项目: 国家科技重大专项(2017-VI-0013-0085); 国家自然科学基金(52001205); 上海市科委扬帆计划(19YF1422600)。

著影响 γ' 相的析出行为与粗化速率,对合金的力学性能、高温蠕变特性以及服役寿命具有重要影响^[3]。因此, Ni-Co-Al 系三元合金由于其相组成简单、综合力学性能优异以及典型的 γ - γ' 相变过程,成为镍基高温合金研究过程中常用的模型合金之一,对新型多元镍基高温合金的设计与研发具有重要的指导意义。

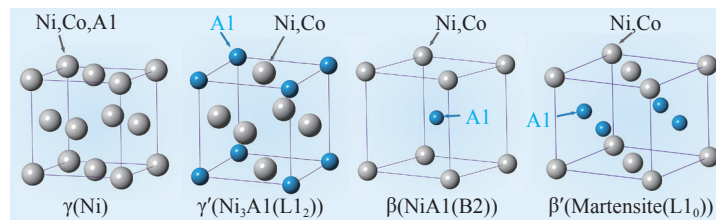
人们对 Ni-Co-Al 三元合金体系的研究最早可追溯到 20 世纪 40 年代, Schramm^[4] 对该合金体系的相平衡进行了试验分析与测定。大量研究表明, Ni-Co-Al 合金在贫铝区主要存在 4 个相: γ (Ni):Al)、 γ' ($\text{Ni}_3\text{Al}:\text{L}_{12}$)、 β (Ni,Co)Al:B2) 和 β' (马氏体 (L_{10})), 其晶体结构如图 1 (a) 所示^[5]。这些相之间的转变关系及主要应用在作者之前的工作中进行了归纳总结: 如图 1 (b) 所示^[6], Ni-Co-Al 中 γ - γ' 之间的相变关系使得该合金体系不仅可用作高温结构材料(如飞机发动机、火箭发动机、发电机系统等),还可作为潜在的功能材料用于催化甲烷裂解制氢、甲醇重整反应等; β 相 ($(\text{Ni,Co})\text{Al}:\text{B}2$) 的存在使该合金有望成为新型低密度、高熔点以及抗氧化高温合金,同时在一定的成分范围内, β 相合金经过从 B2 结构到 β' (具有 L_{10} 结构的马氏体) 的热弹性马氏体转变,具有形状记忆效应,可用于铁磁材料与传感器等领域^[4,7-8]。

本文主要针对 Ni-Co-Al 合金在高温结构材料中的应用,以 γ' 相在 γ 基体中的析出行为为主要研究对象进行分析,并讨论该相变过程对合金力学性能的影响与作用机制。根据 Nash 等^[2] 的研究可知,在 Ni-Co-Al 合金中 γ' 相的析出过程可表现为两种方式,即连续沉淀析出 (Continuous Precipitation, CP) 与非连续沉淀析出 (Discontinuous Precipitation, DP)。如图 2 所示,连续沉淀相变在合金中普遍存在并且被广泛应用于合金基体的强化,其受

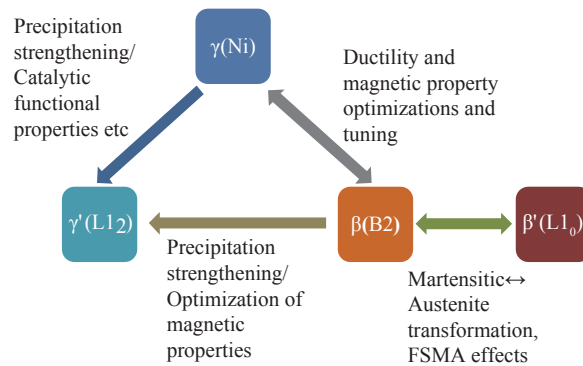
体扩散(晶内扩散)控制,一般在较高的时效温度下出现,析出产生的第二相通常以纳米颗粒的形式均匀地弥散分布在基体中^[9];而非连续沉淀相变,也被称为胞状析出,是沉淀析出的另一种模式,通常定义为在迁移高角度晶界处二次析出相与基体呈交替层状结构的胞状生长方式^[10], DP 的生长主要受晶界扩散控制,往往在较低的时效温度下产生。在多数情况下,两种析出方式互相竞争^[11],由于在非连续沉淀的反应界面前沿存在

连续沉淀相变,从而会降低 DP 过程的形核驱动力,导致非连续沉淀转变不能完全进行。

在许多合金,尤其是镍基高温合金中,非连续沉淀析出是一种较为常见的反应,由于其在晶界等位置的出现会削弱晶界强度,最终导致合金整体力学性能下降。例如,在高温合金中常出现的有害相——脆性拓扑密排 (Topologically Close-Packed, TCP) 相,在一些情况下会在多晶高温合金晶界处以如下非连续沉淀的



(a) Ni-Co-Al 合金中主要组成相的晶体结构



(b) γ - γ' - β - β' 之间的相变关系

图1 Ni-Co-Al合金中主要组成相的晶体结构和 γ - γ' - β - β' 之间的相变关系

Fig.1 Crystal structure of major phases in Ni-Co-Al alloy system and relationship between γ - γ' - β - β' phase transformations

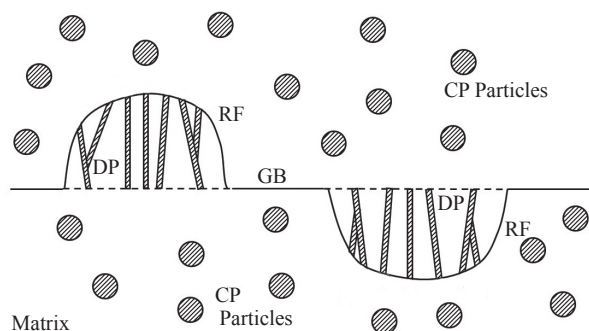
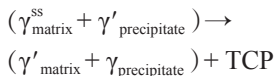


图2 CP与DP竞争析出过程示意图

Fig.2 Schematics of competing processes between CP and DP

方式形成,呈胞状析出形貌^[12]:



由于细小有序的 γ/γ' 相转变为较粗大的柱状 γ 相和 TCP 相,对合金力学性能产生不利的影响,因此,DP 相通常被认为是一种有害相^[13]。多年来,人们通过各种方法抑制镍基高温合金中非连续沉淀相变的发生。虽然在几十年前非连续沉淀相变的潜在应用就被 Hornbogen^[14] 提出,但有关 DP 反应的深入研究一直未被重视。然而根据研究设想,如果镍基合金中形成接近 100% 转变的非连续沉淀组织,则可以得到类似珠光体的片层结构,在保证合金强度的同时仍保持较高的延伸率,从而有助于提高镍基合金的综合力学性能^[14]。Davies^[11] 和 Zhou^[15] 等的前期工作表明, Ni-Co-Al 合金在高 Co 含量和较低的时效温度条件下,非连续沉淀的析出动力学占优势,而且在适当的合金成分和热处理条件控制下,合金可以通过 DP 反应接近 100% 转变为非连续沉淀组织。

综上,为了进一步探究非连续沉淀对 Ni-Co-Al 合金的力学性能的影响,本文总结并讨论了在不同合金成分、不同热处理条件下,合金的微观结构,硬度以及拉伸强度随热处理条件的变化规律。同时通过理论模拟、显微结构表征和力学试验分析,对非连续沉淀的析出行为以及该反应对 Ni-Co-Al 合金力学性能的强韧化作用机制也进行了讨论。

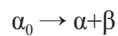
非连续沉淀析出研究及其对力学性能的影响

1 非连续沉淀相变

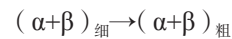
早在 1959 年 Cahn^[16] 就指出,许多固态偏析反应可生成某种层状结构。在这种结构中,平行的析出相片层组织通常以节状或胞状形式分布。这种偏析反应在共析分解过程中被称为珠光体反应;而在沉淀反

