

GH4169 合金 δ 相析出与溶解行为研究

白亚冠¹ 李红梅¹ 韩秀栋² 聂义宏³ 寇金凤¹

(1 天津重型装备工程研究有限公司,天津 300457;2 天津市科学技术发展战略研究院,天津 300011;

3 中国第一重型机械股份公司,齐齐哈尔 161042)

摘要 研究了1 050 °C 1 h 固溶处理的 GH4169 合金在 800 ~ 980 °C 时效处理过程中 δ 相的析出行为以及 900 °C 20 h 预析出处理后的合金在 980 ~ 1 040 °C 固溶处理时的 δ 相溶解规律。研究表明, δ 相的析出峰温度约为 900 °C, δ 相优先在晶界或孪晶界析出, δ 相由颗粒状长大成短棒状乃至长针状,晶内 δ 相由 γ " 相转化而来。 δ 相长大方式与温度存在关系。 δ 相在不低于 980 °C 的固溶处理过程中优先从 δ 相的交界处溶解断开,并由长针状转变为短棒状和颗粒状。晶界长针状 δ 相会更快的溶解,形成短棒状或颗粒状。 $\geq 1 020$ °C 固溶处理可使得 δ 相完全溶解。

关键词 GH4169 合金 δ 相 析出 溶解

Study on Precipitation and Dissolution Behavior of δ Phase in GH4169 Alloy

Bai Yaguan¹, Li Hongmei¹, Han Xiudong², Nie Yihong³ and Kou Jinfeng¹

(1 Tianjin Heavy Industries Research & Development Co Ltd, Tianjin 300457; 2 Tianjin Academy of Science and Technology for Development, Tianjin 300011; 3 China First Heavy Industries Machinery Co Ltd, Qiqihar 161042)

Abstract The precipitation behavior of δ phase of 1 050 °C 1 h solution-treated GH4169 alloy aging treated at 800 ~ 980 °C and the dissolution rule of δ phase in alloy after 900 °C 20 h pre-precipitation treatment alloy solution-treating at 980 ~ 1 040 °C are studied. The results indicate that the peak temperature of δ phase precipitation occurred at approximately 900 °C. δ phase precipitates in grain boundary and twin boundary first, and δ phase transforms from granular to short rod and even needle. Intragranular δ phase transforms from γ " phase. Growing up mechanism of δ phase is influenced by temperature. δ phase dissolves during no less than 980 °C solution treated from δ phase boundaries first, and then transforms from needle to short rod and granular. Needle- δ phase in grain boundary dissolves faster, and transforms to short rod or granular. The δ phase shall be completely dissolves by solution-treated at $\geq 1 020$ °C.

Material Index GH4169 Alloy, δ Phase, Precipitation, Dissolution

GH4169 合金是一种时效强化的高强度 Ni-Cr-Fe 基高温合金,该合金在热加工和热处理过程中容易析出 δ 相。 δ 相为斜方晶体结构,其分子式为 $Ni_3(Nb_{0.8}Ti_{0.2})$,是合金中析出的稳定相^[1]。

合金中存在的 δ 相在晶界可起到钉扎作用,从而抑制晶粒的长大,在此基础上发展出了该合金的 Delta 工艺,即在变形前先通过热处理使合金中析出 δ 相,并通过控制后续热加工中的变形工艺参数以获得均匀细小的晶粒^[2-5],同时,合理的 δ 相尺寸、分布等还会对材料服役过程中的持久性能等有影响^[6],因此,掌握 δ 相的析出行为规律是非常重要的。

1 试验材料与方法

试验 GH4169 合金(表 1)的冶炼工艺为:VIM

表 1 试验 GH4169 合金的化学成分 / %

Table 1 Chemical composition of test GH4169 alloy / %

Cr	C	Ti	Al	Nb	Mo	Co	Fe	Ni
17.9	0.031	1.05	0.49	5.31	3.04	0.034	18.24	Bal

(真空感应熔炼,200 kg) + ESR(电渣重熔, $\Phi 220$ mm,200 kg),高温均匀化,空气锤锻造成 $\Phi 15$ mm 棒料。箱式热处理采用 $\Phi 15$ mm \times 15 mm 试样。

