



镍基高温合金端淬梯度冷却过程中 γ' 相演化规律

戴贤创¹, 李振锋², 陈继光³, 丁晗晖¹, 吴红宇¹, 刘 锋¹, 江 亮¹

- (1. 中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083;
2. 株洲中航动力精密铸造有限公司, 株洲 412000;
3. 中南大学 能源科学与工程学院, 长沙 410083)

摘 要: 研究热处理过程中不同冷却速率对镍基高温合金中 γ' 相析出的影响; 采用 Thermal-calc 热力学计算、差热分析技术, 确定新型镍基高温合金的 γ' 相完全固溶温度; 采用有限元模拟、扫描电镜分析等方法, 研究端淬梯度冷却过程中合金的温度场分布及 γ' 相析出和演化规律。结果表明: 该合金 γ' 相完全固溶温度为 1140 °C, 在端淬梯度冷却过程中, 距离喷水端越远, 冷却速度越低; 随着冷却速度的逐渐减小, γ' 析出相的体积分数逐渐增加, γ' 析出相的形貌由球形向方形逐渐转变, 平均尺寸逐渐增大; 时效后合金中析出大量细小三次 γ' 相, 合金硬度增加。

关键词: 镍基高温合金; γ' 相; 端淬; 热处理; 时效

中图分类号: TG156

文献标志码: A

粉末冶金镍基高温合金具有优异的高温强度, 抗疲劳、抗蠕变性能和抗腐蚀性能, 因而被广泛应用于高性能飞机发动机涡轮盘件中^[1]。其中, γ' 相作为其沉淀强化的主要强化相, γ' 相的体积分数、形态、尺寸分布将直接影响合金的力学性能^[2-4]。热处理工艺作为合金制备过程中必不可少的环节, 将直接影响 γ' 相的体积分数、形态以及尺寸分布, 因此, 非常有必要研究热处理过程中 γ' 相的形成演化规律。

不同的热处理工艺, 即不同的加热温度、保温时间和冷却速度以及各种特殊的热处理使高温合金具有不同的组织与性能。MAO 等^[5-6]通过对高温合金 Rene88DT 和 U720LI 进行不同冷却速度的实验, 发现随着冷却速度的增加, γ' 相的体积分数和尺寸都逐渐减小, 同时屈服强度和拉伸强度都逐渐减小。SAROSI 等^[7]通过间断冷却的实验, 获得了多尺寸分布的 γ' 相, 揭示了以不同冷却速度处理的合金在冷却过程中的形核过程。SINGH 等^[8]通过三维原子探针检测了在不同温度下形核的 γ' 相的成分差异, 发现一次 γ' 相的成分更加接近于基体。针对不同的合金, γ' 相的演化形成并不完全一致, 目前并没有人建立一种通用的研究 γ' 相的方法。

端淬实验是 1938 年由 Jominy 提出的末端淬火

法^[9], 最初主要用来测试钢的淬透性, 并形成了 ASTM 标准^[10]。近年来, BEN AMMAR 等^[11]通过对钎合金进行端淬实验, 利用热电偶测试试样淬火过程中的温度变化, 并通过 ABAQUS 软件进行数值模拟分析, 发现端淬冷却试样的冷却速率在 2~500 °C/s 之间变动。NEWKIRK 等^[12]、GHRIB 等^[13]分别对不同合金进行端淬实验, 也都取得了预期的效果。WANG 等^[14]在对 S50C 钢进行端淬模拟分析时, 开发了一个端淬模拟的有限元分析程序, 用来模拟端淬过程中试样的温度分布。

相比于传统的一个冷却速度对应一个试样的实验方法, 端淬实验可以在一个试样上获得梯度冷却的组织, 是一种高效的实验方法, 并且, 在同一个试样上, 外部条件一致可以减少因仪器或者操作带来的误差, 可以得到对比度更高的实验数据。

基于此, 本文作者采用端淬标准实验, 选用一种新型的粉末镍基高温合金, 研究了冷却速率对 γ' 相的体积分数、形态、尺寸大小分布的影响, 并采用有限元模拟的方法, 计算出合金试样在冷却过程中的温度场分布, 为后续合金的热处理工艺的制定提供了参考依据。

1 实验

1.1 实验材料

实验所用材料为一种新型镍基粉末高温合金, 主要化学成分如表 1 所列。实验材料主要采用真空感应冶炼母合金棒, 氩气雾化工艺制粉, 粉末经脱气、装套、封焊后, 热等静压-热挤压工艺成型。

表 1 合金化学成分表

Table 1 Chemical composition of superalloy (mass fraction, %)

Co	Cr	Mo	W	Al	Ti	Nb	Hf	Ni
26	13	4	4	3.2	3.7	0.95	0.2	Bal.

