

过温服役条件下 GH3625 合金的组织稳定性

丁雨田, 孟 斌, 高钰璧, 马元俊, 许佳玉, 陈建军

(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 SEM、EDS、XRD、万能拉伸试验机等手段, 研究了 750 °C 时效不同时间对 GH3625 合金管材组织及力学性能的影响。结果表明: 固溶态的 GH3625 合金在 750 °C 时效 1000 h 后主要析出 MC、 M_6C 、 $M_{23}C_6$ 、 γ'' 、 δ 相。GH3625 合金时效过程中的晶粒长大与晶界处相变行为以及 Nb 原子的溶质拖曳作用有密切的关系。固溶态的 GH3625 合金在 750 °C 时效(0~1000 h 范围内)后晶界宽度呈现出先增后减的趋势。GH3625 合金时效前后, 抗拉强度变化并不明显, 屈服强度呈现出持续升高的趋势, 但是合金的伸长率损失了 62.55%, 断裂模式从延性断裂转变为脆性断裂。

关键词: 固溶态 GH3625 合金; 相转变; 混晶组织; 晶界宽化; 断裂模式

中图分类号: TG146.1⁺5

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2019)05-1605-10

由于 GH3625 合金在 650 °C 以下具有良好的耐热性、强度、延展性、耐疲劳和抗腐蚀性能, 从低温到 1095 °C 都具有良好的强度和韧性, 已被广泛应用于航空、航天、核能、国防、石油和化工等领域^[1-5]。管材是 GH3625 合金常见产品之一, 其供货状态一般为固溶退火态^[6,7]。625 合金起初是设计为固溶强化型合金^[8], 但是它在长期时效或服役过程中, 在热力学与动力学的交互作用下, 不可避免的会发生晶粒生长、碳化物的分解转变、强化相的溶解析出和长大等微观组织演变, 从而引起合金力学性能的变化^[9-12]。

目前, 国内外针对 GH3625 合金时效方面的研究已经取得一定的进展。Mathew 等^[1]总结了 625 合金在高温蠕变过程中的组织转变, 发现合金在 650 °C 时, 晶内、晶界基本上没有相析出; 700 °C 时晶内开始出现 γ'' 相, 晶界有碳化物析出; 750 °C 时晶内析出大量的 δ 相; 800 °C 时晶内 δ 相开始溶解, 直到 825 °C 时 δ 相完全溶解, 而晶界碳化物在此过程中一直存在。陈名浩等^[13]人采用电解萃取和 X 射线衍射法, 对 GH625 合金时效处理(温度范围 600~900 °C, 时效时间 100~1000 h)后析出相的相量变化情况以及相量变化对合金力学性能的影响进行分析, 发现合金的强度随温度的增高而下降, 该趋势与 γ'' 相析出量的趋势基本一致, 同时还发现 δ 相是引起合金韧性下降的主要原因。Sunararaman 等^[14]将 Inconel 625 合金在 750 °C 下保温 100 h 后, 发现其组织中有少量的 δ 相析出, 而在 700 °C 下进行类似的热处理时, 则没有观察到 δ 相的析出; 当时效温度升高到 800 °C 时, 该合金组织中

析出了大量的 δ 相。由此可见, 750 °C 左右是析出相转变的一个临界温度, GH3625 合金在 750 °C 左右时效或服役, 会发生显著的微观组织演变, 从而对合金性能产生巨大的影响。因此为进一步解释 GH3625 合金使用稳定性, 很有必要对温度为 750 °C 时效后的合金组织稳定性进行研究。然而, 现有的报道中并未对该温度下时效后组织演变和性能变化做进一步分析。

本实验通过对固溶退火态的 GH3625 合金试样进行 750 °C 不同时间的时效处理, 从组织演变、晶粒长大行为、晶界粗化等角度, 再结合其力学性能变化情况以及断口形貌分析, 研究过温服役条件下 GH3625 合金组织稳定性的问题。

1 实 验

试验材料为 GH3625 合金冷轧管, 尺寸为 $\Phi 28 \text{ mm} \times 5.5 \text{ mm} \times 1200 \text{ mm}$, 其化学成分见表 1。

采用线切割在冷轧管上沿径向截取 $5 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 6 \text{ mm}$ 的若干试样($5 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ 面与径向方向相垂直)和厚度为 1 mm 的非标准拉伸试样。在管式炉中进行 1150 °C 固溶处理 1 h, 这种热处理制度下能将合金中除了少量 NbC 颗粒以外的所有相都溶于奥氏体基体中, 随后进行快速冷却, 避免析出其他相。然后在 750 °C 下分别进行 10, 51, 95, 300, 510 和 1000 h 时效试验, 从而获取不同时间的时效试样。随后将原始试样及不同热处理条件下的试样进行打磨、机械抛光; 在乙醇溶液中超声 10 min 后, 使用现配的盐酸与硝酸混合溶液(3:1)进行化学腐蚀 3~5 min。利

收稿日期: 2018-05-12

基金项目: 甘肃省重大科技专项资助 (145RTSA004); 国家自然科学基金 (51661019)

作者简介: 丁雨田, 男, 1962 年生, 博士, 教授, 兰州理工大学, 甘肃 兰州 730050, E-mail: dingyutian@126.com

表 1 GH3625 合金成分

Table 1 Chemical composition of experimental material (ω/%)

C	P	S	Cr	Fe	Mo	Nb	Al	Ti	Ni
0.042	0.006	0.0006	21.77	3.68	8.79	3.75	0.21	0.40	Bal.

用 Axiovert 40 MAT 金相显微镜(OM) 对每个时效试样进行 5 组拍摄,获得 5 个图像,按照 GB/T 6394-2002 《金属平均晶粒度测定法》中直线截距法测量合金平均晶粒尺寸,每个图像使用 5 条线性截距线(每个时效试样总共 25 处测量)测量时效后试样组织中晶粒尺寸,这样测量的目的是为了尽可能减小晶粒尺寸的统计误差;借助 Quanta FEG 450 热场发射扫描电镜(SEM)及能谱分析仪(EDS)对样品的显微组织和第二相成分进行分析;采用型号为 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪(XRD)确定析出相的晶格常数;在不同时效时间的试样 SEM 图像中随机选取 3 个区域,通过 Image-Pro Plus 金相分析软件测量 SEM 像中 δ 相的平均尺寸,测量数目大于总数量的 2/3 后取平均值;在 CMT5305 型强度拉伸试验机进行抗拉强度、屈服强度和伸长率测试,每组 3 个试样测量后取平均值。

2 结果与分析

2.1 微观组织演变

图 1 为时效前的组织形貌,观察可知组织为均匀的等轴晶,平均晶粒尺寸为 41.18 μm ,晶界和晶内仍然残留着少量难溶的 NbC。组织中还出现了大量贯穿整个晶粒的“板条状”退火孪晶。出现大量退火孪晶,一方面,这是由于 GH3625 合金的层错能较低,合金的层错能即是孪晶界面能,孪晶界面能只是一般高角度晶界界面能的 5%,故低层错能的材料中很容易出现退火孪晶^[15];另一方面,GH3625 合金在回复阶段很容易形成层错,层错向长度及宽度方向生长,到一