δ 相析出试验为:合金 1 050 °C 1 h 固溶处理后,再经 800、900、950、980 °C,时效 1、5、10、20 h,水冷; δ 相溶解试验为:合金经 900 °C 20 h 预析出处理,再经温度 980、1 000、1 020、1 040 °C,时间 5、15、60、180 min,水冷固溶处理。

金相试样经 5 ml H_2SO_4 + 150 ml HCl + 20 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ + 80 ml H_2O 溶液浸蚀后,研究其 δ 相

的析出与溶解规律。

2 试验结果及分析

2.1 固溶态合金显微组织

根据文献[7],GH4169 合金在 1050℃固溶处理即可使得除一次碳化物外的其它析出相如 δ 、 γ'' 、 γ' 相等完全溶解到基体中,因此对试验合金进行了 1 050 ℃保温 1 h 后水冷的固溶处理,其显微组织见图 1,可见,除难以回溶的一次 MC 型碳化物外,晶界和晶内无其他析出相存在。

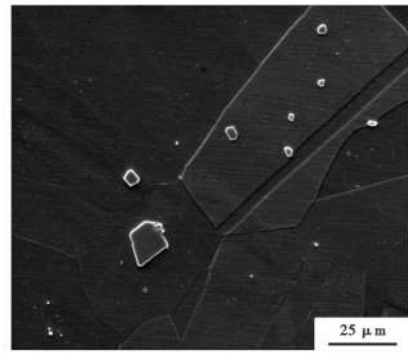


图 1 试验 GH4169 合金 1 050 ℃ 1 h 固溶态显微组织
Fig. 1 Microstructure of test GH4169 alloy solution-treatment at 1 050 ℃ for 1 h

