

GH4141 难变形高温合金铸态组织析出相鉴别及均匀化过程中回溶行为

张献光¹, 陈佳俊¹, 杨文超¹, 周扬^{2,3}, 肖东平^{2,3}, 唐平梅^{2,3}, 付建辉^{2,3}, 石鹏¹, 裴逸武¹, 闫建昊¹, 孙飞⁴, 张健^{2,3}

(1. 北京科技大学 冶金与生态工程学院, 北京 100083)

(2. 成都先进金属材料产业技术研究院股份有限公司, 四川 成都 610300)

(3. 攀钢集团研究院有限公司, 四川 攀枝花 617000)

(4. 名古屋大学 工学部, 日本 名古屋 464-8603)

摘要: GH4141 变形高温合金因具有较高的高温强度和良好抗氧化性能, 被广泛用于制造航空航天发动机高温承力部件。基于化学成分分析及晶体学方法, 对 GH4141 难变形高温合金铸态组织中典型析出相进行了详细鉴别与解析。通过高温均匀化实验, 分析了均匀化过程中析出相回溶行为。结果表明, 1130~1160 °C 中低温均匀化条件下, 原铸态组织中针状 σ 相、板状 η 相、 M_3B_2 型硼化物以及 γ' 强化相等回溶至基体, M_6C 型碳化物仍存在。1190~1210 °C 高温均匀化条件下, 合金中包括 M_6C 在内的大部分析出相已回溶至 γ 基体, 组织中仅剩少部分 MC 型碳化物。 MC 型碳化物在固液两相区回溶, 较难通过均匀化热处理彻底回溶消除。

关键词: 变形高温合金; 铸态组织; 均匀化热处理; 析出相

中图分类号: TG146.1⁺5

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2024)01-0136-12

变形高温合金因其优异的高温性能与组织稳定性, 在航空发动机、工业燃气轮机中具有广泛的应用^[1-6]。但由于其合金化程度较高, 凝固后必然存在一定的合金元素微观偏析与偏析析出^[7-10]。实际上, 变形高温合金的微观偏析、组织不均匀性是限制变形高温合金应用的最主要难题之一^[9]。变形高温合金凝固组织中常见的枝晶间偏析相有: η 相、 σ 相、 μ 相和碳化物等。脆性拓扑密排相 (TCP 相), 如 σ 相、 μ 相和 Laves 相等, 及大尺寸碳化物等, 易引起力学性能不均匀, 并成为热加工过程中开裂源^[11-12]。因此, 变形高温合金的均匀化热处理需一方面消除元素偏析, 另一方面回溶析出相, 改善合金热加工性能^[13-14]。

随着航空发动机推重比的增加, 对于热端部件的承温能力要求随之提高, 需发展新的合金含量更高的变形高温合金材料, 并需解决其制备加工工艺难题^[4]。GH4141 合金为沉淀硬化型变形高温合金, 具有较高的高温强度和良好的抗氧化性能, 被广泛用于制造在 870 °C 以下具有高强度和 980 °C 以下具有抗氧化性能的航空航天发动机高温承力部件^[1-2,15-16], 因其单相区

热加工窗口较窄属于难变形高温合金。GH4141 合金中添加了超过 19% (质量分数, 下同) 的 Cr, 增强抗氧化性^[15-18]。合金中 C 和 B 总含量接近 0.1%, C 和 B 是晶界强化元素, 可以形成碳化物或硼化物防止或者延缓晶界滑动, 强化晶界^[12,15]。但由于合金化程度高以及大量 C 元素的添加, 导致合金铸态组织中偏析相多且种类复杂, 均匀化处理回溶这些复杂析出相尤为重要。

变形高温合金的均匀化热处理针对当前使用量最大的 GH4169 系合金(最高服役温度 650 °C)已有广泛的研究^[11,19], 为防止局部初熔发生, 促进组织元素均匀化, 采用多段式均匀化热处理^[8], 并对合金中的 Laves 相的回溶进行了定量的表征分析^[11]。然而, 目前针对难变形高温合金的均匀化制度制定还主要参考、延续 GH4169 系列。GH4141 合金的均匀化制度制定也参考借鉴了 GH4169 相关研究, 当前有关 GH4141 难变形高温合金的均匀化研究尚存在不足, 特别是元素均匀化动力学与偏析相回溶行为^[1,9]。

均匀化制度的确定, 需对铸态组织中析出相种类、

收稿日期: 2023-08-03

基金项目: 国家自然科学基金 (51804232)

作者简介: 张献光, 男, 1984 年生, 博士, 副教授, 北京科技大学冶金与生态工程学院, 北京 100083, E-mail: xgzhang@ustb.edu.cn

及均匀化过程中的析出相回溶行为进行深入研究。然而,目前关于难变形高温合金的研究主要集中在合金的微量元素添加及其对固溶时效处理组织性能影响^[7-8, 20-21],固溶后的冷速对析出行为的影响^[22],以及合金使用过程中性能改善^[23]。对于该类合金铸态组织,以及均匀化过程中组织、析出相回溶行为鲜有报道。合金铸态组织及析出相的表征分析,以及均匀化过程中析出相回溶行为对于实际生产过程中合理高效的均匀化热处理工艺的制定具有重要意义。本工作选取典型难变形高温合金 GH4141,深入研究其铸态组织中主要析出相,及其均匀化过程中的回溶行为,为制定合理均匀化制度提供理论指导。

1 实验

本研究所选取的 GH4141 难变形高温合金,经三联冶炼(VIM+ESR+VAR)后凝固成铸态合金铸锭($\Phi 250$ mm),合金主要成分见表 1。取铸态合金中心处样品,试样大小 10 mm×8 mm×5 mm,机械抛磨后使用硫酸铜溶液(8 g CuSO₄+40 mL HCl+40 mL C₂H₅OH)腐蚀,进行光学显微镜(OM, CX40M),场发射扫描电子显微镜(FE-SEMJSM-6701F)并配有 X 射线能谱仪(EDS, NS7),电子探针(EPMA, JXA-8530F Plus)铸态组织观察表征。析出相晶体结构分别采用电子背散射衍射(EBSD, MIRA3 LMH)与透射电镜(TEM, FEI Tecnai F20)进行表征。通过 EBSD 采集获得的菊花花样与已知晶体结构进行对比,从而确定析出相晶格类型。为去除机械抛磨后的表面损伤,EBSD 测试前采用电解抛光(20 mL HCl+80 mL C₂H₅OH, 20 V, 10 s)。TEM 试样通过机械打磨试样到 60 μ m 厚,然后通过电解双喷进行减薄(Struers Tenupol-5, 10% HClO₄+90% C₂H₅OH, 20 V, -25 $^{\circ}$ C),最后通过离子减薄清洁试样(2 $^{\circ}$, 3 kV, 10 min)。使用 JMatPro (v.9.0) 计算合金热力学平衡相图,并

与差示扫描量热法(DSC25)实验相结合判断合理的均匀化温度区间,如图 1 与图 2 所示。合金平衡相图显示,其组织中存在 γ' 、 σ 、 M_6C 、 $M_{23}C_6$ 、 MC 、 M_3B_2 和 μ 相等析出相。此外,合金平衡相图显示,液相在 1242.3 $^{\circ}$ C 开始出现,合金主要强化相 γ' 回溶温度为 1051.7 $^{\circ}$ C。合金铸态 DSC 曲线,及 800 $^{\circ}$ C 以上部分曲线一阶导数如图 2 所示。800 $^{\circ}$ C 以上存在几个明显的吸热峰。结合合金热力学相图(图 1)可基本确定,在 1110.9 $^{\circ}$ C 为 γ' 相的回溶峰,1330.6 $^{\circ}$ C 为 MC 的回溶峰,1259.6 $^{\circ}$ C 出现较大突变的吸热峰,推断为合金初熔的产生。由此可见, MC 于固液两相区回溶,其可能难以通过均匀化热处理回溶。基于上述析出可确定,此合金均匀化温度区间应设定在 1110~1240 $^{\circ}$ C 范围之内。

均匀化热处理在管式炉(BLMT-GA-14-7-15)中进行,选定 1130、1160、1190、1210 $^{\circ}$ C 4 个均匀化温度,3、10、20、50 h 4 个均匀化时间进行处理。均匀化处理完成后立即将样品水淬至室温,以保留均匀化后组织,避免析出相在冷却过程中重新析出,均匀化处理工艺如图 3 所示。均匀化处理后试样采用与铸态试样相同的机械抛磨与化学腐蚀方法,进行 SEM-EDS 观察表征。

2 结果和讨论

2.1 合金铸态微观组织及析出相表征

图 4 为合金铸态枝晶与析出相采用光学(OM)及扫描电镜(SEM)观察到的微观组织。低倍光镜下

表1 GH4141 高温合金化学成分

Table 1 Chemical composition of GH4141 superalloy ($\omega/\%$)

Cr	Co	Mo	Al	Ti	B	C	Ni
19.58	11.35	10.40	1.4	3.1	0.007	0.09	Bal.

