

时效+再结晶退火对镍基合金锻造混晶组织的影响

杨志明¹, 陈子健², 蔺永诚², 楼玉民³, 黄一君³

(1. 三门核电有限公司, 浙江 台州 472000)

(2. 中南大学 机电工程学院, 湖南 长沙 410083)

(3. 浙江浙能技术研究院有限公司 材料技术所, 浙江 杭州 311121)

摘要: 为了消减镍基合金锻件中的混晶组织, 提出了 δ 相时效+再结晶退火的热处理工艺路线。 δ 相在时效过程中可以直接析出或者由 γ'' 相发生相变间接析出。对含析出 δ 相的材料进行高温再结晶退火, 然后立即水冷, 可以发现时效方式和时效时间对退火过程中的组织演变存在显著影响。时效过程中直接析出的 δ 相主要分布在晶界, 随着时效时间延长部分晶粒内部也会析出 δ 相, 其形貌以短棒状为主。间接析出的 δ 相主要分布在晶粒内部以及晶界, 其形貌主要为晶内长针状以及晶界短棒状。短棒状 δ 相在退火过程中与位错交互作用较弱, 主要起到钉扎晶界的作用; 而长针状 δ 相能够促使亚晶的形成。因此, 间接时效方式有利于再结晶形核的发生, 并能够有效阻碍晶粒生长避免异常长大的再结晶晶粒。

关键词: 镍基合金; 退火; 析出相; 再结晶

中图法分类号: TG146.1⁺⁵

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2023)09-3147-06

近年来, 随着能源电力及航空航天工业的高速发展, 针对该领域关键核心零部件的材料设计和成形工艺的研究引起了广泛关注。其中, 镍基合金在高温下具有优异的高温强度、抗疲劳/蠕变性能、抗氧化性及耐腐蚀性能, 因此被广泛用作火力发电厂高温紧固件、航空关键热端部件等的制造^[1-8]。锻造加工成形是制造多晶镍基合金零部件的常用方法之一。然而, 在模锻过程中由于工件的复杂几何形状、模具的激冷效应等, 合金中会出现变形晶粒与再结晶晶粒共存的混晶组织。研究表明, 晶粒组织的均匀性和晶粒尺寸的大小对镍基合金构件的服役性能有着非常显著的影响^[9-10]。例如, 目前报道的多例超超临界机组高温紧固件发生早期断裂的事件中, 关键零件中严重的混晶组织是引起失效的重要原因之一^[11-12]。因此, 有必要采取措施消除混晶组织。然而, 仅依靠调整锻造工艺消减混晶组织成本较高, 难度较大。故而, 需要研究新方法控制混晶组织。

研究表明^[13-14], 在锻造后对锻件进行热处理, 可以实现合金晶粒组织的控制, 保证合金构件的服役性能。镍基合金中的 δ 相虽然对合金构件服役性能存在不利影响, 但是热加工以及热处理过程中能够阻碍晶粒的快速生长, 并细化晶粒。在 δ 相溶解温度以下进行热处理时, 通常能够获得较为细小的晶粒组织, 但

是会在晶界析出硬脆的 δ 相, 导致合金构件性能下降; 而在 δ 相溶解温度以上进行热处理时, 晶粒生长过快, 会导致合金晶粒粗大不均匀^[15]。为了获得晶粒细小、残余 δ 相较少合金构件, 本研究提出了先通过时效析出 δ 相, 然后在超过 δ 相溶解温度的高温条件下进行再结晶退火。

镍基高温合金中常见相的晶体结构如表 1 所示, 其中 γ'' 相为亚稳定相, δ 相为平衡相。已经有一些学者对 γ'' 相向 δ 相转变的过程进行了研究^[16-18], 他们发现 δ 相会在晶内 γ'' 相的层错区附近形核长大, 并且长大过程中会促进附近的 γ'' 相产生新的层错并转变为 δ 相。

表 1 镍基高温合金主要组成相的晶体结构

Table 1 Crystal structures of main composition phases in Ni-based superalloy^[18]

Phases	Chemical formula	Crystal structure	Lattice constant/nm
γ	Ni	Face-centered cubic (A1)	$a=0.3616$
γ'	$Ni_3(Al,Ti)$	Face-centered cubic (Li ₂)	$a=0.3589$
γ''	Ni_3Nb	Body-centered tetragonal (D0 ₂₂)	$a=0.3624$, $c=0.7406$
δ	Ni_3Nb	Orthorhombic(D0 _a)	$a=0.5141$, $b=0.4231$, $c=0.4534$