1.2 实验方法

实验采用端淬标准试样^[10](直径 25 mm, 高度 100 mm), 外面包裹一层保温棉, 放在管式炉中加热到奥氏体化温度 1150 ℃, 保温 1 h, 然后端部喷水淬火(水温 25 ℃)。垂直供水管内径为 12.5 mm, 无试样放置时水射流高度为 65 mm, 从喷水管口到试样下端面的距离为 12.5 mm。端淬示意图如图 1 所示。

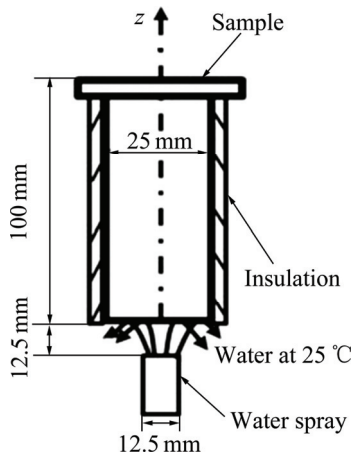


图 1 端淬示意图
Fig. 1 Diagram of end-quenching

将淬火后试样沿轴线平均分割为两部分, 一部分不做处理, 另一部分在 760 ℃时效 16 h, 然后空冷。将时效前后的试样沿轴向 z 方向不同位置切割, 然后镶嵌、打磨、抛光、腐蚀, 腐蚀剂成分(体积分数)为 33% HNO_3 +33% 乙酸+33% H_2O +1% HF , 常温下腐蚀 15~20 s, 采用 FEI Quanta650 扫描电镜观察样品的二次电子相, 凹坑即为 γ' 相。

实验采用 Setsys Evo 超高温热重分析仪(法国塞塔拉姆公司生产)对该新型合金进行差热分析实验。实验采用碎屑状样品, 以 5 ℃/min 的加热速率在氩气氛围内加热到样品融化, 记录实验过程中热流随温度变化。

同时, 本实验中还采用为耐驰公司型号为 LFA457 的导热分析仪, 测量合金的导热系数和比热容。实验所用样品为直径 12 mm, 高度 2 mm 的圆柱试样。所用炉体为 LFA457MediumRg, 炉中气氛为氩气, 气体流量为 60 mL/min。通过实验得到 4 个温度点的导热系数和比热容。每个温度点测 3 次, 然后取平均值。

2 结果与讨论

2.1 γ' 相完全固溶温度确定

采用 Thermo-Calc 相平衡计算和热力学评估软件与相应的 Ni 基合金数据库对该合金进行模拟计算, 得到 γ' 相的体积分数随温度变化曲线, 结果如图 2(a) 所示。600 ℃时 γ' 相体积分数为 0.48, 随着温度的升

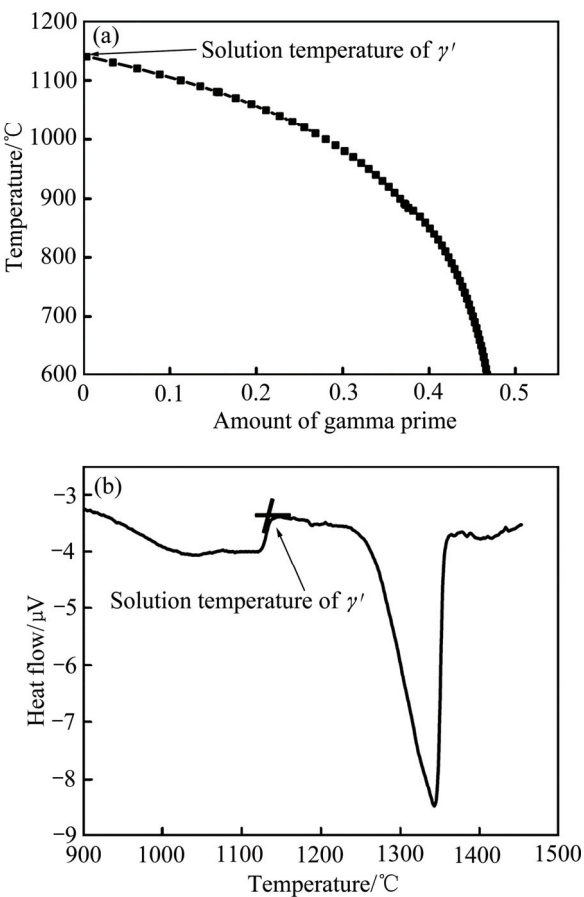


图 2 γ' 相的完全固溶温度
Fig. 2 Absolute solution temperature of γ' phase: (a) Simulated by Thermal-calc; (b) DTA curve