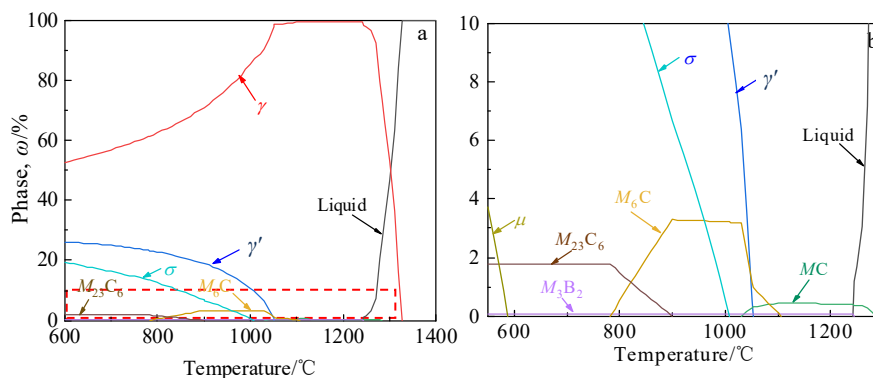


图1 GH4141 高温合金热力学相图及局部放大图

Fig.1 Equilibrium phase diagram (a), and partially enlarged diagram of the circled region in Fig.1a (b) for GH4141 superalloy

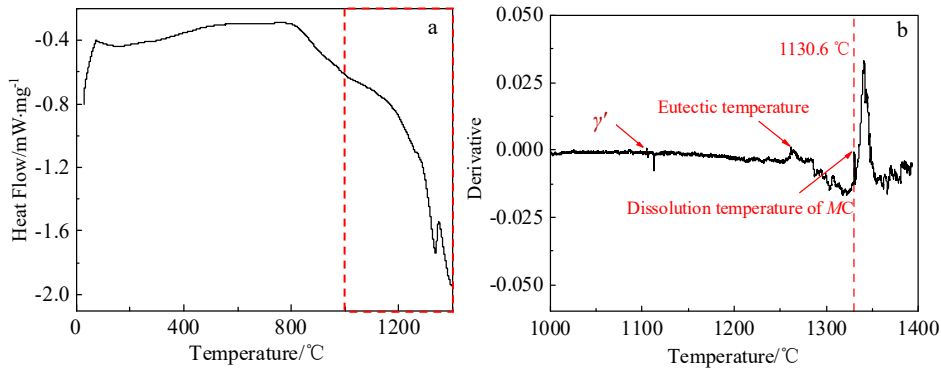


图 2 GH4141 高温合金铸态 DSC 曲线及局部一阶导数图

Fig.2 DSC curve of as-cast GH4141 superalloy (a) and the local first derivative of the DSC curve (b)

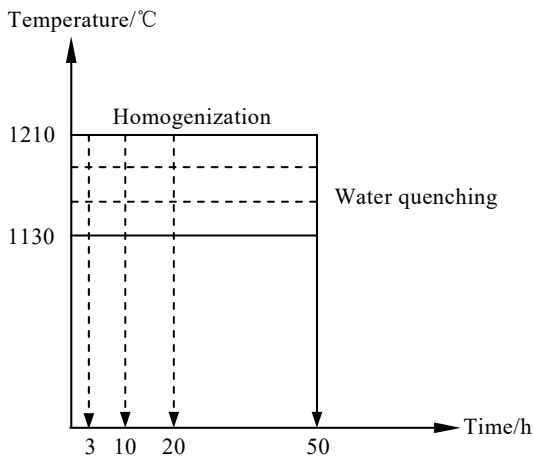


图 3 GH4141 高温合金均匀化热处理工艺示意图

Fig.3 Schematic diagram of homogenization process for GH4141 superalloy

可以观察到合金铸态存在明显的枝晶状组织形貌，且二次枝晶发达（图 4a）。高倍光镜下可以看出，枝晶间存在多种形貌较为复杂的析出相（图 4b 和图 4c）。主要枝晶间析出相扫描电镜像如图 4d~4f 所示，枝晶间析出相多为鱼鳞状、不规则块状及针状等形貌，尺寸在 20~30 μm。经鉴别发现其主要为 γ' 相，不规则块状硼化物、碳化物，鱼鳞状 γ-γ' 共晶相，板状 η 相以及针状 σ 相。具体检测分析依据如下所述。

合金铸态中枝晶间主要析出相的背散射电子（BSE）及 EPMA 面扫描分析检测结果如图 5~图 7 所示。由图 5 可知，合金中不规则块状析出相存在明显的 B、Mo 元素富集，即其主要为硼化物，尺寸约 20 μm。硼化物中存在显著的 Mo 元素富集，少量 Cr 元素富集，并存在明显的 Ti、Al、Co、Ni 元素贫化。通过形貌与元素富集判断^[24]，其可能为 M₃B₂ 型硼化物。此外，

图 5d 和图 5e 所示碳化物中存在显著的 Cr 元素富集，以及少量的 Mo 元素富集，并存在明显的 Ti、Al、Co、Ni 元素贫化。通过形貌与化学成分判断，合金铸态组织中碳化物主要为 M₂₃C₆ 型碳化物，并含有少量的 M₆C 型碳化物。合金铸态组织中，碳化物与硼化物均为不规则块状，存在共生关系，且元素富集存在相似性较难区分。但由于硼化物富集了更多的重金属元素 Mo，因此在 BSE 模式下（如图 5a），硼化物相较于碳化物更加亮白一些，碳化物则呈暗灰色^[24-25]。

图 5a 中右上角板状析出相，尺寸为 10~20 μm，存在显著的 Ti、Ni 元素富集，并有 Mo、Cr、Co 元素明显贫化。通过析出相形貌与化学成分判断，合金中板状析出相可能为 η (Ni₃Ti) 相。此外，图 5a 左侧鱼鳞状析出相则存在明显的 Ti、Al 与 Ni 元素富集，判断其为 γ-γ' 共晶相。更多鱼鳞状 γ-γ' 共晶相与板状 η 相 EPMA 元素面分析如图 6 所示，鱼鳞状共晶相存在明显的 Ni、Ti、Al 元素富集，板状 η 相中仅存在 Ni、Ti 元素的富集。

合金铸态组织中典型针状析出相 EPMA 元素面分析结果如图 7 所示。可以看出，针状析出相长度为 10~20 μm，有较为明显的 Cr、Co 元素富集，并有少量的 Mo 元素富集。通过析出相形貌与元素富集特征判断，合金铸态组织中针状析出相可能为 σ 相 ((Cr,Mo)_x(Co,Ni)_y)。此外，图 7 中心处还存在长度 5 μm 的不规则条状析出相，此析出相中存在明显的 Ti、C 元素富集，且其他合金元素均存在明显的贫化。BSE 模式下，析出相呈暗灰色。结合析出相形貌与元素富集特征判断，其为 MC 型碳化物析出相。