应中被称作胞状或非连续沉淀,偶尔也被叫作晶界反应、再结晶或自催化反应^[14,17-18]。虽然这两种反应产物的形貌类似,但其形成机理不同。前者是一个涉及三三相的反应,即两个新相在基体中生长形成胞状的交替片层;而在 DP 反应中,形成片层的两个相中包括一个新析出相以及另一个与母相具有相同结构但成分及取向不同的非饱和相^[16]。

“非连续”是指在反应前沿基体晶格常数变化的不连续性^[14]。如果析出相形核过程不发生在于过饱和基体内部的某一位点,则可称作非连续沉淀^[19]。在该反应过程中,形核与生长发生在反应前沿,并进入过饱和基体 α_0 中,生成 $\alpha+\beta$ 两相交替片层,其反应可以表示为:



如图 3 所示^[15], DP 通常从高角度的非共格界面开始(这是非均匀形核与晶界迁移过程最有可能的位置)。形核后,晶界随着析出反应的推进而移动,并且在反应开始时出现弯曲^[20]。根据 Manna 等^[10] 的报道,如果 α/β 相界面的界面能非常高,在一定温度下发生 DP 反应之后,大量残余溶质元素仍过饱和地存在于 α 相中,则 DP 的主要生成物就会变成结构、形貌相似,更加粗大的双相产物。该过程被称为非连续粗化(Discontinuous Coarsening, DC)反应,可以表示为:



非连续沉淀析出过程普遍存在,据报道,已有超过 172 个二元和三元合金体系在某种程度上会发生 DP 反应^[10]。由于 DP 和 DC 等非连续

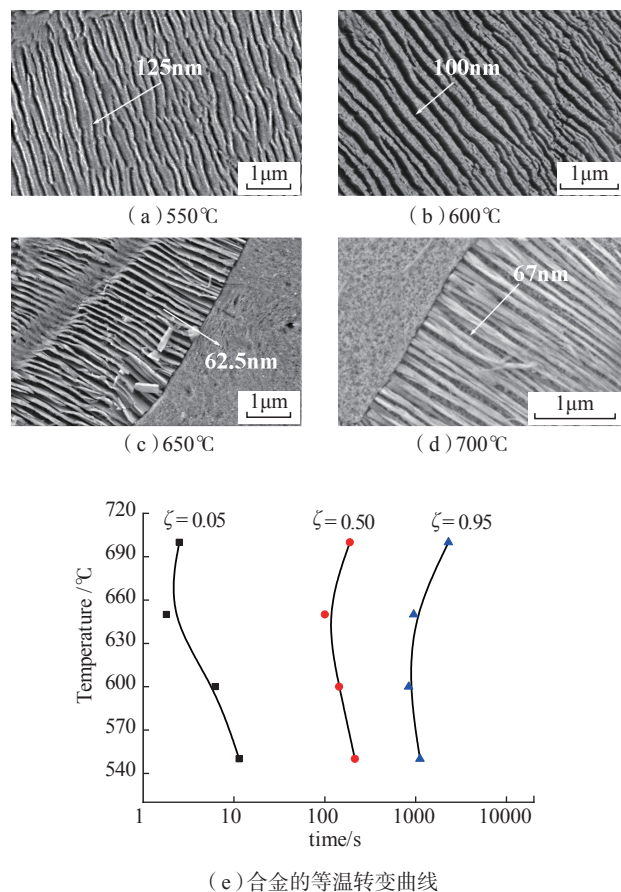


图3 Ni 49-12合金不同温度时效后得到的纳米片层结构SEM照片以及相变动力学曲线
Fig.3 SEM images of lamellar nanostructure obtained after aging at different temperatures in Ni 49-12 and transformation kinetics curves

反应会导致固态合金的组织 and 性能发生重大变化,而这些变化通常对商用合金的力学、物理和化学性能有害,因此非连续沉淀的发生通常被视为一种需要避免出现的反应。例如,如果发生 DP 反应,生成粗大的平衡态产物取代亚稳的共格析出相,镍基高温合金将失去高温强度。此外,DP 反应很少完全进行,导致非均匀的微观结构,从而产生较差的力学性能。

而另一方面,如果非连续沉淀反应能够完成,则其将产生积极的作用。例如使晶粒细化^[21],研究晶粒/相间边界的动态特性^[22]以及发展原位层状复合材料^[14,23]或者规模化合成自组装纳米片层结构^[15]。基于这一思想,可通过完全非连续沉淀结合去合金化研究一种新型纳米片层多孔结构的合成方法,且该过程适用于任何可能发生完全 DP 转变的合金体系。同时,利用完全非连续沉淀析出得到的双相纳米片层组织,与珠光体片层结构相似,也可用于合金力学性能的强化过程。

2 非连续沉淀反应对合金力学性能的影响

一般情况下,合金的强度随着时效析出相含量的增加而增加(通常指 CP)。然而,在析出相粗化或过时效而形成非连续沉淀组织后,强度会显著下降^[24]。正如 Srinivasan 等^[25]在文中所述,在 AZ91 Mg 合金中,通过生成细小且稳定的 Mg₂Si 相,同时抑制非连续沉淀析出,有望改善合金的蠕变性能。Kastenhuber 等^[26]也发现了类似的结果,他指出,随着非连续沉淀体积分数的增加,合金的蠕变抗性降低。而在这两种情况下,DP 转变都不会 100% 完成。因此,为了实现合金的有效强化,非连续沉淀析出应被最大程度地阻止或抑制。人们经常通过在不同的合金体系中添加合金元素以及优化热处理工艺参数来抑制非连续沉淀相变的产生,如 Cu-Ti-Al^[27]、Cu-Ag^[28]、

AZ91-Mg 合金^[25,29]、TiAl 基金属^[26]、CuNiSi^[24]等。

然而,也有报道指出 DP 过程可以提高合金的力学性能。Yu 等^[30]发现在加入 Ag 的 AZ80 Mg 合金中,当时时效温度较低时,可获得完全转变的 DP 组织,其抗拉强度是试验样品中最高的。Kim 等^[31]也研究了具有非连续沉淀转变的 Al-Zn 合金在室温和中低温拉伸性能方面的类似改善。Han 等^[32]报道了通过促进 Cu-Ni-Si 合金中的完全非连续沉淀而意外提高其冲击韧性的情况。从断裂分析中,推断在完全非连续转变的试样中,较少的粗化颗粒和无析出区可有助于提高合金的抗断裂性能。

综上所述,非连续沉淀有利有弊。当相变过程中转变未完成或经历非连续粗化(DC)时,通常会产生有害影响;而当以另一个角度去看待该过程,尤其是产生了接近完全转变的非连续沉淀组织时,则可能有利于合金力学性能的提高。

Ni-Co-Al 系合金非连续沉淀析出研究

1 Ni-Co-Al 系合金非连续沉淀显微组织

20 世纪 80 年代, Davies 等^[12,11]对 Ni-Co-Al 三元合金的沉淀析出行为进行了系统深入的研究。利用光学显微镜、透射电镜等显微表征方法比较了不同成分 Ni-Co-Al 合金中非连续沉淀的析出情况。结果表明,DP 体积分数随 Co 含量的增加而显著提高,并且只有当 Co 体积分数大于 38% 时,合金体系中的 DP 转变才趋于完全。同时描述了非连续沉淀产物的形貌:沉淀析出早期(低温、短时)出现细直的非连续沉淀片层(γ'),与 γ 基体有特定的晶体学取向关系;而在较高的温度和较长的时间时效后,细小的 γ' 片层会转变为不规则的粗化 γ' 片,其层间距是规则结构的 10 倍左右。此外,在非