高, γ' 相体积分数逐渐减小, 并在温度达到 1141 °C 时 γ' 相体积分数为 0, γ' 相的完全固溶温度为 1141 °C。

利用差热分析方法得到的结果如图 2(b)所示。由图 2 可以看出两个吸收峰, 因 γ' 相的溶解是固态相变, 其溶解吸收热量远小于合金熔化吸收的热量, γ' 相溶解吸热峰比合金熔化吸热峰低, 因此, 峰幅度较小的为 γ' 相的溶解峰, 根据切线法得到 γ' 相的完全固溶温度为 1139 °C。

两种方法得到的 γ' 相的完全固溶温度非常接近, 所以选择加热温度 1150 °C, 能够保证合金中 γ' 相完全溶解。

2.2 端淬梯度冷却温度场分布规律

通过有限元方法对冷却过程中的试样进行温度场模拟。考虑到试样外包装一层保温棉, 可近似认为试样侧面绝热。因此, 端淬冷却过程可以看做一维非稳态变物性的传热问题, 其数学模型为

$$c_p(T)\rho \frac{\partial}{\partial t} T(x,t) = \frac{\lambda(T)\partial^2}{\partial x^2} T(x,t) \quad (1)$$

式中: $c_p(T)$ 为试样某一温度下的定压比热容, J/(kg·K); ρ 为试样密度, kg/m³; $\lambda(T)$ 为某一温度下的导热系数, W/(m·K); $T(x,t)$ 为 x 位置处 t 时刻的温度, K。

合金的密度通过排水法检测为 8.256×10^3 kg/m³。合金的导热系数、比热容通过 JMatPro 软件模拟计算和激光法实验两种方法测得。图 3 所示为激光法和软件模拟得到的数据。其中, 红色点为实验测得的数据, 黑色曲线为 JMatPro 软件模拟得到的数据, 蓝色曲线为校正之后的结果。3(a)所示为所测 4 个实验值与重新拟合的曲线比较一致, 导热系数随着温度的升高而升高; 3(b)中实验所测数值与 JMatPro 软件计算的数值基本一致, 所以重新拟合的数据和 JMatPro 软件计算的数据重合, 曲线中在几个温度点发生畸变主要是因该温度材料内发生了相变, 导致材料比热容发生变化。

合金的相变主要发生在高温区间, 因此主要考虑 600 °C 以上温度变化情况, 可以近似地认为喷水端试样的换热系数为一个定值, 参照钢和钎合金^[11, 15], 取 11 kW/(m²·K)。考虑到空气自然对流和热辐射的共同作用, 林继辉等^[16]利用 COSMAP 热处理软件模拟了钢淬火时空气端的换热系数, 结果如图 4 所示。温度越高, 合金与空气的换热系数越大。

基于有限差分原理, 利用 COMSOL 软件对试样冷却过程的温度场进行模拟计算, 模拟结果如图 5 所示。分别模拟了离淬火端距离为 0、25、45、65 和 100