值得指出的是，上述单纯依靠化学成分对 η、M₃B₂、σ 等复杂析出相进行了判定，有必要结合析出相的晶体结构做出更加严谨的鉴别分析。本研究利用

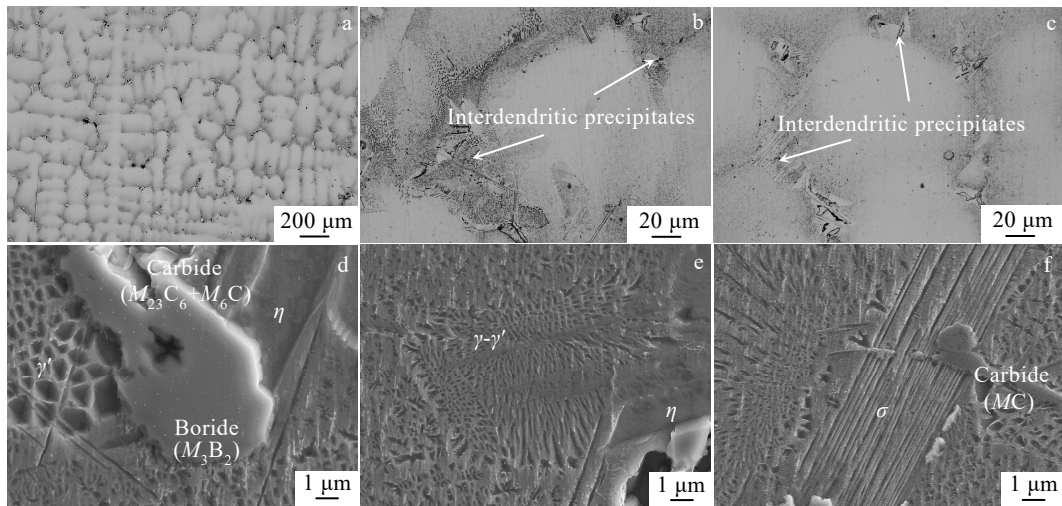


图 4 GH4141 高温合金铸态显微组织

Fig.4 As-cast microstructure of GH4141 superalloy: OM morphologies of dendrite (a) and interdendritic precipitates (b, c); SEM morphologies of interdendritic precipitates (d-f)

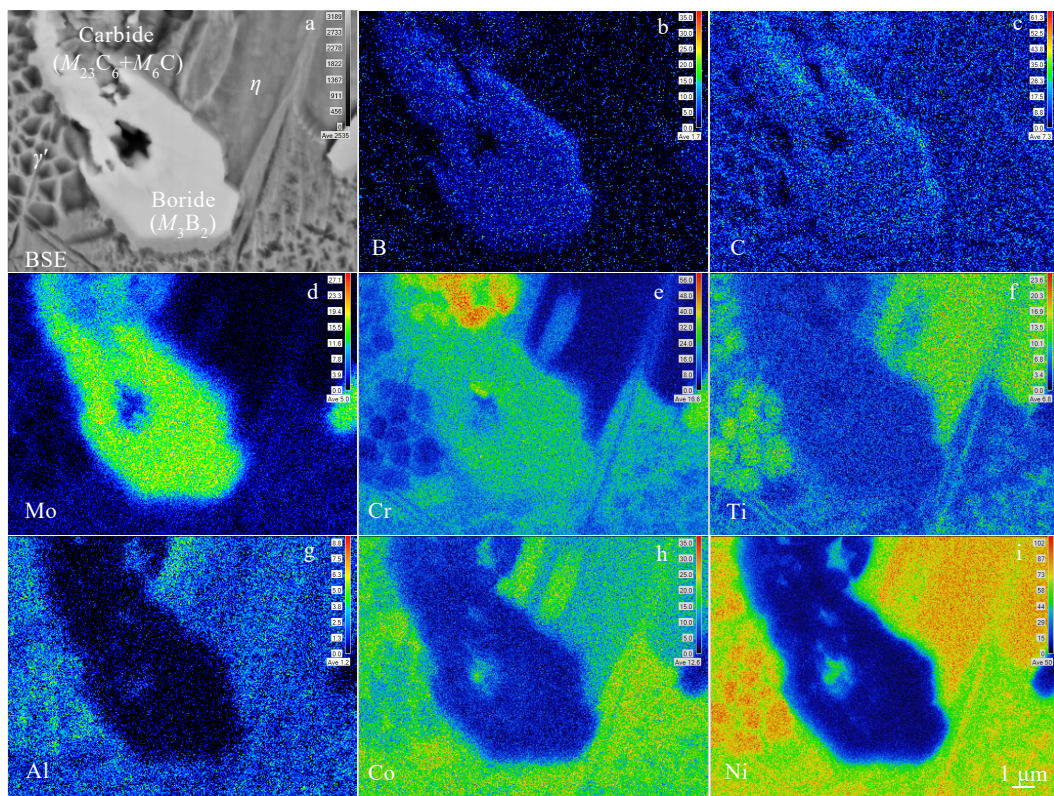


图 5 GH4141 铸态组织中硼化物、碳化物、 γ - γ' 共晶相与 η 相 EPMA 元素面分析结果

Fig.5 EPMA element mapping results of borides, carbides, γ - γ' eutectic phase and η phase in the as-cast GH4141 superalloy

EBS D 采集得到的菊池花样分析析出相的晶体结构, 典型检测结果如图 8 所示。测试结果表明, 不规则块状析出相为四方点阵结构, 结合化学成分分析获得的元素富集特征确定其为 M_3B_2 型硼化物 (图 8a 中 A); 针状析出相则为

四方结构, 结合化学成分分析, 确定其为 σ 相 (图 8b 中 B); 板状析出相为典型的密排六方结构, 结合上述化学成分分析结果, 确定其为 η 相 (图 8c 中 C), 并且在 η 相附近还存在面心立方结构的 MC 型碳化物 (图 8c 中 D)。

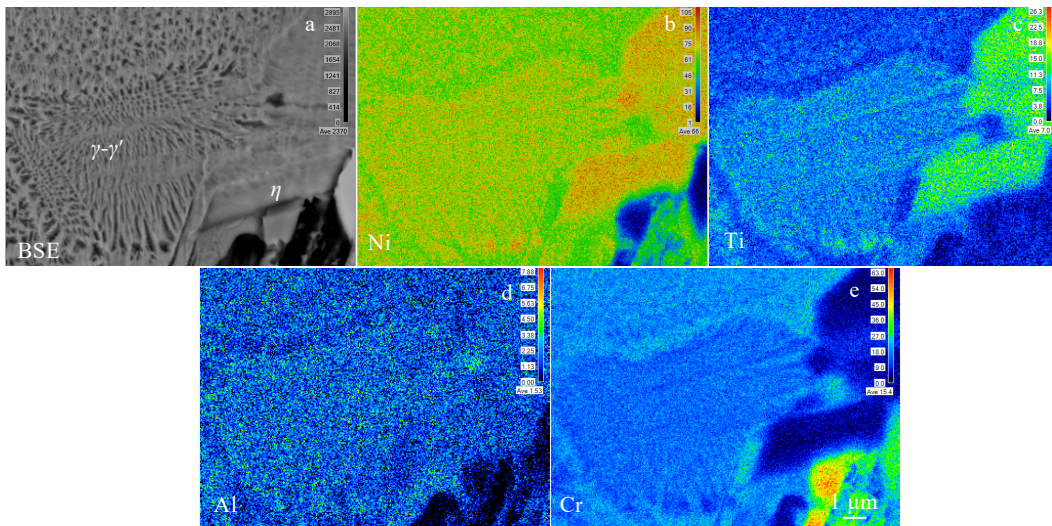


图 6 GH4141 铸态组织中 γ - γ' 共晶相与 η 相 EPMA 元素面分析结果

Fig.6 EPMA element mapping results of γ - γ' eutectic phase and η phase in the as-cast GH4141 superalloy