连续反应前沿存在的连续析出 γ' 相颗粒也会对 DP 转变的动力学有影响。根据 Rojhirunsakool 等^[33]对 Ni-37.5%Co-12.5%Al (原子分数)合金的研究发现,经过短时间的时效处理(600℃/1h)后,DP 转变趋于完全, γ 与 γ' 相的细小片层均匀分布在 γ 基体内部;而长时间时效(256h)后则发生非连续粗化(DC)反应,形成粗大的 γ - γ' 片层。在本团队最近发表的研究中, Ni-49%Co-12%Al (原子分数)合金(以下简称 Ni 49-12)在 650℃ 以下的温度时效,可在最短 30min 时间内产生完全非连续沉淀转变,与之前报道的结果一致^[15]。如图 3 所示,使用高分辨扫描电镜观察纳米片层(图 3(a)~(d)),发现片层厚度从 550~700 nm 随温度的增加逐渐降低,到 650℃ 时达到最小值。该变化过程对应典型的“C”形等温时间-温度转变(TTT)特征,如图 3(e)所示,其中 ζ 为 DP 转变的体积百分数。

对于在高温条件下使用的镍基合金,得到的 DP 纳米片层结构的热稳定性至关重要。根据前期对 Ni-Co-Al 合金体系相平衡的研究发现,具有 DP 转变过程的合金在 600℃ 时效 336h (14d) 以及 550℃ 时效 504h (21d) 后,其纳米片层结构仍能保持一定的组织稳定性,同时合金的力学性能(硬度)也没有明显下降^[5],如表 1 所示,充分说明了 DP 纳米片层组织具有良好的热稳定性。

2 连续沉淀与非连续沉淀的竞争析出过程分析

与非连续沉淀(DP)析出不同,连续沉淀(CP)是指第二相粒子在基体晶粒内均匀形核和长大,与基体呈共格关系。根据 Davies 等^[2]的研究, Ni-Co-Al 合金中 γ' 相的连续沉淀过程,其析出相形貌的变化过程遵循球状→立方形→板状的顺序;同时, γ/γ' 两相晶格常数的错配度在 0.3% 左右。 γ' 相颗粒的长大速率随着 Co 含

量的增加而降低,这主要是由于Co元素在析出相与基体之间的分配比例差异导致。图4^[11]展示了Ni-Co-Al体系中相同合金成分的样品发生DP与CP转变反应之后显微结构的典型差异。

图5^[34]展示了600℃时效不同时间后Ni-30%Co-10%Al(原子分数)合金(以下简称Ni 30-10)与Ni-60%Co-10%Al(原子分数)合金(以下简称Ni 60-10)样品电解腐蚀后的金相照片,根据 γ/γ' 腐蚀电位的差异,在发生DP转变的区域 γ 相被去除后衬度降低,因此可以被用来确定DP转变的体积分数。图5(a)-(c)显示Ni 30-10合金随时效时间的增加,DP转变的体积分数略有增加,最大约为18.0%。而Ni 60-10合金,由图5(d)-(f)所示可以看出,随着时效时间的增加,DP转变量从3min的31.5%增加到30min的90.6%,整个基体几乎完全被DP区域占据。上述结果进一步表明,高Co含量的存在促进了Ni-Co-Al合金中的非连续沉淀转变^[15]。

连续和非连续沉淀析出之间的竞争决定了非连续沉淀转化的程度。虽然有数百篇关于非连续沉淀的研究报道,但以上两种反应的竞争动力学的影响因素尚未完全清楚。2013年,Robson^[9]讨论了CP与DP之间的竞争模型,该模型可在特定合金体系(Mg-Al合金)以及给定的热处理条件下预测非连续沉淀的含量和显微组织变化过程。通过模型预测,Robson指出连续沉淀形成后可通过降低过饱和度来抑制非连续沉淀过程,比界面处钉扎效应的影响要显著很多。连续沉淀一旦出现,则可以有效地抑制非连续沉淀过程;而反之不然,非连续沉淀的产生不足以抑制连续沉淀的形成,只有在连续沉淀过程动力学十分缓慢的情况下,非连续转变才可以完全进行。

非连续沉淀在晶界处成核,其生

长过程涉及晶界的迁移运动。机械加工可以通过提供高位错密度形式的额外驱动力来加速非连续沉淀的析出动力学,而位错密度则可通过晶界运动来消除。此外,晶粒尺寸本身也有助于加速DP转变过程,因为晶粒尺寸越小,单位体积的形核数量就

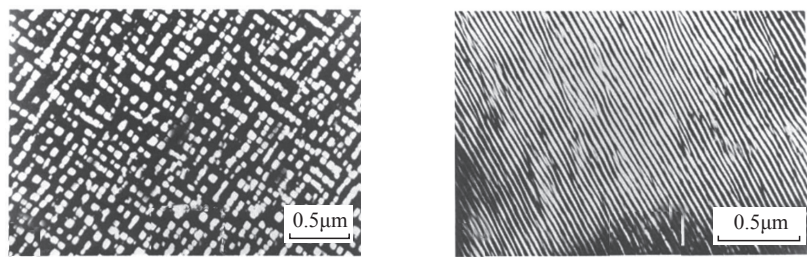
越多。对于Ni-Co-Al合金体系来说,Co元素含量的增加有利于增加非连续沉淀的转变量。一种可能的原因为 γ 与 γ' 相中Co含量的分配变化导致。以等温截面示意图为例,如图6所示^[34], γ 和 γ' 的连接线在相图上的旋转会导致在 γ 相中的Co含量

表1 部分Ni-Co-Al合金不同热处理条件下的硬度值(HV)

Table 1 Hardness of certain Ni-Co-Al alloys under different heat treatment conditions

样品	1100℃		600℃		550℃	
	AVG.	STD.	AVG.	STD.	AVG.	STD.
Ni50Co40Al10	163.6	16.1	280.2	13.0	320.4	30.1
Ni40Co50Al10	126.9	5.3	330.4	22.8	356.6	27.6
Ni30Co60Al10	167.2	12.8	317.3	12.3	322.2	28.8
Ni20Co70Al10	131.6	6.5	231.5	12.0	246.6	4.1

表注: AVG. 为平均值; STD. 为标准差。



(a) 1033K 时效24h 连续沉淀析出的立方 γ' 相 (b) 873K 时效7h 的非连续沉淀 γ' 纳米片

图4 Ni-48%Co-9%Al(原子分数)的暗场电镜照片

Fig.4 Dark field electron micrographs of Ni-48%Co-9%Al (atom fraction)

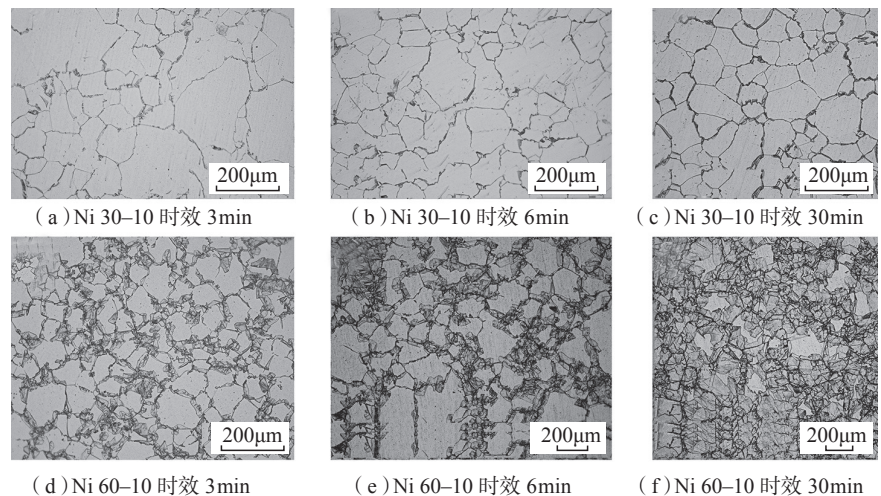


图5 Ni-Co-Al合金600℃时效后的金相照片(DP区域腐蚀后衬度变暗)

