

# 典型镍基高温合金接近服役条件下的晶界宽化机理

马丹蕊, 郭晶, 张麦仓

(北京科技大学 材料科学与工程学院, 北京 100083)

**摘要:** 本研究以2种高参数先进超超临界电站过热器及再热器管材备选材料(合金A、合金B)为研究对象,系统分析了2种镍基高温合金在长期时效过程中的局部晶界宽化现象、晶界宽化动力学及晶界宽化机理。结果表明,2种合金高温长时效过程宽化晶界区域内主要析出相为 $M_{23}C_6$ 碳化物和晶界 $\gamma'$ 相;2种合金宽化晶界随时效时间的演变遵循JMAK方程。长时效过程2种合金晶界宽化分为3个阶段:阶段一,晶界附近 $M_{23}C_6$ 碳化物回溶,导致晶界 $M_{23}C_6$ 碳化物快速粗化,促使晶界发生迁移;阶段二,在晶界迁移后会析出新的 $M_{23}C_6$ 碳化物,使得晶界区域 $M_{23}C_6$ 碳化物呈多层排列,晶界宽度增加;阶段三,当碳化物粗化速率减慢,在 $M_{23}C_6/\gamma$ 界面处会析出 $\gamma'$ 相,晶界短路扩散,使得 $\gamma'$ 相长大,晶界宽度进一步增加。

**关键词:** 镍基高温合金; 长期时效; 晶界宽化

中图分类号: TG132.3\*3

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2025)04-0964-11

## 1 引言

火力发电依然是能源保障的重要途径,高参数先进超超临界火力发电在未来电力行业仍占有重要地位,而先进超超临界发电机组过热器/再热器用高温材料的组织性能稳定性是发电机组参数提高的关键<sup>[1-3]</sup>。目前,过热器/再热器用镍基高温合金存在的主要问题是高温低应力服役条件下的晶界弱化或损伤<sup>[4-5]</sup>。镍基合金材料的晶界在长期服役过程中组织会发生显著变化,如晶界碳化物成链、晶界宽化,以及晶界上二次相析出等<sup>[6-7]</sup>,这一系列变化会导致晶界的强化作用削弱,可能降低构件的服役寿命。

已有研究者对镍基铸造高温合金在长期时效过程的弯曲晶界进行分析,发现铸造合金在长期时效过程中晶界容易发生粗化,并且热暴露或者服役时间越长,晶界粗化现象越显著<sup>[8-10]</sup>;晶界粗化现象与位于晶界上初生碳化物的退化分解有关<sup>[10]</sup>,也与晶界初生 $\gamma'$ 相的粗化长大有关<sup>[9]</sup>。此外,对国产TG700A合金770℃时效2000h后晶界组织观察,发现个别晶界上的 $M_{23}C_6$ 碳化物出现明显粗化,粗化碳化物使得晶界宽度约为正常晶界的2~3倍<sup>[11]</sup>;对GH4145合金730℃/20h时效后的晶界组织观察,发现局部晶界宽化主要是因为晶界局部碳含量增加, $M_{23}C_6$ 相和 $\gamma'$ 相以共析反应机制析出,同时与基体或相邻相满足一定的晶体学取向关系<sup>[12]</sup>。

国内外对镍基高温合金长期时效后的微观组织特征

进行了大量研究<sup>[13-14]</sup>,但对长期时效过程局部晶界损伤现象的研究较少。探究晶界组织演变形成原因及它们之间联系,不仅能研究接近服役条件下镍基高温合金晶界损伤机理,也能针对这一过程采取相应措施,提高组织性能稳定性,延长构件服役寿命。本工作对比研究了可在接近700℃长期服役的管材用镍基试验合金:A合金和B合金。2种合金分别在Inconel740H和Alloy617B合金的基础上,进行节Co低Mo型成分调整及组织优化设计。本研究主要分析2种合金在高温长时效条件下晶界宽化行为及宽化机制,结果可为该类或同类合金的设计、改型及工程应用提供参考。

## 2 实验

本实验使用的2种试验合金:A合金和B合金,分别基于Inconel740H和Alloy617B合金。Inconel740H进行节Co处理,Co质量分数由20%降至14%;Alloy617B进行低Mo处理,Mo质量分数由9%降至5.88%,合金主要化学成分如表1所示。试验合金均采用真空感应熔炼(VIM)+电渣重熔工艺(ESR),冶炼成500kg合金铸锭;经均匀化退火后,在快锻水压机开坯锻造成 $\Phi 110$ mm的棒材,在棒材上切取直径15mm的圆棒试样,进行1150℃/40min固溶处理及800℃/16h,空冷,时效处理。切取系列小样品放入760和800℃的热处理炉中进行长期时效处理,时效时间分别为100、500、1000、3000和5000h。

收稿日期:2024-04-08

基金项目:国家自然科学基金(51971016)

作者简介:马丹蕊,女,1998年生,北京科技大学材料科学与工程学院,北京100083,电话:010-62332884,E-mail:m202210342@xs.ustb.edu.cn

表1 2合金主要化学成分

Table 1 Main chemical composition of the two alloys (wt%)

Alloy	Cr	Co	Mo	Al	Ti	Nb	C	W	B	Ni
A	24.00	14.00	0.50	1.50	1.50	1.50	0.030	1.00	-	Bal.
B	20.16	14.37	5.88	1.57	1.50	1.55	0.051	1.04	0.003	Bal.

试样经机械研磨抛光,用20%  $H_2SO_4$ +80%  $CH_3OH$ 溶液进行电解抛光,电解参数18 V、6 s。利用ZEISS SUPRA 55型场发射扫描电子显微镜(SEM)观察试样的微观组织。采用Oxford X-Max能谱仪(EDS)确定析出相的元素成分。使用FEI Tecnai G2 F20透射电子显微镜(TEM)确定合金不同物相的形貌和晶体结构、元素分布。其中TEM样品的制备过程为,切取 $\Phi 5$  mm $\times$ 0.4 mm的小圆片,研磨至厚度40~50  $\mu m$ ,后冲切成 $\Phi 3$  mm的小圆片,用5%  $HClO_4$ - $CH_3OH$ 溶液对其进行电解双喷减薄,温度-50  $^{\circ}C$ ,电流50~60 mA,电压70 V。

借助Image J软件对SEM图像晶界尺寸进行测量。对宽化晶界尺寸进行统计时,随机选取包含宽化晶界区域的5张放大5000倍的SEM照片,选取其中10~15条宽化晶界进行测量,取算数平均值为该条件宽化晶界的宽度,测量时沿垂直晶界方向包含晶界析出相的最大宽度。

### 3 结果与分析

#### 3.1 2种合金时效过程的主要析出相

等温时效后,A合金和B合金主要析出相相同,晶内主要是 $\gamma'$ 相,晶界是富Cr的 $M_{23}C_6$ 碳化物,如图1所示。同时注意到晶界附近碳化物主要分为2种,一种是短棒

状或块状富Cr的 $M_{23}C_6$ 碳化物,另一种是大块状富Nb、Ti的MC碳化物。

#### 3.2 2种合金时效过程的晶界演化

A合金和B合金长期时效过程的晶界演化相似,包括2种类型的晶界,如图2所示,一种是宽度较小的晶界,称为普通晶界;另一种是宽度明显增加的晶界,称为宽化晶界,2种晶界上析出相都是富Cr的 $M_{23}C_6$ 碳化物。普通晶界上覆盖着细小、连续的碳化物颗粒;宽化型晶界的碳化物呈粗块、连续型分布。2种类型晶界在时效过程中的尺寸变化规律不同,普通晶界尺寸略有增加,而宽化晶界尺寸显著增加。

2种合金时效过程晶界宽度变化速率如表2所示。可以看出,2种合金宽化晶界尺寸变化趋势相同,都是先加速后减速,分为三个阶段。时效时间在100 h之前,宽化晶界宽度增加平均速率大于1.0 nm/h,为急剧粗化阶段;时效时间在100~1000 h范围时,宽化晶界宽度增加平均速率在0.2~1.0 nm/h之间,为快速粗化阶段;时效时间在1000~5000 h范围时,宽化晶界宽度增加平均速率小于0.2 nm/h,为缓慢粗化阶段。两种合金不同点在于B合金的宽化速率比A合金大,是由于两合金的成分差异,B合金的Mo、C元素明显高于A合金所导致。

