

长期时效过程中 GH625 合金的析出相演变

李亚敏, 朱瑞明, 刘洪军, 丁雨田

(兰州理工大学 省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室, 甘肃 兰州 730050)

摘要: 采用扫描电镜和能谱对 720 °C 长期时效后 GH625 合金的析出相进行了研究并测试了其拉伸性能。结果表明: 长时效促进了合金中 γ 相 \rightarrow γ' 相 \rightarrow δ 相的转变, 5×10^3 h 时效后合金中析出了大量的 δ 相; 析出相提高了时效态合金的屈服强度和抗拉强度但降低了合金的塑性。当 γ' 相的尺寸超过 500 nm 后对合金的塑性不利, 而大量 δ 相的析出则严重降低了合金的塑性。

关键词: GH625 合金; γ' 相; δ 相; 拉伸性能

中图分类号: TG156.92 文献标志码: A 文章编号: 0254-6051(2017)09-0094-06

Evolution of precipitated phase in GH625 alloy during long term aging

Li Yamin, Zhu Ruiming, Liu Hongjun, Ding Yutian

(State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Non-ferrous Metals, Lanzhou University of Technology, Lanzhou Gansu 730050, China)

Abstract: Precipitated phases of GH625 alloy were investigated after long term aging at 720 °C by means of energy-dispersive spectrometry (EDS) analyses and scanning electron microscopy (SEM) analyses, and the tensile properties of the alloy were tested. The results show that long term aging can promote γ phase \rightarrow γ' phase \rightarrow δ phase transformation and a large amount of δ phase is precipitated after long term aging for 5×10^3 h. The precipitated phase can improve the yield strength and tensile strength of the alloy but reduce the plasticity. The plasticity of the alloy reduces after the size of γ' phase larger than 500 nm, while large amount of precipitation of the δ phase severely reduces the plasticity of the alloy.

Keywords: GH625 alloy; γ' phase; δ phases; tensile properties

镍基 GH625 合金具有优良的耐热、耐蚀与良好的力学和加工性能^[1-2]。优异的综合性能使 GH625 合金在工业领域中得到了广泛的应用^[3], 尤其作为超超临界发电机组关键部件的选材, 在绿色发展领域内具有更为突出的应用前景^[4]。作为一种高温合金, GH625 合金需要长时间在高温环境下保持其性能的稳定, 这就要求该合金组织应具有高温稳定性。尽管 GH625 合金的主要强化方式为固溶强化, 但是在中高温使用过程中析出的 γ' 相、 γ'' 相和 δ 相对其高温性能的影响依然明显。Wachtel 和 Rack 认为在高温环境中镍基高温合金的主要析出相间存在着 γ 相 \rightarrow γ' 相 \rightarrow γ'' 相 \rightarrow δ 相的转变^[5]。GH625 合金的高温性能是由 γ' 相与 γ'' 相来提供实现的, 其中起主要强化作用的 γ'' 相的热稳定性对该合金的高温性能影响显著^[6]。在高温使用过程中 γ'' 相会逐步转变为 δ 相, 而大量硬脆 δ 相的形成将严重影响 GH625 合金的高温性能。尽管国内外

研究者对 GH625 合金在长期时效过程中的组织演变已进行了大量研究^[7-8], 但针对国产 GH625 合金在长期时效过程中组织演变规律的研究较少。因此, 本文针对国产 GH625 合金在 720 °C 时的组织热稳定性进行了深入的研究, 重点研究了长期时效过程中 γ'' 相向 δ 相的转变, 以期对国产 GH625 合金的工程应用提供参考。

1 试验材料与方法

本试验采用的 GH625 合金取自国产真空感应熔炼(VIM)加电渣重熔(ESR)双联工艺冶炼的铸锭, 经均匀化后热锻成圆柱坯, 合金成分如表 1 所示。长期时效试验在 SX-G18123 型节能箱式电炉中进行。沿着柱坯径向取样, 在 720 °C 下分别时效 1×10^3 、 3×10^3 和 5×10^3 h, 空冷至室温。对锻态和时效态的合金依据国家标准 GB/T 228—2002《金属材料 室温拉伸试验方法》的规定加工成标距为 25 mm 的拉伸试样, 在

表 1 试验用 GH625 合金的化学成分(质量分数, %)
Table 1 Chemical composition of the GH625 alloy (mass fraction, %)

C	Cr	Mo	Nb+Ta	Fe	Mn	Si	S	Al	Ti	Co	Ni
0.294	21.60	8.90	3.672	0.506	0.013	0.0175	0.007	0.283	0.299	0.0254	Bal.

