

文章编号: 1004-0609(2004)05-0713-05

高温精炼处理对铸造镍基高温合金组织与性能的影响^①

王建明^{1, 2}, 袁超³, 牛建平¹, 才庆魁^{1, 2}, 胡壮麒³

(1. 沈阳大学 机械工程学院, 沈阳 110044; 2. 东北大学 材料与冶金学院, 沈阳 110004;

3. 中国科学院 金属研究所, 沈阳 110016)

摘 要: 研究了高温精炼处理对铸造镍基高温合金组织与性能的影响。普通铸造镍基合金枝晶组织粗大, 晶界碳化物呈链状分布, 晶内碳化物呈草体汉字状密集分布于枝晶间, 是合金塑性低的主要原因。经高温精炼处理后, 合金的枝晶组织细化, 晶界及枝晶间的碳化物数量减少, $\gamma + \gamma'$ 共晶相数量增加, 晶界碳化物呈不连续质点状分布, 晶内碳化物的密集程度下降, 拉伸塑性和蠕变(持久)寿命得以明显提高。经 1 650 ℃, 5 min 高温熔体处理后, 合金室温延伸率由 3.5% 提高到 9.2%, 700 ℃高温塑性由 2.0% 提高到 8.0%, 900 ℃高温塑性由 2.8% 提高到 9.6%, 蠕变寿命由 34 h 提高到 52 h, 蠕变塑性由 4.3% 提高到 6.11%。推荐的最佳高温精炼处理制度为 1 650 ℃保温 4 h。分析了高温精炼处理对合金液态结构、凝固组织与性能的影响机理。

关键词: 高温精炼处理; 铸造镍基高温合金; 组织; 力学性能

中图分类号: TG 156.94

文献标识码: A

Effect of melt superheating treatment on microstructure and mechanical properties of cast nickel-base superalloy

WANG Jian-ming^{1, 2}, YUAN Chao³, NIU Jian-ping¹, CAI Qing-kui^{1, 2}, HU Zhuang-qi³

(1. School of Mechanical Engineering, Shenyang University, Shenyang 110044, China;

2. School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110004, China;

3. Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

Abstract: The effects of the melt superheating treatment on the microstructure and mechanical properties of a cast nickel-base superalloy were investigated. A large amount of coarse or needle-like carbides within the grain interior or at grain boundary in this alloy as conventional cast, is very harmful to the mechanical properties. It is suggested that the melt superheating treatment at high temperature can be conducive to the improvement of the ductility of the alloy. The results show that the microstructure of the alloy can be significantly influenced by the melt superheating treatment, that is, the dendritic structure is refined, and the amount of carbides is reduced. Consequently, after treated at 1 650 ℃ for 5 min, tensile ductility of cast alloy is increased remarkably from 3.5% to 9.2% at room temperature, from 2.0% to 8.0% at 700 ℃ and from 2.4% to 9.6% at 900 ℃, respectively, without loss of its high strength. Meanwhile, the creep life of superalloy lower than 225 MPa at 975 ℃ is also improved obviously.

Key words: melt superheating treatment; cast nickel-base superalloy; microstructure; mechanical property

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50274052)

收稿日期: 2003-08-21; 修订日期: 2004-02-23

作者简介: 王建明(1963-), 男, 副教授, 博士研究生。

通讯作者: 王建明, 电话: 024-81057299; 传真: 024-88132855; E-mail: wangluu@mail.sy.ln.cn

为提高镍基高温合金的高温强度(热强性),需要不断增加强化相 γ' 相的体积分数,最有效的途径是增加铝和钛的含量并降低铬含量^[1]。但人们很快发现,过高钛含量损害了合金铸造性能,低铬则导致合金抗氧化性的急剧恶化。在不得不保持必需铬含量的同时,为补偿强度损失而加入钼进行固溶强化,但发现过高的钼(3.5%)严重影响合金抗热腐蚀性,进而用钨、钽、铌等难熔元素代替钼,成为铸造镍基高温合金发展的显著特点。然而,随着强度的增加,铸造镍基高温合金的低塑性问题越发突出^[2]。

自 20 世纪 80 年代末以来,俄罗斯航空工厂广泛采用一种称为高温熔体处理的方法,利用高温对合金液态结构、预结晶状态、凝固过程进行处理,改善镍基高温合金的组织、性能和质量。据报道,经过高温熔体处理后,镍基高温合金的拉伸强度可提高 10%~15%,塑性提高 2~3 倍,持久性能提高 10%~20%,并可提高铸件合格率,增加返回料的使用率等^[3]。铸造镍基高温合金的高温强度高,但塑性较低,特别是在高温使用范围内^[4]。因此,本文作者研究了高温精炼处理对铸造镍基合金组织与性能的影响,期望通过高温精炼处理方法改善合金的塑性。