#### 3.3 2种合金时效过程宽化晶界析出相及元素分布

A合金经800  $^{\circ}C$ /5000 h等温时效后宽化晶界形貌及元素分布如图3所示。图3a、3b是宽化晶界区域明场像,图3b中晶界宽度约为0.8  $\mu m$ ,晶界上分布着白色和黑色2种衬度不同的相,黑色相是宽化晶界的主要组成相,白色块状相分布在宽化晶界两侧。图3c、3d为2种析出相

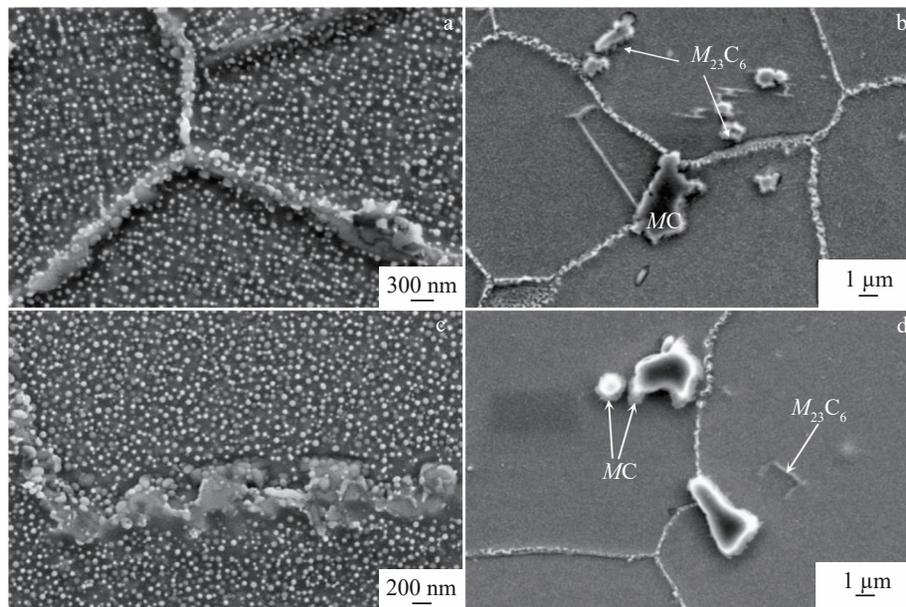
图1 760  $^{\circ}C$ /100 h等温时效后晶内和晶界主要析出相的SEM照片

Fig.1 SEM images of main precipitates in the grains and at grain boundaries after isothermal aging at 760  $^{\circ}C$  for 100 h: (a-b) alloy A and (c-d) alloy B

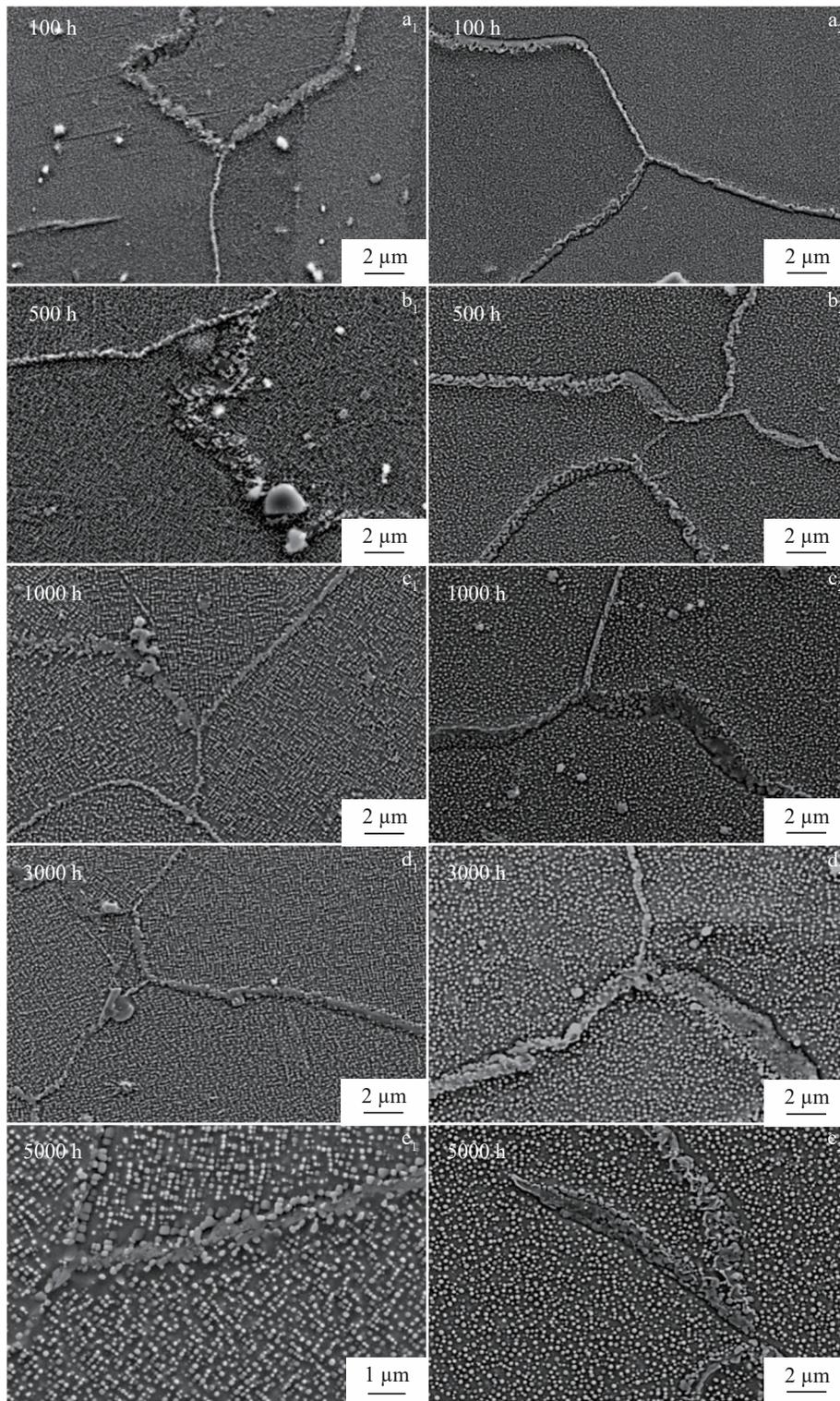


图2 A合金760 °C和B合金800 °C时效不同时间后的晶界SEM照片

Fig.2 SEM images of grain boundaries of alloy A aged at 760 °C (a<sub>1</sub>-e<sub>1</sub>) and alloy B aged at 800 °C (a<sub>2</sub>-e<sub>2</sub>) for various time

的衍射分析结果,白色析出相为 $\gamma'$ 相,尺寸在280 nm左右,与下侧晶粒保持共格关系。黑色析出相为 $M_{23}C_6$ 碳化物,在 $[011]$ 晶带轴下,与上侧晶粒存在 $(11\bar{1})_{M_{23}C_6} // (11\bar{1})_{\gamma} // (11\bar{1})_{\gamma}$ 的共格取向关系。

由图3中C和Cr的元素分布可知,晶界上 $M_{23}C_6$ 碳化

物呈链状分布,碳化物表面呈弯曲态,在某些区域发生明显长大。由Al和Ti元素分布图可知, $\gamma'$ 相分布在 $M_{23}C_6$ 碳化物界面处呈方形,与晶内 $\gamma'$ 相形貌相同,但尺寸是晶内 $\gamma'$ 相的2~3倍。 $\gamma'$ 相与碳化物尺寸呈相反规律,即 $\gamma'$ 相尺寸大的位置,碳化物的尺寸就较小,反之亦然。说明了 $\gamma'$

表2 2种合金时效过程中晶界宽度的变化速率  
Table 2 Variation rate of grain boundary width during aging process of two alloys

