

返回料及热处理对 GH4169 棒材的组织性能研究

王绍灼 李 燕 杨 萍
(山东昱锬高合新材料有限公司)

摘 要 通过真空感应熔炼、氩气保护电渣重熔、高温均匀化、锻造,并添加一定比例返回料,制备了 GH4169 棒材,分析了固溶水冷+时效以及固溶风冷+时效对棒材性能的影响。结果表明,添加 30% 返回料时,可以制备出化学成分合格的 GH4169 棒材。另外,两种热处理工艺棒材组织、拉伸性能均可满足目标要求。固溶风冷+时效后棒材晶粒略细,室温综合拉伸性能优于固溶水冷+时效,但 650 ℃ 下的拉伸性能呈现相反的趋势;固溶风冷+时效后棒材在 650 ℃ 下的高温持久性能满足试制要求。

关键词 GH4169 合金;返回料;热处理;高温拉伸;持久蠕变

中图分类号 TG146.1;TG113.25

文献标志码 A

DOI:10.15980/j.tzzz.2023.08.024

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Effects of Reverts and Heat Treatment on Microstructure and Properties of GH4169 Alloy Bars

Wang Shaozhuo, Li Yan, Yang Ping
(Shandong Yukun Gaohe New Material Co., Ltd.)

Abstract: GH4169 alloy bars were prepared by vacuum induction melting, argon-shielded electroslag remelting, high-temperature homogenizing and forging with a certain proportion of reverts. The effects of solid solution water cooling+aging and solid solution air cooling+aging treatment on properties of bars were analyzed. The results indicate that GH4169 alloy bars with qualified chemical composition can be obtained by adding 30% reverts. The microstructure and tensile properties can meet the requirements after different heat treatment processes. After solid solution air cooling+aging treatment, the grain size is finer and the room-temperature comprehensive tensile properties are superior to that of ones after air cooling+aging treatment, which take on a contrary tendency at 650 ℃. The high-temperature endurance properties at 650 ℃ can meet the requirements of trial-production after solid solution air cooling+aging treatment.

Key Words: GH4169 Alloy, Reverts, Heat Treatment, High-temperature Tensile, Creep Rupture

GH4169 是一种沉淀强化型镍基高温合金,在一 253~650 ℃ 范围内综合性能优异,具有良好的抗疲劳、耐氧化、耐腐蚀、抗辐射性能以及良好的加工、焊接性能,可制造各种形状复杂的零部件,在航空、航天、核电、石油化工、燃气轮机等领域广泛应用^[1-2]。目前,国内 GH4169 材料成品收得率仅 30%~50%,生产过程会产生大量返回料。GH4169 返回料研究主要以添加比例、返回次数以及净化处理技术等为主。一般规定返回料比例不大于 50%、返回次数不超过 3 次,返回料净化处理包括原料处理和熔化处理两个阶段^[3]。国内开展了一系列返回料净化处理技术研究。解方良等^[4]利用真空水平连铸技术净化处理了 DZ125 合金返回料,结果显示大块夹杂物及

O、N 气体含量基本达到了新料水平。董加胜等^[5]发明了一种由 ZrO₂ 质陶瓷泡沫过滤网及 Al₂O₃ 陶瓷球组成的过滤器并将其用于对 K417 返回料中夹杂物的过滤,结果证实其对<10 μm 细小夹杂物颗粒也具有很好的过滤效果。马秀萍等^[6]采用提高精炼温度和延长精炼时间的特殊纯净化熔炼工艺,有效降低了 K4169 返回料中气体与氧化夹杂含量。总体来说,我国高温合金返回料积压情况仍比较严重,将返回料回收再利用,可节约资源,降低成本。本研究将 GH4169 棒材/板坯产生的余尾料经分类、切割、打磨、清洗处理后返回重熔,并通过特殊熔炼、锻造和热处理工艺研究,试制出综合性能满足要求的 GH4169 棒材,为后续返回料的综合利用提供参考。

收稿日期:2022-10-09;修改稿收到日期:2022-11-21

第一作者简介:王绍灼,男,1982 年出生,工程师,山东淄博(255000),E-mail: wangshaozhuo@126.com

引用格式:王绍灼,李燕,杨萍. 返回料及热处理对 GH4169 棒材的组织性能研究[J]. 特种铸造及有色合金,2023,43(8):1 137-1 140.