2.2 δ 相析出行为研究

图 2(a₁, b₁, c₁, d₁)为试验合金在 800 ℃时效处

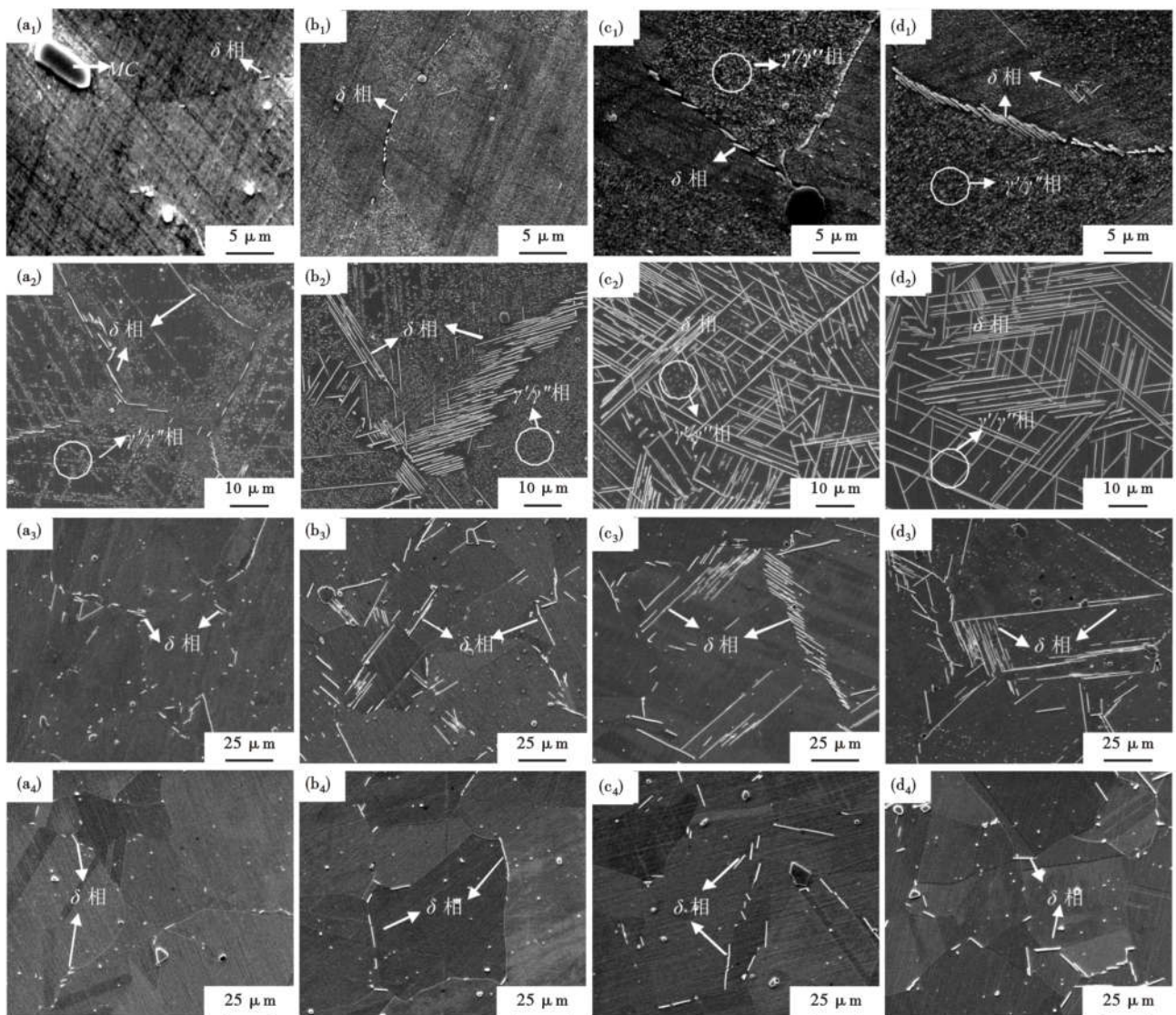


图 2 1 050 ℃ 1 h 固溶的试验 GH4169 合金经 800 ℃(a₁)(b₁)(c₁)(d₁),900 ℃(a₂)(b₂)(c₂)(d₂),950 ℃(a₃)(b₃)(c₃)(d₃)和 980 ℃(a₄)(b₄)(c₄)(d₄)时效处理 1 h (a₁)(a₂)(a₃)(a₄),5 h (b₁)(b₂)(b₃)(b₄),10 h (c₁)(c₂)(c₃)(c₄)和 20 h (d₁)(d₂)(d₃)(d₄)的组织形貌,SEM

Fig. 2 Morphology of structure of GH4169 alloy solution-treated at 1 050 ℃ for 1 h, then aging-treated at 800 ℃ (a₁)(b₁)(c₁)(d₁),900 ℃ (a₂)(b₂)(c₂)(d₂),950 ℃ (a₃)(b₃)(c₃)(d₃) and 980 ℃ (a₄)(b₄)(c₄)(d₄) for 1 h (a₁)(a₂)(a₃)(a₄),5 h (b₁)(b₂)(b₃)(b₄),10 h (c₁)(c₂)(c₃)(c₄) and 20 h (d₁)(d₂)(d₃)(d₄), SEM

理后的显微组织。可知,在800℃时效处理过程中, δ 相析出速度很慢,时效处理1h时,只在个别晶界处观察到颗粒状的 δ 相析出,时效时间加长至5h时,晶界颗粒状 δ 相增多,晶内同时可观察到少量的短棒状 δ 相,随着时效时间的继续增加,晶界颗粒状 δ 相长大成为短棒状,且数量增多,同时晶内短棒状 δ 相数量增多,并有部分 δ 相长大成为针状。除了 δ 相,随着时效处理时间的增长,还可观察到晶内的析出相数量增多、尺寸增大,据文献[8],在900℃以下时效时, δ 相总是在 γ'/γ'' 相之后析出,在更高的温度下时效处理时, δ 相可从过饱和的 γ 基体中直接析出。因此图2(a₁,b₁,c₁,d₁)中晶内弥散分布的析出相应为 γ'/γ'' 相,随着时效处理时间增加, γ'/γ'' 相析出量增多且长大,且部分 γ'' 相长大并转化为稳定的 δ 相,同时,由于 δ 相主要由Nb、Ti元素组成,而 γ'/γ'' 相主要组成元素为Nb、Ti、Al,存在元素竞争关系,在时效过程中晶界或孪晶界处 δ 相优先析出并长大,在 δ 相间存在贫Nb、Ti元素区域,抑制了 γ'/γ'' 相的析出,因此在短棒状 δ 相间存在 γ'/γ'' 相的贫化区,见图2(c₁,d₁)。