mm 处的冷却速率。

计算得到试样各区域从 1150 °C 冷却到 600 °C 时的平均冷却速度, 结果如表 2 所列。喷水端冷却速率

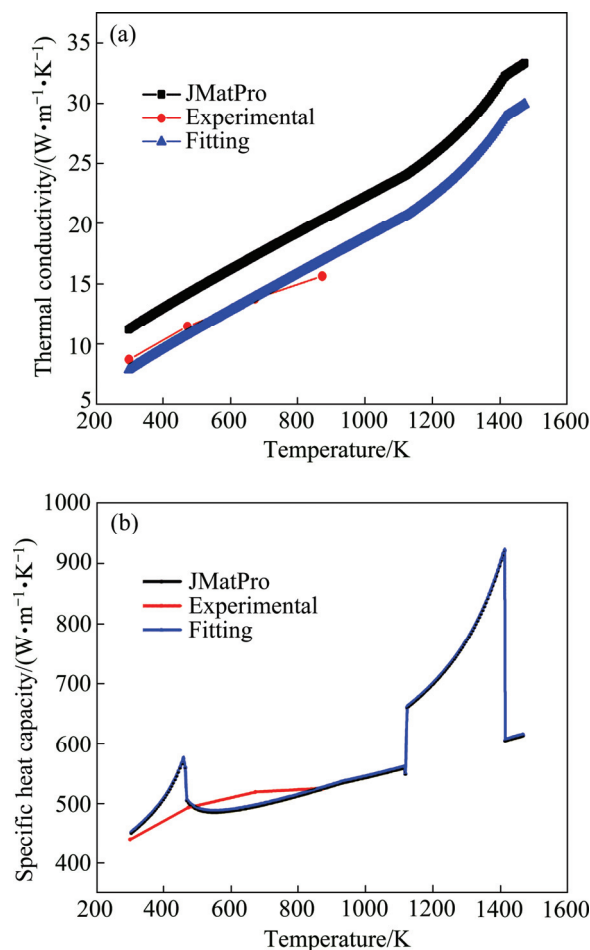


图 3 合金的物性参数随温度变化曲线

Fig. 3 Changing curves of physical parameters of alloy with temperature: (a) Thermal conductivity; (b) Specific heat capacity

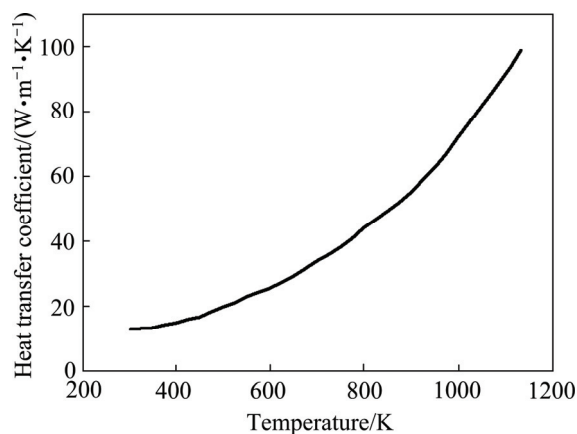


图 4 空气端换热系数随温度变化曲线^[16]

Fig. 4 Changing curve of air end heat transfer coefficient with temperature^[16]

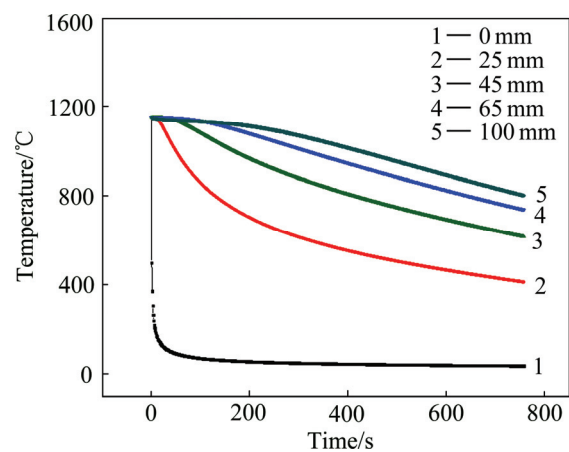


图 5 不同位置处冷却速度
Fig. 5 Cooling rate of different regions

表 2 端淬试样不同区域冷却过程中平均冷却速度
Table 2 Average cooling rate of Jominy specimen during cooling in different regions

Distance from spray of water/mm	0	25	45	65	100
Cooling rate/(°C·s ⁻¹)	650	2.5	1	0.75	0.7

最快达 650 °C/s, 试样最顶端冷却速率最慢为 0.7 °C/s, 随着离喷水端距离增加, 冷却速率逐渐减小。

2.3 冷却速率对 γ' 相析出的影响

图 6 所示为端淬试样时效前后不同区域的 SEM 像。定义 $z=0$ 为淬火端, 图 6(a)~(e)所示分别为未时效试样在 $z=100$ 、65、45、25、0 mm 位置处的显微组织,