定尺寸后,转化成为退火孪晶的晶核,然后晶核随着晶界迁移而长大^[16-18]。孪晶的生长主要体现在长度方向和厚度方向上,在长度方向上,孪晶一端随着晶界迁移而长大,而又因冷轧态合金的原始大角度晶界两侧存在较大位错密度差,在随后固溶加热过程中以应变诱导晶界迁动形核为主要再结晶机制,短时间内就能够完成再结晶,因此呈现出孪晶贯穿整个晶粒的现象;在厚度方向上的孪晶生长是由层错束(或称薄孪晶)连续叠加到孪晶上的结果。由于孪晶生长与晶界迁移不同步的缘故(晶界迁移的速度高于孪晶的生长速度),故形成了“板条状”孪晶。

图 2 为 GH3625 合金在温度为 750 $^{\circ}\text{C}$ 时效不同时间后的 SEM 形貌照片。从图 2a~2g 中可以明显观察到,合金时效过程中晶界处析出了大量的析出相。这是因为晶界处存在着大量的缺陷,溶质元素在此处更容易富集;其次晶界缺陷处晶格畸变较为严重,畸变能的存在使得此处能量起伏加剧,降低了析出相的形核功,析出相会优先在晶界处形核;最后,晶界处的晶体结构存在着较大的结构起伏^[19]。在晶界处富集的溶质元素,可以借助大量缺陷通道加快扩散速度,这使晶界处的析出物具有较大的生长速度,从而易于生长;另外,在晶界处富集元素与缺陷的共同作用下,晶界处析出相的析出速度将明显优于晶内析出相的析出,这与实际观察到的情况相类似。H. M. Tawancy^[20]和 Stephen Floreen^[3]研究发现,这些晶界处的析出相通常是碳化物。学者们总结出的 625 合金的等温组织转变图(T-T-T),它能直观反映出合金在热处理过程中的相变行为^[3],但由于学者们所研究用的 625 合金的名义成分会有一定的偏差和研究用合金初始状态的不同^[8],故得到的析出相存在温度区间及时间会有所不同。时效处理 10 h 后,晶内基本上无明显变化,晶界处析出连续的棉絮状析出相,对图 2a 的 A 处经 EDS 分析,该白色颗粒物实际上是富含 Nb、Ti 的碳化物(如图 3a)。时效处理 51 h 后,晶内析出少量白色颗粒;此外,沿着孪晶界处析出了块状的 NbC 颗粒;而晶界处析出大量断续状分布的颗粒物,经 EDS 能谱分析可知,这些颗粒主要是富含 Cr、Mo、Nb 的碳化物(如图 3b)。时效时间为 95 h 时,晶界处析出呈拉链状分布的颗粒物,经 EDS 能谱分析可知,这些颗粒主要是富含 Cr、Mo、Nb 的碳化物(如图 3c)和 Cr、Mo、Ni、Nb 的碳化物(如图 3d),这 2 种类型碳化物中所富含的元素种类和质量分数与文献^[3]中 $M_6\text{C}$ 型和 $M_{23}\text{C}_6$ 型碳化物的描述非常接近,故初步判断时效时间为 95 h 后晶界处析出了 $M_6\text{C}$ 型和 $M_{23}\text{C}_6$ 型碳化物;此外,孪晶界处的 NbC 颗粒越来越密集,同时基体中也析出颗粒状的 NbC。

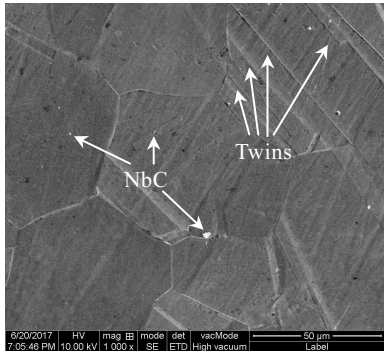


图 1 GH3625 合金时效前的组织形貌

Fig.1 Microstructure of GH3625 alloy before aging

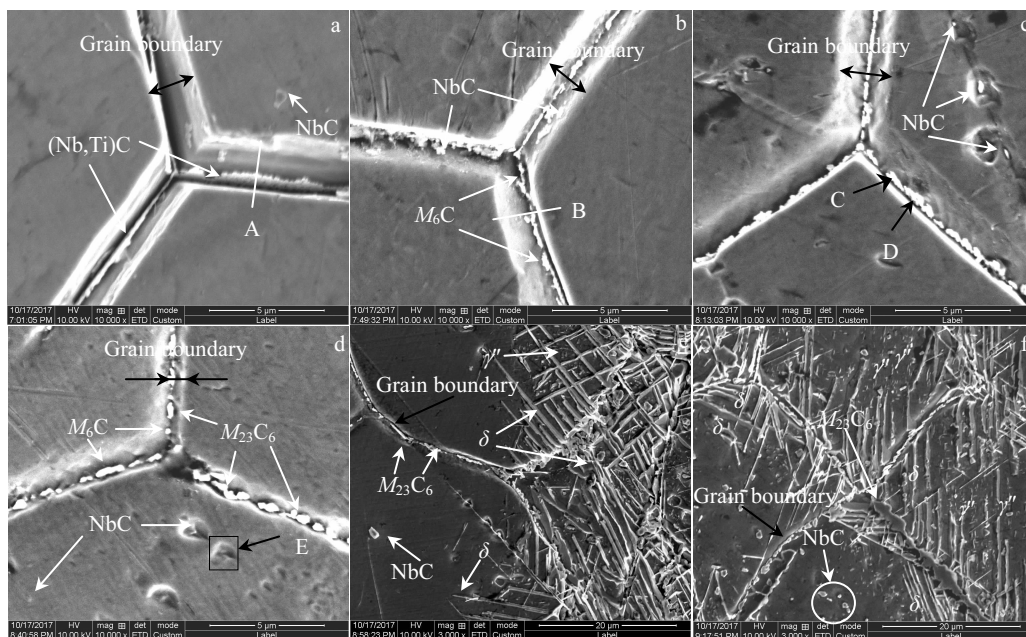


图 2 GH3625 合金 750 °C 时效不同时间后的 SEM 形貌

Fig.2 SEM morphologies of GH3625 alloy after aging at 750 °C for different time: (a) 10 h, (b) 51 h, (c) 95 h, (d) 300 h, (e) 510 h, and (f) 1000 h