收稿日期: 2022-09-20

基金项目: 国家自然科学基金 (51775564); 湖南省科技人才托举工程 (2020TJ-Q05)

作者简介: 杨志明, 男, 1966 年生, 高级工程师, 三门核电有限公司, 浙江 台州 472000, E-mail: yclin@csu.edu.cn

镍基合金中的 δ 相直接析出时主要集中在晶界析出^[19-20], 这种不均匀的分布不利于再结晶晶粒吞并变形组织。而 γ'' 相与基体有着较高的错配度, 可以同时在晶内和晶界均匀析出, 在保温过程中, γ'' 相会逐渐转变为 δ 相, 从而实现 δ 相在晶内和晶界的间接析出。因此, 可以利用 γ'' 相相变, 析出分布较为均匀的 δ 相, 从而有效促进镍基合金混晶组织的均匀细化。本研究对比了 2 种不同方式时效处理后进行再结晶退火对镍基合金混晶组织的影响, 提出了有效消减镍基合金混晶组织的方法。

1 实验

所用商用镍基合金的成分(质量分数, %)为: 52.82Ni-18.96Cr-5.23Nb-3.01Mo-1.00Ti-0.59Al-0.01Co-0.03C(余量)Fe。图 1 为材料经过热锻变形后的微观组织反极图(IPF), 可以发现混晶组织十分严重。其工艺路线图如图 2a 和 2b 所示, 实验样品时效方式分为直接时效(DDA) 方式和间接时效(IDA) 方式。样品制备步骤为: 样品先在 1040 °C 下固溶处理 45 min, 然后立即水冷(WC)。对固溶处理后样品进行热压缩, 变形温度为 950 °C, 应变速率为 0.1 s⁻¹, 变形量为 50%, 热变形后立刻 WC。然后对变形后的样品分别进行 DDA 和 IDA 时效, 然后立刻 WC。最后, 所有样品在 1020 °C 保温 10 min, 退火后立即 WC。