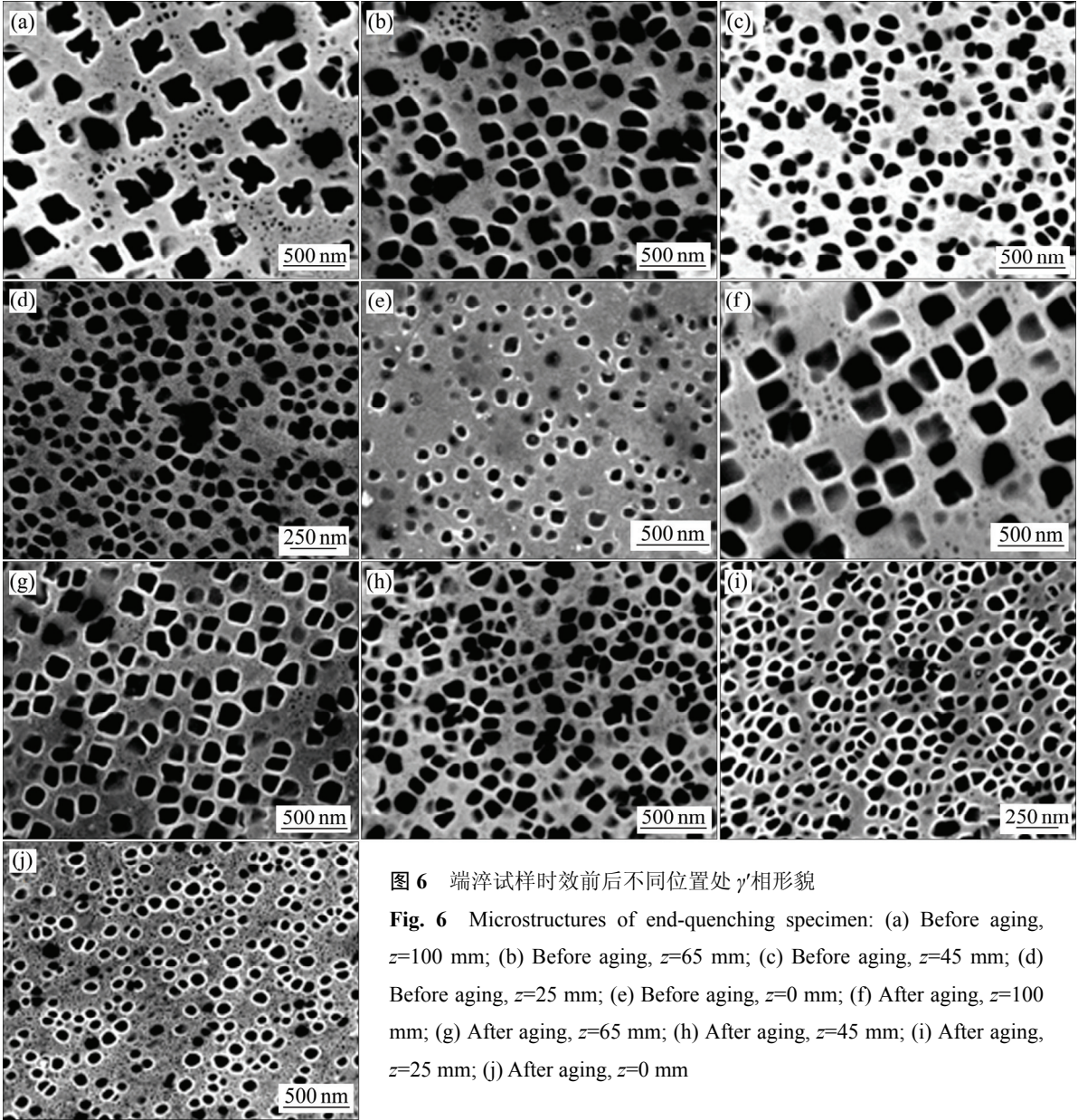


图 6 端淬试样时效前后不同位置处 γ' 相形貌
Fig. 6 Microstructures of end-quenching specimen: (a) Before aging, $z=100$ mm; (b) Before aging, $z=65$ mm; (c) Before aging, $z=45$ mm; (d) Before aging, $z=25$ mm; (e) Before aging, $z=0$ mm; (f) After aging, $z=100$ mm; (g) After aging, $z=65$ mm; (h) After aging, $z=45$ mm; (i) After aging, $z=25$ mm; (j) After aging, $z=0$ mm

图 6(f)~(l)所示分别为时效试样在 $z=100$ 、65、45、25、0 mm 处的显微组织。其中, 图 6(c), 6(d), 6(e), 6(h), 6(i), 6(l)中 γ' 相形貌呈球形, 图 6(h), 6(i), 6(l)中有大量细小的 γ' 相, 图 6(a)、6(f)、6(b), 6(g)中 γ' 相形貌呈方形, 同时也都伴随有大量细小的 γ' 相。