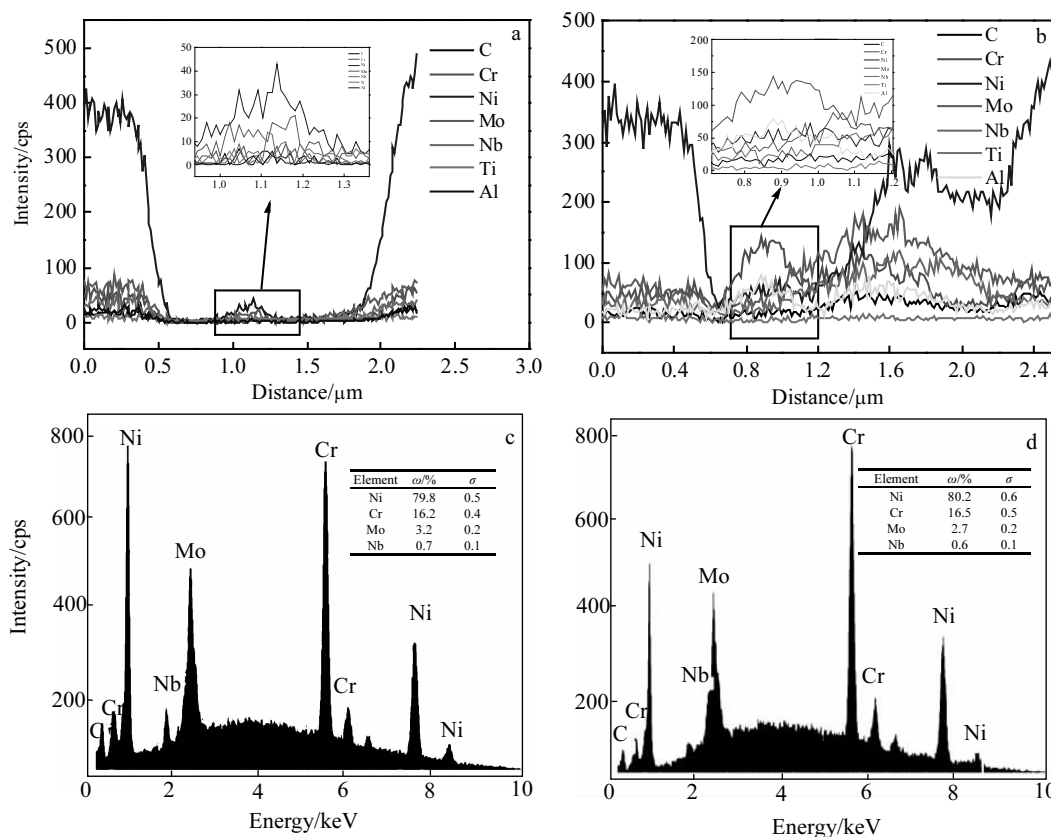


图 3 GH3625 合金经 750 °C 时效不同时间下的 EDS 分析

Fig.3 EDS analysis of GH3625 alloy after aging at 750 °C for different time: (a) line scanning along line A in Fig.2a after 10 h aging treatment, (b) line scanning along line B in Fig.2b, after 51 h aging treatment, (c) point scanning at point C in Fig.2c after 95 h aging treatment, and (d) point scanning at point D in Fig.2c, after 95 h aging treatment

当时效时间延长到 300 h 时, 晶界处弥散析出不规则状的碳化物(尺寸约 0.83 μm , 主要富含 Cr、Mo、Ni 元素), 不仅数量增多, 而且逐渐聚集长大, 郭岩等人^[5]也在类似的时效制度下观察到晶界析出相, 通过 TEM 像及选区电子衍射分析得知, 这种析出相为 $M_{23}C_6$ 型碳化物; 同时基体中还析出数量较多的不规则块状物(尺寸范围 1.2~6.7 μm), 从 EDS 面扫描数据(如图 4)得知, 这些颗粒为富 Nb、Ti、Mo 的碳化物。

当保温时间大于 510 h 后, 基体中除了析出不同类型的碳化物以外, 合金中还析出了细小圆盘状的 γ'' 相和长针状的 δ 相。长期服役期间或者时效过程中, MC 型碳化物不稳定, 随着时效时间的延长发生一系列的分解^[21], MC 型碳化物的数量也会逐渐减少, 在此过程中 MC 碳化物会发生退化反应, 文献[7,13]曾指出, MC 碳化物退化反应, 主要是通过 $MC+\gamma \rightarrow M_{23}C_6+\gamma'$ 和 $MC+\gamma \rightarrow M_6C+\gamma'$ 两种类型反应进行的。MC 型碳化物的主要元素为 C 和 Nb 元素, 它的分解将为 $M_{23}C_6$ 、 M_6C 、 γ'' 相、 δ 相的形核提供所需元素。随着时效时间的延长, MC 型碳化物中的 Nb 元素会被释放到基体中, 时效初期其中小部分会为其它类型的碳化物形成提供所需的元素^[22,23], 而另一部分的 Nb 元素则会促使形成 γ'' 相, 最终转化成针状 δ 相^[8, 24, 25]。随着时效时间的进一步延长, $M_{23}C_6$ 型碳化物和 M_6C 型碳化物中的 Nb 元素又会逐渐被其它元素(Cr、Mo 或者 Ni)所替代, 这是因为 Nb 原子的原子半径比 Cr 和 Mo 更大, 较 Ni 原子大 15%~18%; 此外, Nb 原子又会被重新释

放到基体中, 进一步促进 δ 相的形成。

图 5a 和 5b 分别为 GH3625 合金经 750 $^{\circ}\text{C}$ 下保温 510 和 1000 h 后的微观组织形貌, 观察到晶界处和孪晶界处析出大量针状 δ 相, δ 相沿着一定的方向析出并长大后交织成网状, 同时出现定向排列的现象, δ 相的有序排列使得 δ 相附近的弹性应力场发生叠加, 这种弹性交互作用会进一步促使相邻 δ 相发生定向排列, 最终呈现出网状分布的特征^[26-29]。定向排列的周围出现贫 γ'' 区, 这说明 δ 相的析出与 γ'' 相转变密切相关^[24,29], δ 相通过切变的方式在 γ'' 相密排面的层错处形核, 同时在 δ 相的长大过程中会伴随着 Nb 原子的扩散^[30]。

表 2 为通过 Image-Pro Plus 软件测得的 δ 相的平均尺寸, 由表可知时效 1000 h 后基体中析出的 δ 相, 与 510 h 相比, 数量增多, 长度变长, 宽度增加, δ 相发生明显的粗化, 这是因为随着保温时间的延长, δ 相不断长大, 其弹性应变能也在不断增加, 当 δ 相粗化长大到一定程度时, δ 相与基体 γ 相之间开始失去共格, δ 相的长大速度就会大大减缓; 同时当不同取向的 δ 相相互连接时, δ 相的长大也会受到抑制^[19,25]。邸新杰^[24]等人在 850 $^{\circ}\text{C}$ 焊后热处理的 Inconel625 溶敷合金中也观察到类似的情况, 还发现随着时效时间的延长, δ 相的高密度以及不同取向析出的特征将会使其实际尺寸偏离 LSW 理论的预测值。