使用扫描电子显微镜(SEM), 背散射电子衍射(EBSD), 以及透射电子显微镜(TEM) 技术表征微观组织演变过程。样品的具体制备方法如文献[21]所示。

2 结果与分析

合金在退火前的时效处理过程中会析出第二相, 这些析出相对于后续退火过程中的再结晶及晶粒生

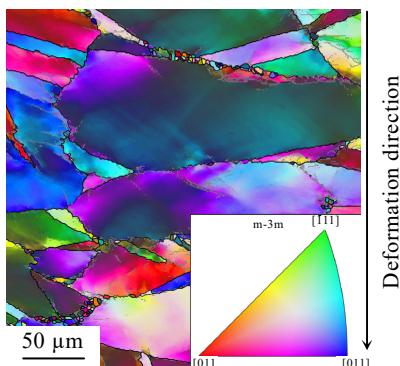


图 1 热变形后高温合金反极图

Fig.1 IPF image of the deformed superalloy

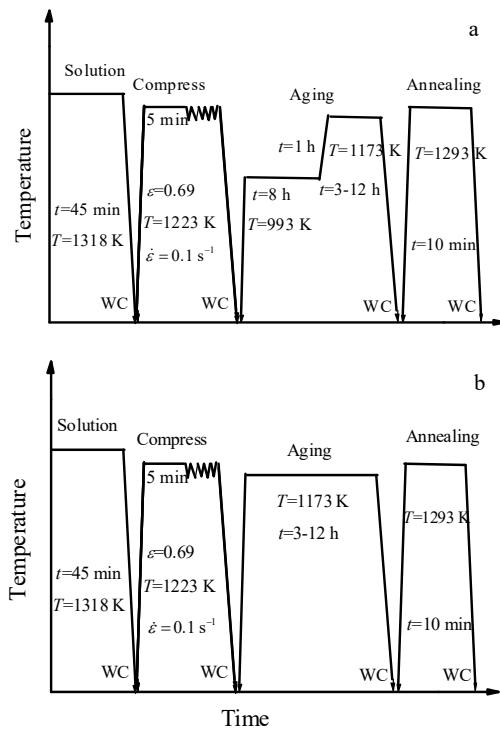
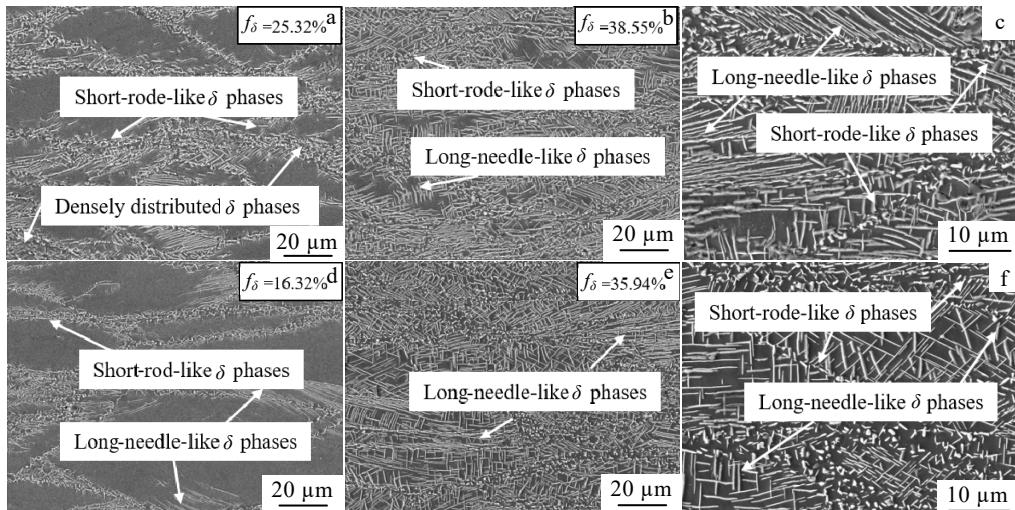


图 2 热变形后热处理工艺路线

Fig.2 Heat treatment routes after hot deformation: (a) DDA and (b) IDA

长行为有影响。为了研究时效过程中析出相演变的规律, 分别对 DDA/IDA 时效 3 h/12 h 的合金进行了 SEM 分析。

图 3 为 DDA/IDA 不同时间后合金的 SEM 形貌。显然, 随着 900 °C 保温时间的延长, δ 相的含量逐渐增加。当以 DDA 方式进行时效时, 保温 3 h 后 δ 相主要在晶间析出。当时效时间继续延长至 12 h 后, δ 相逐渐在晶粒内部析出, 但是可以观察到 δ 相分布不均匀, 有部分区域缺少 δ 相, 还有部分区域析出了密集分布的 δ 相。以 IDA 方式时效时, 在 900 °C 保温 3 h 后可以观察到 δ 相在晶界的分布相对于 DDA 时效 3 h 后的合金较为稀疏, 但是晶粒内部有针状 δ 相析出。当以 IDA 方式时效 12 h 后, δ 相分布较为均匀, 且以晶粒内部的长针状形貌为主。时效时间为 3 h 时, DDA 合金的 δ 相分数为 25.32%, IDA 合金的 δ 相分数为 16.32%, 二者相差较大。而当时效时间延长到 12 h 后, DDA 合金的 δ 相分数为 38.55%, IDA 合金的 δ 相分数为 35.94%, 2 种时效方式析出 δ 相的含量差异减小。当时效时间相同时, DDA 时效方式的 δ 相含量较多, 这是因为 IDA 方式下 δ 相主要来自于发生相变的 γ'' 相, 相对于直接析出 δ 相较为缓慢。然而, 随着时效时间的延长, 2 种时效方式下得到的 δ 相分数逐渐接

图3 时效后合金 δ 相形貌Fig.3 Morphologies of δ phases after aging: (a) DDA/3 h; (b-c) DDA/12 h; (d) IDA/3 h; (e-f) IDA/12 h