利用 ImageJ 软件统计端淬试样时效前后不同区域中 γ' 相的尺寸和体积分数, 其中 γ' 相的尺寸为二次 γ' 相的平均直径, γ' 相的体积分数近似等于面积分数。统计结果如图 7 所示。结果发现, 从试样底端到顶端, 随着冷却速度的逐渐减小, γ' 相的平均尺寸逐渐增大, 在顶端当冷速足够慢时, 开始析出 3 次细小的 γ' 相。时效后各个区域 γ' 相体积分数增加, 尺寸增大, 并析出 3 次细小的 γ' 相。

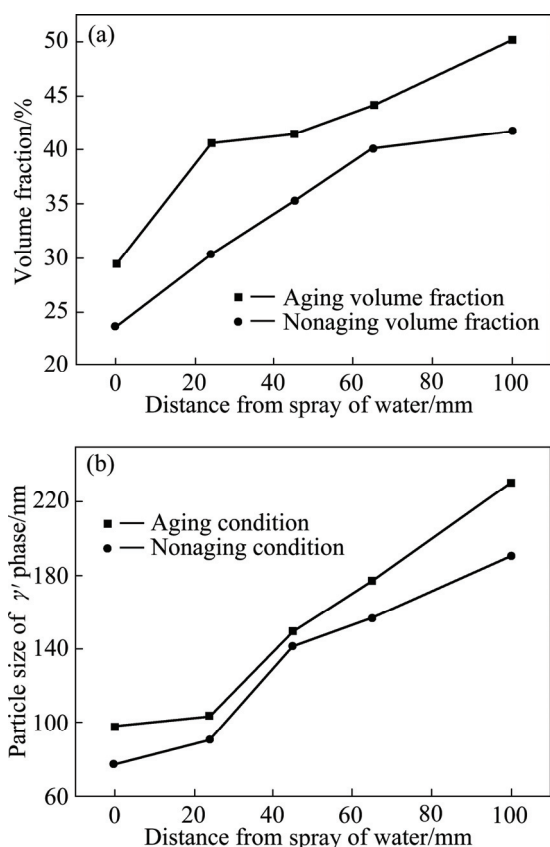


图 7 时效前后端淬试样不同区域 γ' 相体积分数和平均尺寸变化

Fig. 7 γ' phase volume fraction and size changes after aging of end-quench specimens in different regions: (a) Volume fraction; (b) Particle size

根据经典的形核理论^[17], γ' 相析出所导致的化学自由能变化主要转变为应变能和界面能。而新相形核为球形时所引起的应变能变化最大。因此在冷却速度较快时, 体系化学自由能主要转变为应变能。

时效后样品中 γ' 相尺寸增加并析出三次细小 γ' 相, 冷却速度较快的区域析出更多的三次 γ' 相, γ' 相的体积分数变化比较大, 其中以喷水端三次 γ' 相变化最为明显, 说明冷却过程中析出的二次 γ' 相因温度限制了其长大, 所以在时效时会继续长大, 合金基体处于过饱和状态, 时效过程会继续析出三次 γ' 相; 在时效时, 冷却速度较慢的样品中二次 γ' 相会吞噬小 γ' 相, γ' 相体积分数基本维持不变, 但 γ' 相平均尺寸会增加。

2.4 时效对合金力学性能的影响

OSADA 等^[18]发现维氏硬度和合金的屈服强度呈线性关系, 因此可以通过维氏硬度测量来反应合金的力学性能。本文作者利用维氏硬度计将打磨抛光后的试样进行硬度测试, 采用的力是 50 N, 保压时间是 10 s, 利用式(2)即可算出维氏硬度值

$$H_V = 0.1891 \frac{F}{d^2} \quad (2)$$

式中: H_V 即为维氏硬度值; F 为实验力; d 为压痕两对角线 d_1 和 d_2 的算术平均值。图 8 所示为实验测得的时效前后端淬实验不同位置处的维氏硬度变化。