由于 EDS 能谱分析未能够精确的表征不同类型析出相, 故采用 XRD 分析来确定析出相的类型。如

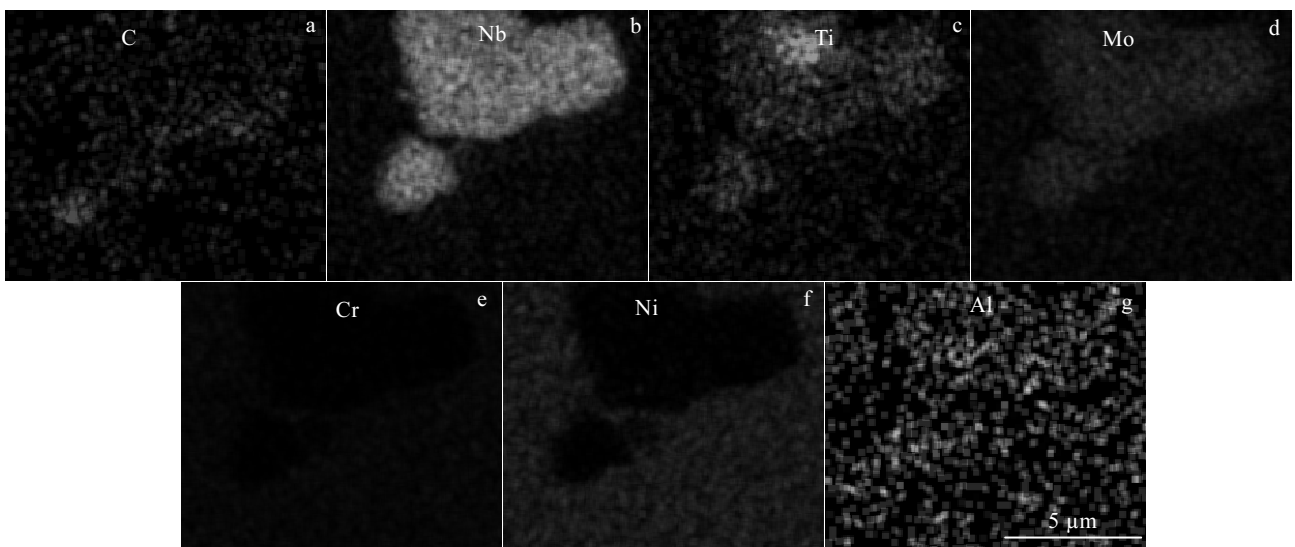


图 4 图 2d 中 GH3625 合金经 750 $^{\circ}\text{C}$ 时效 300 h 后微观形貌中 E 处的 EDS 面扫描数据

Fig.4 EDS elements mapping of region E in Fig.2d of GH3625 alloy after aging at 750 $^{\circ}\text{C}$ for 300 h: (a) C, (b) Nb, (c) Ti, (d) Mo, (e) Cr, (f) Ni, and (g) Al

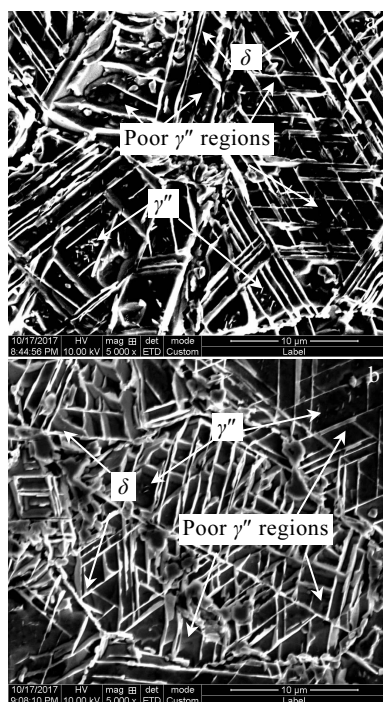


图5 GH3625 合金 750 °C 时效不同时间组织中的 δ 形貌

Fig.5 SEM images of δ phase in GH3625 superalloy at 750 °C for different aging time: (a) 510 h and (b) 1000 h

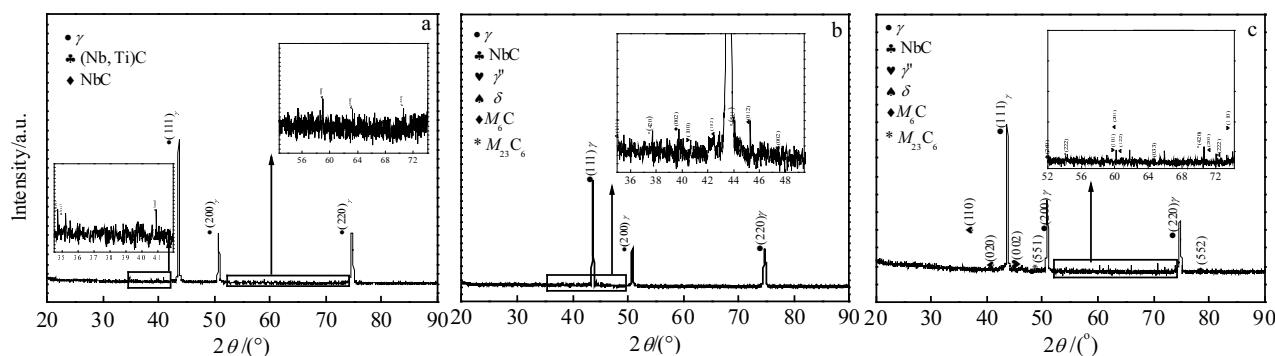


图6 750 °C 保温不同时效时间 GH3625 合金 XRD 图谱

Fig.6 XRD patterns of GH3625 alloy at 750 °C for different aging time: (a) 10 h, (b) 95 h, and (c) 1000 h

2.2 晶粒生长行为

GH3625 合金在高温服役过程或时效过程中, 不可避免的会发生晶粒生长, 这种晶粒生长行为是伴随着析出相的形成而进行的^[12, 31]。图 7 为 GH3625 合金在温度为 750 °C 时效不同时间后的晶粒形貌。总的来说, 时效处理后合金组织仍为等轴晶, 但晶粒尺寸的均匀性下降, 甚至出现了局部混晶的现象。等轴晶的形成是因为原始试样已经完成再结晶, 时效过程中在界面自由能的驱动下, 晶界发生迁移从而晶粒继续长大。同时组织中还出现了“混晶”, 这是因为在晶粒长大过程中, 在界面曲率的作用下, 晶界将以凹面向前

表 2 不同保温时间下 δ 相的平均尺寸

Table 2 Average size of δ phase at 750 °C for different times

Aging time/h	Average length/ μm	Average width/ μm	Area fraction/%
510	3.436	0.202	13.6
1000	4.782	0.229	18.2

图 6 所示, 可以看出 GH3625 合金在 750 °C 时效 1000 h 后奥氏体中会析出 γ' 相、 δ 相、 M_6C 、 $M_{23}C_6$ 和 M_6C 型碳化物。测得奥氏体 γ 相的点阵常数为 0.3608 nm; (Nb,Ti)C 的点阵常数为 0.4427 nm; NbC 的点阵常数为 0.4470 nm; 测得 Ni_3Nb 的晶格常数有 2 种, 1 种 $a=0.3624$ nm, $b=0.3624$ nm, $c=0.7406$ nm, 具有典型的体心四方结构, 第 2 种 $a=0.5110$ nm, $b=0.4250$ nm, $c=0.4540$ nm, 具有正交结构, 本研究中测得的第一种和第二种数值分别与文献[3]测得的 γ' 相和 δ 相的晶格常数较为接近。通过前面的分析可知, 时效前期, $M_{23}C_6$ 和 M_6C 型碳化物的形核与 M_6C 型碳化物的退化有关, 而随着时效时间的继续延长, 碳化物中的元素会发生复杂的再分配, 故本工作未通过 XRD 对 $M_{23}C_6$ 和 M_6C 型碳化物的晶格常数进行测定。