1 实验

在 ZG-200 真空感应炉熔炼实验母合金,合金的化学成分为(质量分数): 0.13% C, 8.77% Cr, 9.69% Co, 5.56% Al, 2.42% Ti, 1.49% Mo, 10.68% W, 1.0% Nb, 0.02% B, 0.04% Zr, 余量 Ni。在 ZG-25 真空感应炉中进行重熔,重熔时选用了传统熔炼工艺和 3 种高温精炼处理工艺,具体工艺过程见表 1。冶炼过程中真空度为 1~3 Pa,采用熔模浇铸 d 15 mm 圆棒试样,型壳焙烧温度为 900 °C。试样机加工成直径 d 5 mm,标距 25 mm 的标准拉伸及蠕变-持久试样,分别在 AG-5000A 型材料试验机上测定室温拉伸性能,在 DCX-25T 型高温试验机上测定高温拉伸性能,在 FC-20 型高温蠕变-持久试验机上测定高温蠕变-持久性能。高温拉伸及高温蠕变-持久实验期间,炉内温度偏差为 ± 2 °C。高温蠕变-持久实验期间,试样变形由安装于试验机上的千分表测量,灵敏度为 5×10^{-4} 。组织检验和断口表面分析分别在 MEF4M 光学金相显微镜,配备能谱分析仪(EDS)的 S-360 型扫描电子显微镜(SEM)上进行。

表 1 实验合金的高温精炼处理工艺

Table 1 Technology of melt superheating treatment of test alloys

Treatment	Technology
Conventional	Remelting and then casting at 1 450 °C
Treatment 1	After remelting, superheating at 1 550 °C for 5 min, and then casting at 1 450 °C
Treatment 2	After remelting, superheating at 1 650 °C for 5 min, and then casting at 1 450 °C
Treatment 3	After remelting, superheating at 1 750 °C for 5 min, and then casting at 1 450 °C

2 实验结果

2.1 显微组织

图 1 所示为实验合金的显微组织。由图可见,合金的铸造组织表现为典型枝晶结构,二次枝晶组织粗大,晶界及枝晶间存在大量碳化物和 $\gamma + \gamma'$ 共晶相(图 1(a), 1(b))。其中,晶界碳化物呈链状分布,而晶内碳化物呈草体汉字状密集分布于枝晶间。EDS 分析结果表明,棒状碳化物是 MC 型(M 主要是 Ti, Nb),块状碳化物是 $M_{23}C_6$ 型(M 主要是 W, Mo),见表 2。

经高温精炼处理后,合金的枝晶组织明显细化,晶界及枝晶间的碳化物数量减少, $\gamma + \gamma'$ 共晶相数量增加,例如,碳化物体积分数由传统工艺的 1.67% 减少到 1.48% (1 750 °C, 5 min), $\gamma + \gamma'$ 共晶相体积分数由传统工艺的 2.31% 增加到 2.39% (1 650 °C, 5 min)。同时,晶界碳化物呈不连续质点状分布,晶内碳化物的密集程度明显下降,说明高温精炼处理对实验合金组织具有明显的改善作用(见图 1(c), 1(d))。

2.2 拉伸性能

表 3 所列为了精炼处理温度对实验合金室温及高温拉伸性能的影响。由表可见,高温精炼处理后合金的室温抗拉强度下降了大约 100 MPa,屈服强度下降了大约 150~250 MPa,高温强度没有或略有下降,但合金拉伸塑性明显提高。合金的室温及高温拉伸延伸率在 3 个温度的精炼处理条件下均有显著增加,其中以 1 650 °C 的高温精炼处理最为理想,室温延伸率由 3.5% 提高到 9.2%, 700 °C 高温延伸率由 2.0% 提高到 8.0%, 900 °C 高温延伸率由 2.8% 提高到 9.6%。

