

固溶热处理对 GH3535 合金组织和性能的影响

张文竹¹, 许周烽², 蒋力^{2,3,4}

(1. 上海大学, 上海 200072)

(2. 中国科学院上海应用物理研究所, 上海 201800)

(3. 中国科学院钍基熔盐核能系统研究中心, 上海 201800)

(4. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 对热轧态 GH3535 合金进行不同温度和时间固溶处理, 采用扫描电子显微镜 (SEM)、电子背散射衍射技术 (EBSD) 和拉伸试验等手段研究了固溶热处理后的合金组织及其对力学性能的影响。经过 1177 °C, 20 min 固溶热处理后, 合金发生再结晶与晶粒长大, 一次 M_6C 碳化物发生部分溶解。在更高温度下 (1220 和 1260 °C) 固溶热处理后, 晶粒异常长大且一次 M_6C 碳化物数量明显减少。随着固溶温度的提高和固溶时间的延长, 合金的抗拉强度随之降低, 而延伸率提高。通过组织分析发现, 不同固溶热处理后合金的拉伸性能的变化源于晶粒的长大和一次 M_6C 碳化物的溶解。

关键词: GH3535 合金; 固溶处理; 拉伸性能; 碳化物

中图分类号: TG146.1+5

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)06-1583-05

熔盐堆 (molten salt reactor, MSR) 因其固有的本征安全性和高的热效率等优点受到越来越多研究者的关注^[1-3]。在熔盐堆中, 包括压力容器、热交换管等在内的结构材料处于熔盐腐蚀、高温和辐照交互作用的苛刻环境之下, 因此结构材料是熔盐堆研发过程中的一个非常突出的技术难题。20 世纪 60 年代橡树岭国家实验室 (oak ridge national laboratory, ORNL) 专门为熔盐堆研发过一种固溶强化的 Ni-17Mo-7Cr 基高温合金 (Hastelloy N/GH3535), 该合金能够基本满足熔盐堆结构材料在抗熔盐腐蚀和强度方面的要求^[4]。

众多研究发现该系列合金的性能与合金中的晶粒尺寸和碳化物数量密切相关。R. W. Swindeman^[5] 研究不同 C 含量的 Hastelloy N 合金时观察到高 C 合金的晶粒细小, 具有更高的抗拉强度和屈服强度。Raymond G. Garlson^[6] 在研究 Hastelloy N 合金疲劳性能时发现细晶合金具有更大的疲劳强度。D. Bhattacharyya^[7] 等人发现 GH3535 合金中一次 M_6C 碳化物在焊接过程中会演变成焊缝区域的共晶相, 碳化物数量过多时将严重影响合金焊件的性能。Xu^[8] 等在对不同 Si 含量的 GH3535 合金后发现含 Si 合金中一次 M_6C 碳化物数量要多于无 Si 合金, 一次 M_6C 碳化物作为裂纹源使得前者的拉伸性能劣于后者。

综上所述, 控制合金的晶粒尺寸和 M_6C 碳化物的数

量对合金性能至关重要。改变合金中 Si、C 等元素可以调整合金的晶粒尺寸和 M_6C 碳化物的数量。然而固溶热处理可以在不改变合金成分的前提下实现上述目标, 以达到合金性能的优化^[9-12]。因此, 本实验拟以热轧态 GH3535 合金作为合金对象, 系统地研究不同的固溶热处理温度和时间对 GH3535 合金组织和性能的影响。

1 实验

本研究中的 GH3535 合金的化学成分(质量分数, %)如表 1 所示。该合金采用真空感应熔炼成 20 kg 的铸锭。将铸锭锻造成 30 mm×30 mm 矩形截面的棒材, 然后再轧成直径 16 mm 的圆棒材。对热轧态合金进行固溶热处理, 条件分别为 1177 °C, 20 min; 1177 °C, 40 min; 1177 °C/60 min; 1220 °C, 40 min 和 1260 °C, 40 min。固溶处理过程是先将炉温升至目标温度, 随后放入试样, 保温预定时间后, 取出样品进行水淬。