推进, 即向曲率中心迁移, 故二维截面上少于 6 条边的晶粒具有外凸的界面, 界面向曲率中心迁移的结果使晶粒变小, 而多于 6 条边的晶粒具有凹进去的界面, 界面迁移的结果将会引起不同晶粒之间的合并和消失^[15]; 与此同时, 随着时效时间的变化, 合金化程度很高的 GH3625 合金中会析出各种类型的析出相, 这些析出相大多是在晶界处形核的^[3, 32], 它们的形成将会明显阻碍晶界运动, 再加上相析出的不确定性, 复杂的相变会优先在晶粒尺寸较小的地方发生, 从而最终导致“混晶”组织的出现。

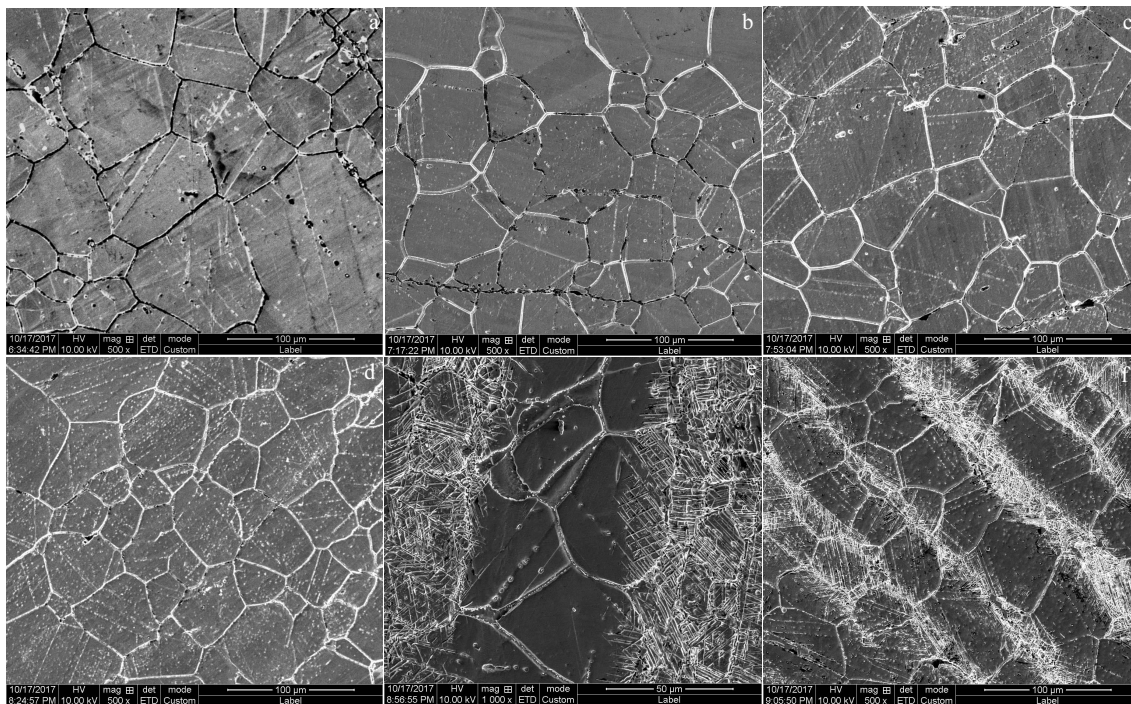


图 7 750 °C 保温不同时间后 GH3625 合金的晶粒形貌

Fig.7 Microstructure evolution of the GH3625 alloy at 750 °C for different time: (a) 10 h, (b) 51 h, (c) 95 h, (d) 300 h, (e) 510 h, and (f) 1000 h

图 8 为晶粒尺寸随时效时间的变化情况。可以看出,时效 10 h 后的晶粒尺寸是标准状态下晶粒尺寸的 1.83 倍,这是因为时效试样经固溶处理后已经完成再结晶,在刚开始的时效保温过程中,晶粒继续长大。时效时间延长至 95 h,晶粒分布的整体均匀性下降,部分晶粒发生细化(细化程度不明显),这是由于 GH625 合金在 750 °C 时效 95 h 后,晶界处发生了复杂的相变;通过前面的观察发现(图 2d),此时会在晶界处形成大量的 M_6C 、 $M_{23}C_6$ 碳化物,而碳化物会明显阻碍晶界迁移,从而降低平均晶粒尺寸增加速度。Suave 等人^[33]对 625 合金在 900 °C 时效后发现,晶界处的 M_6C 发生溶解,从而导致了晶粒生长速率显著增加,从这里也可以说明晶界处碳化物的溶解有助于晶粒生长,而晶界碳化物的析出会抑制晶粒生长。时效时间从 100 h 增加到 1000 h,晶粒尺寸增加了 6.28 μm ,这是因为随保温时间的延长,晶界处不同类型的碳化物之间发生转变、溶解甚至聚集长大,含量大大减少,从而弱化对晶界的运动;同时保温时间的延长,会促使含 Nb 的碳化物溶解, Nb 原子的非平衡偏聚程度会加大,导致 Nb 原子的含量在晶界增加,从而形成了长针状 δ 相。虽然 δ 相也会阻碍晶界的迁移^[34,35],但是较碳化物对晶界迁移的阻碍作用大大减弱,故晶粒尺寸缓慢增加。因此, GH3625 合金在 750 °C 时效后,随着时效时间的延长晶粒尺寸呈现缓慢增长的趋势,

这一过程与合金晶界处发生的复杂相变(碳化物的转变、 δ 相的生长)有密切的联系。

2.3 晶界演变行为

从图 2 中可以发现,与原始态晶界相比, GH3625 合金经 750 °C 时效不同时间后,晶界宽度发生明显变化(图 2 中黑色双向箭头所示)。一般情况下,晶界的宽度大约在几个到几十个原子之间,晶界可以看作是一种狭窄的空腔,晶界处原子排列不规则,晶界处的能量高于晶内,晶界处原子的扩散速度比晶内快很多^[36],因此,在固态相变过程中,析出相会优先在晶界处不均匀形核,从而析出第二相颗粒,改变了晶界的二维结构。