收稿日期: 2017-03-11

基金项目: 甘肃省科技重大专项项目(145RTSA004)

作者简介: 李亚敏(1973—), 女, 副教授, 主要从事表面工程及高温合金的研究, 发表论文 30 余篇, 联系电话: 0931-2976572, E-mail: leeyamin@163.com

DOI: 10.13251/j.issn.0254-6051.2017.09.021

WDW -400D 型电子万能试验机上进行拉伸试验。并采用扫描电镜和能谱(EDS)对时效态和锻态试样进行组织形貌分析。

2 试验结果与分析

2.1 锻态二次电子形貌

GH625 合金锻态组织的二次电子形貌如图 1 所示。从图 1 可以看出 均匀化处理后 GH625 合金的锻态组织为单相奥氏体 晶内有大量的孪晶组织 退火孪晶具有稳定相界、强化合金的作用^[9]。锻态试样在晶界和晶内都较均匀地分布着一些白色和灰色微米级的颗粒物,尺寸为 2~26 μm。通过能谱分析测定其化学组成 确定白色颗粒为 TiN,灰色颗粒为 NbC 和 Nb 元素偏聚物的复合体。

2.2 时效态晶界二次电子形貌

时效态试样晶界的二次电子形貌如图 2 所示。从图 2 可以看出 随着时效时间的延长,合金晶界经历了先粗化后细化最后再粗化的过程。结合能谱分析 1 × 10³ h 时效态合金晶界粗化主要是初生碳化物 MC 分解为二次碳化物 M₂₃C₆,并在晶界处呈链状分布,与晶界处生成的 γ'相在相接机制下的长大^[10] 两者共同作

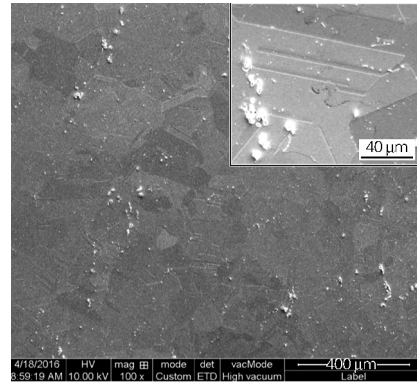


图 1 锻态 GH625 合金 SEM 图像
Fig. 1 SEM image of the as-forged GH625 alloy

用下的结果; 3 × 10³ h 时效态合金晶界细化的主要原因是 δ 相析出所致, δ 相优先在晶界处形核生长, δ 相的析出长大消耗了大量的 γ'相,使晶界处的 γ'相变小。同时晶界两侧位相相同的 δ 相合并,使得奥氏体的晶界逐渐融合,如图 2(d); 5 × 10³ h 时效态合金晶界粗化一方面是由于晶界两侧具有不同位相的 δ 相继续长大,形成了更为明显的晶界,见图 2(f),另一方面,晶界处富 Cr 的 M₂₃C₆ 转变为 Cr 含量较少的 M₆C^[11],促进了 α-Cr 相的析出, M₆C 颗粒与 α-Cr 相在