对固溶热处理后的样品进行金相制样, 使用酸性溶液(3 g CuSO₄+10 mL H₂SO₄+40 mL HCl+50 mL H₂O)进行腐蚀。组织观察在光学显微镜和扫描电子显微镜 (LEO 1530VP) 下完成。对常规抛光好的金相试样继续进行 50 Hz, 30 min 的振动抛光以进行 EBSD 试验。EBSD 试验利用配备在 SEM 上的 Oxford 的 EBSD 附

收稿日期: 2015-06-18

基金项目: 中澳国际合作项目 ANSTO-SINAP (2014DFG60230); 国家自然科学基金 (51501216); 上海市科学技术委员会 (11JC1414900)

作者简介: 张文竹, 女, 1979 年生, 硕士, 实验师, 上海大学材料科学与工程学院, 上海 200072, 电话: 021-39534077, E-mail: zhangwenzhu@shu.edu.cn

件完成，加速电压为 20 kV，步长为 0.4 μm，扫描区域为 500 μm×500 μm。利用 AZtec 分析软件对 EBSD 数据进行分析，以获得合金组织中的 M_6C 碳化物的面积分数和晶粒尺寸。

拉伸测试采用 Zwick Z100I 拉伸机完成。拉伸速率为 3.5 mm/min，在大气环境下完成，每个实验条件下进行 3 次重复实验。对所有固溶工艺的样品进行 HRB 硬度测试，测试时在棒材横截面各个位置处进行 10 处测试，最终比较数据时采用平均值。

2 结果和分析

2.1 固溶处理工艺对合金显微组织的影响

热轧态 GH3535 合金的轧向的显微组织形貌如图 1 所示。合金的显微组织由 γ 基体和初生析出相组成。前期研究^[7,8, 13]表明，这些初生析出相颗粒为 M_6C 型碳化物，金属组分 M 中包含了 50% Mo，40% Ni，5% Cr，1% Fe 和 4% Si。低倍下观察可见，一次 M_6C 碳化物沿着棒材热轧方向呈链状分布在晶内或晶界上（图 1a）。在最初的凝固铸锭中，枝晶间分布着大块的一次初生 M_6C 碳化物，在随后的锻造和热轧过程中，大块的碳化物破碎并随着基体的塑形流变重新分布，在加工方向上形成链状碳化物。在高倍的图 1b 中可见晶粒非常细小，晶粒尺寸为 7 μm 左右，且晶界杂乱不平直，体现出变形组织的特征。一次 M_6C 碳化物呈现颗粒状或棒状，尺寸为 1~10 μm 不等。

不同固溶热处理后的显微组织以及晶粒尺寸和碳化物面积分数的统计如图 2 和图 3 所示。由图 2a~2d 可见，1177 °C 固溶处理后，偏聚的链状碳化物依然存在。为了消除链状碳化物，固溶温度提高到 1220 和 1260 °C（图 2e, 2f），碳化物形态由链状演变为弥散颗

粒状。图 3 中给出了热轧态 (a,c,e) 以及 1177 °C，60 min (b, d, f) 这 2 种典型合金的 EBSD 数据，其他固溶热处理的 EBSD 数据类似。图 3a, 3b 为 Band Contrast

表 1 GH3535 合金的化学成分

Table 1 Chemical composition of GH3535 alloy (ω/%)

Ni	Mo	Cr	Fe	Mn	Si	Al	Ti	Co	C
70.56	17.34	7.01	3.92	0.6	0.45	0.021	0.002	0.004	0.055