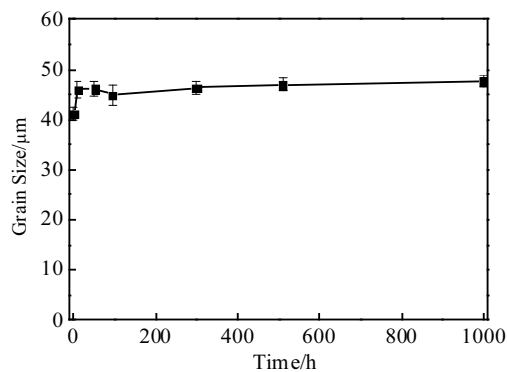


图 8 晶粒尺寸随时效时间的变化曲线

Fig.8 Effect of aging time on grain size

图 9 为晶界宽度随时效时间的具体变化情况, 从图中可以看出, 时效 10 h 后的晶界宽度($2.36\ \mu\text{m}$)是标准热处理态($0.99\ \mu\text{m}$)的 2.4 倍; 随着时效时间的进一步延长, 晶界宽度逐渐变小, 当时效时间增至 510 h 时, 晶界宽度又恢复至原始态的晶界宽度。时效时间 1000 h 时的晶界宽度略小于原始态的晶界宽度。晶界宽化往往是伴随着析出物的粗化、同类型析出物的合并以及析出相颗粒之间转变等现象同时发生的^[37]。固溶态的 GH3625 合金在 $750\ ^\circ\text{C}$ 时效($0 \sim 1000\ \text{h}$ 范围内)后晶界宽度呈现出先增后减的趋势, 这是因为时效处理前, 原始试样在固溶温度进行快速冷却时, 合金中产生大量空位^[38], 溶质原子在晶内点阵中的溶解度减小, 溶质原子向晶界发生偏聚, 此时将会发生非平衡偏聚, 导致晶界附近出现溶质原子的贫化区^[39,40]。在 $750\ ^\circ\text{C}$ 时效过程中($0\ \text{h} \leq t \leq 10\ \text{h}$), 一方面, 在该温度下溶质原子在晶内点阵中的溶解度增大, 扩散过程很容易进行, 溶质原子逐渐向晶界贫化区进行迁移, 为析出相的形核与生长提供源源不断的“供给”; 另一方面, 晶界具备了析出相的形核条件(成分、能量、结构), 析出相很容易在此处形核与生长, 析出相的形核与生长将会消耗晶界处的溶质原子, 但是由于溶质原子扩散是一个极为缓慢的过程, 所以在时效初期就会出现“供不应求”的情况, 这样一来, 就会促使晶界附近的贫化区局部扩大, 造成晶界敏感性下降, 于是在腐蚀过程中呈现出晶界宽度变宽的现象; 随着时效时间的延长($10\ \text{h} \leq t \leq 510\ \text{h}$), 溶质原子继续扩散, 溶质原子向晶界偏聚, 尤其是发生平衡偏聚, 此时就会建立起一个相当高的溶质原子的晶界溶度^[41], 这将促使晶界处同类型碳化物的聚集长大以及不同类型碳化物颗粒之间转变, 此时晶界附近的贫化区将逐渐减小, 因此晶界宽度逐渐恢复至原始态的晶界宽度。随着时

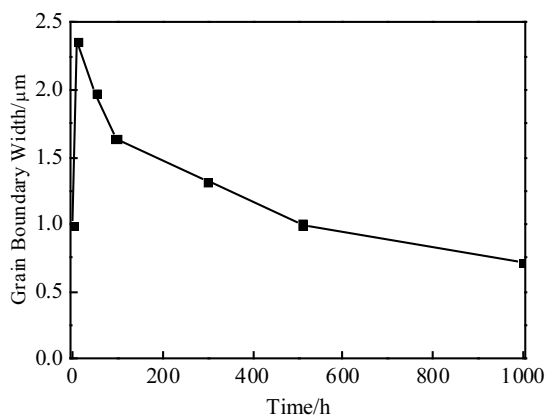


图 9 晶界宽度随时效时间的变化曲线

Fig.9 Variation of grain boundary width with aging time

效时间的进一步延长($510\ \text{h} \leq t \leq 1000\ \text{h}$), 此时的晶界宽度已略低于原始态的晶界宽度, 主要原因是 δ 相的析出, δ 相在晶界处形核生长时逐渐消耗了大量的 γ'' 相, 使晶界处的 γ'' 相数量减少^[19], 晶界宽度越来越小。

2.4 力学性能变化分析及断口形貌观察

合金性能与微观组织联系密切, 时效过程中组织退化的同时, 合金性能也在发生变化。图 10 为时效时间与室温力学性能的关系。从图中可以看出, 随着时效时间的延长, 合金的抗拉强度变化并不明显。时效初期, 基体中会析出细小的碳化物颗粒, 由于碳化物与基体晶格的不匹配, 从而在其周围产生应力场, 促使合金抗拉强度上升。当时效时间大于 510 h 时, 基体中析出大量有序排列的针状 δ 相, 这种排列方式可以减少 δ 相之间的弹性交互作用, 从而使得合金组织更加稳定, 表现在合金的强度上也趋于稳定。合金的屈服强度则随着时效时间的延长呈现出持续升高的趋势, 时效前合金的屈服强度为 317 MPa, 时效时间增至 510 h 时, 屈服强度变为 400.03 MPa, 增加了 26.19%。这是因为时效过程中, 合金中析出了 GH3625 合金主要的强化相 γ'' 相, γ'' 相与 γ 之间的点阵错配度大, γ''/γ 界面的共格应力可产生显著的强化作用, 从而产生很高的屈服强度^[5,41]; 当时效时间延长到 1000 h 时, 该趋势逐渐减缓, 仅增加了 10.53 MPa, 这是因为亚稳态 γ'' 相在高温长期服役过程中发生聚集长大, 逐渐失去与基体 γ 相的共格对应关系, 最终发生向正交有序结构的稳态 δ 相转变^[24,41], 从而减缓屈服强度增加的程度。GH3625 合金 $750\ ^\circ\text{C}$ 时效后的伸长率降低较为严重(从初始的 57.14% 降到 21.43%, 损失了 62.55%), 在该时效过程中除了晶界处析出大量碳化物颗粒导致塑性降低外, 基体中析出针状的 δ 相也会进一步诱发微孔聚集并导致塑性下降^[13]。

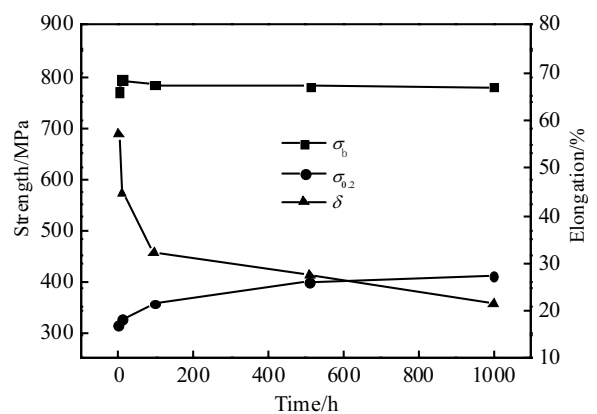


图 10 室温力学性能与时效时间的关系

Fig.10 Relationship between aging time and mechanical properties at room temperature