近。这是因为在 DDA 过程中先行析出的 δ 相使得基体中析出相所需元素含量降低, 后续析出过程减慢; 而 IDA 方式下先行析出的 δ 相会促进后续 γ'' 相的相变。图 3c 和 3f 分别为合金 DDA/IDA 时效 12 h 后的 SEM 形貌。可以发现, 短棒状 δ 相主要分布于晶界附近, 而长针状 δ 相则主要分布于晶粒内部, DDA 合金中相的间距更加狭窄, 提供给再结晶晶粒形核的空间较小。已有研究表明^[21-23], 长针状 δ 相长径比较大, 在变形过程中较长的 δ/γ 界面会引起较大的应力, 加速孔洞在相界的形成, 而少量较小尺寸的 δ 相可以避免镍基高温合金中的晶界滑动。

图 4 为 DDA/IDA 不同时间后的 IPF 图。在时效后, 晶粒组织基本没有变化, 再结晶晶粒几乎观察不到。这说明时效处理过程中几乎没有发生再结晶行为。然而, EBSD 统计数据表明在时效过程中亚晶界长度发生了变化。初始态合金的亚晶界长度为 398.02 μm , 在 DDA 方式下时效 3 h 亚晶界长度为 1112.09 μm , 时

效 12 h 时亚晶界长度为 812.77 μm ; 在 IDA 方式下时效 3 h 亚晶界长度为 1322.56 μm , 时效 12 h 时亚晶界长度为 896.18 μm 。这说明初步的时效处理会导致亚晶界长度增加, 而时效时间进一步延长后亚晶界长度会再次略微减小。此外, 在相同时效时间条件下, IDA 方式更有利于亚晶界长度的增加。时效过程中形成的亚晶在后续的再结晶退火过程中可以经过旋转形成再结晶晶粒。

图 5 为由退火后合金 EBSD 数据所得的 IPF 图, 统计的再结晶体积分数和平均晶粒尺寸在图中右上角给出。再结晶退火后不同时效方式合金的混晶组织均有不同程度的降低, 细小的等轴再结晶晶粒逐渐消耗吞并了变形组织。当采用 DDA 方式对合金进行时效时, 无论保温 3 h 还是 12 h 的合金在退火后混晶组织仍然较为严重。当 DDA 时间为 3 h 时, 退火后合金再结晶分数为 39.02%, 平均晶粒尺寸为 24.97 μm ; 当 DDA 时间为 12 h, 再结晶分数降低至 36.87%, 平均

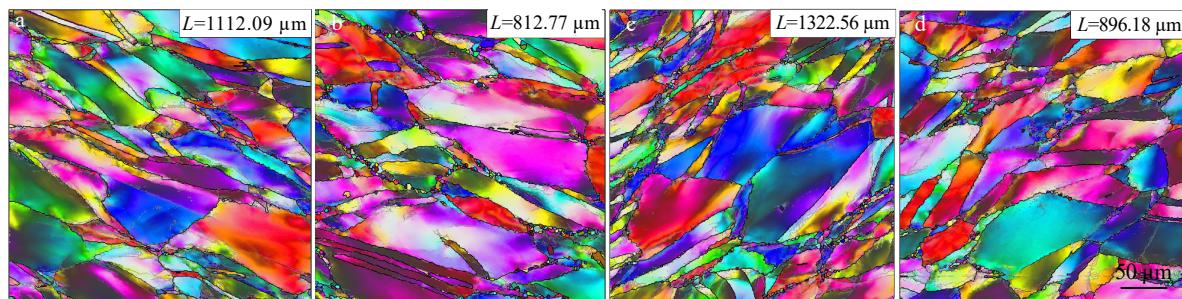


图4 时效后合金晶粒组织

Fig.4 Grain microstructures in different superalloys after aging: (a) DDA/3 h; (b) DDA/12 h; (c) IDA/3 h; (d) IDA/12 h