Fig.5 Optical images of Ni-Co-Al alloy samples aging at 600℃ (DP transformed region are indicated as dark area after etching)

增加较快,而 γ' 相中Co含量变化并不大,从而使得 γ 和 γ' 两相之间Co元素的配分产生变化:靠近 γ' 相区的Co含量较高,而远离 γ' 相的区域,Co含量较低。对于非连续沉淀,由于其受晶界扩散控制,扩散阻力要比体扩散小很多,而且扩散距离较短,导致非连续沉淀形成所需能垒小于连续扩散过程。而 γ - γ' 相连接线的旋转会导致 γ 基体中Co元素上坡扩散的浓度梯度增加,使连续沉淀形成所需要的扩散激活能迅速增加,最终抑制了连续沉淀的产生,从而一定程度上促进了非连续沉淀过程。此外,另一种可能的原因是由于 γ/γ' 晶格错配度的变化导致界面能发生改变从而更有利于DP的生长。

3 非连续沉淀组织对Ni-Co-Al合金力学性能的影响

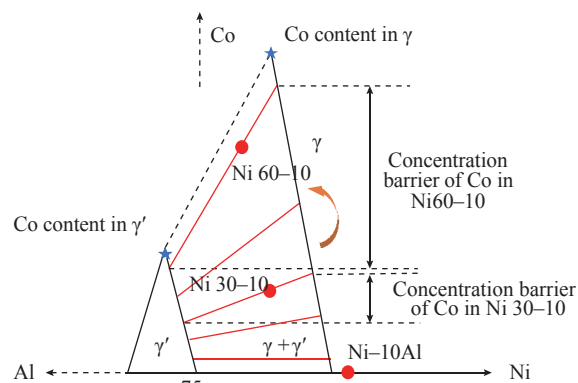
具有一定成分的Ni-Co-Al合金经过非连续沉淀相变可以产生完全由 γ - γ' 双相纳米片层构成的组织^[15]。然而,在多数情况下,非连续沉淀相变仅在晶界处析出并且不会在基体中完全转变。因此,该纳米片层组织对Ni-Co-Al合金力学性能的影响往往被忽略。类似钢中的珠光体有利于提高钢的综合力学性能,如果能获得完全转变的DP组织,得到的纳米片层也可显著增强Ni-Co-Al合金的强度与塑性。所以了解DP析出相及纳米片层结构对Ni-Co-Al合金力学性能的影响具有重要意义。本研究团队^[34-35]对该体系不同成分的合金做了系统研究,包括硬度、拉伸性能以及显微结构表征等。

如图7(a)所示,Ni-10%Al(原子分数)样品时效后硬度没有明显增加,而Ni 30-10和Ni 60-10合金则在600℃时效后表现出明显的强化作用,其硬度随时效时间的增加均得到了显著提高。结合图6中样品的金相照片可知,对于Ni 30-10合金,随着时效时间的增加,DP体积没有明显增加,而硬度却得到了提高,表明

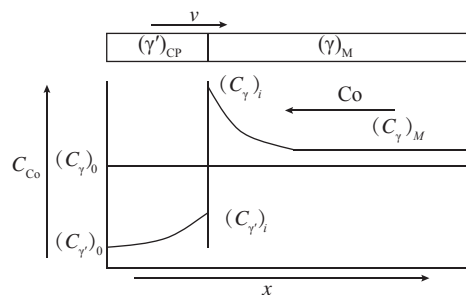
除了出现DP相变外,CP转变也同时发生,导致了基体硬度的增加,同时抑制了DP过程。而对于Ni 60-10合金,由于DP的体积分数随时效时间的增加而增大,硬度的提高主要是由DP相变导致的。另外,对部分非连续沉淀转变的Ni 49-12合金在不同温度时效后的硬度进行了分析,如图7(b)所示,与未转变的基体相比,DP转变区域的硬度得到了明显提升,同时随着温度

的上升,硬度呈现出先增大后减小的趋势。结合图3纳米片层结构平均厚度的变化趋势,可以看出细小的片层结构有利于提高合金的硬度^[34]。

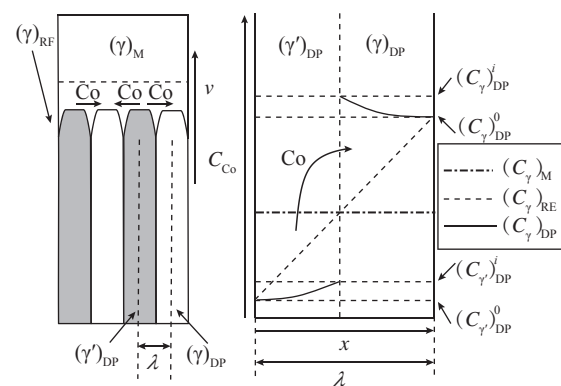
研究发现,在相同的热处理条件下,Ni-Co-Al合金非连续沉淀析出程度(体积分数)随着Co元素含量的增加而增加:如图8所示^[34-35],对于Ni-10%Al(原子分数)二元合金来说,在600℃下时效几乎没有析出相产生,



(a) 等温截面图中连接线的旋转



(b) 连续沉淀过程的扩散行为



(c) 非连续沉淀过程的扩散行为

图6 由于Co元素分配变化引起的CP与DP竞争析出机制示意图

Fig.6 Schematics illustrating competing mechanism between CP and DP due to partitioning of Co element

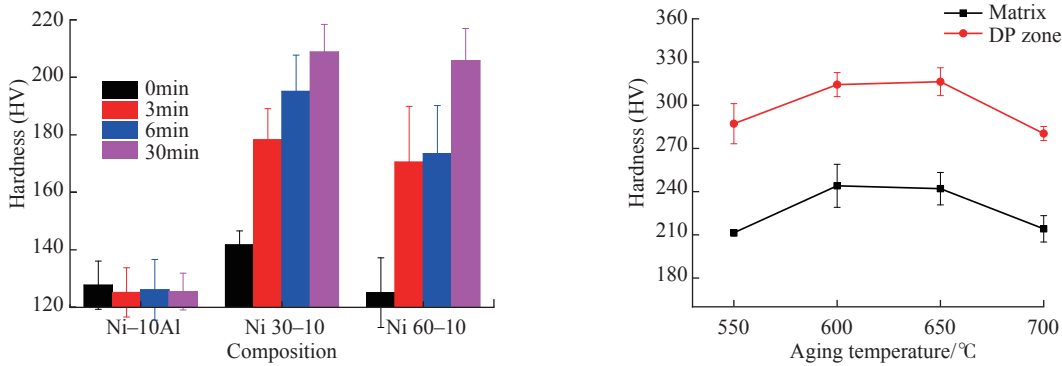
因此拉伸测试曲线也没有明显变化。而对于 Ni 30-10 合金来说, Co 原子分数为 30% (较低), 600℃时效后部分基体会发生 DP 转变, 合金抗拉强度提高的同时, 其塑性也会随之降低; 当 Co 原子分数达到 60% 时, 同样的温度下时效 30min, 样品可几乎完全转变为 DP 组织, 对应的力学性能变化可以从图 8 (c) 中看出, 合金