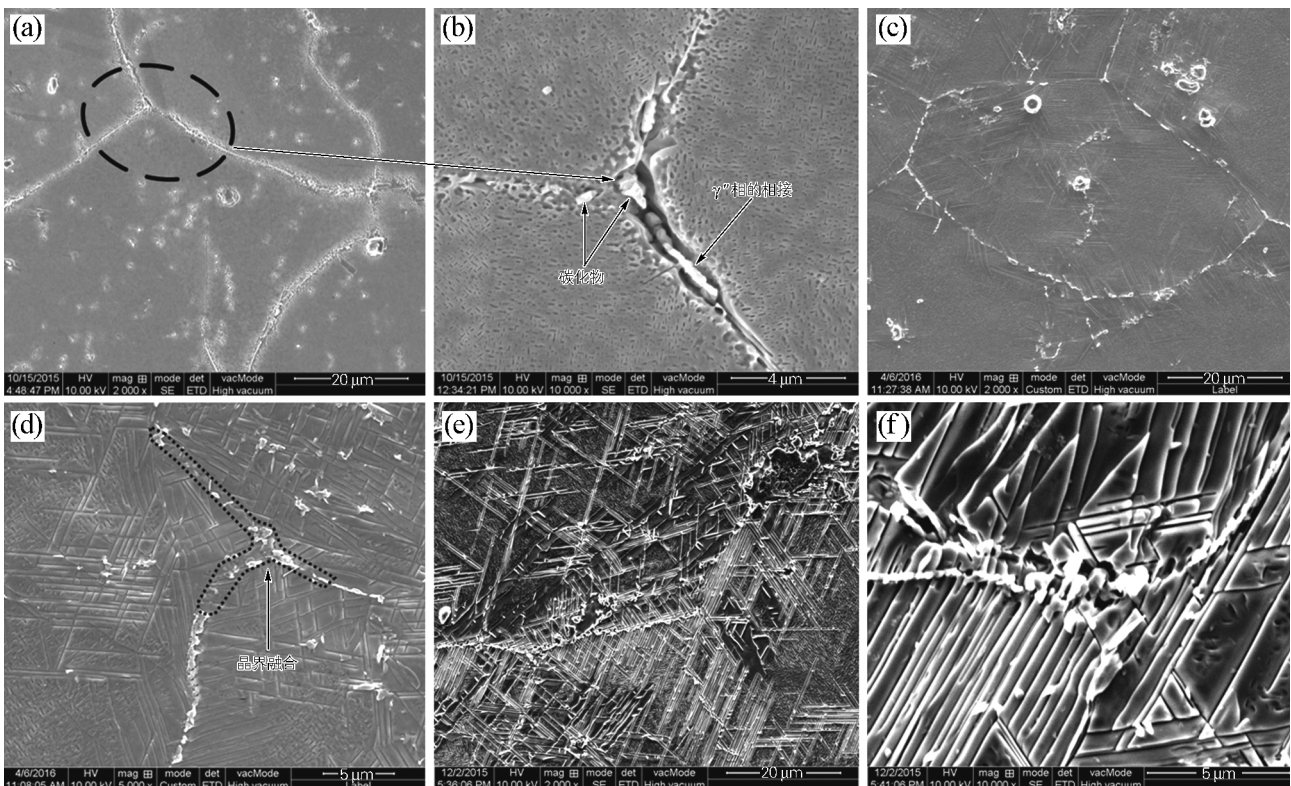


图 2 720 °C 时效不同时间 GH625 合金的二次电子形貌像
Fig. 2 SEM images of the GH625 alloy aged at 720 °C for different time
(a, b) 1 × 10³ h; (c, d) 3 × 10³ h; (e, f) 5 × 10³ h

晶界处长大,加剧了晶界形貌的粗化。

纵观整个时效过程,合金晶界处的 δ 相、 γ'' 相和碳化物无论从形貌和数量上都发生了很大的变化。时效 1×10^3 h后,合金晶界处有少量的 δ 相存在,其形貌多为针状,长约 $2.5 \mu\text{m}$,最宽处约 $0.2 \mu\text{m}$,针尖指向一般由晶界指向晶内。且针状 δ 相相互平行,并与晶界形成某一特定的角度(约 $70^\circ \sim 80^\circ$),而晶内 δ 相则很少,这说明晶界对 δ 相的形核和生长具有重要的影响。 3×10^3 h时效后,试样晶界处有大量层片状 δ 相,层片状 δ 相的边界平直且平行排列,边界间距稍大于 $0.2 \mu\text{m}$,与晶界成 $60^\circ \sim 90^\circ$ 的夹角; 5×10^3 h时效试样晶界处 δ 相的边界间距小于 $0.2 \mu\text{m}$,并且 δ 相与晶界间出现了夹角 $20^\circ \sim 30^\circ$ 的裂纹,如图2(f)所示。时效过程中 δ 相在晶界处的形貌由细小的针状和短棒状逐渐发展成层片状,最后层片状 δ 相朝特定方向裂开形成长条状或平行四边形状。 γ'' 相在时效 1×10^3 h后在晶界处呈短棒状且尺寸偏大;时效 3×10^3 h后 γ'' 相在晶界处开始减少,其形貌尺寸变化不大; 5×10^3 h后晶界处的 γ'' 相基本消失,只在层片状的 δ 相上可以看到 γ'' 相消耗后留下的斑点。晶界处的碳化物随时效过程也从最

初的汉字状MC型($1 \sim 7 \mu\text{m}$),转变为较小的 $M_{23}C_6$ 型($5 \times 10^2 \sim 1 \times 10^3 \text{ nm}$)。