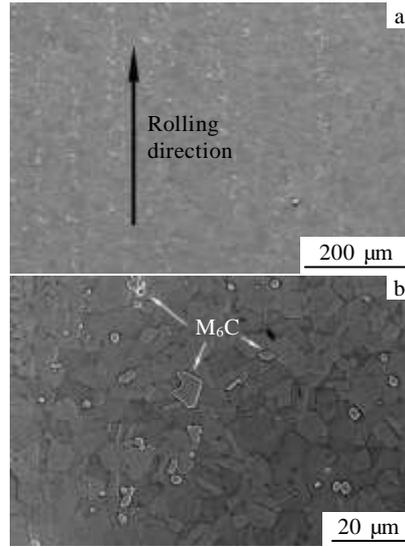


图 1 热轧态 GH3535 合金的组织形貌

Fig.1 Microstructure of hot-rolled GH3535 alloy (a) and its magnified image (b)

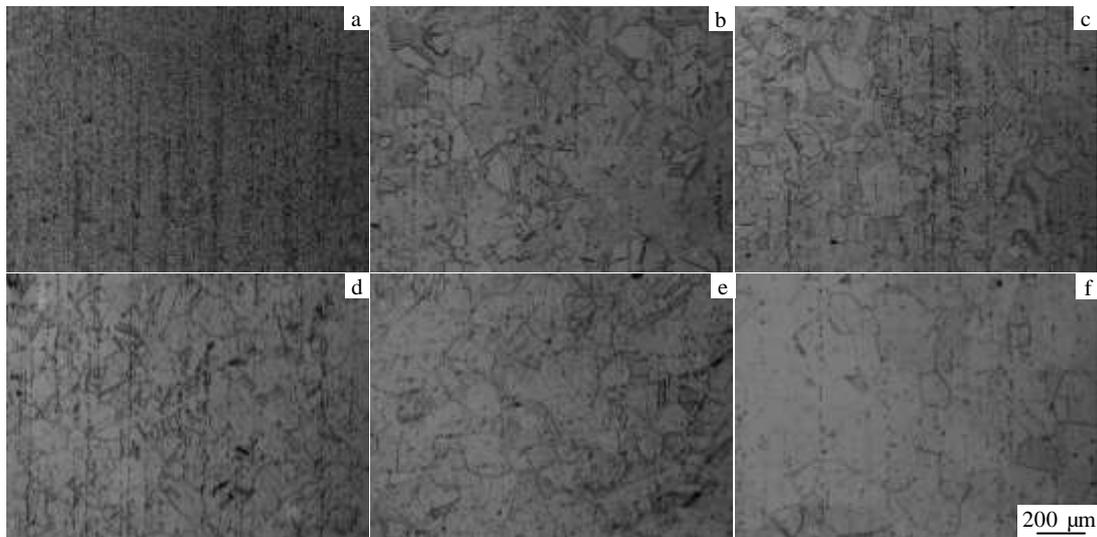


图 2 固溶处理后合金的组织形貌

Fig.2 Microstructure of GH3535 alloy after different solution heat treatment: (a) hot-rolled alloy; (b) 1177 °C, 20 min; (c) 1177 °C, 40 min; (d) 1177 °C, 60 min; (e) 1220 °C, 40 min; and (f) 1260 °C, 40 min

图, 可见合金的菊池花样质量良好。图 3c, 3d 为晶粒取向图, 可以看出固溶处理后, 合金组织中有大量的退火孪晶出现。图 3e, 3f 为合金相分布图, 其中蓝色标识为碳化物, 而红色表示为 γ 基体。不同条件的固溶热处理后合金的晶粒尺寸和碳化物的面积分数都可以通过分析 EBSD 数据获得, 如图 4 所示。结合图 2, 图 3 和图 4, 可以分析热轧态合金在固溶热处理过程中的组织演化过程(颜色效果见数字版)。