的非连续沉淀体积分数随时效时间的增加而提高, 同时合金的强度也得到了显著提高, 而且对于完全 DP 转变的合金, 其强度提高的同时, 延伸率也得到了再次提升。

根据选区电子衍射 (SAED) 的结果, 如图 9 所示^[34], 发现在低 Co 含量的样品 (Ni 30-10) 中, 除非连续沉淀组织外, 在合金基体内部也发

现了超晶格衍射斑点 (连续沉淀 γ' 相), 表明 DP 与 CP 同时存在于低 Co 含量合金中; 而 Ni 60-10 样品的显微表征结果显示并未在基体中发现 γ' 析出相, 表明连续沉淀析出在高 Co 含量合金中被抑制。据此, 可以判断此合金强度与塑性的变化主要是由于非连续沉淀析出导致。

此外, 由于 DP 通常在晶界成核,



(a) 不同成分的 Ni-Co-Al 合金 600℃时效不同时间后的硬度测试结果 (b) Ni 49-12 合金在不同温度时效 5min 后的硬度变化趋势

图7 不同成分Ni-Co-Al合金时效后的硬度变化结果

Fig.7 Hardness test of Ni-Co-Al alloys with different compositions after aging treatment

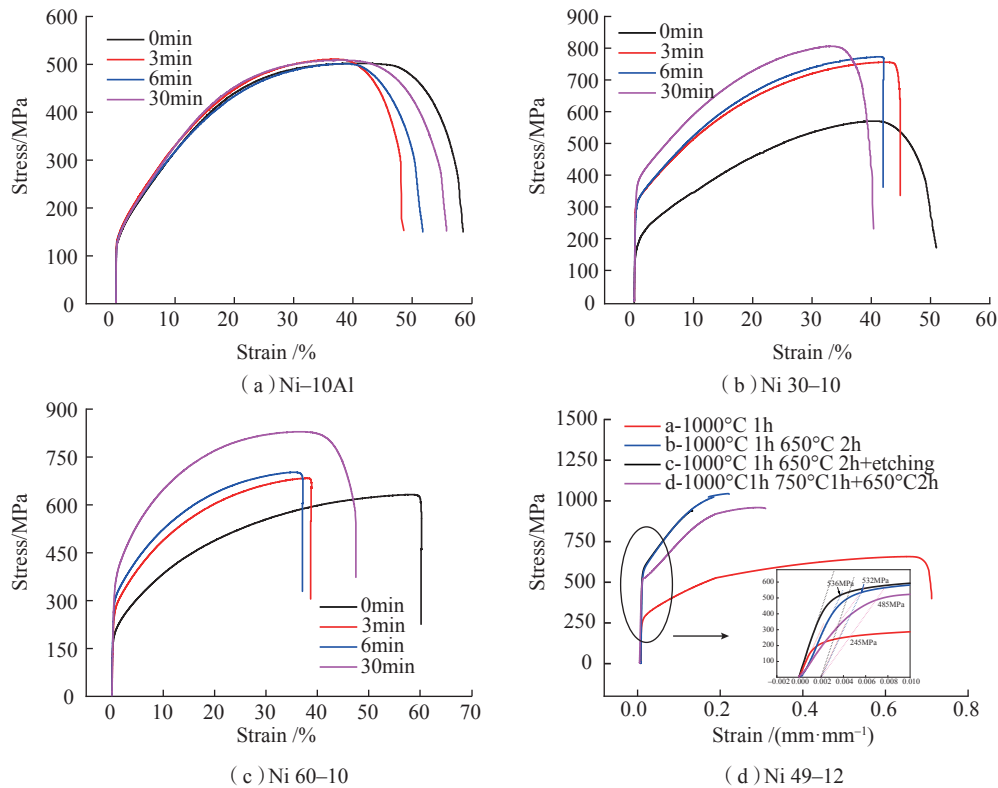


图8 非连续沉淀相变对Ni-Co-Al合金力学性能的影响

Fig.8 Effects of DP on mechanical properties of Ni-Co-Al alloys

引起晶界迁移,形成锯齿状或锯齿状晶界形态。根据 Koul 和 Gessinger 的说法,锯齿状晶界的形成长期以来被用于改善奥氏体不锈钢和镍基高温合金的应力断裂性能、高温冲击强度和蠕变塑性。这些晶界锯齿可以阻止高温下晶界的滑动,从而提高蠕变抗力^[36]。这些晶界的形成通常是通过控制炉内冷却处理来实现的。而少量的 DP 转变会导致晶界迁移,产生锯齿状晶界,从而可用来改善某些高温合金的蠕变性能,该结构被发现在有限的温度和载荷范围内增加了材料的蠕变抗性,如 Ni-Co-Al 合金^[35]。

纳米片层结构强韧化作用机制分析

1 金属纳米片层结构的强韧化作用

通常情况下,合金的强度与塑性呈现一种倒置关系,提升强度的同时往往会造成材料塑性与韧性的降低。因此,如何实现材料的强韧性匹配是目前高温合金材料工业应用面临的关键问题,也是研究热点之一。

目前,同时提高金属材料的强度与塑性的传统方法主要是通过晶粒细化的手段。然而细晶强化只能在有限范围内保证强度的同时,提高塑性,且非常有限。对超细晶或者纳米晶的研究发现,材料晶粒尺寸愈小,晶界愈多,塑性变形愈困难。当晶粒尺寸为 10~15nm 时屈服强度可达普通粗晶体的 10 倍以上,但是延伸率普遍小于 5%。近年来,人们又提出了一些新型金属材料的强韧化思路,主要可以归纳为 3 种方法:(1)特殊的第二相粒子(吕昭平教授团队组合成的有序氧复合物^[37])或者二维片层结构(卢柯院士团队得到的二维的纳米层状结构^[38]);(2)基于界面调控的强韧化机制,如纳米孪晶共格界面的引入^[39]; (3)材料多尺度的结构设计,如陈光团队 PST-TiAl 单晶的制备^[40]和“双峰组织”的引入^[41]。

其中,金属纳米片层结构材料由

于其有序的层状结构和良好的理化性质在结构材料等领域有着广阔的应用前景。2013 年,卢柯院士团队^[38]在 *Science* 上发表论文,重点介绍了通过高速剪切塑性变形在块体 Ni 金属表面施加高梯度应变,可在其表层形成二维的纳米层状结构。这种平均厚度 20nm 的层状结构具有小角度晶界,其硬度高达 6.4GPa,发生晶粒粗化的温度要比以往制备的超细晶镍至少提高 40℃。该新型超硬超高稳定性金属纳米结构突破了传统金属材料的强度-稳定性倒置关系,为开发新一代高综合性能纳米金属材料开辟了新途径。

因此,本文提出利用多元合金体系中普遍存在由于晶界迁移扩散机制导致的非连续沉淀相变,析出与基

体具有特定取向关系的双相纳米片层。通过合金成分的优化及热处理参数的控制可以实现纳米片层组织的可控生长,以起到对合金力学性能的协同强韧化作用。

2 Ni-Co-Al 合金中 DP 纳米片层的强韧化机制

本研究团队总结并给出了在不同时效时间下 Ni 60-10 合金的 DP 转变体积分数与力学性能之间的关系,如图 10 所示^[34]。可以发现,随着 DP 体积分数的增加, Ni 60-10 合金的强度得到了显著提高,二者变化趋势几乎一致。而根据上述的透射电子显微镜分析,在 Ni 60-10 合金基体中未观察到明显 CP 相的存在,因此可以确定合金力学性能提高的主要原因是由于 DP 转变量的增加导致。