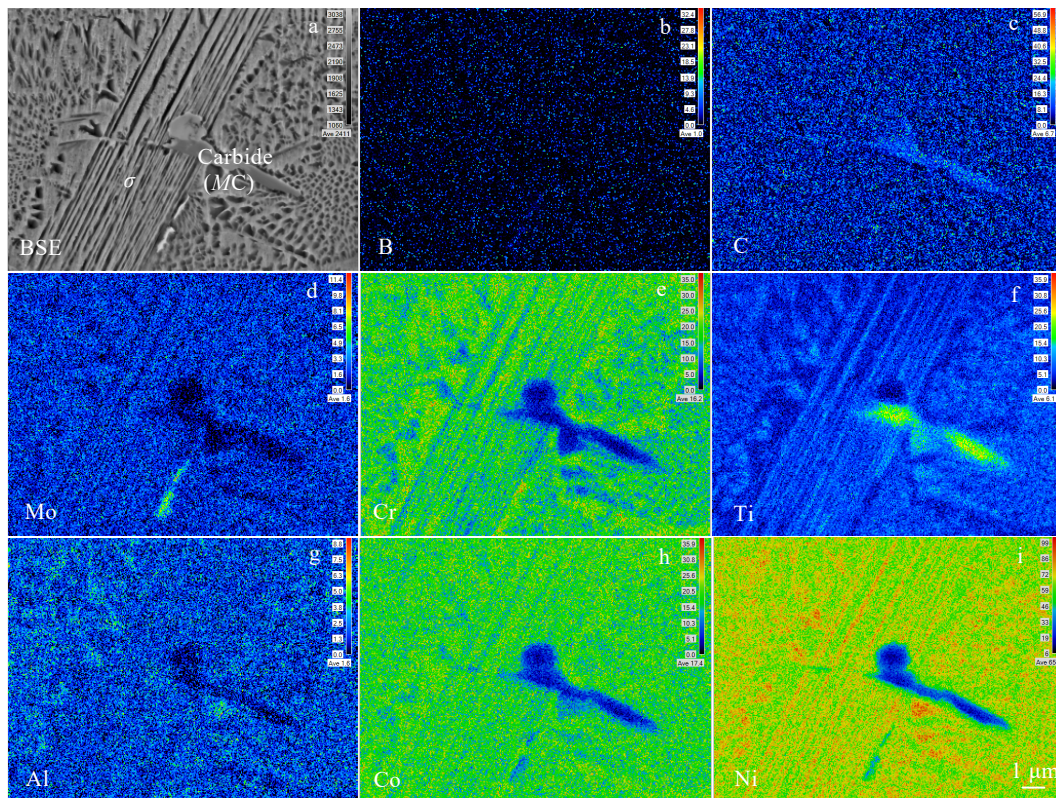


图 7 GH4141 铸态组织中 σ 相与碳化物 EPMA 元素面分布

Fig.7 EPMA element mapping results of σ phase and carbides in the as-cast GH4141 superalloy

为了进一步分析碳化物及硼化物的差异，本研究利用 TEM，通过衍射斑或高分辨像（HRTEM）分析碳化物和硼化物的晶体结构，典型析出 TEM 表征如图 9 和图 10 所示。通过测量计算晶面参数，结合相关晶体结构和先前研究结果^[26-28]进行对比分析，确定不

规则块状析出相包含 $M_{23}C_6$ （图 9a）、 M_6C （图 10）型碳化物和 M_3B_2 （图 9c）型硼化物，统计发现析出相以 $M_{23}C_6$ 与 M_6C 型 2 种碳化物析出相为主。 $M_{23}C_6$ 型碳化物为面心立方结构（ $a=1.066$ nm），其中 M 为 Cr 为主的元素，包含少量 Mo 元素； M_3B_2 型硼化物为四

方结构 ($a=b=0.600\text{ nm}$, $c=0.315\text{ nm}$), 其中 M 为富含 Mo 元素, 包含少量 Co, Cr 元素。图 10a 所示黑色析出相通过对晶面参数, 判断该析出相为 M_6C 型碳化物(面心立方, $a=1.125\text{ nm}$), 其中 M 为富含 Mo 元素, 包含少量 Cr、Co 元素^[29-30]。

基于上述分析, 确定 GH4141 变形高温合金铸态组织中常见析出相为碳化物、硼化物、 η 相、 σ 相、 $\gamma-\gamma'$ 共晶相, 其主要形貌特征示意图及总结如图 11 与表 2 所示。碳化物主要形貌为不规则块状, 光镜与扫描电镜下颜色呈暗灰色, $M_{23}C_6$ 型碳化物存在 Cr 元素的富

集, M_6C 型碳化物存在 Mo 元素的富集, MC 型碳化物主要为 Ti 元素富集, 合金铸态组织中以 $M_{23}C_6$ 与 M_6C 型 2 种碳化物析出相为主。铸态合金中硼化物主要形貌为不规则块状, 光镜与扫描电镜下颜色呈灰色, 扫描电镜背散射模式下颜色呈亮白色, M_3B_2 型硼化物主要存在 Mo 元素的富集, 以及含有少量 Cr 元素的富集。 η 相(Ni_3Ti)主要形貌为板状, 小部分为针状, 光镜下与扫描电镜下颜色呈暗灰色, 存在 Ni、Ti 元素的富集。 σ 相($(Cr,Mo)_x(Co,Ni)_y$)主要形貌为针状, 光镜下与扫描电镜下颜色呈暗灰色, 主要存在 Cr、Co

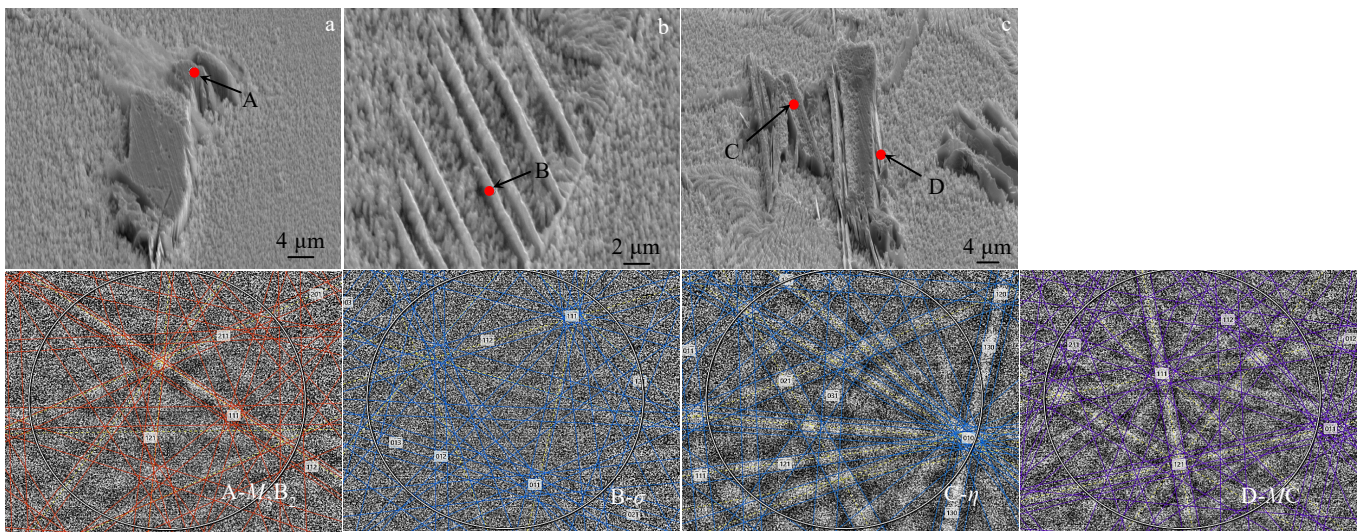


图 8 GH4141 高温合金铸态典型析出相 EBSD 晶体结构分析结果

Fig.8 Crystallographic analyses of the typical precipitates in the as-cast GH4141 superalloy by EBSD