Grain boundary (GB)	0-100 h		100-1000 h		1000-5000 h	
	Width/nm	Variation rate/nm·h <sup>-1</sup>	Width/nm	Variation rate/nm·h <sup>-1</sup>	Width/nm	Variation rate/nm·h <sup>-1</sup>
Ordinary GB of alloy A	144-165	0.021	165-200	0.039	200-300	0.025
Widened GB of alloy A (760 °C)	144-250	1.060	250-489	0.266	489-959	0.118
Widened GB of alloy A (800 °C)	144-286	1.420	286-668	0.424	668-1212	0.136
Ordinary GB of alloy B	160-195	0.350	195-220	0.028	220-300	0.020
Widened GB of alloy B (760 °C)	160-580	4.200	580-945	0.406	945-1230	0.071
Widened GB of alloy B (800 °C)	160-645	4.940	645-1061	0.452	1061-1610	0.137

相与M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>碳化物长大有互抑制作用<sup>[14]</sup>。

B合金800 °C/1000 h等温时效后宽化晶界形貌及元素分布如图4所示。图4a的明场像可知，晶界内分布两层黑色析出相，且相互连接，其中Cr和Mo元素质量分数分别为63.68%和13.58%。选区衍射分析结果如图4b所示，确定其为富Cr的M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>碳化物。从元素面分布图可得宽化晶界内碳化物表面无γ'相析出，仅存在呈两层排列的M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>碳化物链。

通过TEM观察和晶界处元素面分析可知，晶界宽化首先会经历晶界处碳化物粗化，由图1a、1c的小颗粒和块状碳化物析出相转变为图5的长条状碳化物和大尺寸析出相，随后演变为链状或多层状，如图6黄色虚线所示；最后晶界处M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>碳化物界面处析出γ'相，如图3。所以，宽化晶界因为晶界内的γ'相和碳化物发生粗化，与时

效温度和时效时间有关，为元素扩散控制的过程。

## 4 分析与讨论

### 4.1 晶界宽化的动力学方程

时效过程中的晶界宽化是一个相粗化以及新相形成的过程<sup>[15]</sup>。通过测量不同时效温度和时间下的宽化晶界平均宽度，研究晶界宽化与时效时间之间关系， $f(t)$ 表示晶界宽度的变化，可表示为<sup>[15]</sup>：

$$f(t) = \frac{W_t - W_0}{W_f - W_0} \quad (1)$$

式中， $W_0$ 、 $W_t$ 、 $W_f$ 分别为时效前、时效时间为 $t$ 和时效结束后的晶界宽度。其中， $W_f$ 选取时效过程中出现的最大的晶界宽度，将其定义为长期时效后的晶界宽度。

等温 Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK) 动力方程是描述等温相变过程的基本数学模型，适用于量

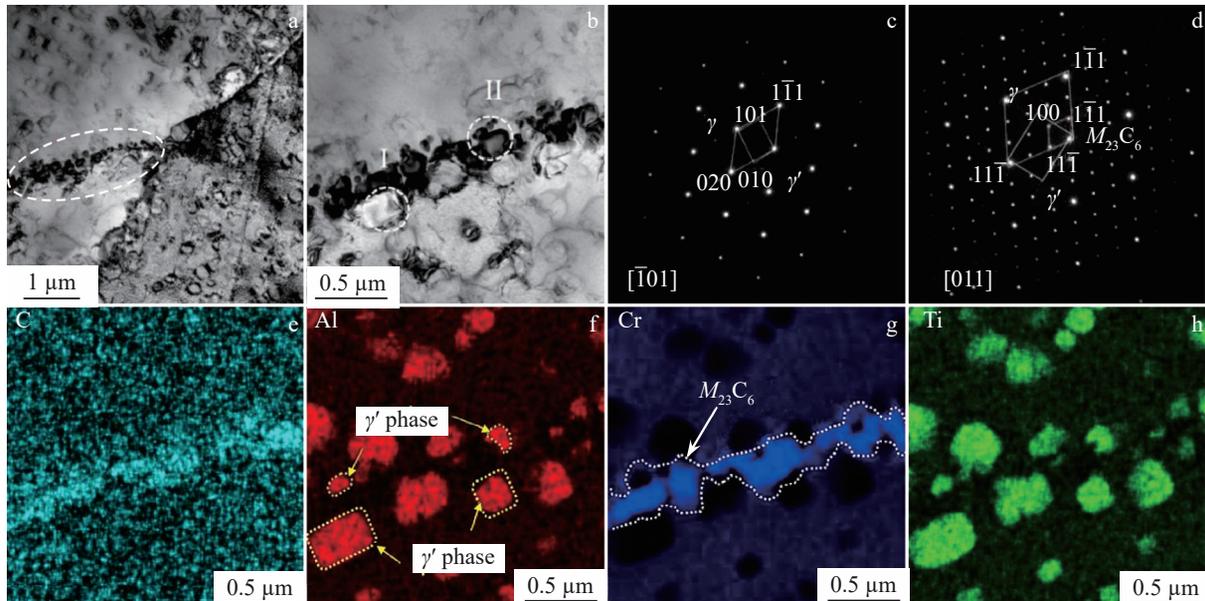


图3 A合金800 °C/5000 h时效后宽化晶界析出相的TEM分析及元素分布图

Fig.3 TEM analyses (a-d) and element distribution (e-h) of precipitation phase of widened grain boundary of alloy A aged at 800 °C for 5000 h: (a-b) bright field images; (c) SAED pattern of region I in Fig.3b; (d) SAED pattern of region II in Fig.3b; (e-h) element distributions of C, Al, Cr, and Ti

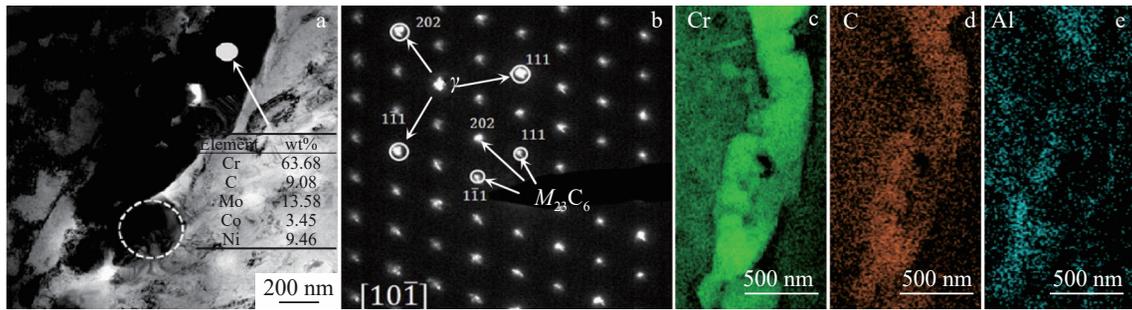


图4 B合金800 °C/1000 h时效后宽化晶界析出相TEM分析及元素分布

Fig.4 TEM analyses (a-b) and element distribution (c-e) of precipitation phase of widened grain boundary of alloy B aged at 800 °C for 1000 h: (a) bright field image; (b) SAED pattern of the white dotted circle in Fig.4a; (c-e) element distributions of Cr, C, and Al

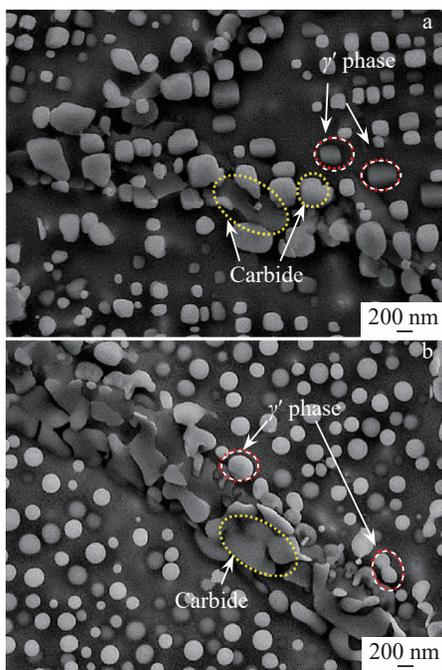


图5 A合金和B合金800 °C/5000 h时效宽化晶界区域

Fig.5 Widened grain boundaries of alloy A (a) and alloy B (b) aged at 800 °C for 5000 h