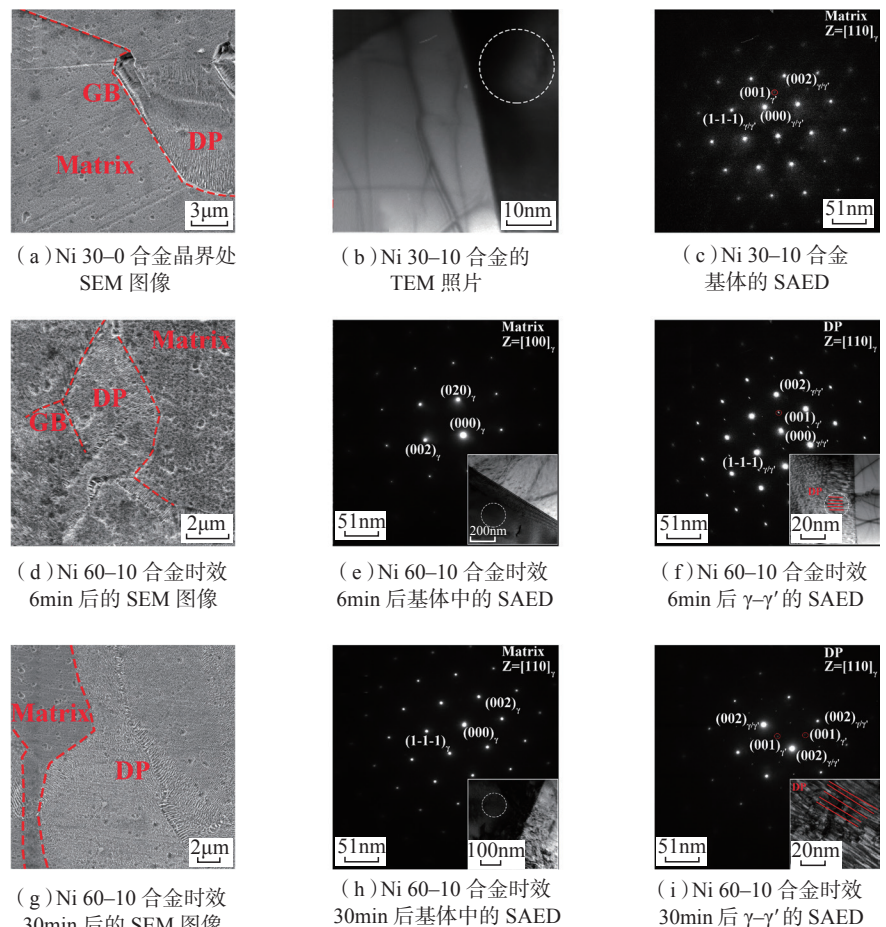


图9 不同成分Ni-Co-Al合金600℃时效后的显微结构表征

Fig.9 Microstructure characterizations of Ni-Co-Al alloys with different compositions after aging at 600°C

根据霍尔佩奇公式 $\sigma = \sigma_0 + kd^{-1/2}$ (σ 为屈服强度, σ_0 、 k 为与晶体类型有关的常数, d 为平均晶粒尺寸或片层厚度), 更小的片层厚度和更细的晶体会显著增加材料的强度, 同时还能提升材料的塑性, 这也是珠光体拥有优良力学性能的原因。在 Ni-Co-Al 基合金中, 非连续沉淀由片层结构组成, 提升的强度来源不仅仅来自于非连续沉淀的含量, 还包括非连续沉淀纳米片层间距的改变。为了进一步说明片层间距对此种材料的强化作用, 本研究团队引用了之前有相似结构的 Ni 49-12 合金的硬度值进行了分析^[35], 拟合后发现非连续沉淀片层结构的强度和片层平均厚度仅部分满足霍尔佩奇公式, 其中, 得到的 σ_0 约为 650HV, k 值约为 $237\text{HV}/\text{nm}^{-0.5}$ 。该结果说明非连续沉淀对于 Ni-Co-Al 基合金的强化作用不仅仅来自于霍尔佩奇强化效应, 其余如非连续沉淀体积分数、合金成分以及连续沉淀的竞争过程都有可能对此合金力学性能产生较大影响。

根据力学性能的结果和显微组织的分析, 当非连续沉淀仅在晶界等地方部分析出时, DP 组织对材料力学性能影响很小, 强化作用主要来自于连续沉淀纳米颗粒的强化效应。而当非连续沉淀占据了基体大部分体积时, 其对力学性能的影响就不可被忽略。在 Ni-Co-Al 合金中非连续沉淀的强化作用主要归因于共格强化, 模量错配强化以及有序强化, 同时由于其片层间距的减少, 还可产生类似细晶强化的作用, 从而同时提高了合金的强塑性匹配。

3 纳米片层结构在其他合金体系的拓展应用

目前已知有超过 170 个二元和三元合金体系中存在非连续沉淀相变^[10], 表 2 中列出了具有完全或接近完全 DP 转变反应的几种合金体系。可知, 对于部分 Al 合金, Ni 基

合金以及 Cu 合金等在适当的成分以及热处理条件下, 均可以形成接近 100% 的非连续沉淀相变, 时效温度均在较低范围内, 而且时间最短可在数小时内完成, 从而使这种利用纳米片层强韧化合金的方法得以推广至其他合金体系。

此外, 对于具有 3 种以上元素的多组元 Ni-Co-Al 基合金 (也被称为高熵合金), γ' 相的析出在合金的强化中起着重要的作用。Yang 等^[48]2018 年在 *Science* 上发表的论文指出, 在 FeCoNi-AlTi 合金体系中, 含有 Al、Co 和 Ni 元素的高密度 L12 型多组元金属间纳米颗粒 (MCINPs) 在室温下可达到 1.5GPa 的优异强度和高达 50% 的延伸率, 如图 11 所示。他们在文章中证明

了合金屈服强度的提高主要归因于 L12 型 (即 γ' 相) MCINP 的析出强化, 而 MCINP 的加工硬化行为可增强延展性并去除塑性的不稳定性。这种创新的合金设计策略是基于多元素合金系统中 L12 型 (γ' 相) MCINP 的析出。同样, 如果在该多组元合金体系中得到非连续沉淀转变的纳米片层结构, 亦可有望实现合金综合力学性能的优化。

结论

本文主要以典型的 Ni-Co-Al 三元合金体系为例讨论了多元合金中存在的非连续沉淀析出行为以及其对于合金力学性能的强韧化影响机制, 主要结论有以下 3 点。

(1) 在 Ni-Co-Al 三元合金中连

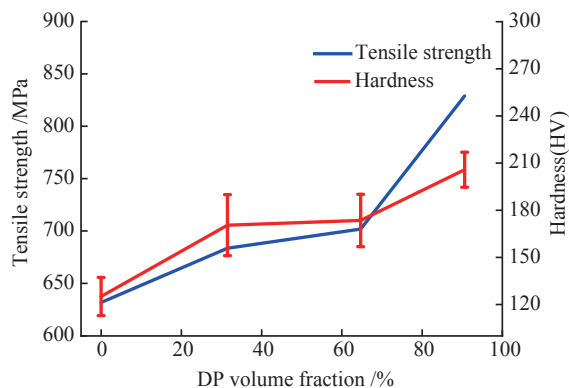


图10 Ni 60-10合金DP转变量与力学性能的关系

Fig.10 Relationship between DP volume fraction and mechanical properties of Ni 60-10

表2 已报道的具有显著非连续沉淀析出的合金体系

Table 2 Reported alloy systems that exhibit significant amount of discontinuous precipitation

合金体系	DP 转变的体积分数 /%	热处理条件
Al-Zn ^[42]	95	100~180℃, <1.5h
Al-Co-Ni ^[15]	100	550~650℃, <2h
AZ80-Ag ^[30]	100	175℃, 38h
Cu-Ag ^[28,43]	>30	300~400℃
Cu-Cd ^[44]	100	350℃
Cu-20%Ni-20%Mn (质量分数) ^[45]	100	350℃, 96h
Cu-4.3%Ni-2.2%Si (原子分数) ^[46]	>95	450℃, 120h
Cu-4%Ti (原子分数) ^[47]	接近完全	450℃, 120h