2.3 时效态晶内组织形貌

2.3.1 γ'' 相

时效态试样 γ'' 相形貌如图3所示。图3(a~c)所示依次为时效 1×10^3 h、 3×10^3 h和 5×10^3 h后 γ'' 相的形貌变化。从图3(a)可以看出,呈圆盘状的 γ'' 相在时效 1×10^3 h后以一定的生长方向从晶内大量析出, γ'' 相的形貌尺寸为纳米级别,分布比较均匀,不同晶粒的内部析出相没有明显差异; 3×10^3 h时效后析出 γ'' 相的地方都出现了小坑,见图3(b),并且晶内也变得起伏不平。这是因为在开始阶段 γ' 相和 γ'' 相分别与基体成共格和半共格的关系^[5],新相析出时晶格畸变不大,相变过程由界面能来控制。但在 γ' 相和 γ'' 相持续析出和长大后,体积应变能持续增大,成为了相变过程中的主要阻力所致; 5×10^3 h时效后大多数的 γ'' 相开始被 δ 相所取代,见图3(c),晶内剩余 γ'' 相的尺寸和密度均大于之前析出的 γ'' 相,并且 γ'' 相的尺寸大小开始趋于一致,相互间的尺寸差别变得很小,这与熟化理论(LSW)的描述相一致。

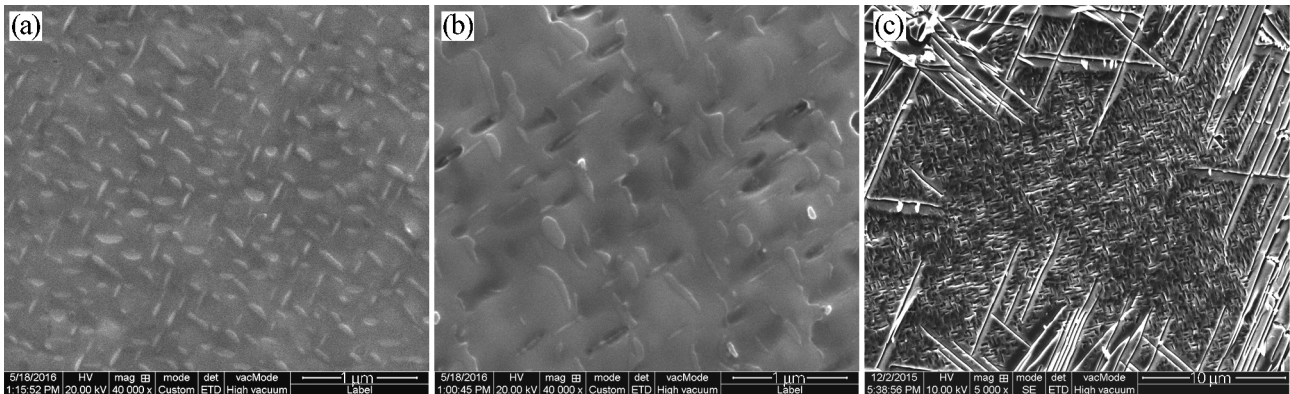


图3 720 °C时效不同时间GH625合金晶内 γ'' 相的二次电子形貌像

Fig. 3 SEM images of intragranular γ'' phase in the GH625 alloy aged at 720 °C for different time

(a) 1×10^3 h; (b) 3×10^3 h; (c) 5×10^3 h

2.3.2 δ 相

时效态试样晶内 δ 相形貌如图4所示。从图4(a)可以看出, 1×10^3 h时效后晶内析出的 δ 相相对较少,大多数的 δ 相在晶界处析出。 δ 相的D0a晶体结构不同于FCC结构的基体,自晶内析出的 δ 相与基体不共格^[5]。因而 δ 相在晶内的形核一般需要较大的结构起伏,晶内颗粒物和与基体不共格的孪晶面等处结构起伏较大, δ 相优先在晶内的这些地方形核并长大; 3×10^3 h时效后 δ 相的形貌和分布变化如图4(b,c)所示,其特点为晶内析出了较多的针状 δ 相,且尺寸明显大于 1×10^3 h时效试样,但针状 δ 相并未充满整个

晶粒,可见此时 δ 相主要是在晶体缺陷处形核,经充分熟化后的 γ'' 相转变成的 δ 相依然是少数。在晶内不同区域析出的 δ 相形貌有所不同,如图4(c)所示。在晶内结构起伏小的地方, δ 相的形貌成菱形棱柱体,尺寸较小,分布具有一定的方向性,但在晶内结构起伏大的地方, δ 相已经充分长大成针状,分布的方向性更为显著; 5×10^3 h时效后的 δ 相形貌如图4(d,e)所示,可以看出 δ 相的形貌发生了很大的变化。 δ 相从晶内按特定取向大量析出并长大,网状的 δ 相充满了整个晶粒。从图4(e)可以看出 δ 相的析出消耗了大量的 γ'' 相,使得基体中留下很多 γ'' 相消耗完后留下的孔洞。与