图2(a₂,b₂,c₂,d₂)为试验合金在900℃时效处理不同时间后的显微组织。时效处理1h时,合金晶界析出大量的 δ 相,主要呈短棒状或针状,孪晶界和晶内析出相呈颗粒状或短棒状。时效处理时间增长至5h时,晶界 δ 相均长大,沿一定方向平行排列,形态以长针状为主,晶内析出大量的析出相。 δ 相析出时与基体存在取向关系^[8],因此可观察到针状或短棒状 δ 均呈一定角度平行排列。随着时效处理时间的继续增长, δ 相继续沿长轴方向长大,晶内析出相长大成为针状 δ 相,当时效处理时间达到20h时,晶内小尺寸析出相数量已很少,同时 δ 相析出数量随时效处理时间增长明显增多,当时效时间达到10h后, δ 相数量基本不变,以长大为主。据研究^[9],对于GH4169合金,当(Al+Ti)原子分数与Nb原子分数的比值高于0.66时,在700~900℃短

时间时效会先析出 γ'' 相,但由于 γ'' 相为亚稳相,随着时效时间的增加, γ'' 相会逐渐转变为 δ 相,而合金(Al+Ti)原子分数与Nb原子分数的比值高达0.7,相比于文献[8],其从成分的角度更加深入的定型了析出相的析出规律,因此,在晶内观察到的细小析出相为 γ'' 相,合金在900℃时效处理时,可优先在晶界和孪晶界析出颗粒状 δ 相,并经短棒状长大成为长针状,晶内先析出 γ'' 相,再长大成为 δ 相,经过20h的时效处理后,合金内析出大量长针状 δ 相,形成魏氏组织。

图2(a₃,b₃,c₃,d₃)为试验合金在950℃时效处理不同时间后的显微组织。在950℃时效处理1h时,晶界观察到了颗粒状、短棒状和长针状的 δ 相析出,晶内无短棒状和针状析出相,时效处理时间加长至5h后, δ 相基本都长大呈针状,且数量增多,随着时效处理时间的继续延长,晶界 δ 相继续沿长轴方向长大,个别可贯穿整个晶粒,但整体尺寸较900℃要小,且数量变化不明显,晶内无 δ 相析出,说明在950℃时效处理过程中,合金内部主要在晶界析出 δ 相,且 δ 相形核后会在时效处理过程中不断沿长轴方向发生长大,而析出量变化不明显。

当时效处理温度提升至980℃,时间较短时, δ 相呈颗粒或短棒状于晶界析出(见图2a₄),晶内同样无 δ 相析出。随着时效处理时间延长, δ 相沿长轴和短轴方向同时长大,但长大速率有限,且数量变化不明显(见图2b₄~d₄)。与950℃和900℃对比观察发现, δ 相析出数量少,尺寸小,且晶内无 δ 相析出,随着时效处理时间增长, δ 相长大,数量变化不明显,长大方式由沿长轴方向长大变为沿长轴和短轴方向同时长大,且在时效处理时间相同时,其长度要比900℃和950℃短。与800℃相比,其 δ 相析出方向较乱,长宽比更大。

由上述试验结果及表2可知,在800~980℃加热均可析出 δ 相, δ 相的析出峰温度在900℃左右。

2.3 δ 相溶解行为研究

表2 试验GH4169合金 δ 相析出规律
Table 2 Precipitation behavior of δ phase in test GH4169 alloy