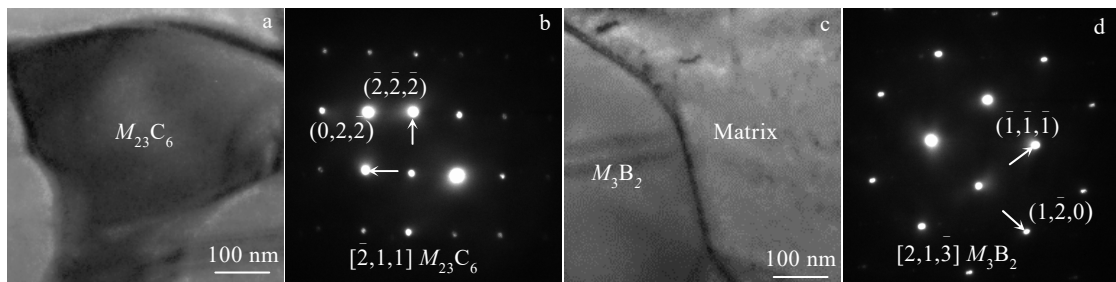


图 9 GH4141 铸态组织中 $M_{23}C_6$ 和 M_3B_2 透射电镜分析结果

Fig.9 TEM bright-field images (a, c) and SAED patterns (b, d) of $M_{23}C_6$ (a, b) and M_3B_2 (c, d) in the as-cast GH4141 superalloy

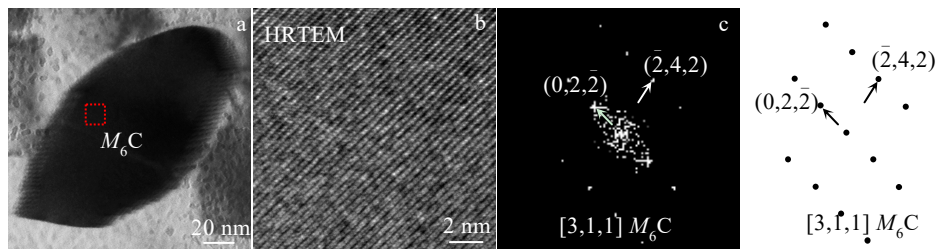


图 10 GH4141 铸态组织中 M_6C 透射电镜分析结果

Fig.10 TEM bright-field image (a), HRTEM image (b) and selected-area FFT graph (c) of M_6C in the as-cast GH4141 superalloy

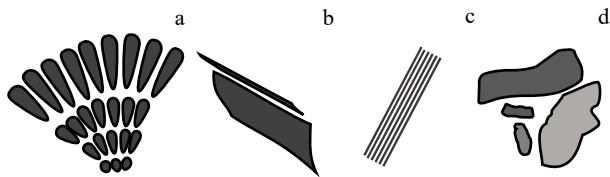


图 11 GH4141 高温合金铸态典型析出相形貌示意图

Fig.11 Morphology illustration of typical precipitates observed in the as-cast GH4141 superalloy: (a) γ - γ' eutectic phase, (b) η phase, (c) σ phase, and (d) carbides or borides

元素的富集，以及少量 Mo 元素的富集。 γ - γ' 共晶相主要形貌为鱼鳞状，光镜下颜色呈黑色，扫描电镜下颜色呈暗灰色，主要存在 Ni、Al、Ti 元素的富集。

2.2 均匀化过程中组织变化与析出相回溶行为

为研究析出相在均匀化过程中的组织变化，对合金经不同均匀化处理后的组织进行了扫描电镜观察分析，其结果如图 12 所示。可以看出，合金在 1130 °C，较低温度下经 3~10 h 短时间均匀化处理后，合金中仍存在较为明显的枝晶状组织形貌，说明此均匀化制度下合金中的元素微观偏析仍较严重。此外，合金铸态组织中的板状 η 相，针状 σ 相及鱼鳞状 γ - γ' 共晶相均已回溶。枝晶间残存析出相主要为不规则块状析出相，尺寸在 10~15 μm ，扫描电镜下颜色呈暗灰色，与基体颜色相近。合金在 1130 °C 经 20~50 h 较长时间均匀化处理后，合金中的枝晶状组织形貌已消失，均匀化后的组织中仍存在部分不规则块状未回溶析出相，扫描电镜下颜色呈暗灰色，少部分呈黑色。

经 1160 与 1190 °C 下 3 h 短时间均匀化处理后，合金中存在轻微的枝晶状形貌。这说明，在此 2 种均匀化温度下短时间均匀化热处理，元素的偏析仍未得到完全均匀化。扫描电镜观察显示，1160 °C 均匀化条件下合金中的铸态板状 η 相、针状 σ 相以及鱼鳞状 γ - γ' 共晶相均已回溶。均匀化后的组织中仅残存不规则块状析出相，尺寸在 10~15 μm ，扫描电镜下颜色呈暗灰色，与基体颜色衬度相近，少部分呈黑色；1190 °C 均

匀化条件下，析出相已基本回溶，仅存在部分小尺寸块状与针状析出相未回溶，尺寸在 5~10 μm ，扫描电镜下颜色呈黑色。

在 1210 °C，3 h 短时间均匀化条件下，合金中已无明显的枝晶状形貌，析出相基本回溶，仅存在极少量块状析出相未回溶，尺寸在 5~10 μm ，扫描电镜下颜色呈黑色。在 1210 °C，10~50 h 均匀化条件下，扫描电镜下组织中除存在极少量块状析出相外，无大尺寸析出相，无明显枝晶形貌，组织较为均一。

不同均匀化条件下合金中典型残存析出相的 SEM-EDS 分析结果如图 13 和图 14 所示，EDS 元素定量分析结果见表 3。合金在 1130 与 1160 °C 中低温均匀化条件下，典型残存析出相扫描电镜照片如图 13 所示，其尺寸在 10 μm 左右。析出相边缘部分颜色呈暗灰色与基体相近，中心处存在部分区域颜色呈黑色，四周为不规则锯齿状，呈现出逐渐向基体中溶解趋势。EDS 分析结果显示，析出相暗灰色区域主要存在 Mo、C 元素的富集，且 Mo 元素峰明显，其他合金元素含量与名义含量相近或存在部分贫化，其为 M_6C 型碳化物；析出相中心处颜色呈黑色区域，则主要存在 Ti、Mo、C 元素富集，且 Ti、Mo 元素峰更为明显，判断其为 M_6C 与 MC 型复合碳化物或富 Mo 元素 MC 型碳化物。由图 13 可知， MC 型碳化物依附于 M_6C 型碳化物存在形成，并主要集中于 M_6C 型碳化物中心处。

合金在 1190 与 1210 °C 较高温均匀化条件下，主要析出相扫描电镜像如图 14 所示，其尺寸在 5~10 μm ，颜色明显深于基体，呈黑色。EDS 分析结果显示，析出相中存在明显的 C、Ti 元素的富集，且 Ti 元素峰明显（EDS 定量结果显示存在部分 N 元素，应为均匀化过程中由大气渗入合金组织中），其他合金元素含量均存在贫化，其为 MC 型碳化物。均匀化过程中枝晶形貌消除与析出相回溶情况总结，如表 4 所示。合金在 1130、1160、1190 °C，3 h 均匀化条件下仍存在枝晶状组织形貌，说明元素微观偏析尚未消除。合金中 $M_{23}C_6$ 型碳化物、 M_3B_2 硼化物、 η 、 σ 、 γ - γ' 共晶相等析出相均可通过 1130 °C，3 h 及以上均匀化热处理回溶。

表 2 GH4141 变形高温合金铸态组织中典型析出相总结

Table 2 Summary of the typical precipitates observed in the as-cast GH4141 superalloy

Typical precipitates	Main constituent elements	Shapes
Carbides	$M_{23}C_6$	C, Cr
	M_6C	C, Mo
	MC (small amounts)	C, Ti
Borides	M_3B_2	B, Mo, Cr (low content)
	η phase	Ni, Ti
	σ phase	Cr, Co, Mo
	γ - γ' eutectic phase	Ni, Al, Ti