对比图 2a 和 2b 可见, 原始热轧态合金在 1177 °C 固溶 20 min 后呈典型的镍基合金显微组织形貌并出现一定数量的退火孪晶。在 1177 °C 保温 20 min 后, 热轧态合金中的形变储存能得以释放, 合金发生了完全再结晶和晶粒长大, 主要体现在组织中原有的变形小晶粒 (8.17 μm) 被再结晶形成的大晶粒 (81 μm) 完全吞噬。在这个阶段, 碳化物面积分数从 0.7% 略微下降至 0.64%。在 1177 °C 下延长固溶时间分别至 40 和 60 min, 合金的晶粒尺寸变化不明显(图 2c, 2d), 但是 M_6C 碳化物的面积分数从 0.64 % 下降至 0.4% (图 4a)。这个现象说明在 1177 °C 的高温下, 再结晶过程迅速进行, 在 20 min 内已经完成, 固溶热处理温度 1177 °C 不足以驱动晶粒进一步的长大。当固溶温度提高至 1220 °C 保温 40 min 后发现晶粒尺寸进一步增大至 143 μm 左右, 同时组织内部的链状 M_6C 碳化物形态消失, 碳化物以弥散状态分布(图 2e)。进一步提高固溶温度至 1260 °C, 40 min, 晶粒尺寸发生异常长大, 平均晶粒尺寸达到 215 μm 左右, 个别晶粒甚至更大, 晶粒内碳化物几乎完全消失(图 2f)。

对比图 2 和图 4b, 可以发现热轧态 GH3535 合金在固溶热处理后的组织演化有强烈温度依存性。当固溶温度超过 1177 °C 后, 合金的晶粒长大和碳化物溶解动力学都显著加快。再结晶晶粒长大完成之后, 再结晶晶界由于界面张力的作用继续向能量降低的方向移动。晶粒长大速度又与晶界迁移机制有关。由于晶界迁移速度对温度有明显的依赖关系, 晶粒长大过程可以看作是一种热激活过程。随着固溶温度的提升, 加速了晶界的迁移。

另外一方面, 从图 4 可以看出晶粒尺寸的长大和碳化物的溶解过程同步进行, 碳化物数量急剧减少的同时晶粒尺寸也在迅速增加, 表明碳化物的数量严重影响合金晶粒尺寸。R. E. Gehlbach^[14] 等在 Hastelloy N 合金也发现类似的现象, 当提高 Mo 或 Si 等促进

M_6C 碳化物形成的元素时, 碳化物数量增加, 晶粒尺寸随之减小。

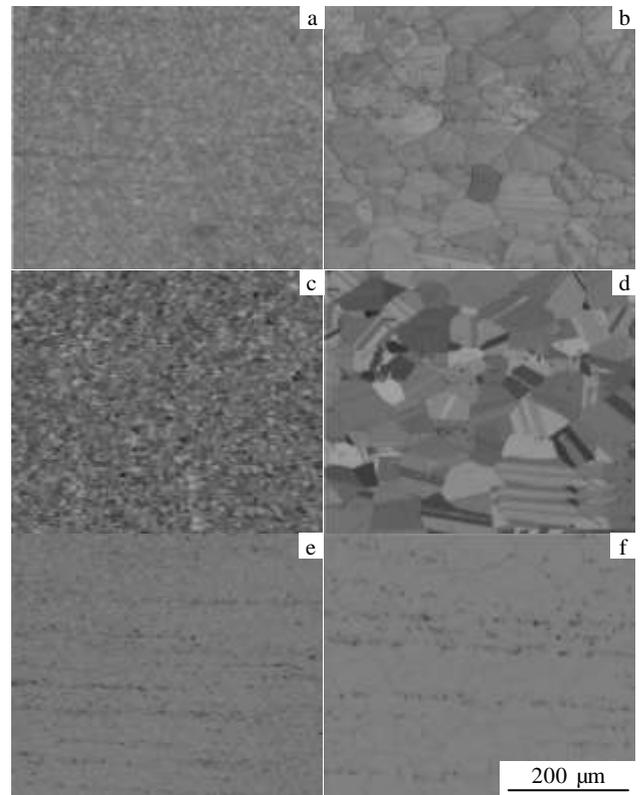


图 3 固溶处理后合金组织的 EBSD 分析

Fig.3 EBSD analyses on typical GH3535 alloy: (a, c, e) hot-rolled alloy, (b, d, f) 1177 °C/60 min; (a, b) band contrast map, (c, d) relative Euler orientation map, and (e, f) map of phase distribution