固溶处理/℃	析出温度/℃	析出位置	析出量	形态	长大方式	时间对数量的影响
1 050	800	晶界/孪晶界, 晶内	少	颗粒状、短棒状(沿特定方向平行排列)	由颗粒状长大为短棒状并沿长轴方向长大	无明显影响
	900	晶界/孪晶界, 晶内	多	颗粒状、短棒状、长针状(沿特定方向平行排列)	沿长轴方向长大	明显增多(γ'' 相转化为 δ 相)
	950	晶界/孪晶界	较少	颗粒状、短棒状、长针状(沿特定方向平行排列)	沿长轴方向长大	无明显影响
	980	晶界/孪晶界	较少	颗粒状、短棒状、长针状(较杂乱)	同时沿长轴和短轴方向长大	无明显影响

将试验合金进行 900 °C 时效 20 h 的热处理使合金内部析出大量的 δ 相,再对合金进行不同温度的固溶处理,观察并分析 δ 相的溶解规律。图 3 为合金经预析出热处理后的显微组织结构。

图 4(a₁)(b₁)(c₁)(d₁)为合金在 980 °C 固溶处理后的显微组织结构。可见,在 980 °C 固溶处理较短时间时, δ 相变化并不明显(见图 4a₁,b₁),互相交叉部分仍完整连接,但晶内存在的少量 γ 相已完全溶解到基体中,当固溶处理时间延长时,可发现原先呈长针状的 δ 相有部分从中间溶解断开,尤其是原先不同方向分布的长针状 δ 相互相搭接部分已经不再连通,并断开距离越来越远。同时,固溶处理时间

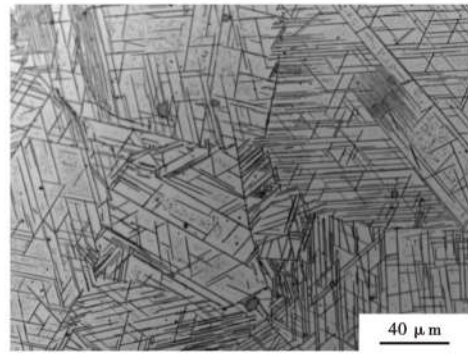


图 3 试验 GH4169 合金 1 050 °C 1 h 固溶,900 °C 20 h 时效的组织形貌
Fig. 3 Morphology of structure of test GH4169 alloy solution-treated at 1 050 for 1 h then aging-treated at 900 °C for 20 h