化等温、多因素作用下的组织参数随时间变化<sup>[16]</sup>。JMAK方程给出了相转变量和时间的关系，主要描述扩散控制的新相析出转变动力学。对于等温转变过程来说， $f(t)$ 与时效时间 $t$ 之间的关系可由式(2)表示：

$$f(t) = 1 - \exp(-kt^n) \quad (2)$$

式中， $k$ 、 $n$ 为常数， $k$ 值代表组织转变速率， $n$ 值代表组织转变的趋势<sup>[17]</sup>，通过与线性拟合可得两者数值。A合金760和800 °C条件下 $\ln\{-\ln[1-f(t)]\}-\ln t$ 线性拟合结果，如图7所示。760 °C时 $n=0.57$ ， $\ln k=-5.62$ ，线性相关系数 $R^2$ 为0.994。800 °C时， $n=0.599$ ， $\ln k=-5.41$ ，线性相关系数 $R^2$ 为0.998。

A合金时效前晶界宽度 $W_0=144.4$  nm，时效过程中出

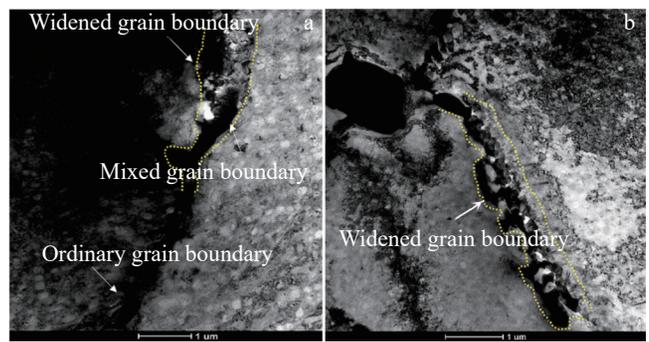


图6 A合金在800 °C/3000 h时效条件下的多种混合晶界和B合金在800 °C/500 h时效条件下的宽化晶界

Fig.6 Multiple mixed grain boundaries of alloy A aged at 800 °C for 3000 h (a) and widened grain boundary of alloy B aged at 800 °C for 500 h (b)

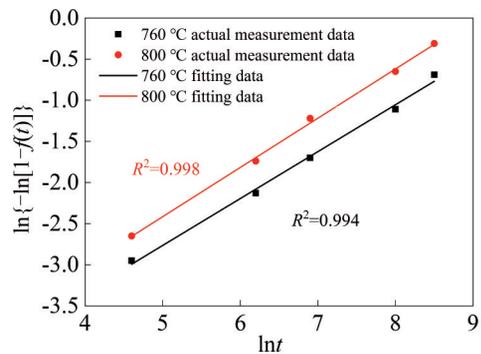


图7 A合金 $\ln\{-\ln[1-f(t)]\}-\ln t$ 关系曲线

Fig.7  $\ln\{-\ln[1-f(t)]\}-\ln t$  relationship lines of alloy A

现的最大的晶界宽度 $W_f=2200$  nm，A合金在760 °C下的宽化晶界尺寸模型为式(3)：

$$W_t = 2055.6 \times [1 - \exp(-0.0036t^{0.57})] + 144.4 \quad (3)$$

800 °C下的宽化晶界尺寸模型为式(4)：

$$W_t = 2055.6 \times [1 - \exp(-0.0045t^{0.599})] + 144.4 \quad (4)$$

同样，B合金760和800℃条件下  $\ln\{-\ln[1-f(t)]\}-\ln t$  线性拟合结果，如图8所示。760℃的  $n=0.315$ ,  $\ln k=-2.91$ , 线性相关系数  $R^2$  为0.999。800℃时,  $n=0.333$ ,  $\ln k=-2.82$ , 线性相关系数  $R^2$  为0.996。

B合金时效前晶界宽度  $W_0=160.2$  nm, 时效过程中出现的最大的晶界宽度  $W_f=2200$  nm, B合金在760℃下的宽化晶界尺寸模型为式(5):

$$W_t = 2039.8 \times [1 - \exp(-0.0545t^{0.315})] + 160.2 \quad (5)$$

800℃下的宽化晶界尺寸模型为式(6):

$$W_t = 2039.8 \times [1 - \exp(-0.0596t^{0.333})] + 160.2 \quad (6)$$

图9为A合金和B合金在760和800℃时效条件下, 宽化晶界尺寸随时效时间变化的实际测量值与计算值比较, 实验结果与预测结果吻合性较好。说明高温时效过程, 两合金的宽化晶界随时效时间演变遵循JMAK方程, 并且根据JMAK方程得到的两合金在760和800℃宽化晶界尺寸模型能较为准确预测其宽化行为。

对A、B两合金  $k$  和  $n$  值分析可知, 2个温度下  $n$  值基本接近, 说明2个温度下宽化晶界产生趋势相近。但800℃条件下  $k$  值大于760℃, 说明温度升高, 宽化晶界宽化速率更快。上述结果与电镜组织观察结果相同, 即800℃时的宽化晶界平均尺寸都高于760℃。同时, B合金  $k$  值是A合金的十几倍, 所以B合金在时效过程的晶界宽化速率是明显高于A合金。

## 4.2 晶界宽化机制

### 4.2.1 晶界附近 $M_{23}C_6$ 碳化物回溶

图10a、10b为760℃/100h时效后晶界附近  $M_{23}C_6$  碳化物演变。可以看出, 经100h时效, A合金晶界碳化物形貌发生明显改变, 碳化物内部分布着大量类  $\gamma'$  相颗粒, 元素分析显示均为  $M_{23}C_6$  碳化物颗粒。时效过程中晶界附近的一次  $M_{23}C_6$  碳化物回溶分解, 导致晶界处  $M_{23}C_6$  无规则粗化, 增大了晶界宽度。B合金晶界附近  $M_{23}C_6$  碳化物在时效过程中形貌也发生明显变化。图10b中短棒状析出相是二次  $M_{23}C_6$  碳化物, 时效过程中发生回溶, 尺寸

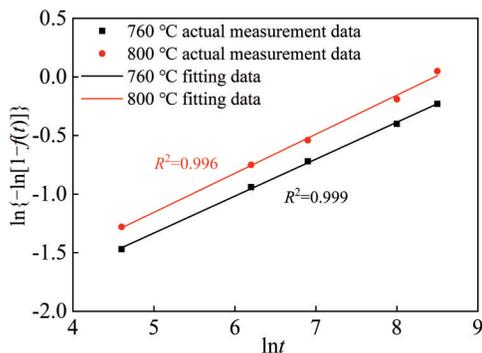


图8 B合金  $\ln\{-\ln[1-f(t)]\}-\ln t$  关系曲线

Fig.8  $\ln\{-\ln[1-f(t)]\}-\ln t$  relationship lines of alloy B

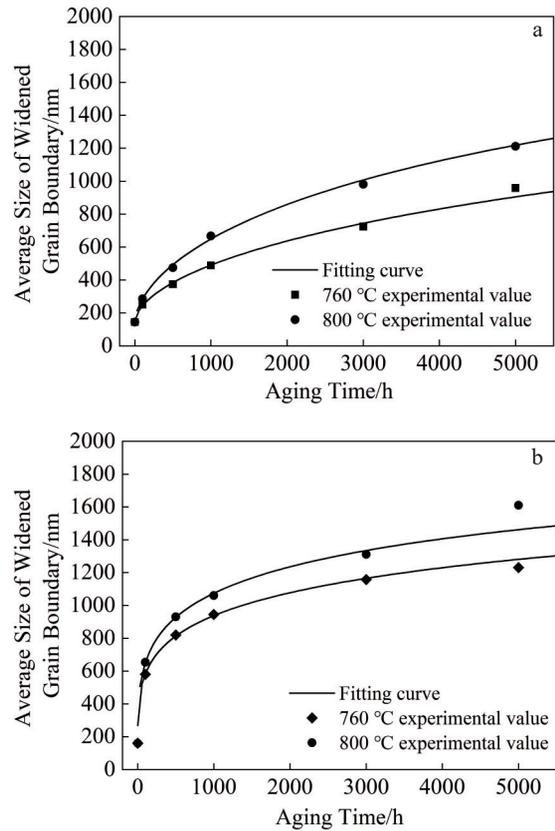


图9 A合金和B合金宽化晶界尺寸实验值和预测值

Fig.9 Experimental and predicted values of widened grain boundary size of alloy A (a) and alloy B (b)