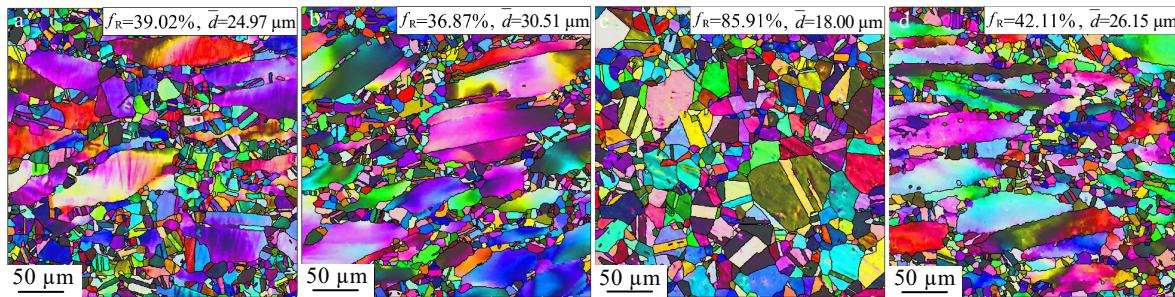


图 5 退火后不同时效处理合金的晶粒结构

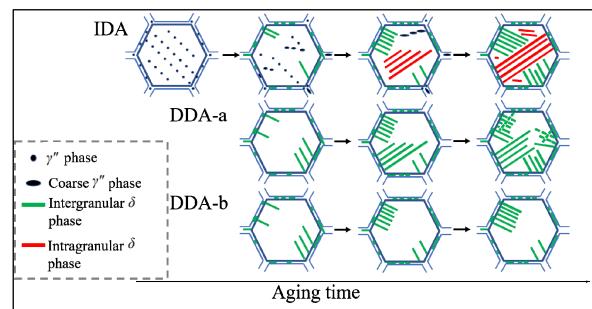
Fig.5 Grain microstructures in different aged superalloys after annealing: (a) DDA/3 h; (b) DDA/12 h; (c) IDA/3 h; (d) IDA/12 h

晶粒尺寸增加到 $30.51 \mu\text{m}$ 。显然，随着 DDA 时间的延长，再结晶分数降低，平均晶粒尺寸增大，混晶组织加剧。而当采用 IDA 方式时效后，在时效 3 h 后退火的合金中再结晶组织几乎完全吞并了变形组织，混晶组织消失殆尽，再结晶分数为 85.91%，平均晶粒尺寸为 $18.00 \mu\text{m}$ ；而当时效时间为 12 h 时，粗大的变形晶粒并未完全消失，再结晶程度降低至 42.11%，平均晶粒尺寸为 $26.15 \mu\text{m}$ 。可以发现，当时效时间相同时，IDA 方式更有利子退火过程中再结晶分数的提高和平均晶粒尺寸的减小。并且，时效时间较长时会导致再结晶分数降低，这是因为过多的 δ 相阻碍了再结晶晶粒生长，导致再结晶晶粒无法迅速吞并变形组织。

3 讨 论

2 种不同时效方式下 δ 相分布存在显著差异。 δ 相的直接析出需要较高的能量条件，在 900°C 保温时， δ 相主要在高能的晶界或者孪晶界析出。Zhang^[24]等人发现，直接在 900°C 对镍基合金进行时效会使 δ 相在晶界附近密集分布；而先在 720°C 时效 8 h 左右，再在 900°C 进行较长时间时效会得到在晶界和晶粒内部均匀分布的 δ 相。结合图 3b 和 3e 可以发现直接时效时，部分晶粒中分布着密集的 δ 相，但是同时存在一些晶粒，其中的 δ 相分布较为稀疏，析出示意图如图 6 所示。DDA 方式下 δ 相主要在晶界析出，随着时效时间的延长逐渐分布于晶粒内部。此外，由于能量分布不均匀， δ 相在不同晶粒中分布状态可能不同。而 IDA 时效方式中 δ 相由 γ'' 相转变而来，由于 γ'' 相与基体共格性较好，所以在 720°C 保温时可以在晶间以及晶粒内部均匀析出。之后在 900°C 进行时效，晶间和晶粒内部的 γ'' 相转变为 δ 相，所以 δ 相的分布较为均匀。

Chen 等人^[13,15]的研究发现 δ 相能够为再结晶形核提供形核位点，并且还能起到阻碍晶粒快速长大的作用。然而，当 δ 相间距较小时，会提高局部区域的

图 6 δ 相析出示意图Fig.6 Schematic diagram of the precipitation of δ phases

临界形核位错密度，导致再结晶形核困难。因此，DDA 时效时在晶界密集析出的 δ 相不利于再结晶形核的发生，主要起着阻碍晶界迁移的作用。而 IDA 时效后， δ 相均匀分布在晶界和晶粒内部， δ 相之间位错自由程较大，能够有效促进再结晶形核，并且对晶粒长大也存在一定的阻碍作用。当时效时间较长时， δ 相含量较多， δ 相间距缩短，晶粒生长受到的阻碍作用也显著增强，不利于再结晶晶粒快速吞并变形组织。