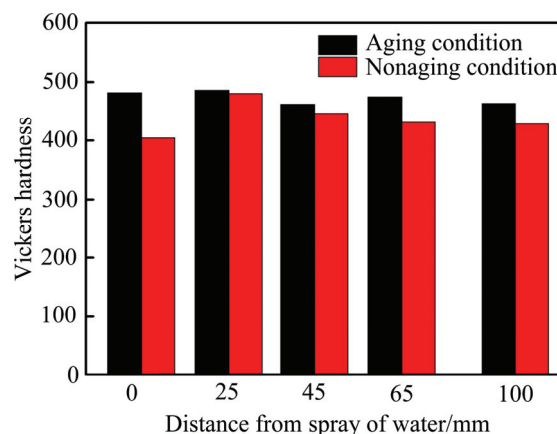


图 8 相同位置处时效前后硬度对比

Fig. 8 Changes of Vickers hardness in same position after aging

从图 8 可知, 试样时效前, 喷水端维氏硬度最小为 404HV, 离喷水端 25 mm 处硬度最大为 480HV; 试样时效后, 离喷水端 45 mm 处硬度最小为 462HV, 离喷水端 25 mm 处硬度最大为 486HV。

同一试样在时效后维氏硬度增加。对比时效前后的显微组织, 发现时效后合金中析出细小的 3 次 γ' 相, 合金中的 γ' 相尺寸呈双峰分布, 增强了沉淀强化的效果, 所以时效后试样硬度增加。

3 结论

1) 通过 Thermal-Calc 热模拟计算、差热分析实验分别得到新型镍基高温合金的 γ' 相完全溶解温度, 两种实验结果基本一致, 确定该新型镍基高温合金的 γ' 相完全溶解温度为 $(1145 \pm 5)^\circ\text{C}$ 。

2) 在端淬过程中, 随着冷却速度的增加, 的平均尺寸逐渐减小, 试样中的形貌由球形向方形逐渐转变, 冷却速度较快时, 长大过程中, 化学自由能主要转变为应变能; 冷却速度较慢时, 长大过程中, 化学自由能主要是转变为界面能。

3) 冷却速度较快的样品, 因温度降低过快, 合金基体处于过饱和状态, 时效过程会继续析出三次 γ' 相, 而二次因低温而限制了其长大, 所以在时效时会继续长大。冷却速度较慢的样品, 在时效时, 二次 γ' 相会吞噬小 γ' 相长大, γ' 相体积分数基本维持不变, 但 γ' 相平均尺寸会增加。

4) 该新型镍基高温合金的端淬试样在经过时效后, 维氏硬度显著增加, 端淬样品中离淬火端距离为 25 mm 处试样经时效后维氏硬度最大为 486HV, 该处冷却速度大约为 2.4°C/s 。