不断变小, 表3是图10各标记位置的元素含量, 宽化晶界区左侧与基体之间存在清晰的界面(白色虚线所示), 宽化晶界区右侧与晶界附近二次  $M_{23}C_6$  之间发生相互作用。

A合金和B合金在760℃/100h时效过程宽化晶界都与晶界附近一次和二级的  $M_{23}C_6$  碳化物有直接联系, 综合分析发现晶界附近  $M_{23}C_6$  碳化物回溶越多, 宽化晶界的尺寸也越大。原因在于晶界附近碳化物的演变会使局部区域元素发生波动。在760~800℃时效100h以内, 晶界附近  $M_{23}C_6$  碳化物会逐渐回溶, 释放出C、Cr、Mo等元素, 这些元素在时效过程中会扩散到晶界中, 引起晶界内  $M_{23}C_6$  碳化物粗化<sup>[18-19]</sup>。粗化后的  $M_{23}C_6$  碳化物, 对晶界的钉扎作用减弱, 使得晶界前沿的界面脱钉而向前迁移<sup>[20]</sup>。

急剧粗化阶段(<100h)晶界附近  $M_{23}C_6$  碳化物回溶, 给其周边晶界  $M_{23}C_6$  碳化物提供了源源不断的元素补给, 导致晶界  $M_{23}C_6$  碳化物快速粗化, 促使晶界发生迁移, 晶界宽度也在这一过程急剧增大。随着时效时间的延长, 晶界附近  $M_{23}C_6$  碳化物回溶完全, 元素供给减少, 碳化物粗化速率也相应减缓, 晶界的宽化速率也相应减缓。

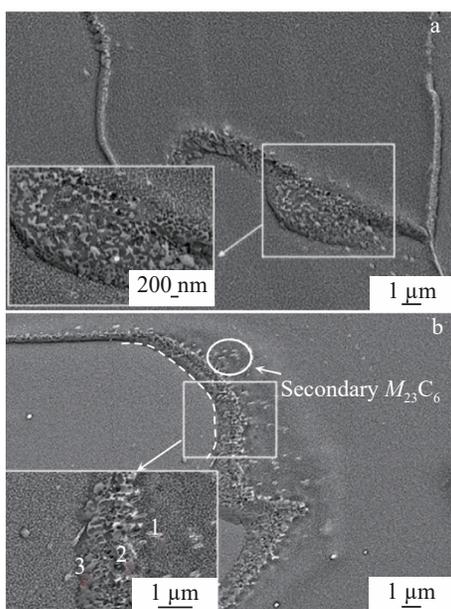


图 10 760 °C/100 h 时效后晶界附近  $M_{23}C_6$  碳化物演变

Fig.10 Evolution of  $M_{23}C_6$  carbides near grain boundaries after aging at 760 °C for 100 h: (a) alloy A and (b) alloy B

表 3 图 10 中标记位置元素含量

Table 3 Element content of marked positions in Fig.10 (wt%)

No.	Cr	Ni	Al	Ti	C	Co
1	18.7	53.1	1.7	-	-	13.7
2	31.8	36.3	2.0	1.8	10.7	6.5
3	37.7	33.2	1.8	1.9	-	6.1

#### 4.2.2 晶界 $M_{23}C_6$ 碳化物多层排列

时效时间大于 100 h 后,宽化晶界碳化物呈现多层排列现象,这是宽化晶界与普通晶界最显著的区别。图 11 中 A 合金 800 °C/5000 h 时效后宽化晶界区碳化物呈多层排列。图 11a 明场像观察到晶界区域排列着两层黑色块状析出相,1 和 2 位置析出相互连接,3 和 4 位置析出相呈小颗粒状,前者析出相尺寸明显大于后者。图 11b 为 1 位置析出相的衍射斑点,图中存在 2 套相同的衍射斑点,均为  $M_{23}C_6$  碳化物,说明 1 位置处 2 个碳化物相互接触,部分区域发生重合。图 11c 为 3 位置析出相的衍射斑点,也为  $M_{23}C_6$  碳化物。宽化区域内的大多数  $M_{23}C_6$  碳化物具有相同取向,且与 1、3 位置取向相同。从 Cr、Al 和 Ni 元素面分布结果可知,  $M_{23}C_6$  碳化物已充分长大,完全覆盖晶界,变为粗的连续碳化物链。对图 11 中各位置碳化物进行成分分析,如表 4 所示, Cr、Mo 元素含量存在明显差异。

图 12 是 B 合金 800 °C/500 h 时效后观察到宽化晶界区域的碳化物多层排列现象。图 12a 明场像中黑色碳化物呈 3 层排列,每层碳化物形貌都不同。第一层对应 I 区

域(白色虚线),碳化物呈粗链状,尺寸最大;第 II 层(橙色虚线)碳化物沿平行晶界方向长大,相互连接呈长条状;第 III 层(绿色虚线)碳化物,呈小颗粒状聚集分布,尺寸最小。从 Cr、Al 等元素面分布图中直观看到宽化晶界区域的 3 层不同形貌碳化物分布。对图 12 中各位置碳化物进行成分分析,如表 5 所示, Cr、Mo 元素含量也存在明显差异。3 层碳化物的形貌恰好与等温时效碳化物链状粗化过程相对应,第 III 层对应碳化物析出阶段,  $M_{23}C_6$  碳化物在晶界位错缠结处快速形核<sup>[21]</sup>,与基体一侧存在共格取向关系,向另一侧呈椭圆状长大。随着时间延长,  $M_{23}C_6$  碳化物进入第 2 阶段,析出量增加,尺寸增大,间距缩短<sup>[22]</sup>,沿平行晶界方向长大,由于碳化物之间取向相近,会逐渐相互连接呈长条状,各长条状之间存在间隙,变成一条细的半连续碳化物链,对应第 II 层碳化物形貌。第 3 阶段  $M_{23}C_6$  碳化物呈半连续状,完全覆盖晶界,变为粗的连续碳化物链,与第 I 层  $M_{23}C_6$  碳化物形貌相近。

综合图 11 和图 12 分析发现, A、B 合金晶界碳化物呈多层排列,具有 2 个明显规律:一是宽化晶界区域每层  $M_{23}C_6$  碳化物的形貌和尺寸都存在明显差异,呈现一侧尺寸较大,另一侧尺寸较小的现象;二是宽化晶界内每层  $M_{23}C_6$  碳化物的 Cr、Mo 元素含量存在明显不同。因为 Cr、Mo 元素在时效过程中会逐渐取代  $M_{23}C_6$  碳化物中的其他元素,所以其含量随着时间延长而逐渐富集<sup>[23]</sup>。上述每层碳化物形貌和成分差异间接反映每层  $M_{23}C_6$  碳化物析出时间不同。

分析发现, A、B 合金宽化晶界区域,  $M_{23}C_6$  碳化物会与一侧晶粒存在共格取向关系,向另一晶粒生长。因为  $M_{23}C_6$  碳化物在长大过程中取向不发生改变<sup>[24]</sup>,所以推测多层碳化物也是在一侧晶粒先析出。碳化物形态和成分不同与碳化物粗化进程有关<sup>[23]</sup>。  $M_{23}C_6$  碳化物尺寸越大, Cr、Mo 质量分数越高,对应着晶界处析出时间越早,进而在时效过程中进一步长大。反之 Cr、Mo 质量分数越低,析出时间越晚,时效过程中来不及长大,呈小颗粒状。