2.2 固溶处理工艺对合金力学性能的影响

取不同固溶热处理后的合金试样, 对垂直于挤压方向的横截面进行 HRB 硬度测量, 结果如图 5 所示。对于热轧态合金, 其 HRB 硬度很高, 主要源于两方面原因。首先, 热轧态合金中存在严重变形的晶粒, 组织中有加工硬化。其次, 热轧态合金组织中晶粒尺寸细小, 晶界密度高, 能够有效地阻碍变形过程中位错滑移, 最终体现出很高的硬度值。由图 5 可见, 1177 °C, 20 min 固溶处理后合金的 HRB 硬度下降了 11, 也主要源于上述两个强化因素的消失。首先, 变形晶粒通过再结晶晶粒长大完全消除, 使得合金的加工硬化基本消除。其次, 晶粒尺寸增加, 晶界密度降低。随着固溶时间的延长至 60 min, 加工硬化消除和晶粒尺寸长大的效应已经不明显, 碳化物的数量成为这个阶段影响合金硬度的主要因素, 碳化物数量由 0.64% 下降

至 0.4% 使得硬度继续下降。随着固溶温度提高到 1220 和 1260 °C，合金组织又发生明显的晶粒长大和碳化物溶解，合金的硬度随之快速下降。对比图 5a 和 5b 可以看出，固溶温度的影响比固溶时间更为重要。综

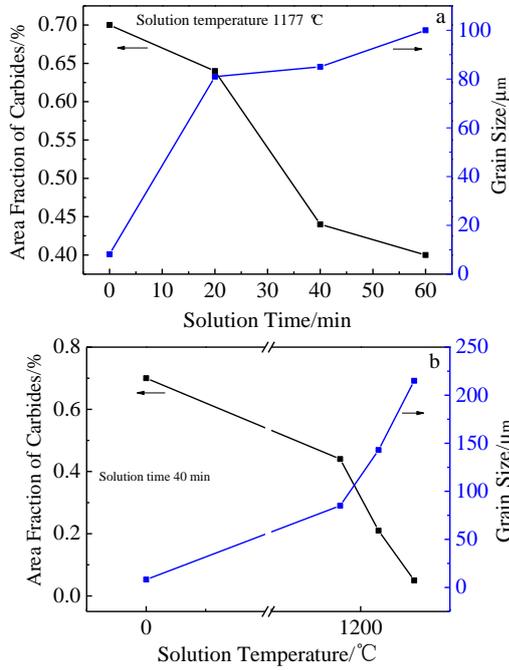


图 4 不同固溶处理条件下 GH3535 合金的晶粒尺寸和碳化物面积分数的变化

Fig.4 Grain size and area fraction of carbides in GH3535 alloy after different solution heat treatments: (a) different solution time at 1177 °C, and (b) different solution temperatures for 40 min

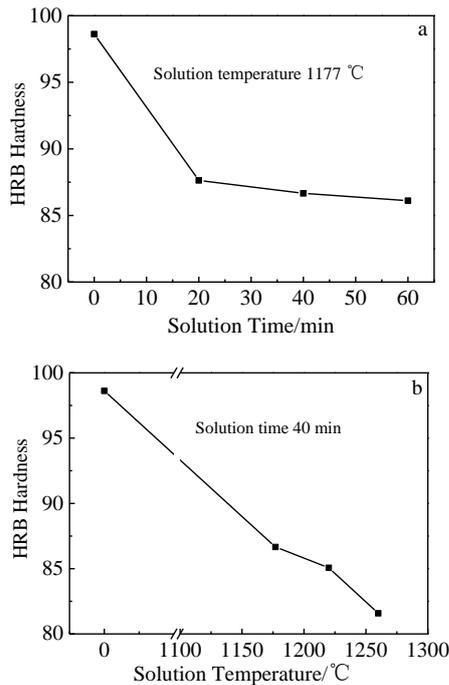


图 5 不同固溶处理条件下 GH3535 合金的硬度值变化
Fig.5 Hardness of GH3535 alloy after different solution treatments: (a) different solution time at 1177 °C and (b) different solution temperatures for 40 min