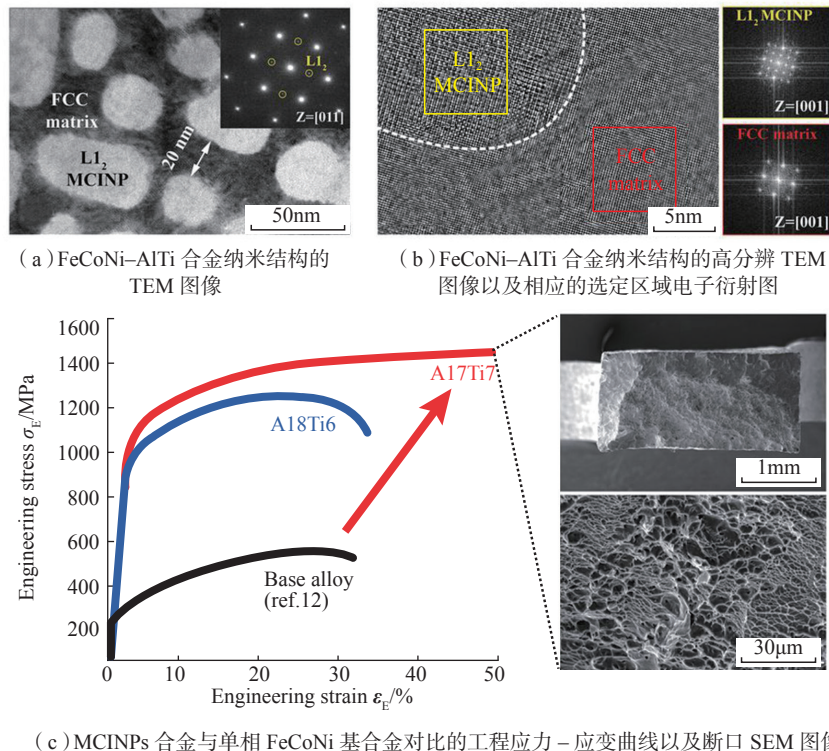


图11 MCINPs合金FeCoNi-AlTi的显微结构以及力学性能
Fig.11 Microstructure and mechanical properties of MCINPs strengthened FeCoNi-AlTi alloys

续与非连续沉淀是相互竞争的析出过程,其中Co元素的含量增加会促进合金的非连续沉淀过程,主要是由于 γ 和 γ' 两相之间因Co含量的配分差异导致。

(2)对于高Co含量的样品,时效温度在650℃以下能够得到完全转变的非连续沉淀析出组织,高于该温度,由于连续沉淀过程对相变驱动力的影响使得非连续沉淀反应无法完全进行。

(3)对于达到完全非连续沉淀转变的Ni-Co-Al合金,基体几乎被DP组织占据,形成了类似于珠光体的纳米片层结构,可在室温下同时提升镍基合金的强度与塑性,同时该方法也为实现合金强塑性匹配的提高提供了新的思路。

参考文献

[1] SCHUSTER J C. Critical data evaluation of the aluminium-nickel-titanium

system[J]. Intermetallics, 2006,14(10-11): 1304-1311.

[2] DAVIES C K L, NASH P, STEVENS R N. Precipitation in Ni-Co-Al alloys[J]. Journal of Materials Science, 1980, 15(6): 1521-1532.

[3] YANG Y L, SHI Z, LUO Y S, et al. Interdiffusion and atomic mobility studies in Ni-rich fcc Ni-Co-Al alloys[J]. Journal of Phase Equilibria and Diffusion, 2016, 37(3): 269-276.

[4] SCHRAMM J. The nickel-cobalt-aluminum ternary system[J]. Z Metallkd, 1941, 33: 403-412.

[5] ZHOU Y, NASH P, BESSA S M, et al. Phase equilibria in the Al-Co-Ni alloy system[J]. Journal of Phase Equilibria and Diffusion, 2017, 38(5): 630-645.

[6] ZHOU F, ZHOU Y, WANG J, et al. Enlightening from γ , γ' and β phase transformations in Al-Co-Ni alloy system: A review[J]. Current Opinion in Solid State and Materials Science, 2019, 23(6): 100784.

[7] ENAMI K, NENNO S. Memory effect in Ni-36.8 At. Pct Al martensite[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 1971, 2(5):1487-1490.

[8] HUBERT-PROTOPODESCU M,

HUBERT H. Aluminum-cobalt-nickel[M]. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft, 1991.

[9] ROBSON J D. Modeling competitive continuous and discontinuous precipitation[J]. Acta Materialia, 2013, 61(20): 7781-7790.

[10] MANNA I, PABI S K, GUST W. Discontinuous reactions in solids[J]. International Materials Reviews, 2001, 46(2): 53-91.

[11] DAVIES C K L, NASH P G, STEVENS R N, et al. Precipitation in Ni-Co-Al alloys[J]. Journal of Materials Science, 1985, 20(8): 2945-2957.

[12] SHI Q Y, AN N, HUO J J, et al. Effect of Co on discontinuous precipitation transformation with TCP phase in Ni-based alloy containing Re[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2017, 48(5): 2120-2126.

[13] SHI Q Y, AN N, HUO J J, et al. Different effect of Co on the formation of topologically close-packed phases in Ni-Cr-Mo and Ni-Cr-Re alloys[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2017, 48(11): 5639-5648.

[14] HORNBOGEN E. Systematics of the cellular precipitation reactions[J].

Metallurgical and Materials Transactions B, 1972, 3(11): 2717–2727.

[15] ZHOU Y, NASH P, LIU T, et al. The large scale synthesis of aligned plate nanostructures[J]. Scientific Reports, 2016, 6: 29972.

[16] CAHN J W. The kinetics of cellular segregation reactions[J]. Acta Metallurgica, 1959, 7(1): 18–28.

[17] SUNDQUIST B E. Cellular precipitation[J]. Metallurgical Transactions, 1973, 4(8): 1919–1934.

[18] TURNBULL D. Theory of cellular precipitation[J]. Acta Metallurgica, 1955, 3(1): 55–63.

[19] HORNBOGENE. Two types of discontinuous precipitation in alpha iron solid solutions[J]. Trans. Metall. Soc. AIME, 1963, 227: 1411–1418.

[20] EPLER M. Structures by precipitation from solid solution[M]// Metallography and Microstructures: ASM International, 2004: 134–139.

[21] GUPTA S P. Grain refinement in Cu–In alloys through thermal cycling[J]. Materials Science and Engineering, 1975, 21: 211–220.

[22] MANNA I, PABI S K. Resistometric determination of the metastable solvus for discontinuous precipitation[J]. Journal of Materials Science Letters, 1990, 9(7): 854–856.

[23] MANNA I, PABI S K, GUST W. Discontinuous precipitation in a Cu-12 at.% in alloy[J]. Acta Metallurgica et Materialia, 1991, 39(7): 1489–1496.

[24] HAN S Z, LEE J, LIM S H, et al. Optimization of conductivity and strength in Cu–Ni–Si alloys by suppressing discontinuous precipitation[J]. Metals and Materials International, 2016, 22(6): 1049–1054.

[25] SRINIVASAN A, SWAMINATHAN J, PILLAI U T S, et al. Effect of combined addition of Si and Sb on the microstructure and creep properties of AZ91 magnesium alloy[J]. Materials Science and Engineering A, 2008, 485(1–2): 86–91.