REFERENCES

- [1] 贾成厂, 田高峰. 粉末高温合金[J]. 金属世界, 2011(2): 19–25.
JIA Cheng-chang, TIAN Gao-feng. Powder metallurgy superalloy[J]. Metal World, 2011(2): 19–25.
- [2] TILEY J, VISWANATHAN G B, HWANG J Y, SHIVELEY A, BANERJEE R. Evaluation of gamma prime volume fractions and lattice misfits in a nickel base superalloy using the external standard X-ray diffraction method[J]. Materials Science and Engineering A, 2010, 528(1): 32–36.
- [3] HWANG J Y, BANERJEE R, TILEY J, SRINIVASAN R, VISWANATHAN G B, FRASER H L. Nanoscale characterization of elemental partitioning between gamma and gamma prime phases in René 88 DT nickel-base superalloy[J]. Metallurgical & Materials Transactions A, 2010, 40(1): 24–35.
- [4] NING Y, YAO Z, GUO H Z, FU M W, HUI L, XIE X H. Investigation on hot deformation behavior of P/M Ni-base superalloy FGH96 by using processing maps[J]. Materials Science and Engineering A, 2010, 527(26): 6794–6799.
- [5] MAO J, CHANG K M, YANG W, FERRER D U, RAY K, VAZE S P. Cooling precipitation and strengthening study in powder metallurgy superalloy Rene88DT[J]. Materials Science and Engineering A, 2002, 332(1): 318–329.
- [6] MAO J, CHANG K M, YANG W, RAY K, VAZE S P, FERRER D U. Cooling precipitation and strengthening study in powder metallurgy superalloy U720LI[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2001, 32: 2441–2452.
- [7] SAROSI P M, WANG B, SIMMONS J P, WANG Y, MILLS M J. Formation of multimodal size distribution of γ' in a nickel-base superalloy during interrupted continuous cooling[J]. Scripta Materialia, 2007, 57: 767–770.
- [8] SINGH A R P, NAGA S, HWANG J Y, VISWANATHAN G B, TILEY J, SRINIVASAN R, FRASER H L, BANERJEE R. Influence of cooling rate on the development of multiple generations of γ' precipitates in a commercial nickel base superalloy[J]. Materials Characterization, 2011, 62: 878–886.
- [9] JOMINY W E, BOEGEHOLD A L. A hardenability of steel[J]. Trans of ASM, 1938, 26(1): 574.
- [10] ASTM International. Standard test methods for determining hardenability of steel[R]. United States: West Conshohocken, 2002.
- [11] BEN AMMAR Y, AOUI A, DARRIEULAT M. Influence of the cooling rate on the texture and the microstructure of Zircaloy-4 studied by means of a Jominy end-quench test[J]. Materials Science and Engineering A, 2012, 556: 184–193.
- [12] NEWKIRK J, MACKENZIE D. The Jominy end quench for light-weight alloy development[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2000, 9(4): 408–415.
- [13] GHRIB T, BEJAOU F, HAMDI A, YACOUBI N. Correlation between thermal properties and hardness of end-quench bars for C48, 42CrMo4 and 35NiCrMo16 steels[J]. Thermochemica Acta, 2008, 473: 86–91.
- [14] WANG Dung-an, LO Wei, CHIEN Wei-yi, HWU Yhu-Jen. Computational modeling of a Jominy test[C]// 中国机械工程学会第三十届全国学术研讨会论文集, 2013: 1396.
WANG Dung-an, LO Wei, CHIEN Wei-yi, HWU Yhu-Jen. Computational modeling of a Jominy test[C]// The 30 National Academic Symposium of Chinese Mechanical Engineering Society, 2013: 1396.
- [15] LE MASSON P, LOULOU T, ARTIOUKHINE E, ROGEON P, CARRON D, QUEMENEUR J J. A numerical study for the estimation of a convection heat transfer coefficient during a metallurgical “Jominy end-quench” test[J]. Int J Therm Sci, 2002, 41: 517–527.
- [16] 林继辉, 李国军, 任瑞铭. 40Cr 钢端淬试验过程的数值模拟[J]. 热处理, 2010, 25(4): 54–57.
LIN Ji-hui, LI Guo-jun, REN Rui-ming. Numerical simulation of 40Cr steel during end quenching test[J]. Heat Treatment, 2010, 25(4): 54–57.
- [17] 曹明盛. 物理冶金基础[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1985.

CAO Ming-sheng. Fundamentals of physical metallurgy[M].
Beijing: Metallurgical Industry Publication, 1985.

HARADA H. Optimum microstructure combination for
maximizing tensile strength in a polycrystalline superalloy with a
two-phase structure[J]. Acta Materialia, 2013, 61: 1820–1829.

[18] OSADA T, GU Y, NAGASHIMA N, YUAN Y, YOKOKAWA T,

Gamma prime phase evolution rule during end quench cooling in nickel-based superalloy

DAI Xian-chuang¹, LI Zhen-feng², CHEN Ji-guang³, DING Han-hui¹, WU Hong-yu¹, LIU Feng¹, JIANG Liang¹

(1.State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China;

2. Zhuzhou AVIC Power Investment Casting Co., Ltd, Zhuzhou 412000, China;

3.School of Energy Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The effect of cooling rate during the heat treatment on the gamma prime phase precipitated in the nickel-based superalloy was studied. The solution temperature of the new type nickel-based superalloy was obtained by the thermal-calc software and differential thermal analysis (DTA) test, respectively. Based on end-quenching cooling, the effect of cooling rate on the microstructure of the nickel-based superalloy was studied. The finite element was used to simulate the temperature field distribution. The results show that with the increase of cooling rate, gamma prime phase volume fraction increases gradually, and the morphology of gamma prime phase changes from spherical to square, the size of the precipitate phase always decreases with the increase of the cooling rate. After aging, there are a large number of 3rd gamma prime phase precipitate, inducing the increase of Vickers hardness.

Key words: nickel-based superalloy; gamma prime; end-quenching; aging; heat treatment

Foundation item: Project(621020093) supported by the Independent Innovation Project of State Key Laboratory of Powder Metallurgy, China

Received date: 2016-06-20; **Accepted date:** 2016-10-20

Corresponding author: LIU Feng; Tel: +86-18670324887; E-mail: liufengehe@163.com

(编辑 龙怀中)