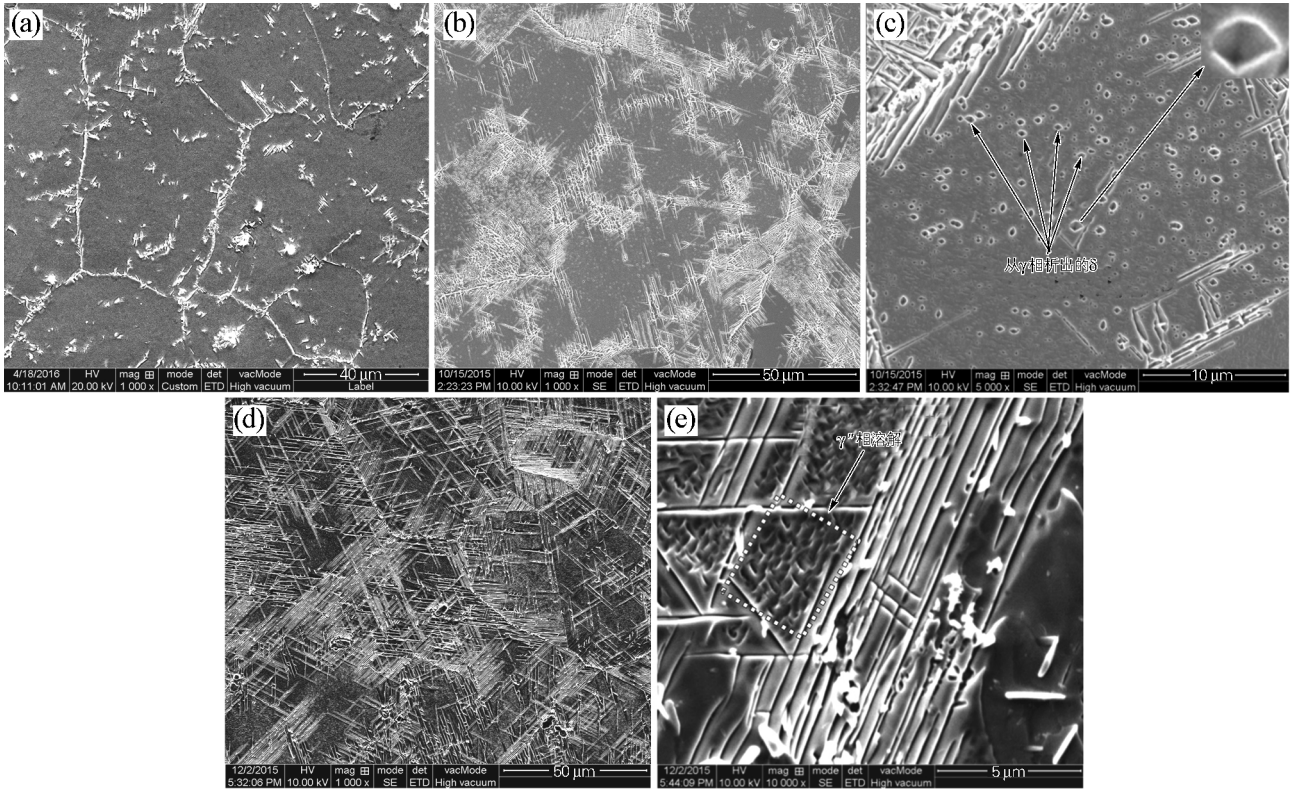


图 4 720 °C 时效不同时间 GH625 合金晶内 δ 相的二次电子形貌像
 Fig. 4 SEM images of intragranular δ phase in the GH625 alloy aged at 720 °C for different time
 (a) 1×10^3 h; (b) 3×10^3 h; (c) 5×10^3 h

开始阶段生成的 δ 相比基体中后期析出的 δ 相相邻间隔很大。并且当不同取向的 δ 相相互接触形成封闭区域后,在该区域内由 γ' 相消耗而在基体中留下的孔洞将逐渐被 δ 相吞噬,并最终形成层片状的 δ 相。

GH625 合金中 γ' 相大量转变成 δ 相会严重影响合金的性能,因此应对 δ 相的转变过程进行深入分析。相界往往是某种相结构与成分最先发生改变的地方。图 5 (a ~ c) 为 5×10^3 h 时效态试样 δ 相与其相界的形貌。从图 5 (a) 可以看出,δ 相的相界平直,沿着一特定方向平行均匀析出,析出方向不同的 δ 相之间一般都成 60° 或 120° 夹角。从生长阻力方面来说,δ 相自 γ' 相的层错处形核后沿着阻力最小的方向生长,即 γ' 相的三个原子密排面方向;而从几何关系来说,δ 相具有特定的惯习面 $\{111\}_\gamma$,与基体的取向关系为 $(010)_\delta // (111)_\gamma, [100]_\delta // [01\bar{1}]_\gamma$ [5]。根据 δ 相与基体的位相关系,将 δ 相的等价生长方向反映在 γ 相的晶体结构上如图 5 (d) 所示,其中 \vec{bc} 段为 $[01\bar{1}]_\gamma$ 晶向,三角形 abc 为 $(111)_\gamma$ 晶面。由对称关系可知 \vec{ob}, \vec{oc} 与 \vec{bc} 等价,均为 δ 相可能的生长方向,且各方向之间成 60° 夹角,这与实际析出的 δ 相情况相对应。同理,