图 11 为 GH3625 合金时效处理后的断口 SEM 形貌。图 11a 为原始试样的断口形貌, 整个视野范围内观察到数量较多、分布较为均匀且深度较深的韧窝, 较大韧窝的直径约为 $7.8\ \mu\text{m}$, 这是由于材料内部分离形成空洞, 在滑移的作用下空洞逐渐长大, 并且和其他空洞连接在一起形成韧窝断口^[42], 表现出典型的以韧窝断裂为机制的延性断裂。从时效 10 h 后的低倍下断口形貌图中(图 11b)可以看出, 断口呈现出冰糖状, 但是形状并不规整, 同时还观察到大量的二次裂纹; 通过高倍下的断口图像可以明显看出, 晶界处仍出现大小不均、深浅不一的韧窝, 且部分韧窝中含有碳化物颗粒; 而碳化物是脆性相, 位错易于在其周围塞积导致裂纹的形成。因此, 此时的断裂方式是以脆性断裂为主, 辅以延性断裂的混合模式。图 11d 和 11e 分别是时效时间为

95 h 时的低倍和高倍断口形貌, 观察低倍断口形貌后发现, 断口形貌与时效时间 10 h 下的断口形貌较为类似, 区别在于试样断口处的冰糖状花样外形更加规整, 部分晶粒内部较为平整; 高倍下还观察到沿晶断面上有少量弥散的浅韧窝, 这些韧窝的形成主要是通过晶界处碳化物颗粒与基体之间的相互剥离后形成的^[43]。因此, 时效时间为 95 h 的断裂模式仍然是以脆性断裂为主的断裂模式。观察时效时间为 1000 h 的断口形貌, 低倍断口形貌呈现出沿晶脆性断裂特征^[44], 并存在少量二次沿晶裂纹(相比时间 10 和 95 h, 数量明显减少); 高倍下可见沿晶断面上有滑移痕迹和大量的浅韧窝。由上述断口形貌分析可知, GH3625 合金时效前后, 断裂模式从延性断裂转变为脆性断裂, 这与图 10 中所示的合金延伸率的变化相符。

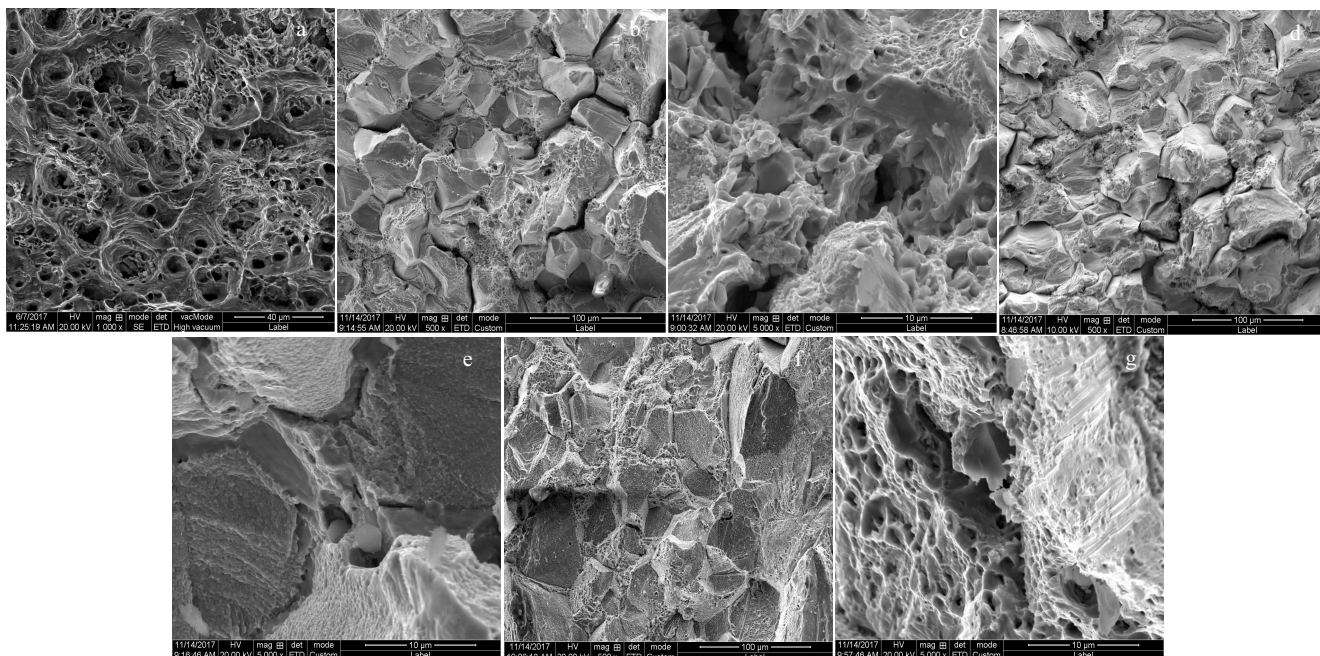


图 11 GH3625 合金时效处理后断口形貌 SEM 照片

Fig.11 SEM fractographs of tensile samples after aging for different duration: (a) the original state, (b, c) 10 h, (d, e) 95 h, and (f, g) 1000 h

3 结 论

- 1) 固溶态的 GH3625 合金在 $750\ ^\circ\text{C}$ 时效 1000 h 后主要析出 MC 、 M_6C 、 M_{23}C_6 、 γ'' 相、 δ 相。
- 2) GH3625 合金时效过程中的晶粒长大和晶界处相变行为以及 Nb 原子的溶质拖曳作用有密切的关系。
- 3) 固溶态的 GH3625 合金在 $750\ ^\circ\text{C}$ 时效(0~1000 h 范围内)后晶界宽度呈现出先增后减的趋势。
- 4) 随着时效时间的延长, 合金的抗拉强度变化并不明显; 合金的屈服强度则随着时效时间的延长呈现

出持续升高的趋势; GH3625 合金 $750\ ^\circ\text{C}$ 时效后的伸长率降低较为严重。

- 5) GH3625 合金时效前后, 断裂模式从延性断裂转变为脆性断裂。

参考文献 References

- [1] Mathew M D, Parameswaran P, Rao K B S. *Materials Characterization*[J], 2008, 59(5): 508
- [2] Thomas C, Tait P. *International Journal of Pressure Vessels & Piping*[J], 1994, 59(1-3): 41