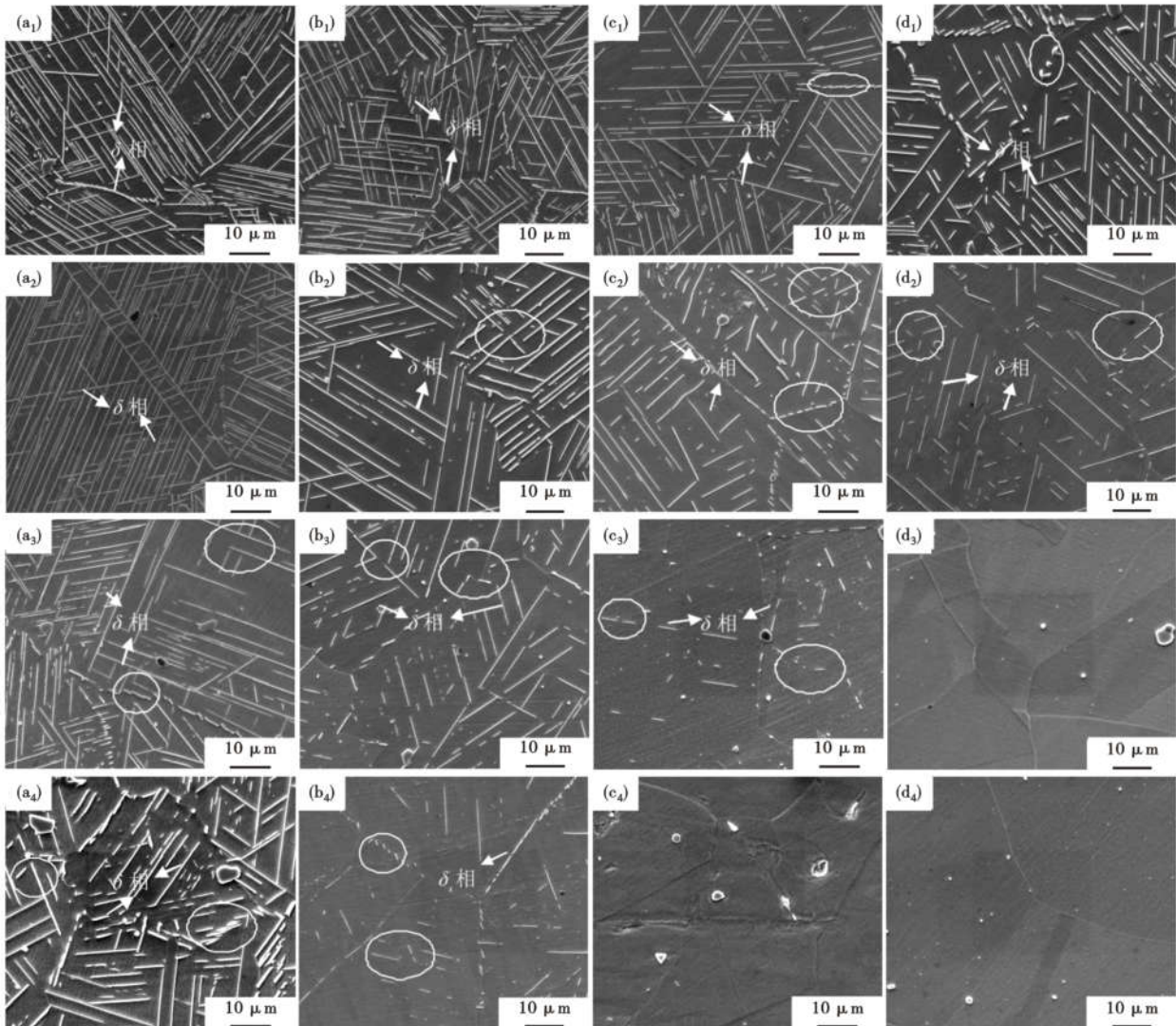


图 4 900 °C 20 h 时效的试验 GH4169 合金经 980 °C (a₁)(b₁)(c₁)(d₁),1 000 °C (a₂)(b₂)(c₂)(d₂),1 020 °C (a₃)(b₃)(c₃)(d₃) 和 1 040 °C (a₄)(b₄)(c₄)(d₄) 固溶 5 min (a₁)(a₂)(a₃)(a₄),15 min (b₁)(b₂)(b₃)(b₄),60 min (c₁)(c₂)(c₃)(c₄) 和 180 min (d₁)(d₂)(d₃)(d₄) 的组织形貌,SEM

Fig. 4 Morphology of structure of test GH4169 alloy aged-treated at 900 °C for 20 h then solution-treated at 980 °C (a₁)(b₁)(c₁)(d₁),1 000 °C (a₂)(b₂)(c₂)(d₂),1 020 °C (a₃)(b₃)(c₃)(d₃) and 1 040 °C (a₄)(b₄)(c₄)(d₄) for 5 min (a₁)(a₂)(a₃)(a₄),15 min (b₁)(b₂)(b₃)(b₄),60 min (c₁)(c₂)(c₃)(c₄) and 180 min (d₁)(d₂)(d₃)(d₄), SEM

较长时,晶界 δ 相更多的呈现颗粒或短棒状。

见图4(a₂)(b₂)(c₂)(d₂),在1 000℃短时间固溶处理时, δ 相溶解不明显,当固溶处理时间延长至15 min时,已可明显发现 δ 相的溶解迹象,同样的长针状 δ 相的交叉搭接部位优先溶解断开,固溶处理时间延长至60 min时, δ 相交叉部位已完全溶解,长针状 δ 相的长宽比已大幅下降,固溶处理时间继续延长, δ 相更多的以短棒状存在于晶内,同时晶界 δ 相以颗粒状和短棒状存在。

图4(a₃)(b₃)(c₃)(d₃),1 020℃固溶处理5min即可明显观察到长针状 δ 相交叉部位溶解断开,随着固溶处理时间的延长, δ 相含量越来越低,当固溶处理180 min后已经几乎观察不到 δ 相的存在。可见,在1 020℃固溶处理足够的时间,可使得 δ 相完全溶解到基体中。