WANG S Z, LI Y, YANG P. Effects of reverts and heat treatment on microstructure and properties of GH4169 alloy bars[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2023, 43(8):1 137-1 140.

1 试验材料和方法

1.1 试验材料

试验材料为 GH4169 锻造棒材/板坯产生的余尾料(加入比例约为 30%),见图 1,以及质量分数分别为 99.98%的电解镍、99.6%的金属铬、99.62%的工业纯 Fe、99.9%的金属 Nb、99.8%的纯 Ti、99.9%的 Al 豆。



图 1 GH4169 返回料
Fig.1 Reverts of GH4169 alloy

1.2 试验方法

将 GH4169 返回料分类处理干净后(大块料打磨表面黑皮、酸洗;小块料酸洗、除油后喷砂)和新料按计算比例一起放入 3 t 级 ZGB2-1000 半连续真空感应炉坩埚内(大块料放在中上部),化清、精炼后取炉前样,采用 FOUNDRY-MASTER PRO 直读光谱仪测量成分,并根据成分调整 C、Ti、Al、Ni-Mg 及 B-Fe 等,搅拌均匀,合金化后取炉后样,并浇注成 $\phi 380$ mm 电极棒。辊磨见光,锯切头尾转 F600/4 氩气保护电渣重熔炉,采用 1102 五元渣(主要成分 $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-MgO-SiO}_2$,渣料内预混适量 Al 豆)和内控 GH4169-Cru480NEW 特殊工艺熔炼。在电渣重熔过程中每 10 min 添加 1 次 Al 粉,以控制头尾 Al 成分均匀,最终制得 $\phi 480$ mm 电渣锭,用砂覆盖冷却。为消除 Laves 相等有害相偏析,采用工作区尺寸为 4 000 mm $\times$ 4 000 mm $\times$ 2 200 mm 高精度蓄热式加热炉对电渣锭进行高

温均匀化处理(1 160 $^{\circ}\text{C}\times 25$ h+1 200 $^{\circ}\text{C}\times 72$ h),后直接降温至 1 150 $^{\circ}\text{C}$,保温 4 h,在 20 000 kN 快锻机上完成锻造。拔长 3 火次完成,尺寸按 $\phi 480$ mm $\rightarrow \phi 245$ mm $\rightarrow \phi 150$ mm $\rightarrow \phi 130$ mm 控制,打四方及时倒棱,最后一火次加热温度降至 1 130 $^{\circ}\text{C}$,变形量大于 25%,控制终锻温度为 930~950 $^{\circ}\text{C}$ 。

GH4169 棒材锯切成尺寸为 $\phi 130$ mm $\times 20$ mm 试片,经粗车+精车后进行锻态低倍检查,热处理采用固溶+时效工艺,根据试制工艺要求,进行水冷、风冷对比试验,具体热处理工艺见表 1。分别取金相($\phi 10$ mm $\times 10$ mm)、室温/高温拉伸($\phi 13$ mm $\times 80$ mm)、高温持久($\phi 15$ mm $\times 70$ mm)试样,采用 Nikon MA100 金相显微镜观察合金的显微组织,腐蚀剂采用 150 g 硫酸铜+500 mL 盐酸+35 mL 硫酸配成的腐蚀液。采用 CMT5205、Zwick Roell Z100 电子万能试验机分别按 GB/T 228.1-2010、ASTM E21-20 进行材料室温、650 $^{\circ}\text{C}$ (加载速率屈服前 0.005 mm/min,屈服后 1.35 mm/min)拉伸试验。