[26] KASTENHUBER M, RASHKOVA B, CLEMENS H, et al. Enhancement of creep properties and microstructural stability of intermetallic β -solidifying γ -TiAl based alloys[J]. Intermetallics, 2015, 63: 19–26.

[27] MARKANDEYA R, NAGARJUNA S, SARMA D S. Precipitation hardening of Cu–Ti–Cr alloys[J]. Materials Science and Engineering: A, 2004, 371(1–2): 291–305.

[28] LIN J, MENG L. Effect of aging treatment on microstructure and mechanical properties of Cu–Ag alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2008, 454(1–2): 150–155.

[29] JUNG I C, KIM Y K, CHO T H, et al. Suppression of discontinuous precipitation in AZ91 by addition of Sn[J]. Metals & Materials International, 2014, 20: 99–103.

[30] YU S L, GAO Y H, LIU C M, et al. Effect of aging temperature on precipitation behavior and mechanical properties of extruded AZ80–Ag alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 646: 431–436.

[31] KIM M S, HAN S Z, LEE J, et al. Mechanical properties of discontinuous precipitated Al–Zn alloys after drawing at room and cryogenic temperatures[J]. Korean Journal of Metals and Materials, 2017, 55(2): 77–84.

[32] HAN S Z, LEE J, GOTO M, et al. Increasing toughness by promoting discontinuous precipitation in Cu–Ni–Si alloys[J]. Philosophical Magazine Letters, 2016, 96(5): 196–203.

[33] ROJHIRUNSAKOOL T, NAG S, BANERJEE R. Discontinuous precipitation of γ' phase in Ni–Co–Al alloys[J]. JOM, 2014, 66(8): 1465–1470.

[34] WANG C, ZHOU F, ZHOU Y, et al. Investigations of strength and ductility in Ni–xCo–10Al alloys via discontinuous precipitation[J]. Materials Characterization, 2020, 163: 110318.

[35] ZHOU Y, ZHOU F, MARTINS J M R, et al. The effect of discontinuous γ' precipitation on the mechanical properties of Al–Co–Ni alloys[J]. Materials Characterization, 2019, 151: 612–619.

[36] KOUL A K, GESSINGER G H. On the mechanism of serrated grain boundary formation in Ni-based superalloys[J]. Acta Metallurgica, 1983, 31(7): 1061–1069.

[37] JIANG S, WANG H, WU Y, et al. Ultrastrong steel via minimal lattice misfit and high-density nanoprecipitation[J]. Nature, 2017, 544: 460–464.

[38] LIU X C, ZHANG H W, LU K. Strain-induced ultrahard and ultrastable

nanolaminated structure in nickel[J]. Science, 2013, 342(6156): 337–340.

[39] LU K, LU L, SURESH S. Strengthening materials by engineering coherent internal boundaries at the nanoscale[J]. Science, 2009, 324(5925): 349–352.

[40] CHEN G, PENG Y, ZHENG G, et al. Polysynthetic twinned TiAl single crystals for high-temperature applications[J]. Nature Materials, 2016, 15: 876–881.

[41] WANG Y, CHEN M, ZHOU F, et al. High tensile ductility in a nanostructured metal[J]. Nature, 2002, 419: 912–915.

[42] BOUMERZOUZ Z, FATMI M. Effect of heat treatments on discontinuous precipitation kinetics in Al–30 wt.% Zn alloy[J]. Materials Characterization, 2009, 60(8): 768–774.

[43] HAMANA D, BOUMAZA L. Precipitation mechanism in Ag–8wt.% Cu alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 477(1–2): 217–223.

[44] GUO W X, DRYDEN J R, PURDY G R. Observations of the effect of an applied stress on the morphology of discontinuous precipitation in a Cu–Cd alloy[J]. Acta Metallurgica et Materialia, 1993, 41(4): 1183–1188.

[45] XIE W B, WANG Q S, XIE G L, et al. Kinetics of discontinuous precipitation in Cu–20Ni–20Mn alloy[J]. International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials, 2016, 23(3): 323–329.

[46] SEMBOSHI S, SATO S, IWASE A, et al. Discontinuous precipitates in age-hardening CuNiSi alloys[J]. Materials Characterization, 2016, 115: 39–45.

[47] SEMBOSHI S, IKEDA J, IWASE A, et al. Effect of boron doping on cellular discontinuous precipitation for age-hardenable Cu–Ti alloys[J]. Materials, 2015, 8(6): 3467–3478.

[48] YANG T, ZHAO Y L, TONG Y, et al. Multicomponent intermetallic nanoparticles and superb mechanical behaviors of complex alloys[J/OL]. Science, 2018, 362: <https://doi.org/10.1126/science.aas8815>.

通讯作者：周阳, E-mail: yzhou76@sjtu.edu.cn; 王俊, 教授, 博士生导师, 研究方向为高温合金及其精密成形技术, E-mail: junwang@sjtu.edu.cn.

(下转第73页)

Development of Typical Hard-to-Deform Nickel-Base Superalloy for Turbine Disk Served Above 800°C

JIANG He , DONG Jianxin, ZHANG Maicang, YAO Zhihao

(School of Material Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

[ABSTRACT] The aero-engine with high thrust-weight ratio needs to operate under higher temperature. In order to meet the requirements of high performance aero-engine, the alloying degree and mass fraction of γ' phase keep increasing in the development of new wrought superalloy with higher service temperature. GH4151, GH4175 and GH4975 are typical nickel-base wrought superalloys with service temperature up to 800°C. In present work, the domestic and overseas development of hard-to-deform superalloy is summarized. The characteristics of the three typical hard-to-deform nickel-base superalloy with high γ' phase content are compared. In addition, the cogging technology and superplasticity characteristics of hard-to-deform superalloy are discussed in detail. In summary, in order to fulfill the advantages of hard-to-deform superalloy with high γ' phase content for turbine disk served above 800°C, there is still much research work need to be done in chemical composition and microstructure characteristics, characteristics of γ' phase and control mechanism during hot deformation and superplasticity of the alloy.

Keywords: Wrought superalloy; Hard to deform; Cogging technology; Superplasticity; High γ' phase content

(责编 大漠)

(上接第50页)

Investigations of Discontinuous Precipitation and Effects of Strengthening–Toughening Studies on Ni–Co–Al Alloys

ZHOU Yang^{1,2}, WANG Chentuo^{1,2}, ZHOU Fei^{1,2}, LIANG Jiamiao^{1,2}, WANG Jun^{1,2}

(1. School of Materials Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China;

2. Shanghai Key Laboratory of Advanced High-Temperature Materials and Precision Forming, Shanghai 200240, China)

[ABSTRACT] The occurrence of discontinuous precipitation (DP) in multi-component alloys is usually considered to be deleterious to the mechanical properties. However recent studies have shown that lamellar nanostructure can be produced in Ni–Co–Al alloys via DP, which can be used to strengthen alloys similar to pearlites in steel. In order to further investigate the effect of discontinuous precipitation on the mechanical properties of Ni–Co–Al alloy, this article summarizes and discusses the changes in the microstructure and mechanical properties of the alloy under different alloy compositions and heat treatment conditions. The results show that the increase of Co content and lower aging temperature are favorable for the occurrence of discontinuous precipitation, and near-complete DP structure can effectively improve the strength and plasticity of Ni–Co–Al alloys. Through theoretical modeling, microstructure characterization and mechanical property analysis, the precipitation behavior of discontinuous precipitation and the mechanism of the reaction to strengthen and toughen Ni–Co–Al alloy are also discussed. This treatment method provides new ideas for researches on the strengthening and toughening of Ni–based superalloys.

Keywords: Nickel alloys; Aging; Discontinuous precipitation; Lamellar nanostructure; Enhanced strength and ductility

(责编 一元)