宽化晶界处  $M_{23}C_6$  碳化物差异析出也可能与晶界迁移有关。晶界迁移后原来的  $M_{23}C_6$  碳化物会遗留在晶粒中,迁移区内 C、Cr 元素快速扩散,会析出新的  $M_{23}C_6$  碳化物颗粒。

#### 4.2.3 晶界 $M_{23}C_6$ 碳化物界面处形成 $\gamma'$ 相

宽化晶界区域存在晶界迁移,当晶界迁移前沿基体内 Cr、C 元素含量减少到不足以提供晶界处新的  $M_{23}C_6$  碳化物形核长大时,碳化物粗化速率减慢<sup>[25]</sup>,晶界迁移速率减慢,在  $M_{23}C_6/\gamma$  界面处会析出  $\gamma'$  相。  $\gamma'$  相在  $M_{23}C_6$  碳化物与  $\gamma$  基体之间,通常呈不规则状或与晶内  $\gamma'$  相形态相同。

图 13 是跨晶界区域线扫描结果,发现晶界区域的元素分布与两侧晶粒内部明显不同。在晶界区域 Cr 元素的含量最高,其次是 Mo 元素。因为微量 C 含量会影响

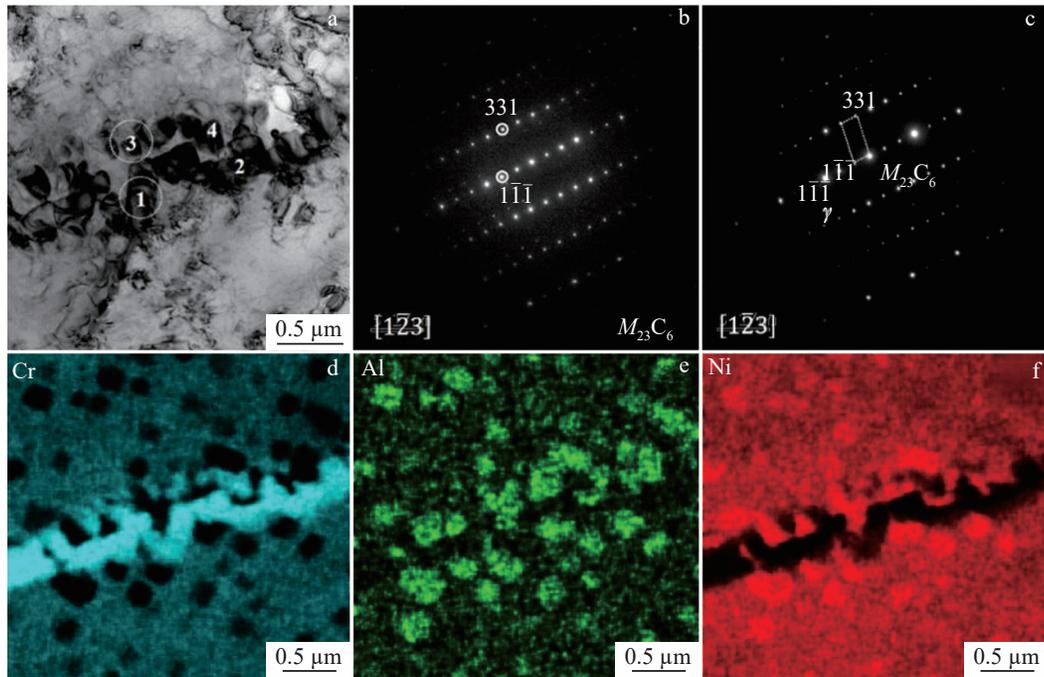


图 11 A 合金 800 °C/5000 h 时效后宽化晶界区 TEM 分析和元素分布

Fig.11 TEM analyses (a–c) and element distributions (d–f) in the widened grain boundary region of alloy A after aging at 800 °C for 5000 h: (a) bright field image; (b) SAED pattern of position 1 in Fig.11a; (c) SAED pattern of position 3 in Fig.11a; (d–f) element distribution mappings of Cr, Al, and Ni

表 4 图 11 标记位置元素含量

Table 4 Element content of marked positions in Fig.11 (wt%)

No.	Cr	Ni	Al	Ti	C	Mo
1	81.71	14.80	0.03	0.08	-	3.38
2	91.09	5.77	0.11	0.03	-	2.99
3	52.95	40.68	1.54	2.45	-	1.92
4	61.87	35.85	0.18	0.22	-	1.88

其他元素的分布趋势，所以线扫过程中未选择 C 元素。在贫 Cr 区两侧，出现了 Al、Ti 和 Ni 元素的富集峰，这一区域正是  $\gamma'$  相析出区<sup>[26]</sup>。原因是  $M_{23}C_6$  碳化物粗化后，碳化物周围的 Al、Ti 元素含量贫化，Al、Ti 元素会通过上坡扩散堆积到  $M_{23}C_6/\gamma$  界面，形成了镍基体与  $\gamma'$  相的过饱和状态，而这种状态非常不稳定，会在  $M_{23}C_6/\gamma$  界面快速析出  $\gamma'$  相 ( $Ni_3(Al, Ti)$ ) 结构<sup>[13,27]</sup>。随着时效时间的延长， $M_{23}C_6$  碳化物表面新析出  $\gamma'$  相会增加。所以， $M_{23}C_6$  碳化物粗化后在  $M_{23}C_6/\gamma$  基体之间析出  $\gamma'$  相。

宽化晶界区域包括 1 个  $M_{23}C_6$  碳化物形成元素富集区，和 2 个宽度不同的  $\gamma'$  相形成元素富集区，且两侧  $\gamma'$  相形成元素宽度不同。这一现象形成的原因是晶界碳化物两侧  $\gamma'$  相析出时间和数量存在差异，这种差异也与晶界  $M_{23}C_6$  碳化物多层粗化有关。图 13 中白色虚线位置是原始晶界位置，右侧颗粒相所在位置是迁移晶界位置。在

$M_{23}C_6$  碳化物粗化过程中，原始晶界位置  $M_{23}C_6/\gamma$  界面遗留在晶内，其 Al、Ti 元素扩散较慢，所以在  $M_{23}C_6/\gamma$  界面会出现 Al、Ti 元素小范围富集。而新析出的  $M_{23}C_6$  碳化物位于晶界位置，晶界短路扩散，会使  $M_{23}C_6/\gamma$  界面处较高 Al、Ti 元素富集，所以  $\gamma'$  相的形核和长大也容易发生，此区域的 Al、Ti 元素富集区域较宽。

$\gamma'$  相在晶界析出后开始长大， $\gamma'$  相长大是  $\gamma'$  相形成元素从基体中扩散到  $\gamma'$  相颗粒中，而其他元素 (Cr、Co、Mo) 会从  $\gamma'$  相扩散出去。因为  $\gamma'$  相是有序的  $L1_2$  结构，Ni 原子一般占据面心位置，Al 原子占据顶点位置，根据第一性原理计算 Cr 原子更倾向占据 Al 原子的位置，所以在  $\gamma'$  相长大过程，更多的 Al 原子的进入，会让 Cr 原子排斥出  $\gamma'$  相<sup>[28-29]</sup>。所以  $\gamma'$  相长大过程中， $\gamma'$  相区域 Cr 元素会进一步降低，也进一步验证 Al、Ti 元素宽的一侧 Cr 元素会比 Al、Ti 元素窄的一侧更低。

宽化晶界区  $\gamma'$  相主要通过 2 种方式长大，第 1 种是尺寸相近的  $\gamma'$  相之间相互合并，第 2 种是晶界上大尺寸  $\gamma'$  相吞并晶内小尺寸  $\gamma'$  相，这一阶段晶界宽化进入缓慢粗化阶段。图 14 中观察到晶界上尺寸相近的  $\gamma'$  相之间合并长大，同时也观察到大尺寸  $\gamma'$  相吞并晶内小尺寸  $\gamma'$  相。晶界上  $\gamma'$  相长大后，晶界宽度会进一步增加。当  $\gamma'$  相长大到一定尺寸后，晶界宽化将会停止。