表 1 GH4169 棒材热处理工艺

Tab.1 Heat treatment processes of GH4169 alloy bars				
工艺	固溶	冷却方式	时效	冷却方式
1	≤ 600 $^{\circ}\text{C}$ 装炉,随炉	水冷	≤ 600 $^{\circ}\text{C}$ 装炉,随炉升温	空冷
2	升温至 (970 ± 10) $^{\circ}\text{C}$,保温 2 h	风冷	至 (720 ± 10) $^{\circ}\text{C}$,保温 8 h,2 h 随炉降温至 (620 ± 10) $^{\circ}\text{C}$,保温 8 h	空冷

2 试验结果与分析

2.1 化学成分

GH4169 电渣锭的化学成分见表 2。可以看出,试制 GH4169 电渣锭对应头、尾位置 Ni、Cr、Fe、Mo、Nb 等主要合金元素均符合目标值范围要求,头尾部位偏差不大,电渣锭化学成分整体比较均匀。P、S、B 等杂质含量控制较好,远低于 0.015%、0.015%和 0.006%的要求值,其中头部 S 含量 0.00047%,尾部 S 含量已接近

表 2 GH4169 电渣锭的化学成分

Tab.2 Chemical composition of GH4169 electroslag remelting ingot													%
部位	w_B												
	Ni	Cr	Mo	Nb	Al	Ti	Si	Co	P	S	Cu	B	
头部	52.50	18.44	3.131	4.850	0.382	1.124	0.041 3	0.069 7	0.000 97	0.000 47	0.001 6	0.001 60	19.32
尾部	52.57	18.41	3.198	4.877	0.406	1.149	0.042 4	0.067 0	$<0.000 3$	$<0.000 1$	$<0.000 5$	0.001 55	19.14
标准	50.00~55.00	17.00~21.00	2.80~3.30	4.80~5.50	0.20~0.80	0.65~1.15	≤ 0.35	≤ 1.00	≤ 0.015	≤ 0.015	≤ 0.30	≤ 0.006	余量

微量,超出设备检测低限值无法检出,光谱仪读数显示 $<0.000 1\%$ 。由表 2 还可以看出,通过返回料处理和 VIM(真空感应熔炼)+PESR(保护气氛电渣重熔)达到了较好脱硫和除杂效果。

2.2 超声检测

GH4169 棒材机加后均采用 380M 探伤仪根据 GB/T 4162-2008 标准进行探伤,探头为 5Z10N,工作频率为 5 MHz,对比试块周身检测,噪声为

$\phi 1.2$ (−14~−16 dB),整体均匀,未发现超标缺陷。

2.3 组织分析

GH4169 锻态棒材横向低倍组织见图 2。可以看出,棒材组织中未发现缩孔、裂纹、夹渣和针孔等冶金缺陷,但组织不均匀,心部存在局部少量晶粒稍粗大现象。初步确定与锻造过程控制有关,一是锻造过程心部较边部变形不太充分;二是变形过程心部不易散热,温度较高,产生的热效应使再结晶晶粒长大。后续可调整锻造变形量和变形速率,或设计适宜的热处理工艺来改善锻造组织均匀性与细化程度^[7]。