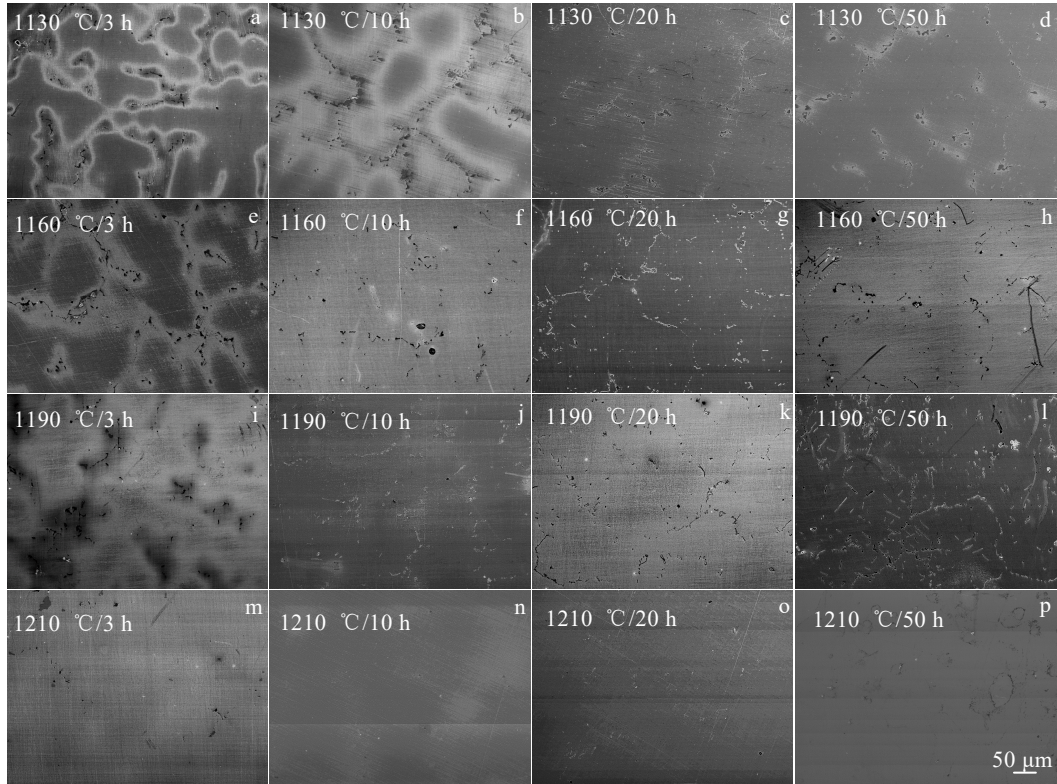


图 12 GH4141 高温合金经不同均匀化热处理后微观组织

Fig.12 Microstructures of GH4141 superalloy after different homogenization heat treatments

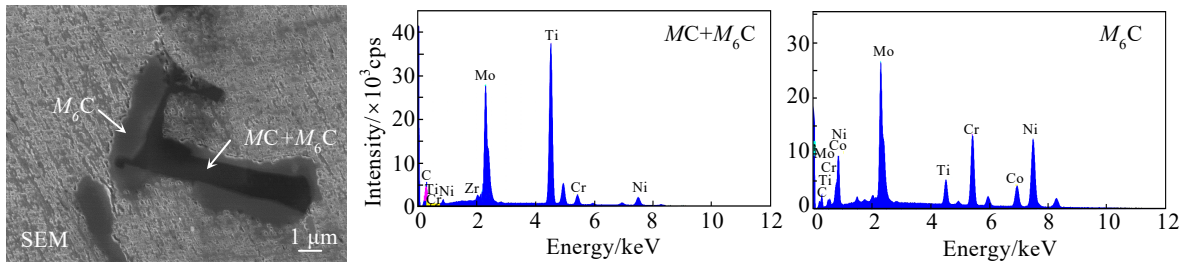


图 13 1130~1160 °C 中低温均匀化后 GH4141 合金组织中碳化物

Fig.13 Detected carbides in the GH4141 superalloy after homogenization at the low and medium temperatures of 1130-1160 °C

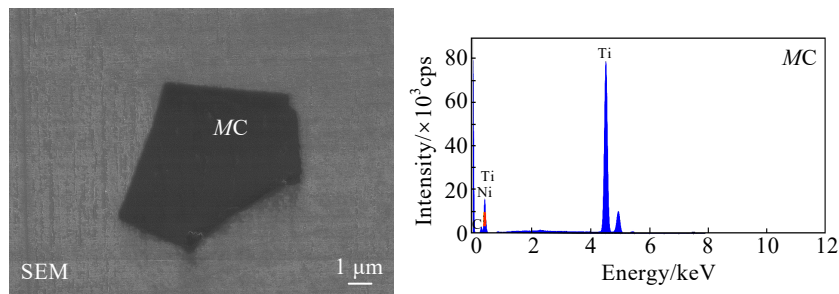


图 14 1190~1210 °C 高温均匀化后 GH4141 合金组织中碳化物

Fig.14 Detected carbides in the GH4141 superalloy after homogenization at the high temperatures of 1190-1210 °C

M_6C 型碳化物 1160 °C, 50 h 完全回溶至基体。然而, MC 型碳化物析回溶温度为 1330.6 °C, 处于固液两相区, 较难通过均匀化热处理回溶消除。均匀化实验结果表明, 1210 °C, 50 h 均匀化条件下仍有少量 MC 型碳化物存在。因此, 以组织中枝晶形貌消除 (元素均匀化) 与主要偏析相回溶角度考虑, 该合金在 1210 °C, 均匀化 20~50 h 较为合适。

为进一步分析析出相的热稳定性, 使用 JMatPro 计算合金相图与合金中的各相 Gibbs 自由能变化, 如图 15 所示。 M_6C 型碳化物平衡回溶温度为 1105.8 °C, 在 800~1105.8 °C 温度范围内, M_6C 的 Gibbs 自由能在 -1248.88~-902.67 J·g⁻¹。 M_3B_2 型硼化物在固液两相区回溶, 回溶温度为 1243.2 °C, 在 800~1243.2 °C 温度范围内, M_3B_2 在 Gibbs 自由能在 -2110.64~-1681.03 J·g⁻¹, 远低于 M_6C 的 Gibbs 自由能, 理论上在组织中应热力学稳定性更高。

然而实际均匀化过程中, 在 1130 与 1160 °C 中低温均匀化处理后, M_3B_2 型硼化物在 1130 °C, 3 h 均匀化后即回溶至基体, M_6C 型碳化物则仍然存在于组织

中, 直至 1190 °C 高温均匀化 3 h 仍有少部分 M_6C 存在。因此, 实际均匀化过程中析出相的回溶情况与热力学平衡相图 (图 1) 和 Gibbs 自由能变化 (图 15) 预测存在差异。

合金实际均匀化过程中析出相回溶 (表 4) 显示, 合金中的 $M_{23}C_6$ 型碳化物平衡回溶温度为 899.8 °C, 回溶温度较低, 因此在 1130 °C 均匀化处理中已回溶至基体。 M_6C 型碳化物在 1130~1160 °C 下仍存在, M_3B_2 型硼化物在 1130 °C 已回溶至基体。

在枝晶形貌基本消除情况下 (均匀化时间 $t > 10$ h), 铸态合金在经过 1130~1160 °C 均匀化处理后, 其主要析出相回溶情况如下:



即, 经 1130~1160 °C 均匀化处理后 ($t > 10$ h), 合金原铸态组织中 σ 相、 η 相、硼化物以及 γ' 强化相等回溶至基体, 残留 M_6C 与 MC 型碳化物未回溶。均匀化过程中 $M_{23}C_6$ 碳化物优先回溶, M_6C 碳化物逐渐向基体回溶, 尺寸逐渐减小。此外, MC 主要存在于 M_6C 型碳化物的中心区域, 电镜下颜色明显深于 M_6C 型碳

表 3 GH4141 高温合金均匀化过程析出相 EDS 元素定量分析结果

Table 3 Quantitative EDS analysis results of the precipitates observed during homogenization of GH4141 superalloy ($\omega/\%$)

Precipitates	Cr	Co	Al	Ti	Mo	C	N	Ni
M_6C	14.42	7.03	-	5.81	44.75	9.68	-	18.30
$MC+M_6C$	-	-	-	38.05	46.30	15.65	-	-
MC	8.44	-	-	43.63	5.11	6.41	15.46	20.94

表 4 均匀化过程中析出相回溶与枝晶结构消除情况总结

Table 4 Summary of precipitates dissolution and dendritic morphology elimination during homogenization