为了研究不同 δ 相对于晶粒结构演变的影响，分别对 DDA/IDA 时效 12 h 并退火后的合金进行了 TEM 表征，如图 7 所示。在短棒状 δ 相附近，位错无规则的排列，而在长针状 δ 相附近，存在位错重排形成的亚晶界。亚晶界会在退火过程中外部输入热能的作用下通过晶粒旋转逐渐形成再结晶晶粒并长大，消耗吞并变形组织，消减混晶组织。通常，长针状 δ 相分布在镍基合金晶粒内部，而在晶间以及晶界附近则主要为长径比较小的短棒状或者颗粒状 δ 相^[25]。在 IDA 方式下，由于 δ 相可以由晶粒内部密集分布的 γ'' 相转变而来，所以长针状 δ 相较多。而 DDA 方式则会导致大量的短棒状 δ 相分布在晶界附近。所以，在 IDA 方式下， δ 相的分布更有利于再结晶形核，同时对晶粒生长提供一定的阻碍作用，避免再结晶晶粒的异常长大。

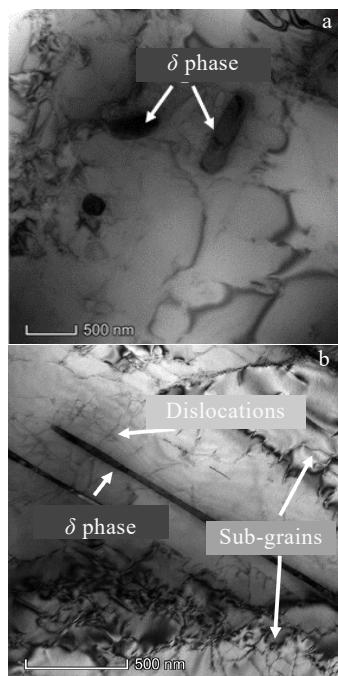
图7 合金不同 δ 相的TEM形貌

Fig.7 TEM morphologies of different δ phases in alloy: (a) short-rod-like/granular δ phases; (b) long-needle-like δ phases

4 结 论

1) 直接时效合金的析出相主要是沿晶界分布的短棒状 δ 相, 随着时效时间延长逐渐在晶内析出; 在间接时效过程中, δ 相在晶内以长针状析出, 在晶界以短棒状析出。在相同时间条件下, 直接时效过程中析出 δ 相含量更高。随着时效时间的延长, 直接时效和间接时效合金中 δ 相含量的差异逐渐缩小。

2) 相同工艺参数下进行再结晶退火时, 间接时效的合金再结晶分数较高, 平均晶粒尺寸较小。间接时效3 h后, 在1020 °C退火10 min可以得到均匀细小的再结晶组织, 再结晶分数为85.91%, 晶粒尺寸为18.00 μm 。短棒状 δ 相主要起阻碍晶界迁移的作用, 长针状 δ 相则能够促进再结晶形核, 所以间接时效(IDA)方式更有利于退火过程中的再结晶行为以及晶粒细化。

参考文献 References

- [1] Liu Yongchang(刘永长), Guo Qianying(郭倩颖), Li Chong(李冲) et al. *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2016, 52(10): 1259
- [2] Lin Yongcheng(蔺永诚), Chen Xiaomin(陈小敏), Chen Mingsong(陈明松). *Journal of Netshape Forming Engineering*(精密成形工程)[J], 2021, 13(1): 1