上所述，在不同固溶热处理条件下，加工硬化消除、晶粒尺寸长大和碳化物溶解协同地交替地发挥作用，使得合金硬度下降，其中加工硬化消除效果最为明显。

图 6 是不同固溶热处理条件下室温拉伸性能的变化趋势图。对比图 5 和图 6，可以发现在 1177 °C 下固溶后合金的强度和硬度变化趋势一致。从图 6 发现，不同于强度和硬度的变化趋势，合金的延伸率在 1177 °C 保温 20 min 后仅有略微上升，当保温时间进一步延长到 40 min 后，延伸率变化显著从 40% 增加到 50%，保温时间 60 min 后延伸率基本保持不变。值得注意的是，从合金从锻态 (0 min) 到 1177 °C 保温 20 min，虽然晶粒尺寸增加，但是碳化物的面积分数仅有略微的下降，这暗示合金的延伸率主要取决于合金中碳化物的数量。当固溶至 40 和 60 min 后，合金中晶粒尺寸和碳化物数量基本保持不变，与之对应的是延伸率也保持不变。如图 6b 所示，将固溶温度提高至 1220 和 1260 °C，延伸率持续上升。这主要源于高温下固溶后，合金晶粒尺寸不断增大，而碳化物几乎完全溶解。

本研究表明，在 1177 °C 甚至更高温度下进行固溶热处理能够得到适当的强度和塑性，合金的性能得到优

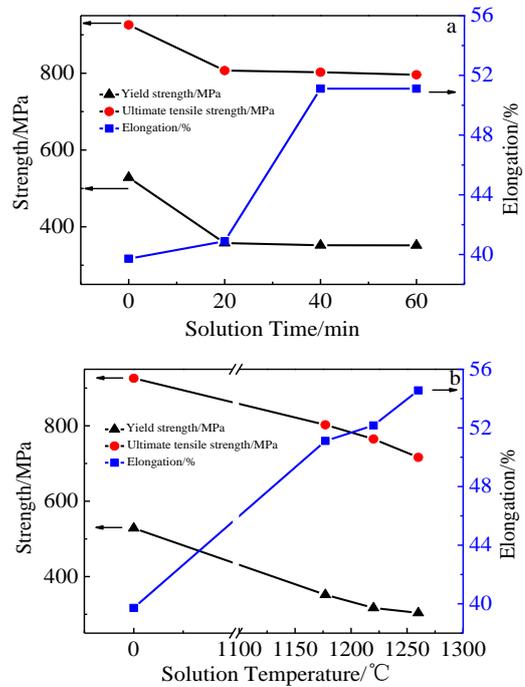


图 6 不同固溶处理条件下 GH3535 合金室温拉伸力学性能的变化

Fig.6 Tensile properties of GH3535 alloy at room temperature after different solution heat treatments: (a) solution at 1177 °C for different time and (b) at different temperatures for 40 min

化。然后在实际生产过程中, 炉温升至目标温度后放入试样(或工件), 保温预定时间后取出水淬, 对于尺寸较大或者形状复杂的工件会在棱角处产生很大的热应力, 易产生损伤。因此冷却方式的控制还有待进一步研究。

3 结 论

1) 热轧态 GH3535 合金经过固溶热处理后碳化物数量与晶粒尺寸同时发生变化, 碳化物抑制晶粒长大。随着固溶温度从 1177 °C 增加到 1260 °C, 晶粒尺寸显著增加, 碳化物数量显著减少并由链状分布转为弥散分布; 在固溶温度 1177 °C 随着保温时间 20 min 增加到 60 min, 在 20 min 前合金发生完全再结晶, 碳化物数量没有明显变化, 超过 40 min 后晶粒尺寸没有显著改变, 但碳化物数量开始减少。