120° 夹角的情况与 $\angle cab' = 120^\circ$ 相对应。δ 相既可以从晶内基体相直接析出,也可以从晶内的 γ' 相转变而来,这主要取决于析出温度。在 720 °C 下 δ 相自晶内析出主要是靠 γ' 相转变而来 [5]。当一个不全位错划过 γ' 相的密排面时,就会产生一个与 δ 相晶体结构特征相同的层错,δ 相就在此处形核并在 γ' 相上长大,长大的 δ 相与 γ' 相的基体相交又会形成新的层错,这些新的层错加速了 γ' 相向 δ 相的转变,最终使 δ 相完全替代 γ' 相 [11]。在图 5 (a) 还可以看到晶内析出的 δ 相间隔较宽呈层片状,但在层片状的 δ 相上逐渐会有同向的新生相界慢慢的扩展连接起来,将较宽的 δ 相分割为细条状。或者不同向的新生相界逐渐延长长大,将长条状的 δ 相分割成平行四边形或三角形。δ 相的这种形貌变化可能是因为晶内析出 δ 相在前期主要受界面能和体积应变能的共同控制,析出较宽的条状 δ 相,但是由于 δ 相与基体 γ 相不共格,δ 相从基体的析出必将带来较大的应变,当 δ 相大量析出后体积应变能就会增加很多,最终不得不在大块的 δ 相上调整出新的相界,将其分割成小块状或细条状以释放累积的体积应变能。从图 5 (b) 可以看出,δ 相相界的边缘有亮度的尖角突起,该凸起的根部与 δ 相平滑过渡没

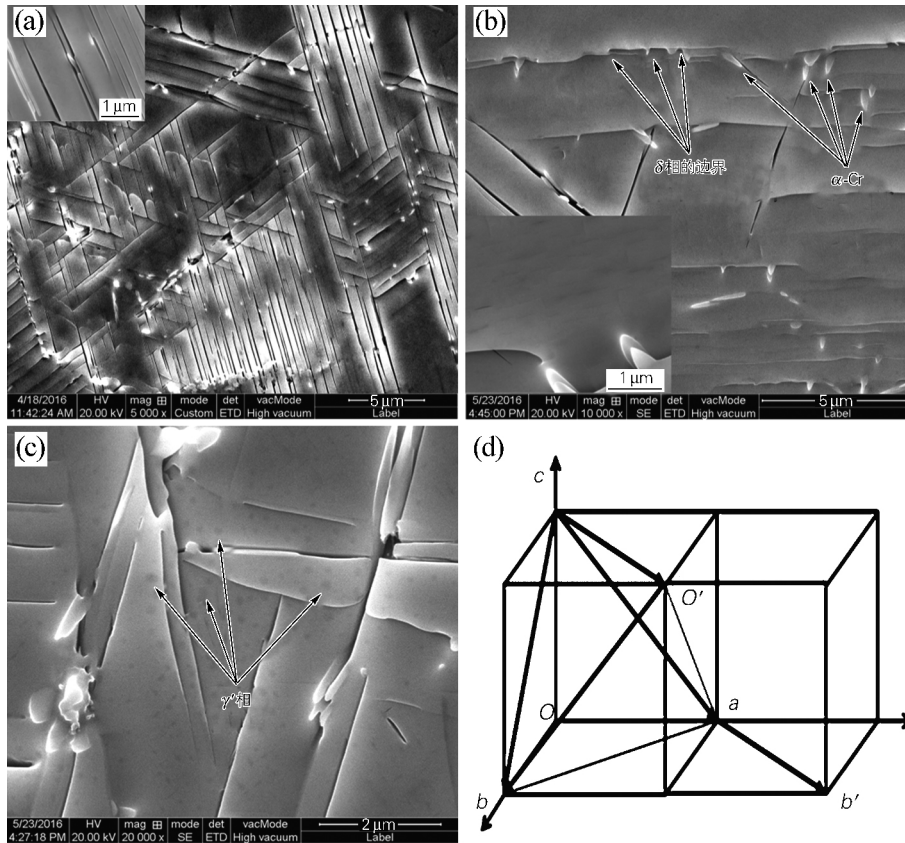


图 5 720 °C 时效 5×10^3 h 后 GH625 合金中 δ 相相界二次电子形貌像 (a ~ c) 及 δ 相晶体生长方向示意图 (d)