- [3] Zhang J B, Wu C J, Peng Y Y et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2020, 835: 155 195
- [4] Quan G Z, Zhang P, Ma Y Y et al. *Trans Nonferrous Met Soc China*[J], 2020, 30(9): 2435
- [5] Yang X M, Zhao Z L, Ning Y Q et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2019, 745: 240
- [6] Gallo F C, Azevedo L M, Labre C et al. *Journal of Materials Research and Technology*[J], 2020, 9(2): 1801
- [7] Shen Jialin(申佳林), Wei Xianyi(韦贤毅), Xu Pingwei(徐平伟) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2019, 48(5): 1467
- [8] Ning Yongquan(宁永权), Li Hui(李辉), Yao Zekun(姚泽坤) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2016, 45(5): 1225
- [9] Zhu X M, Gong C Y, Jia Y F et al. *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2019, 35: 1607
- [10] Han Zhiyu(韩志宇), Zhang Pingxiang(张平祥), Song Jiaming(宋嘉明) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2021, 50(2): 693
- [11] Chen Mingsong(陈明松), Qin Ganghua(秦刚华), Lin Yongcheng(蔺永诚) et al. *Journal of Netshape Forming Engineering*(精密成形工程)[J], 2021, 13(3): 125
- [12] Li Xin(李欣), Zhan Ping(詹平), Quan Qiongrui(全琼蕊). *Physical and Chemical Testing-Physical Volume*(理化检验—物理分册)[J], 2022, 58(4): 37
- [13] Chen M S, Wang G Q, Li H B et al. *Advanced Engineering Materials*[J], 2019, 21(9): 1900
- [14] Wang G Q, Li H B, Chen M S et al. *Materials Characterization*[J], 2020, 176: 111 130
- [15] Chen M S, Zou Z H, Lin Y C et al. *Materials Characterization*[J], 2019, 151: 445
- [16] Sundararaman M, Mukhopadhyay P, Banerjee S. *Metallurgical Transactions A*[J], 1988, 19(3): 453
- [17] Kusabiraki K, Saji S, Tsutsumi T. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 1999, 30(8): 1923
- [18] Li Huyan(李胡燕). *Study of Microstructures and Properties of GH4169 Superalloy*(GH4169镍基高温合金的组织和性能研究)[D]. Shanghai: Donghua University, 2014
- [19] Wang Jianguo(王建国), Liu Dong(刘东), Wang Haiping(王海平) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2019, 48(4): 1148
- [20] Sun Haofang(孙昊昉). *Study on the Stability of Phases and the First Principle in Nickel-Based Superalloys*(镍基合金中相的稳定性及第一性原理研究)[D]. Shenyang: Shenyang University of Technology, 2020

- [21] Chen Z J, Lin Y C, He D G *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2021, 827: 142 602
- [22] Zhu Q, Chen G, Wang C *et al. Results in Physics*[J], 2020, 16: 102 908
- [23] Azadian S, Wei L Y, Warren R. *Material Characterization*[J], 2004, 53(1): 7
- [24] Zhang J Y, Xu B, Sun M Y *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2020, 818: 152 827
- [25] Shuntaro I, Satoru K, Masao T. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2018, 764: 1033

Effect of Aging and Recrystallization Annealing Treatment on Forged Mixed Grain Structure of Ni-based Superalloy

Yang Zhiming¹, Chen Zijian², Lin Yongcheng², Lou Yumin³, Huang Yijun³

(1. Sanmen Nuclear Power Co., Ltd, Taizhou 472000, China)

(2. School of Mechanical and Electrical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

(3. Materials Technology Institute, Zhejiang Zheneng Technology Research Institute Co., Ltd, Hangzhou 311121, China)

Abstract: In order to eliminate the mixed grain structure of forged Ni-based superalloy parts, the heat treatment process of δ phase aging+recrystallization annealing was proposed. During aging, the δ phase can be precipitated directly or indirectly by the transformation of γ'' phase. The alloy with precipitated δ phases was annealed at high temperature and then immediately treated by water cooling. It is found that the aging routes and aging times greatly affect the microstructure evolution during recrystallization annealing. In the aging process, the directly-precipitated δ phase is mainly distributed at grain boundaries. With prolonging the aging time, some δ phases are precipitated inside the grains, and the main morphology is short-rod-like. The distribution characteristic of the indirectly-precipitated δ phase is mainly intragranular needle-like and intergranular short-rod-like. The short-rod δ phase has weak interaction with dislocations during annealing, which leads to the pinning of grain boundaries. Besides, the long-needle-like δ phase can promote the formation of sub-grains. That is why the indirect aging is favorable for the recrystallization nucleation. Additionally, this phenomenon can also effectively hinder the growth of grains to avoid the abnormal growth of recrystallized grains.

Key words: Ni-based superalloy; annealing; precipitate phase; recrystallization

Corresponding author: Lin Yongcheng, Ph. D., Professor, School of Mechanical and Electrical Engineering, Central South University, Changsha 410083, P. R. China, E-mail: yclin@csu.edu.cn