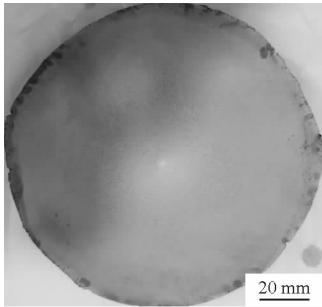
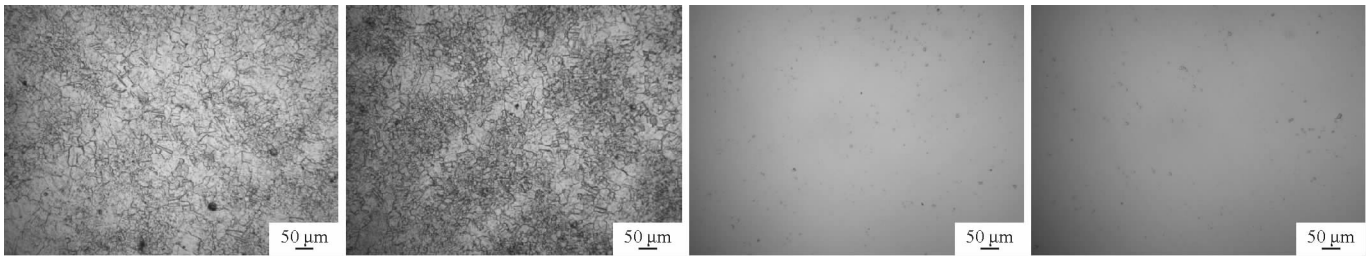


图 2 GH4169 棒材锻态低倍组织

Fig.2 Structure of forged GH4169 alloy bars at low magnification



(a) 工艺 1,显微组织

(b) 工艺 2,显微组织

(c) 工艺 1,一次碳化物分布

(d) 工艺 2,一次碳化物分布

图 3 不同热处理工艺下 GH4169 棒材的显微组织及一次碳化物分布

Fig.3 Microstructures and primary carbides distribution of GH4169 alloy bars after different heat treatment processes

金组织优劣的重要指标。按照 GB/T 14999.6-2010 进行一次碳化物分布检测和判定,结果见图 3c 和图 3d。对比可知,试制棒材一次碳化物面积占比约为 0.25%,碳化物细小均匀,纯净度较好,均符合标准中的 3 级要求。通常认为,一次碳化物的形态、尺寸及分布是影响高温合金材料性能、使用寿命和可靠性的重要因素。一次碳化物呈细小块状且分布均匀,合金材料的韧性、塑性和疲劳性能等可大幅改善^[10]。结合表 2 可以证实 VIM(真空感应熔炼)+PESR(保护气氛电渣重熔)具有较好的除杂、脱硫、去氧效果^[11]。本试验制定的返回料加入比例、处理技术、熔炼工艺以及熔炼过程控制等合理可行,后续可进一步研究该合金 VIM+PESR+VAR(真空自耗重熔)三联冶炼工艺以实现返回料加入比例提高、材料冶金效果和实物品质的提升。

研究认为,GH4169 棒材锻造过程中 δ 相在晶界析出,起钉扎作用,抑制晶粒粗化, δ 相形貌与锻造过程终锻温度有关。当终锻温度为 930 ℃ 时, δ 相均匀分布,呈颗粒状^[8],综合考虑控制终锻温度为 930~950 ℃。不同热处理工艺下 GH4169 棒材的显微组织及一次碳化物分布见图 3。其中工艺 1 平均晶粒度为 7.5 级,工艺 2 平均晶粒度为 8.5 级,两种热处理工艺晶粒度均满足要求。两种冷却方式均属快速冷却,可细化晶粒,而风冷晶粒度略细,初步判断和冷却效果有一定关系。风冷易操作,提前开大功率风机,出炉即冷却;水冷入水有延迟,且水冷槽偏小、流动性差。经 970 ℃ 固溶(风冷和水冷)+时效处理后, γ' 、 γ'' 、 δ 相和碳化物等均均匀分布在 γ 相基体上,多数呈不连续的短棒状,各析出相的颗粒尺寸、体积分数以及分布情况等区别不大。该合金的 δ 相溶解温度在 980~1 000 ℃ 之间,在低于 980 ℃ 热处理时,由于 δ 相对晶界的钉扎作用导致晶粒长大缓慢。在 980~1 000 ℃ 之间热处理时,晶间 δ 相溶解, δ 相对晶粒尺寸长大的阻碍作用消失,随温度升高和保温时间延长,晶粒不断长大^[9]。为控制热处理晶粒明显长大,本试验选择 970 ℃ 进行固溶处理。