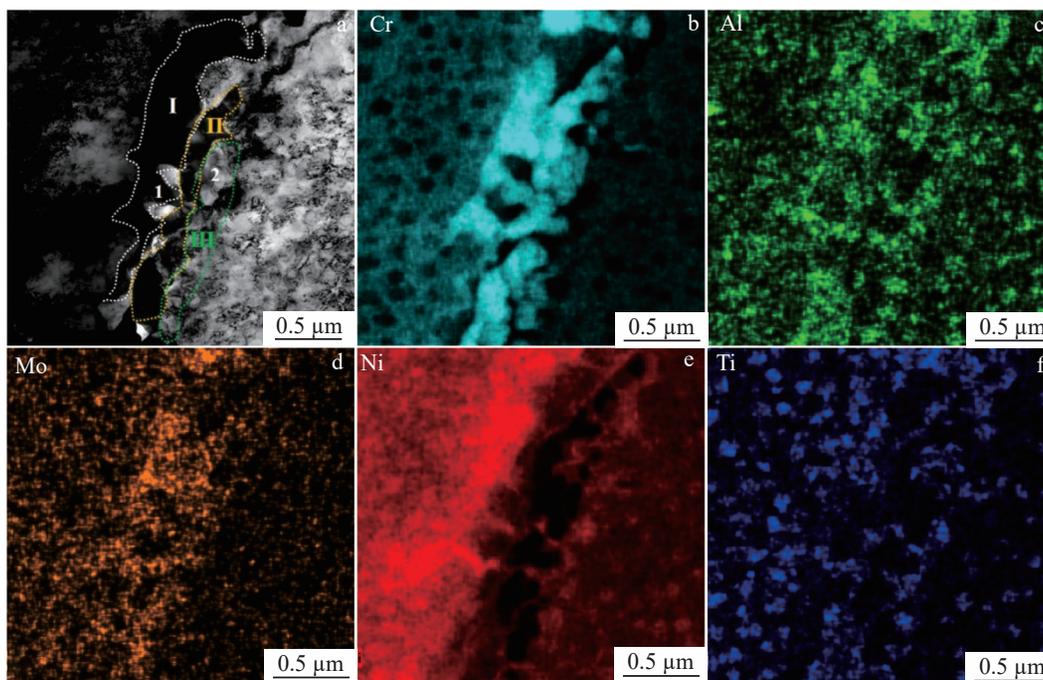


图 12 B 合金 800 °C/500 h 时效后宽化晶界区域 TEM 图片和元素分布

Fig.12 Bright field image (a) and element distributions (b–f) in the widened grain boundary region of alloy B after aging at 800 °C for 500 h: (b) Cr; (c) Al; (d) Mo; (e) Ni; (f) Ti

表 5 图 12 标记位置元素含量

Table 5 Element content of marked positions in Fig.12 (wt%)

No.	Cr	Ni	Al	Ti	C	Mo
1	77.31	5.16	-	-	-	17.51
2	40.04	42.26	1.389	2.08	3.86	10.37

图 15 是等温时效过程宽化晶界的形成示意图。时效初期晶界上析出一次块状  $M_{23}C_6$  碳化物，晶界附近析出二次棒状的  $M_{23}C_6$  碳化物，如图 15a 所示。随着时效延长，晶界附近的一次  $M_{23}C_6$  碳化物或二次  $M_{23}C_6$  碳化物会发生溶解，释放出 Cr、C 等元素会向晶界扩散，直接导致晶界处  $M_{23}C_6$  碳化物不断粗化，如图 15b 所示。粗化后的  $M_{23}C_6$  碳化物对晶界的钉扎作用减弱，使得晶界前沿的界面脱钉，发生迁移。晶界迁移后原晶界的  $M_{23}C_6$  碳化物会遗留在晶粒中，迁移区内析出新  $M_{23}C_6$  碳化物。新  $M_{23}C_6$  碳化物的析出和粗化，会导致晶界宽化，如图 15c 所示。当晶界迁移前沿基体内 Cr、C 元素含量减少到不足以提供晶界处新的  $M_{23}C_6$  碳化物形核长大时，碳化物粗化速率减慢，在  $M_{23}C_6/\gamma$  界面处会析出  $\gamma'$  相，晶界短路扩散和较大原子扩散性，会使晶界面较高 Al、Ti 元素富集，所以  $\gamma'$  相的形核和长大也容易发生。晶界处  $\gamma'$  相长大后，晶界的宽度进一步增加。

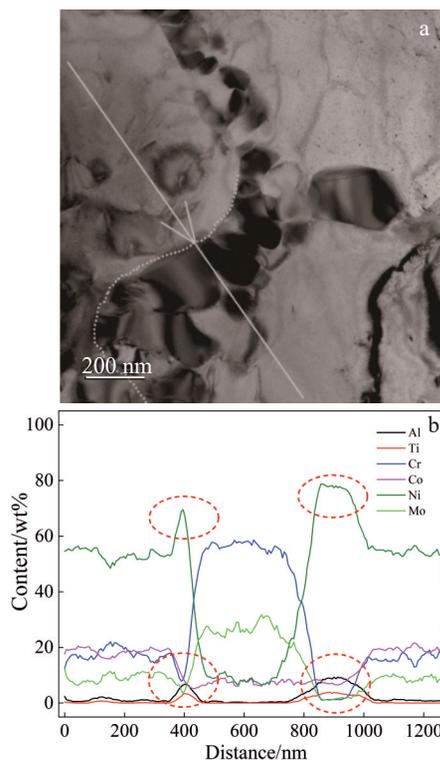


图 13 B 合金 800 °C/3000 h 时效后跨宽化晶界区 SEM 照片和元素分布

Fig.13 SEM image and corresponding line scan results of element distributions across the widened grain boundary region of alloy B after aging at 800 °C for 3000 h

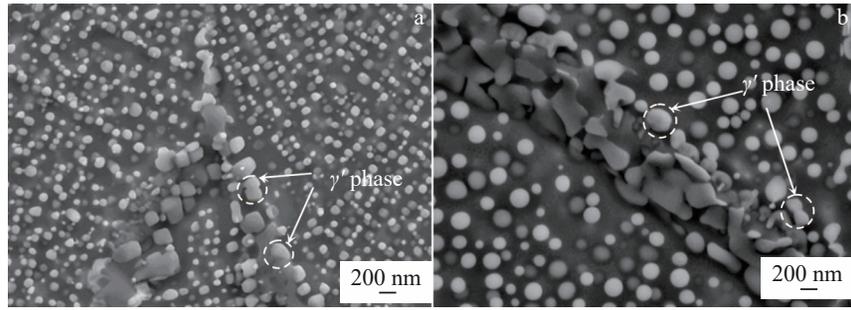


图14 时效后的晶界 $\gamma'$ 相形貌

Fig.14 Morphologies of  $\gamma'$  phase at grain boundary after aging: (a) alloy A aged at 760 °C for 500 h; (b) alloy B aged at 800 °C for 5000 h

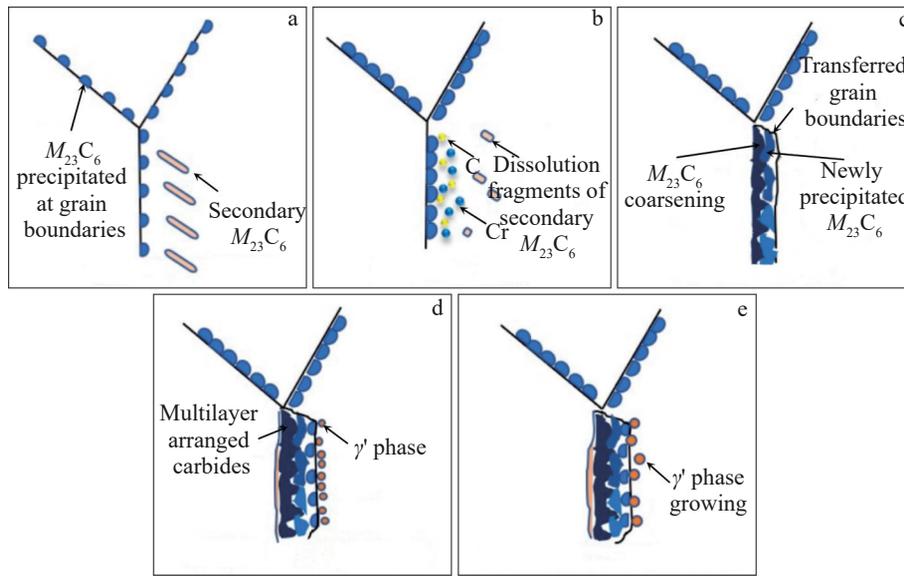


图15 等温时效过程宽化晶界的形成示意图

Fig.15 Schematic diagrams of the formation of widened grain boundary during isothermal aging: (a) initial aging; (b) re-dissolution of intragranular  $M_{23}C_6$  carbide; (c) multi-layer coarsening of  $M_{23}C_6$  carbide at grain boundary; (d) precipitation of  $\gamma$  phase around  $M_{23}C_6$  carbide at grain boundary; (e) merging and growing of  $\gamma'$  phase at the  $M_{23}C_6$  carbide interface