由图4(a₄)(b₄)(c₄)(d₄)可知,在1 040℃固溶处理过程中 δ 相溶解速度更快,固溶处理60 min即可实现 δ 相的完全溶解。

在980℃及以上固溶处理时, δ 相可溶解到基体中,在1 020℃固溶处理足够时间时, δ 相可完全溶解,且随着温度越高, δ 相溶解速度越快。晶内 δ 相首先从长针状 δ 相交叉处溶解,较长析出相在中间部位溶解断开,变成短棒状,随后继续溶解直至完全消失,而晶界 δ 相很快就溶解断开呈短棒状和颗粒状。固溶态合金在980℃保温过程中可观察到 δ 相的析出,而合金经 δ 相的预析出处理后同样在980℃保温过程中又可观察到 δ 相的溶解,可推知, δ 相的数量和形态在980℃应处于平衡状态。

3 结论

(1)在800~980℃时效处理时, δ 相首先在晶界或孪晶界析出,并由颗粒状长大成短棒状乃至长针状,温度较低时, δ 相随时效处理时间延长长大有限,主要呈短棒状沿特定方向平行排列,温度升高, δ 相析出量增多,尺寸增大,当超过900℃后, δ 相析出量减少。

(2) δ 相的析出峰温度约为900℃, δ 相呈长针状分布于合金内部,且主要沿特定方向平行排列。

(3)980~1 040℃固溶时, δ 相会发生溶解,温度越高,溶解速度越快,且主要为长针状 δ 相交界处优先溶解断开并逐渐变短,且长针状 δ 相会从中间溶解断开,晶界长针状 δ 相会更快的溶解形成短棒状或颗粒状。

天津市重点研发计划科技支撑重点项目
(18YFZCGX00220)

参考文献

- [1] Krueger D D. The Development of Age 718 for Gas Turbine Engine Disk Applications[C]. Superalloys 718, 625, 706 and Various Derivatives, Pennsylvania: The Minerals, Metals and Materials Society, 1989:279-296.
- [2] Yoshida H, Hatta T and Hironaka T, et al. Process Modelling of IN718 for Free Forging[J]. AIP Conference Proceedings, 2007, 908:987-992.
- [3] Ruiz C, Obabueki A and Gillespie K. Evaluation of the Microstructure and Mechanical Properties of Delta Processed Alloy 718[C]. Superalloys 718, 625, 706 and Various Derivatives, Pennsylvania: The Minerals, Metals and Materials Society, 1992:33-42.
- [4] Banik T, Mancuso S O and Maurer G E. An Evaluation of the Forgeability of Delta Processed UDIMET Alloy 718DP[C]. Superalloys 718, 625, 706 and Various Derivatives, Pennsylvania: The Minerals, Metals and Materials Society, 1994:273-280.
- [5] Dix A W, Hyzak J M and Singh R P. Application of Ultra Fine Grain Alloy 718 Forging Billet[C]. Superalloys 718, 625, 706 and Various Derivatives, Pennsylvania: The Minerals, Metals and Materials Society, 1992:23-32.
- [6] Kuo C M, Yang Y T and Bor H Y, et al. Aging Effects on the Microstructure and Creep Behavior of Inconel 718 Superalloy[J]. Materials Science & Engineering A, 2009, 510-511:289-294.
- [7] Schafrik R E, Ward D D and Groh J R. Application of Alloy 718 in GE Aircraft Engines: Past, Present and Next Five Years[C]. Superalloys 718, 625, 706 and Various Derivatives, Pennsylvania: The Minerals, Metals and Materials Society, 2001:1-11.
- [8] 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.
- [9] Thomas A, Wahabi M E and Cabrera J M, et al. High Temperature Deformation of Inconel 718[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2006, 177(1-3): 469-472.

白亚冠(1987-),男,硕士(2011年哈尔滨工业大学),高级工程师,2009年哈尔滨工业大学(本科)毕业,大型镍基合金及奥氏体不锈钢锻件研制。E-mail:302baiyaguan@163.com

收稿日期:2021-03-20