Homogenization conditions	Undissolved precipitates	Dissolved precipitates	Dendritic morphology
1130 °C-3 h	M_6C, MC	$M_{23}C_6, M_3B_2, \eta, \sigma, \gamma-\gamma'$ eutectic phase	√
1130 °C-10 h	M_6C, MC	$M_{23}C_6, M_3B_2, \eta, \sigma, \gamma-\gamma'$ eutectic phase	√
1130 °C-20 h	M_6C, MC	$M_{23}C_6, M_3B_2, \eta, \sigma, \gamma-\gamma'$ eutectic phase	×
1130 °C-50 h	M_6C, MC	$M_{23}C_6, M_3B_2, \eta, \sigma, \gamma-\gamma'$ eutectic phase	×
1160 °C-3 h	M_6C, MC	$M_{23}C_6, M_3B_2, \eta, \sigma, \gamma-\gamma'$ eutectic phase	√
1160 °C-10 h	M_6C, MC	$M_{23}C_6, M_3B_2, \eta, \sigma, \gamma-\gamma'$ eutectic phase	×
1160 °C-20 h	M_6C, MC	$M_{23}C_6, M_3B_2, \eta, \sigma, \gamma-\gamma'$ eutectic phase	×
1160 °C-50 h	MC	$M_{23}C_6, M_6C, M_3B_2, \eta, \sigma, \gamma-\gamma'$ eutectic phase	×
1190 °C-3 h	M_6C, MC	$M_{23}C_6, M_3B_2, \eta, \sigma, \gamma-\gamma'$ eutectic phase	√
1190 °C-10 h	MC	$M_{23}C_6, M_6C, M_3B_2, \eta, \sigma, \gamma-\gamma'$ eutectic phase	×
1190 °C-20 h	MC	$M_{23}C_6, M_6C, M_3B_2, \eta, \sigma, \gamma-\gamma'$ eutectic phase	×
1190 °C-50 h	MC	$M_{23}C_6, M_6C, M_3B_2, \eta, \sigma, \gamma-\gamma'$ eutectic phase	×
1210 °C-3 h	MC	$M_{23}C_6, M_6C, M_3B_2, \eta, \sigma, \gamma-\gamma'$ eutectic phase	×
1210 °C-10 h	MC (small amounts)	$M_{23}C_6, M_6C, M_3B_2, \eta, \sigma, \gamma-\gamma'$ eutectic phase	×
1210 °C-20 h	MC (small amounts)	$M_{23}C_6, M_6C, M_3B_2, \eta, \sigma, \gamma-\gamma'$ eutectic phase	×
1210 °C-50 h	MC (small amounts)	$M_{23}C_6, M_6C, M_3B_2, \eta, \sigma, \gamma-\gamma'$ eutectic phase	×

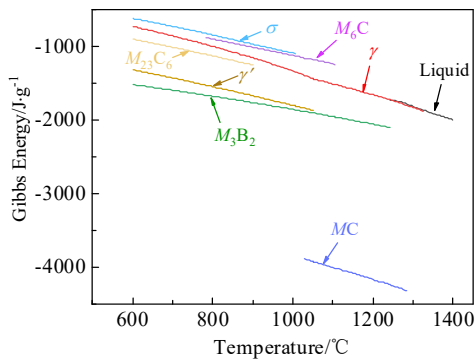
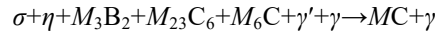


图 15 GH4141 合金主要析出相 Gibbs 自由能

Fig.15 Gibbs free energy of precipitates in GH4141 superalloy

化物与 γ 基体, 如图 16。此外, 硼化物主要组成元素 B 固溶至 γ 基体, Mo 元素少部分回溶至基体, 可能参与到 M_6C 或富 Mo 元素 MC 型碳化物的形成中。主要析出相形成元素 Cr、Co、Ti、Al 固溶至 γ 基体中, 少部分 Ti 可能参与 MC 型碳化物的形成。

铸态合金经 1190~1210 °C ($t > 10$ h) 均匀化后, 其主要的析出相回溶情况如下:



1190~1210 °C 高温均匀化条件下 ($t > 10$ h), 合金中大部分析出相包括 M_6C 已回溶至 γ 基体, 组织中仅剩余少部分 MC 型碳化物, 尺寸在 5~10 μm , 主要形貌为规则块状或长条状, 如图 17 所示。根据先前的研究^[30-31], MC 在热处理过程中会分解为 $M_{23}C_6$ 、 M_6C 、

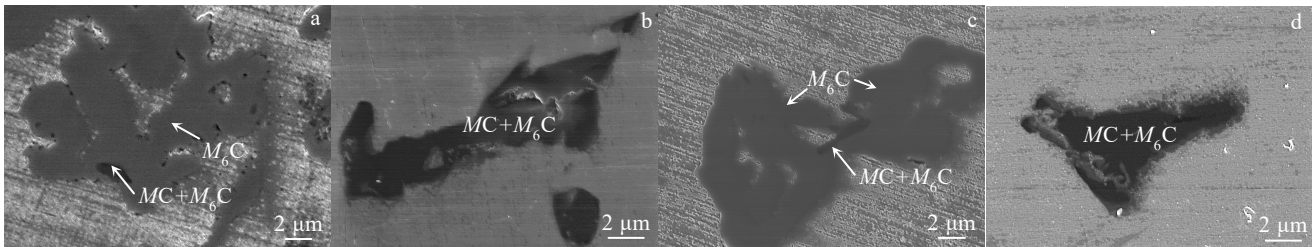


图 16 GH4141 高温合金 1130~1160 °C 均匀化热处理过程中碳化物(M_6C 型、MC 型)回溶行为

Fig.16 Dissolution behavior of carbides (M_6C , MC) during homogenization at 1130-1160 °C in GH4141 superalloy: (a) 1130 °C/10 h, (b) 1160 °C/10 h, (c) 1130 °C/50 h, and (d) 1160 °C/50 h

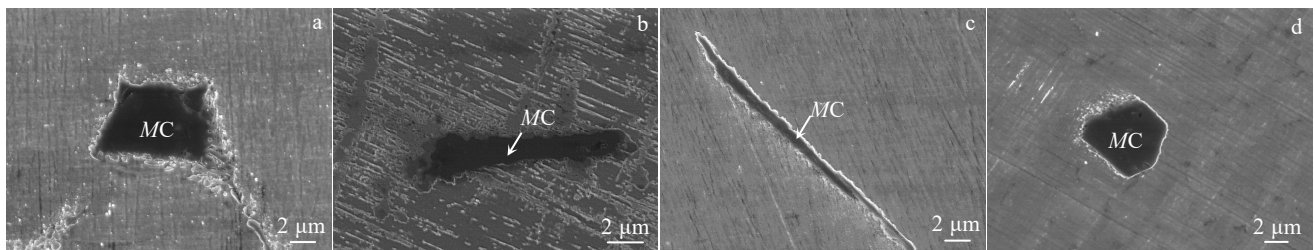


图 17 GH4141 高温合金 1190~1210 °C 均匀化热处理中碳化物(MC 型)回溶行为

Fig.17 Dissolution behavior of carbides (MC) during homogenization at 1190-1210 °C in GH4141 superalloy: (a) 1190 °C/10 h, (b) 1210 °C/10 h, (c) 1190 °C/50 h, and (d) 1210 °C/50 h

γ' 、 η 相, 在高温下, 这些分解生成的析出相再次回溶到基体中, 这也解释了 MC 随着均匀化时间的延长, 尺寸有一定程度的减小, 尽管实际并没有观察到其他类型析出相。

由上述可知, 合金在均匀化过程中, 析出相回溶情况存在一定规律, 如示意图 18 所示。1130~1160 °C 中低温均匀化条件下 ($t > 10$ h), 原铸态组织中 M_3B_2 硼化物、 $M_{23}C_6$ 回溶, M_6C 和 MC 还残存; 1190~1210 °C 高温均匀化条件下 ($t > 10$ h), M_3B_2 硼化物, $M_{23}C_6$, M_6C 回溶, 仅残存 MC 未回溶。