- [3] Floreen S, Fuchs G E, Yang W J. *The Minerals, Metals & Materials Society*[J], 1976(10): 13
- [4] Zhang Hongbin(张红斌). *Special Steel Technology*(特钢技术)[J], 2000(3): 69
- [5] Guo Yan(郭岩), Hou Shufang(侯淑芳), Zhou Rongcan(周荣灿). *Journal of Chinese Society of Power Engineering*(动力工程学报)[J], 2010, 30(12): 966
- [6] Editorial board of China Aviation Materials Handbook(中国航空材料手册委员会). *China Aeronautical Materials Handbook*(中国航空材料手册)[M]. Beijing: Standards Press of China, 1989: 198
- [7] Ye Jun(冶军). *American Nickel Base Superalloy*(美国镍基高温合金)[M]. Beijing: Science Press, 1978
- [8] Huang Jiancheng(黄健成), Yao Rungang(姚润钢), Yao Shangwei(姚上卫). *Development and Application of Materials*(材料开发与应用)[J], 2016, 31(1): 87
- [9] Shaikh M A, Ahmad M, Shoaib K A et al. *Metal Science Journal*[J], 2000, 16(2): 129
- [10] Mohr J C. *Metallurgical & Materials Transactions A*[J], 1995, 26(5): 1273
- [11] Suave L M, Cormier J, Villechaise P et al. *Metallurgical & Materials Transactions A* [J], 2014, 45(7): 2963
- [12] Moore I J, Taylor J I, Tracy M W et al. *Materials Science & Engineering A*[J], 2016, 682(1): 402
- [13] Chen Minghao(陈名浩), He Yinqiu(何银秋), *Metallurgical Analysis*(冶金分析) [J], 1989(2): 1
- [14] Sundararaman M, Mukhopadhyay P, Banerjee S. *Metallurgical Transactions A*[J], 1988, 19(3): 453
- [15] Miao Weimin(毛卫民). *Metal Recrystallization and Grain Growth*(金属的再结晶与晶粒长大)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1994: 37
- [16] Yang Gang(杨钢), Sun Lijun(孙利军), Zhang Lina(张丽娜) et al. *Journal of Iron and Steel Research*(钢铁研究)[J], 2009, 21(2): 39
- [17] Msi U. *Fundamental of Materials Science*[M]. Springfield, VA: National Technical Information Service, U. S. Department of Commerce, 2013: 155
- [18] Dash S, Brown N. *Acta Metallurgica*[J], 1963, 11(9): 1067
- [19] Li Yamin(李亚敏), Zhu Ruiming(朱瑞明), Liu Hongjun(刘洪军) et al. *Heat Treatment of Metals*(金属热处理)[J], 2017, 42(9): 94
- [20] Tawancy H M, Allam I M, Abbas N M. *Journal of Materials Science Letters*[J], 1990, 9(3): 343
- [21] Wang J, Zhou L, Sheng L et al. *Materials & Design*[J], 2012, 39: 55
- [22] Sun Wen(孙文), Qin Xuezhi(秦学智), Guo Jianting(郭建亭) et al. *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2016, 52(4): 455
- [23] Dai Pengchao(代朋超), Wu Jing(吴静), Wang Zixing(王资兴). *Baosteel Technology*(宝钢技术)[J], 2017(2): 29
- [24] Di Xinjie(邸新杰), Xing Xixue(邢希学), Wang Baosen(王宝森), *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2014, 50(3): 323
- [25] Tian Sugui(田素贵), Wang Xin(王欣), Xie Jun(谢君) et al. *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2013, 49(7): 845
- [26] Evans N D, Maziasz P J, Shingledecker J P et al. *Materials Science & Engineering A*[J], 2008, 498(1): 412
- [27] Jiang He(江河). *Thesis for Doctorate*(博士学位论文) [D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2017
- [28] Oblak J M, Paulonis D F, Duvall D S. *Metallurgical Transactions* [J], 1974, 5(1): 143
- [29] Ding Yutian(丁雨田), Gao Yubi(高钰璧), Dou Zhengyi(豆正义) et al. *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2017, 53(6): 695
- [30] Xie Xishan(谢锡善), Dong Jianxin(董建新), Fu Shuhong(付书红) et al. *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2010, 46(11): 1289
- [31] Chakravartty J K, Singh J B, Sundararaman M. *Materials Science & Technology*[J], 2013, 28(6): 702
- [32] Tawancy H M, Allam I M, Abbas N M. *Journal of Materials Science Letters*[J], 1990, 9(3): 343
- [33] Suave L M, Cormier J, Villechaise P et al. *Metallurgical & Materials Transactions A*[J], 2014, 45(7): 2963
- [34] Liao Xiaohang(廖晓航), Si Jiayong(司家勇), Song Siyuan(宋思源) et al. *Transactions of Materials and Heat Treatment*(材料热处理学报) [J], 2016, 37(8): 1
- [35] Smith C S. *Metals Technology*[J], 1948, 175: 15
- [36] Hu Gengxiang(胡赓祥), Cai Xun(蔡珣), Rong Yonghua(戎咏华). *Fundamentals of Materials Science*(材料科学基础第3版)[M]. Shanghai: Shanghai Jiaotong University Press, 2010
- [37] Zeng Qiang(曾强), Yan Ping(燕平), Shao Chong(邵冲) et al. *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2013, 49(1): 63
- [38] Aust K T. *Canadian Metallurgical Quarterly*[J], 1994, 33(4): 265
- [39] Chu Youyi(褚幼义), Zhang Sanhong(章三红), He Xinlai(贺信莱) et al. *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 1989(4): 41
- [40] Wu Ping(吴平), He Xinlai(贺信莱). *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 1999(10): 1009

- [41] Li Yuqing(李玉清), Liu Jinyan(刘锦岩). *Grain Boundary Interstitial Phase of Superalloy*(高温合金晶界间隙相)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1990: 166
- [42] Zhong Qunpeng(钟群鹏), Zhao Zihua(赵子华), Zhang Zheng(张 峥). *Journal of Mechanical Strength*(机械强度)[J], 2005, 27(3): 358
- [43] Central Iron and Steel Research Institute, Ministry of Metallurgical Industry(冶金工业部钢铁研究院). *Fracture Analysis Maps of Refractory Metals*(难熔金属断口分析图谱)[M]. Beijing: Science and Technology Press, 1978
- [44] Feng Di(冯 滌), Zhao Minghan(赵明汉), Zhang Ji(张 继). *Fracture Analysis Maps of Superalloys*(高温合金断口分析图谱)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2006

Microstructure Stability of GH3625 Alloy During Over-temperature Service

Ding Yutian, Meng Bin, Gao Yubi, Ma Yuanjun, Xu Jiayu, Chen Jianjun

(State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Nonferrous Metals,

Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract: The influence of different aging time at 750 °C on microstructure and mechanical properties of GH3625 alloy tube were investigated by OM, SEM, EDS, Universal Testing Machine, etc. The results show that the MC , M_6C , $M_{23}C_6$, γ'' and δ phase are mainly precipitated in the GH3625 alloy after aging at 750 °C for 1000 h. The grain growth in the aging process of GH3625 alloy is closely related to the phase transition behavior at the grain boundary and the solute drag of Nb atoms. Due to the transformation of different types of the phase at the grain boundaries, the grain boundaries width of the GH3625 alloy increases initially and then decreases during the long-term heat preservation at 750 °C. Before and after aging, the change of tensile strength of the alloy is not obvious, and the yield strength shows a trend of increasing continuously. However, 62.55% of the elongation of the alloy has lost, and the fracture mode changes from ductile fracture to brittle fracture.

Key words: solid solution state of GH3625 alloy; phase transition; mixed grain structure; grain boundary; fracture mode

Corresponding author: Meng Bin, Master, State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Nonferrous Metals, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, P. R. China, E-mail: mengbin1219@126.com