一次碳化物在合金基体的分布状态是衡量高温合

2.4 力学性能

表 3 为不同热处理制度下 GH4169 棒材室温和 650 ℃ 下的力学性能。可以看出,GH4169 棒材经不同热处理后室温拉伸、硬度及 650 ℃ 高温力学性能均符合要求。经工艺 2 处理后,合金室温抗拉强度为 1 451.0 MPa,屈服强度为 1 213.0 MPa,均比工艺 1 的高,伸长率为 14.5%,较工艺 1 的低,断面收缩率持平(28.0%),硬度值略高于工艺 1 且均满足 ≥ 331.0 的要求。结合图 3 可知,在化学成分相同条件下,晶粒越细小,单位晶界面积越大,强度值及布氏硬度值越高,符合细晶强化理论^[12]。但 650 ℃ 高温力学性能恰恰相反,经工艺 2 热处理后,650 ℃ 下合金的抗拉强度为 1 116.5 MPa,屈服强度为 952.0 MPa,伸长率为 34.0%,除断面收缩率 65.0% 比 59.5% 稍高外,其他性能值均低于工艺

1。这是因为高温下细晶试样较多的晶界会发生粘滞流动,发生晶粒沿晶界的相对滑动,并产生扩散蠕变,晶粒细小反而导致高温抗拉强度降低^[13]。

表 3 不同热处理制度下 GH4169 棒材室温和 650 ℃ 高温力学性能

Tab.3 Tensile properties of GH4169 alloy bars at room-temperature and 650 ℃ after different heat treatment processes						
温度/℃	试样状态	抗拉强度/MPa	屈服强度/MPa	伸长率/%	断面收缩率/%	平均硬度(HBW)
室温	工艺 1	1 422.0	1 187.0	17.0	28.0	429.0
室温	工艺 2	1 451.0	1 213.0	14.5	28.0	434.0
室温	要求值	≥1 280.0	≥1 030.0	≥12.0	≥15.0	≥331.0
650	工艺 1	1 151.5	1 015.0	39.5	59.5	-
650	工艺 2	1 116.5	952.0	34.0	65.0	-
650	要求值	≥1 000.0	≥860.0	≥12.0	≥15.0	-

2.5 高温持久性能

选取工艺 2(固溶风冷+时效)后试样在 QBR-50 高温持久蠕变试验机上按 GB/T 2039-2012 进行650 ℃ 下的持久性能检测,试验应力为 690 MPa,蠕变断裂时间达到 48 h 不断裂,每隔 10 h 增加应力 35 MPa,直至试样断裂。表 4 为 GH4169 棒材经工艺 2 热处理后在 650 ℃ 高温拉伸持久性能。可以看出,试验应力达到 795 MPa 保持 4 h 才发生蠕变断裂,蠕变断裂时间达 72 h,远超过 650 ℃×690 MPa 试验应力蠕变断裂时间大于 23 h 的要求。蠕变断裂后试样伸长率为 46.0%,断面收缩率为 59.0%,试制 GH4169 棒材高温拉伸持久性能满足试制目标要求。研究认为,晶界是高温持久断裂的薄弱部位,细晶组织(晶粒度为 8~12 级)有利于室温拉伸强度,但晶界较多,裂纹容易在晶界处形核并扩展,缩短持久寿命;而粗大的晶粒组织(晶粒度为 4~6 级)有利于高温持久和蠕变性能^[14]。综合考虑控制晶粒度为 7~9 级,可以实现 GH4169 棒材室温强度水平和 650 ℃ 高温持久性能的优化匹配。

表 4 GH4169 棒材经工艺 2 热处理 650 ℃ 高温拉伸持久性能

Tab.4 High-temperature endurance properties of GH4169 alloy bars at 650 ℃ after heat treatment process 2				
工艺	试验条件	蠕变断裂时间/h	伸长率/%	断面收缩率/%
工艺 2	690 MPa 保持 48 h+725 MPa 保持 10 h+760 MPa 保持 10 h+795 MPa 保持 4 h	72	46.0	59.0
标准	690 MPa	≥23	—	—