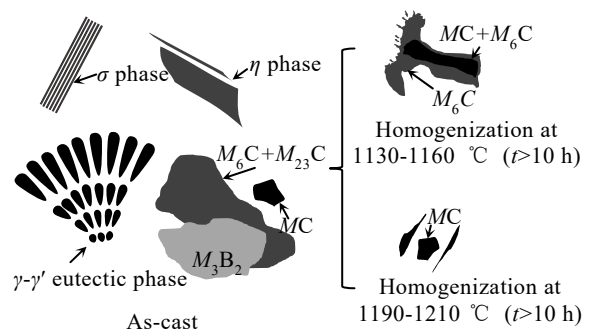


图 18 GH4141 高温合金析出相均匀化热处理中回溶行为示意图
Fig.18 Schematic diagram of the dissolution behavior of the precipitates during homogenization in GH4141 superalloy

3 结 论

1) GH4141 变形高温合金铸态组织中主要析出相有碳化物 (包括 $M_{23}C_6$ 、 M_6C 和 MC 3 种类型)、 M_3B_2 型硼化物、 σ 、 η 和 γ - γ' 共晶相等。

2) γ' 相、 σ 相、 η 相、 M_3B_2 、 $M_{23}C_6$ 及 γ - γ' 共晶相等析出相均可在 1130 °C 短时间均匀化下回溶至 γ 基体。1130~1160 °C 均匀化条件下, M_6C 碳化物逐渐向基体回溶, 尺寸逐渐减小; 1190~1210 °C 高温均匀化条件下, 合金中包括 M_6C 在内的大部分析出相已回溶至 γ 基体, 组织中仅剩余少部分 MC 型碳化物。

3) GH4141 合金铸态组织中 MC 型碳化物在固液两相区才可完全回溶, 较难通过均匀化处理彻底消除。但 MC 型碳化物可通过延长均匀化时间减小其尺寸, 降低其对加工性能的影响。

参考文献 References

- [1] Jiang He, Xiang Xuemei, Dong Jianxin. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2022, 929: 167086
- [2] Guo Jianting(郭建亭). *Materials Science and Engineering for Superalloys(高温合金材料学)*[M]. Beijing: Science Press, 2008
- [3] Zhang Xianguang, Chen Jiajun, Zhou Yang *et al.* *Journal of Iron and Steel Research International*[J], 2023, 30: 1622
- [4] Kong Weijun(孔维俊), Ding Yutian(丁雨田), Wang Xingmao(王兴茂) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2023, 52(8): 2859
- [5] Zhao Guangdi(赵广迪), Wu Jinjiang(武金江). *Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2023, 52(2): 630
- [6] Ding Yutian(丁雨田), Wang Tao(王涛), Wang Xingmao(王兴茂) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2023, 52(7): 2549
- [7] Zhao Guangdi(赵广迪), Zang Ximin(臧喜民), Gao Shuo(高硕). *Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2022, 51(9): 3372
- [8] Zhao Guangdi(赵广迪), Zang Ximin(臧喜民). *Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2021, 50(8): 2867
- [9] Xu Zhiqiang(徐志强), Yang Shufeng(杨树峰), Zhao Peng(赵朋) *et al.* *Journal of Iron and Steel Research(钢铁研究学报)*[J], 2022, 34(6): 588
- [10] Yang Shulei, Yang Shufeng, Liu Wei *et al.* *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*[J], 2023, 30(5): 939
- [11] Miao Zhujun, Shan Aidang, Wu Yuanbiao *et al.* *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2011, 21(5): 1009
- [12] Kayacan R, Varol R, Kimilli O. *Materials Research Bulletin*[J], 2004, 39: 2171
- [13] Xiao Dongping(肖东平). *Transactions of Materials and Heat Treatment(材料热处理学报)*[J], 2022, 43(4): 107
- [14] Jiang Shichuan(蒋世川), Zhang Jian(张健), Han Fu(韩福). *Heat Treatment of Metals(金属热处理)*[J], 2021, 42(2): 109
- [15] Liu Hongliang, Ta Na, Xu Min *et al.* *Journal of Materials Engineering and Performance*[J], 2020, 29(12): 7940
- [16] Li J, Wang H M. *Materials Science and Engineering A*[J], 2010, 527: 4823
- [17] Liu Hongliang, Zhang Maicang, Xu Min *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2021, 800: 140280
- [18] Wang Xinchao, Wang Yang, Lian Xiaojie *et al.* *Journal of Iron and Steel Research International*[J], 2023, 30: 825
- [19] Chen Kai, Rui Shuyuan, Wang Fa *et al.* *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*[J], 2019, 26(7): 889
- [20] Lu Chao(鹿超), Min Xiaohua(闵小华), Wang Weiqiang(王伟强) *et al.* *Hot Working Technology(热加工工艺)*[J], 2023, 52(19): 36
- [21] Antonov S, Derrois M, Helmink R C *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2015, 626: 76
- [22] Ru Yi, Li Shusuo, Pei Yanling *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2016, 662: 431
- [23] Jahangiri M. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 802: 535
- [24] Li Fulin(李福林), Tan Haibing(谭海兵), Meng Lingchao(孟令超) *et al.* *Chinese Journal of Rare Metals(稀有金属)*[J], 2020, 44(8): 807
- [25] Ma Xiuliang(马秀良), Hu Xiaobing(胡肖兵). *Acta Metallurgica Sinica(金属学报)*[J], 2018, 54(11): 1503
- [26] Du Beining, Sheng Liyuan, Cui Chuanyong *et al.* *Materials Characterization*[J], 2017, 128: 109
- [27] Du Beining, Hu Ziyang, Sheng Liyuan *et al.* *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2019, 34: 1805
- [28] Du Beining(都贝宁), Sheng Liyuan(盛立远), Lai Chen(赖琛) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2017, 46(8): 2123
- [29] He L Z, Zheng Q, Sun X F *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2005, 397: 297
- [30] Wang Jian, Zhou Lanzhang, Sheng Liyuan *et al.* *Materials and Design*[J], 2012, 39: 55
- [31] Qin X Z, Guo J T, Yuan C *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2008, 485: 74

Identification of Precipitates in the As-cast Microstructure and Its Dissolution Behavior During Homogenization of Difficult-to-Deform GH4141 Superalloy

Zhang Xianguang¹, Chen Jiajun¹, Yang Wenchao¹, Zhou Yang^{2,3}, Xiao Dongping^{2,3}, Tang Pingmei^{2,3}, Fu Jianhui^{2,3}, Shi Peng¹, Pei Yiwu¹, Yan Jianhao¹, Sun Fei⁴, Zhang Jian^{2,3}

(1. School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

(2. Chengdu Advanced Metal Materials Industrial Technology Institute Co., Ltd, Chengdu 610300, China)

(3. Pangang Group Research Institute Co., Ltd, Panzhihua 617000, China)

(4. Department of Material Design Innovation Engineering, Nagoya University, Nagoya 464-8603, Japan)

Abstract: GH4141 wrought superalloy is widely used in the manufacture of high-temperature load-bearing components for aerospace engines due to its high strength and good oxidation resistance at high temperatures. In this paper, based on chemical composition analysis and crystallographic method, the typical precipitates in the as-cast GH4141 alloy were identified and analyzed. The dissolution behaviors of the precipitates during the homogenization process were analyzed through the high-temperature homogenization experiments. The results show that under the medium and low temperature homogenization conditions of 1130-1160 °C, the needle-like σ phase, plate shape η phase, M_3B_2 boride and γ' strengthening phases of the original as-cast structure are dissolved into the matrix, while the M_6C carbides still exist. Under the condition of high temperature homogenization at 1190-1210 °C, most of the precipitates including M_6C in the alloy have been dissolved into the γ matrix, and only small part of MC carbides remain in the structure. Besides, it's worth noting that the MC carbides are dissolved in the solid-liquid two-phase region, and the MC carbides are difficult to be completely dissolved and eliminated through homogenization heat treatment.

Key words: deformed superalloy; as-cast microstructure; homogenization heat treatment; precipitated phase

Corresponding author: Zhang Xianguang, Ph. D., Associate Professor, School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, P. R. China, Tel: 0086-10-62332265, E-mail: xgzhang@ustb.edu.cn