Fig. 5 SEM images (a-c) of boundary of δ phase in GH625 alloy aged at 720 °C for 5×10^3 h and crystal growth direction of δ phase (d)

有明显的界线,在凸起多的地方 δ 相的相界不再保持平直。从图 5(a) 也可以看出有大量的亮白色颗粒物分布在 δ 相的相界之间。结合能谱分析,这些都是固溶了过饱和 Cr 元素的 δ 相发生了调幅分解后所产生的 α -Cr 相。 α -Cr 相通过上坡扩散自 δ 相的相界析出,其原因主要是在 δ 相中 Cr 元素的溶解度随时效时间的延长开始降低,并且 $M_{23}C_6$ 碳化物转变为 M_6C 时 Cr 元素大量富集析出。在文献 [12] 中,介绍了 α -Cr 相具有使不同走向的互不相连的 δ 相连接成片的桥梁过渡作用,在图 5(c) 中确实也发现了这种现象的存在。从图 5(c) 还可以看到在块状的 δ 相上还有残留的 γ' 相。由此可以说明晶内层片状 δ 相的形成过程是不同取向的 δ 相相互之间先构成封闭的区域,然后再将封闭区域中的 γ' 相和 γ'' 相逐渐吸收掉,最终形成层片状的 δ 相。

2.4 力学性能

GH625 合金锻态和时效态的力学性能如表 2 所示。从表 2 可以看出,与锻态合金相比,时效态合金的屈服强度和抗拉强度都有所提高,同时塑性降低。GH625 合金在 720 °C 时效 1×10^3 h 后综合力学性能较好,这与其组织是相对应的,720 °C 时效 1×10^3 h 后合金晶内析出了大量的 γ'' 相,晶界只有少量的 δ 相析

出;但随着时效时间的延长,大量的 γ'' 相转变为 δ 相,致使合金的塑性大幅降低。

表 2 GH625 合金的力学性能
Table 2 Tensile properties of the GH625 alloy

时效时间/ h	屈服强度/ MPa	抗拉强度/ MPa	断面收缩率/ %	断后伸长率/ %	屈强 比
锻态	320	810	44.16	53.00	0.395
1000	663.66	992	20.19	18.48	0.670
3000	553.3	923	12.06	8.00	0.650
5000	633.43	960	11.38	5.92	0.610

3 结论

1) 试验 GH625 合金在 720 °C 长时效过程中,合金的主要析出相间存在着 γ 相 \rightarrow γ'' 相 \rightarrow δ 相的转变,新相首先在晶界、相界和夹杂物处析出,随着时效时间的延长新相可以从基体直接析出;圆盘状的 γ'' 相在时效 1×10^3 h 后以一定的生长方向从晶内大量析出,尺寸为纳米级别,分布比较均匀; 5×10^3 h 时效后大多数的 γ'' 相被 δ 相所取代;晶界析出的 δ 相呈针状,720 °C 下晶内析出的 δ 相主要由 γ'' 相转变而来,呈层片状; 5×10^3 h 时效后合金中析出了大量的 δ 相。

2) 长时效过程中的析出相对 GH625 合金的拉伸性能有较大的影响, 时效态合金的屈服强度和抗拉强度与锻态合金相比都有所提高, 但塑性降低。γ'相的析出能够增强合金强度, 但 γ'相尺寸超过 500 nm 后对合金的塑性不利; 大量 δ 相的析出严重降低了合金的塑性。

参考文献:

- [1] Shankar V, Rao K B S, Mannan S L. Microstructure and mechanical properties of Inconel 625 superalloy [J]. Journal of Nuclear Materials, 2001, 288(2/3): 222-232.
- [2] Cortial F, Corrieu J M, Vernot-Loier C. Fourth international special emphasis symposium on superalloys 718, 625, 706 and derivatives [J]. Materials and Design, 1995, 16(4): 238.
- [3] Shaikh M A, Ahmad M, Shoaib K A, et al. Precipitation hardening in Inconel 625 [J]. Materials Science and Technology, 2013, 16(2): 129-132.
- [4] Baker B, Smith G. Corrosion resistance of alloy 740 as superheater tubing in coal fired ultra supercritical boilers [C]//The Nace Annual Conference 2004. New Orleans, LA, 2004: 1-12.
- [5] 凌斌, 钟炳文, 杨玉荣, 等. GH169 合金的相变研究 [J]. 航空材料学报, 1994, 14(4): 1-7.
- Ling Bin, Zhong Bingwen, Yang Yurong, et al. On the phase transformation in superalloy GH169 [J]. Journal of Aeronautical Materials, 1994, 14(4): 1-7.
- [6] 杨玉荣, 梁学锋, 蔡伯成, 等. δ 相对 GH4169 合金高温持久性能的影响 [J]. 航空材料学报, 1996, 16(2): 38-43.
- Yang Yurong, Liang Xuefeng, Cai Bochong, et al. Effect of δ phase on stress-rupture properties of GH4169 alloy [J]. Journal of Aeronautical Materials, 1996, 16(2): 38-43.
- [7] Suave L M, Cormier J, Villechaise P, et al. Microstructural evolutions during thermal aging of alloy 625: impact of temperature and forming process [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2014, 45(7): 2963-2982.
- [8] Mathew M D, Murty K L, Rao K B S, et al. Evaluation of mechanical properties of aged alloy 625 nickel base superalloy using nondestructive ball indentation technique [C]//Transactions of the 15th International Conference on Structural Mechanics in Reactor Technology. Seoul, Korea, 1999: 285-292.
- [9] 夏爽, 李慧, 周邦新, 等. 金属材料中退火孪晶的控制及利用-晶界工程研究 [J]. 自然杂志, 2010, 32(2): 94-100.
- Xia Shuang, Li Hui, Zhou Bangxin, et al. Control and application of annealing twins metallic materials: grain boundary engineering [J]. Chinese Journal of Nature, 2010, 32(2): 94-100.
- [10] Davies C K L, Nash P, Stevens R N. The effect of volume fraction of precipitate on Ostwald ripening [J]. Acta Metallurgica, 1980, 28(2): 179-189.
- [11] 谢锡善, 董建新, 付书红, 等. γ'和 γ'相强化的 Ni-Fe 基高温合金 GH4169 的研究与发展 [J]. 金属学报, 2010, 46(11): 1289-1302.
- Xie Xishan, Dong Jianxin, Fu Shuhong, et al. Research and development of γ' and γ' strengthened Ni-Fe base superalloy GH4169 [J]. Acta Metallurgica Sinica, 2010, 46(11): 1289-1302.
- [12] 董建新, 张麦仓, 曾燕屏, 等. 高 Cr 高温合金中 α-Cr 相的析出方式 [J]. 北京科技大学学报, 2002, 24(2): 186-190.
- Dong Jianxin, Zhang Maicang, Zeng Yanping, et al. Precipitation behavior of α-Cr phase in High Cr content superalloys [J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2002, 24(2): 186-190.

关于举办“第四期全国高级材料热处理工程师”培训和认证的通知

为加强高级材料热处理技术人才的继续教育和能力培养, 促进行业的技术进步, 为广大会员服务, 学会秘书处决定今年 11 月 26 日在北京举办第四期全国高级材料热处理工程师培训和认证活动。

一、培训时间: 11 月 22-25 日。笔试时间: 11 月 26 日上午。面试时间: 11 月 26 日下午。(已通过材料热处理工程师资格再注册者可不参加培训及笔试) 地点: 全国热处理学会秘书处(地址: 北京市海淀区学清路 18 号北京机电研究所)。

二、认证费用

1. 已取得由中国机械工程学会颁发的“材料热处理工程师”证书, 并办理再注册者: 2500 元/人(包括高级工程师面试、认证费用)。

2. 已取得相应中级技术职称满三年者: 4900 元/人(包括培训、考试费 2400 元/人; 高级工程师面试、认证: 2500 元/人)

三、报名方式

请有关人员严格按照文件要求, 认真填写申请表格, 精心撰写准备技术报告等资料, 并与 11 月 1 日前将认证所需的有效文件证明及复印件资料电子版发至报名邮箱。

将如下文件(一式三份) 邮寄至学会秘书处。

- (1) 高级材料热处理工程师资格认证申请表(需盖章)。
- (2) 毕业证书和学位证书复印件。
- (3) 外语水平达标证明、计算机应用技术达标证书复印件。(非必要)
- (4) 有效继续教育证书复印件或继续教育学时证明。
- (5) 本人为第一作者并在相关期刊上发表的科技论文相关目录、文章页面复印件。
- (6) 专业技术工作总结报告(3000-5000 字)。
- (7) 中级材料热处理工程师证书复印件或其他中级职称证书复印件。
- (8) 中国机械工程学会热处理分会会员证书复印件。(非会员可在提交文件的同时办理入会手续)

四、联系人: 韩冲 电话: 010-82755375 传真: 010-62920613 邮箱: hanchong@chts.org.cn