3 结 论

(1)加 30% 左右返回料,VIM(真空感应熔炼)+PESR(保护气氛电渣重熔)工艺控制得当,可以制备化学成分合格的 GH4169 棒材,两种热处理工艺显微组织、室温/高温拉伸等均可满足目标要求,后续可增加返回料比例进一步试验。

(2)GH4169 棒材经固溶风冷+时效比固溶水冷+时效晶粒度略细,室温拉伸性能优异,但 650 ℃ 高温拉伸性能呈相反趋势,持久蠕变断裂时间在持续增加试验应力下远大于 23 h,高温持久性能满足试制要求,控制晶粒度为 7~9 级可实现室温强度水平和高温持久性能的优化匹配。

(3)从目标要求和生产过程控制考虑,优先选用热处理工艺 2,后续可进行 VIM+PESR+VAR(真空自耗重熔)三联冶炼工艺研究以实现 GH4169 棒材冶金效果和综合理化性能的进一步提高。

参 考 文 献

[1] 杜金辉,吕旭东,邓群,等. GH4169 合金研制进展[J]. 中国材料进展, 2012, 31(12): 12-20.

[2] 程明,叶能永,张士宏. GH4169 合金主要塑性加工技术的研究进展[J]. 中国材料进展, 2016, 35(4): 241-250.

[3] 蒲永亮. 高温合金 K418 和 GH4169 返回料的净化与成分调控[D]. 兰州:兰州理工大学, 2018.

[4] 解方良,骆合力,李尚平,等. 精密铸造用 DZ125 合金返回料净化处理研究[J]. 特种铸造及有色合金, 2017, 37(8): 875-877.

[5] 董加胜,曲文生,楼琅洪,等. 新型陶瓷过滤器过滤净化对 K417 返回料组织性能的影响[J]. 材料导报, 2008, 22(S2): 445-447.

[6] 马秀萍,周同金,刘东方,等. 净化工艺对 K4169 合金返回料纯净度的影响[J]. 铸造, 2019, 68(5): 431-434.

[7] 王冠强,陈明松,蔺永诚,等. GH4169 合金锻造混晶组织的均匀细化机制与工艺[J]. 精密成形工程, 2021, 13(1): 78-83.

[8] 张毅峰,杨明华,付传锋. 叶片锻件用 GH4169 合金的热处理工艺研究[J]. 轨道交通装备与技术, 2013, 20(2): 8-10.

[9] 付建辉,周扬,赖宇,等. 固溶处理对 GH4169 合金晶粒长大和硬度的影响[J]. 金属热处理, 2021, 46(1): 75-80.

[10] 柴国明,陈希春,郭汉杰. FGH96 高温合金中一次碳化物形成规律[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(8): 2 205-2 213.

[11] 陈国胜,刘丰军,王庆增,等. GH4169 合金 VIM+PESR+VAR 三联冶炼工艺及其冶金质量[J]. 宝钢技术, 2012, 30(1): 6-10.

[12] 曹美华,陈国胜,周奠华,等. 变形速度及晶粒度对 GH4169 合金高温拉伸性能和组织的影响[J]. 钢铁研究学报, 2003, 15(7): 361-365.

[13] 都贝宁,杨金侠,崔传勇,等. 晶粒细化对 K417G 高温合金蠕变性能的影响[J]. 金属学报, 2014, 50(11): 1 384-1 392.

[14] 韦康,张勇,王涛,等. GH4169 合金晶粒尺寸与持久性能的关联性[J]. 航空材料学报, 2020, 40(1): 93-99.

(编辑:刘晨辉)

欢迎使用在线稿件处理系统

投稿、查稿、审稿

敬请登录 www.special-cast.com