## 5 结论

1) A合金和B合金等温时效过程宽化晶界析出相相同,都为富Cr的 $M_{23}C_6$ 碳化物和 $\gamma'$ 相,B合金的宽化速率比A合金大,是由于两合金的成分差异,B合金的Mo、C元素明显高于A合金所导致。

2) A合金和B合金宽化晶界随时效时间的演变遵循JMAK方程,晶界宽化过程分为3阶段,0~100 h急剧粗化阶段(I阶段);100~1000 h快速粗化阶段(II阶段);1000 h之后缓慢粗化阶段(III阶段)。

3) 等温时效过程A合金和B合金晶界宽化机制分为3个阶段:阶段一,晶界附近 $M_{23}C_6$ 碳化物回溶,导致晶界 $M_{23}C_6$ 碳化物快速粗化,促使晶界发生迁移;阶段二,在晶界迁移后会析出新的 $M_{23}C_6$ 碳化物,使得晶界区域 $M_{23}C_6$ 碳化物呈多层排列,晶界宽度增加;阶段三,当碳化物粗

化速率减慢,在 $M_{23}C_6/\gamma$ 界面处会析出 $\gamma'$ 相,晶界短路扩散,使得 $\gamma'$ 相长大,晶界宽度进一步增加。

## 参考文献 References

- [1] Chi Chengyu(迟成宇), Yu Hongyao(于鸿焘), Xie Xishan(谢锡善). *World Iron & Steel(世界钢铁)*[J], 2013, 13(2): 42
- [2] Wang Jingzhong(王敬忠), Liu Zhengdong(刘正东), Bao Hansheng(包汉生) *et al. Iron and Steel(钢铁)*[J], 2015, 50(8): 1
- [3] Zhang Tao(张涛), Wei Zhigang(卫志刚), Tian Linan(田力男) *et al. Inner Mongolia Electric Power(内蒙古电力技术)* [J], 2015, 33(5): 20
- [4] Wu Q Y, Song H, Swindeman R W *et al. Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2008, 39(11): 2569
- [5] Kontis P, Kostka A, Raabe D. *Acta Materialia*[J], 2019, 166: 158
- [6] Chong Yan, Liu Zhengdong, Godfrey Andy *et al. Materials Science Engineering A*[J], 2014, 589: 153

- [7] Jiang He, Dong Jianxin, Zhang Maicang. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 782: 323
- [8] Qin X Z, Guo J T, Yuan C *et al. Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2007, 38(12): 3014
- [9] Qin Xuezhi(秦学智), Guo Jianting(郭建亭), Yuan Chao(袁超) *et al. Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2010, 46(2): 213
- [10] Qin X Z, Guo J T, Yuan C *et al. Materials Letters*[J], 2008, 62(15): 2275
- [11] Xu Qingshuang(许庆爽). *Microstructural Evolution of Nickel-Based Alloy TG700A in Service Condition*(镍基合金 TG700A 服役条件下的组织演化) [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2018
- [12] Hua Peitao(华培涛), Chen Sibao(陈斯博), Zhang Weihong(张伟红) *et al. Aeronautical Manufacturing Technology*(航空制造技术)[J], 2020, 63(3): 92
- [13] Tytko Darius, Choi Pyuck-Pa, Klöwer Jutta *et al. Acta Materialia* [J], 2012, 60(4): 1731
- [14] Gao Shuang, Hou Jieshan, Guo Yongan *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2017, 704: 302
- [15] 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
- [16] Fu Wantang, Wang Zheng, Jing Tianfu *et al. Journal of Material Science and Technology*[J], 1998, 14(5): 478
- [17] Hou Ruixue(侯瑞雪). *Studies on Precipitation Kinetics of TP304H Austenitic Stainless Steel*(TP304H 奥氏体不锈钢析出动力学研究)[D]. Lanzhou: Lanzhou University of Technology, 2013
- [18] Xiang Xuemei, Yao Zhihao, Dong Jianxin *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 787: 216
- [19] Cheng Yuan(程远), Zhao Xinbao(赵新宝), Yue Quanzhao(岳全召) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2023, 52(7): 2599
- [20] Zhao Yang(赵阳), Wang Lei(王磊), Yu Teng(于腾) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2008, 37(6): 1032
- [21] Li Hui(李慧), Xia Shuang(夏爽), Zhou Bangxin(周邦新). *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2011, 47(7): 853
- [22] Zheng Lei(郑磊), Jiao Shaoyang(焦少阳), Dong Jianxin(董建新) *et al. Journal of Mechanical Engineering*(机械工程学报)[J], 2010, 46(12): 48
- [23] Hu Zhengfei, He Dahai, Mo Fan. *Journal of Iron and Steel Research International*[J], 2015, 22(3): 250
- [24] Godec, M, Balantić D A S. *Scientific Reports*[J], 2016, 6: 29734
- [25] Shi Zhaoxia(石照夏), Xu Guohua(胥国华), Liu Ning(刘宁) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2023, 52(8): 2926
- [26] Zhang Wei(张伟), Chen Zishuai(陈子帅), Dong Ruifeng(董瑞峰) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2023, 52(9): 3170
- [27] Guo Yan, Li Taijiang, Wang Caixia *et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2016, 26(6): 1598
- [28] Almazouzi A, Numakura H, Koiwa M *et al. Intermetallics*[J], 1997, 5(1): 37
- [29] Mekhrabov A O, Akdeniz M V, Arer M M. *Acta Materialia*[J], 1997, 45(3): 1077

## Mechanism of Grain Boundary Widening of Typical Nickel-Based Superalloys Under Near Service Conditions

Ma Danrui, Guo Jing, Zhang Maicang

(School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

**Abstract:** This research focused on two candidate materials (alloy A and alloy B) for superheater and reheater in high-parameter advanced ultra-supercritical power plants. It systematically analyzed the phenomenon of local grain boundary widening, the kinetics, and the mechanism of grain boundary widening of two kinds of Ni-based superalloys during long-term aging. The results show that the main precipitates of two alloys in the widening grain boundary region are  $M_{23}C_6$  carbide and grain boundary  $\gamma'$  phase during high-temperature and long-term aging. The evolution of grain boundary widening of two alloys with aging time follows the JMAK equation. The formation process of grain boundary widening consists of three stages. In the first stage, the  $M_{23}C_6$  carbides near the grain boundaries are treated by meltback, inducing the coarsening of  $M_{23}C_6$  carbides at grain boundary and the grain boundary migration. In the second stage, new  $M_{23}C_6$  carbides are precipitated after grain boundary migrating, which makes  $M_{23}C_6$  carbides in the grain boundary area arrange in multiple layers, and the width of grain boundary increase. In the third stage, the  $\gamma'$  phase will precipitate at the  $M_{23}C_6/\gamma$  interface with the decreased coarsening rate of carbides, and the short-circuit diffusion of grain boundary makes the  $\gamma'$  phase grow and the width of grain boundary further increase.

**Key words:** Ni-based superalloy; long-term aging; grain boundary widening

Corresponding author: Zhang Maicang, Ph. D., Associate Professor, School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, P. R. China, E-mail: mczhang@ustb.edu.cn