2) 合金的硬度和拉伸强度在 1177 °C 随着保温时间增加而降低, 保温 20 min 后其随保温时间变化趋于平缓; 随着固溶处理温度从 1177 °C 增加到 1260 °C, 合金的硬度和抗拉强度逐渐降低。

3) 晶粒尺寸和碳化物数量协同影响合金断裂延伸率。合金延伸率在 1177 °C 随着保温时间增加而增加, 保温 40 min 后其随保温时间变化趋于平缓; 随着固溶处理温度从 1177 °C 增加到 1260 °C, 合金的延伸率逐渐增加。

参考文献 References

[1] Serp J, Allibert M, Beneš O *et al.* *Progress in Nuclear Energy*[J], 2014, 77: 308

- [2] Waldrop M M. *Nature*[J], 2012, 492: 26
- [3] Uhlir J. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2007, 360: 6
- [4] Ren W, Muralidharan G, Wilson D F *et al.* *ASME 2011 Pressure Vessels and Piping Conference*[C]. Baltimore, Pressure Vessels and Piping Division, 2011: 725
- [5] Swindeman R W. *The Mechanical Properties of INOR-8*[M]. Tenn: Oak Ridge National Lab, 1961: 14
- [6] Carlson Raymond G. *Fatigue Studies of INOR-8*[M]. Ohio: Battelle Memorial Inst, 1959: 9
- [7] Bhattacharyya D, Davis J, Drew M *et al.* *Materials Characterization*[J], 2015, 105: 118
- [8] Xu Z, Jiang L, Dong J *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2015, 620: 197
- [9] Wang Pu(王 璞), Dong Jianxin(董建新). *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(10): 2502
- [10] Xie Jun(谢 君), Tian Sugui(田素贵), Zhou Xiaoming(周晓明) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(10): 447
- [11] Wan Mingpan(万明攀), Zhao Yongqing(赵永庆), Zeng Weidong(曾卫东) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2015, 44(5): 1209
- [12] Tang Zengwu(唐增武), Li Jinshan(李金山), Hu Rui(胡 锐) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程) [J], 2010, 39(7): 1157
- [13] Liu T, Dong J, Wang L *et al.* *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2015, 31(3): 269
- [14] Gehlbach R E, H McCoy Jr. *International Symposium on Structural Stability in Superalloys*[C]. Seven Springs: American Society for Metals, 1968: 346

Effect of Solution Heat Treatment on Microstructure and Properties of GH3535 Superalloy

Zhang Wenzhu¹, Xu Zhoufeng², Jiang Li^{2, 3, 4}

(1. Shanghai University, Shanghai 200072, China)

(2. Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

(3. Thorium Molten Salts Reactor Center, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

(4. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: The effect of solution heat treatment on the microstructure and properties of hot-rolled GH3535 superalloy has been investigated by scanning electron microscope (SEM), electron back scattered diffraction (EBSD) and tensile tests. Results show that significant grain growth and carbide dissolution occur after solution treatment at 1177 °C for 20 min. With the rise of the solution temperature up to 1220 °C and 1260 °C, the grain size grows abnormally and the amounts of M₆C carbides decrease significantly. Tensile tests indicate that higher solution temperature and longer solution time decrease the ultimate tensile strength and improve the elongation. The grain growth and carbide dissolution are responsible for the evolution of tensile properties in GH3535 superalloy after different solution heat treatments.

Key words: GH3535 superalloy; solution heat treatment; tensile properties; carbides

Corresponding author: Jiang Li, Associate Researcher, Thorium Molten Salts Reactor Center, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, P. R. China, Tel: 0086-21-39534077, E-mail: jiangliyx@gmail.com