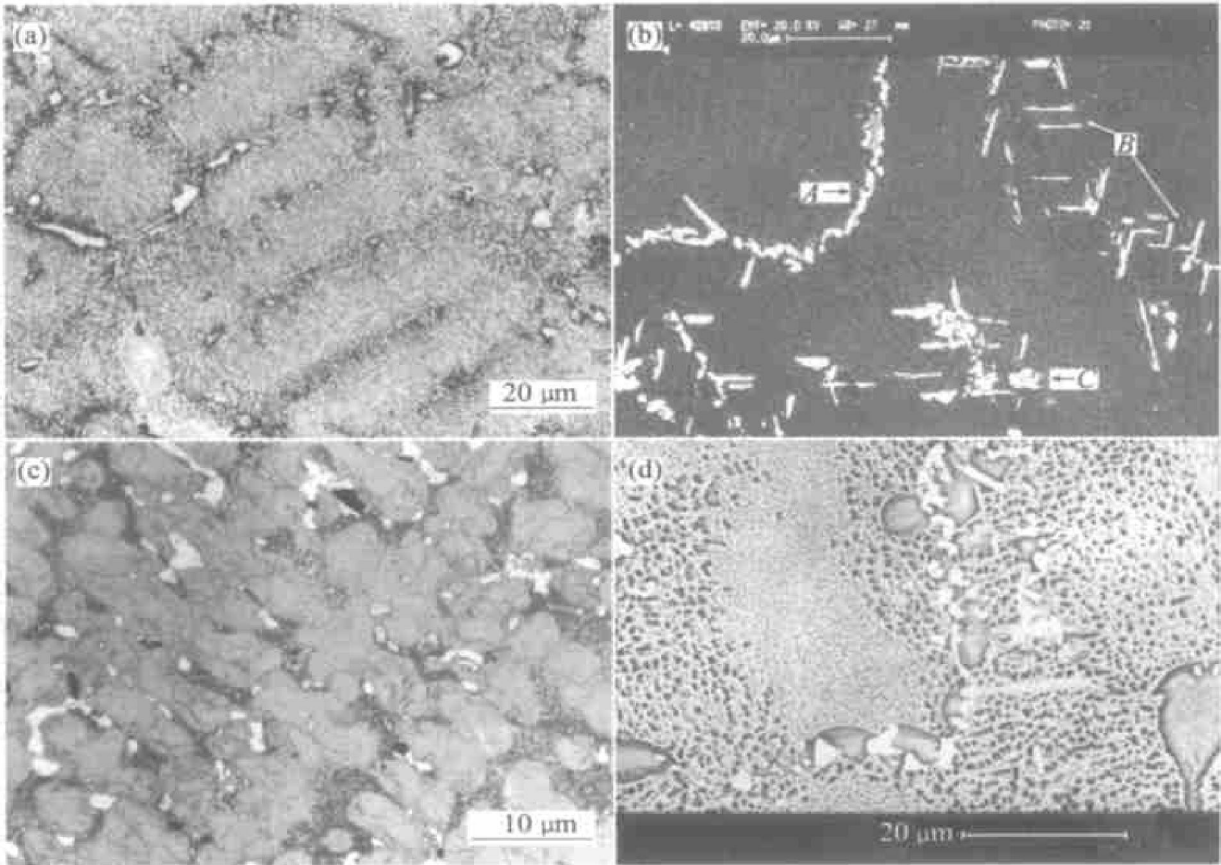


图 1 实验合金的显微组织

Fig. 1 Microstructures of test superalloy

(a), (b) —Conventional cast; (c), (d) —Melt superheating treatment at 1 650 ℃ for 5 min

表 2 实验合金中碳化物成分的 EDS 分析结果

Table 2 EDS results of carbides in test superalloy(mass fraction, %)

Position in Fig. 1(b)	Al	Ti	Cr	Co	Nb	Mo	W	Ni	Phase
Arrow A	0.52	1.23	11.72	7.07	1.83	6.65	54.71	16.27	M ₂₃ C ₆
Arrow B	0.53	21.30	2.81	1.47	14.83	4.90	44.18	9.98	MC
Arrow C	0.62	1.50	9.33	7.55	2.45	5.95	57.00	15.59	M ₂₃ C ₆

2.3 蠕变性能

图 2 显示高温精炼处理对实验合金在 975 ℃、225 MPa 应力下蠕变曲线的影响。由图可见, 3 个温度高温精炼处理对合金蠕变曲线第 1、第 2 阶段并没有影响, 但蠕变第 3 阶段显著延长, 结果导致蠕变寿命和延伸率也明显提高。经 1 550, 1 650, 1 750 ℃高温精炼处理 5 min 后, 合金的蠕变寿命由 34 h 分别提高到 63, 52, 60 h, 蠕变延伸率由 4.29% 提高到 6.44%, 6.11%, 7.13%。考虑到拉伸性能, 最佳的高温精炼温度为 1 650 ℃。

2.4 高温精炼处理时间的影响

表 4 列出在 1 650 ℃高温精炼处理时, 处理时间对实验合金 900 ℃高温拉伸性能和 975 ℃, 225

MPa 应力下持久寿命的影响。在实验前, 合金经过了 1 225 ℃, 4 h+ 1 090 ℃, 2 h+ 870 ℃, 16 h 的热处理, 热处理后合金与铸态相比强度增加而延伸率有所下降。由表可见, 高温精炼处理时间对合金的屈服强度没有影响, 但随着时间的延长, 合金的抗拉强度和延伸率明显下降, 尽管持久寿命有所提高。此外, 高温精炼处理时间过长, 将引起合金液与坩埚间的激烈反应而造成合金冶金质量的下降。综合而言, 高温精炼处理时间不宜过长。

3 讨论

研究表明, 高温精炼处理明显提高了合金

表 3 实验合金经不同温度精炼
处理后室温及高温的拉伸性能

Table 3 Tensile properties at room temperature and high temperature of test superalloy treated at different superheating temperatures

Treatment	Testing temperature/ °C	σ_b / MPa	$\sigma_{0.2}$ / MPa	δ / %	ψ / %
Conventional	Room temperature	1 128	1 016	3.5	
	700	969	904	2.0	
	900	819	690	2.8	
Treatment 1	Room temperature	979	806	8.0	12.1
	700	1 066	853	8.0	10.4
	900	801	680	4.4	6.1
Treatment 2	Room temperature	1 038	851	9.2	11.7
	700	1 078	860	8.0	11.5
	900	832	681	9.6	19.6
Treatment 3	Room temperature	998	784	6.4	14.0
	700	1 041	857	9.6	16.9
	900	781	657	7.6	11.3

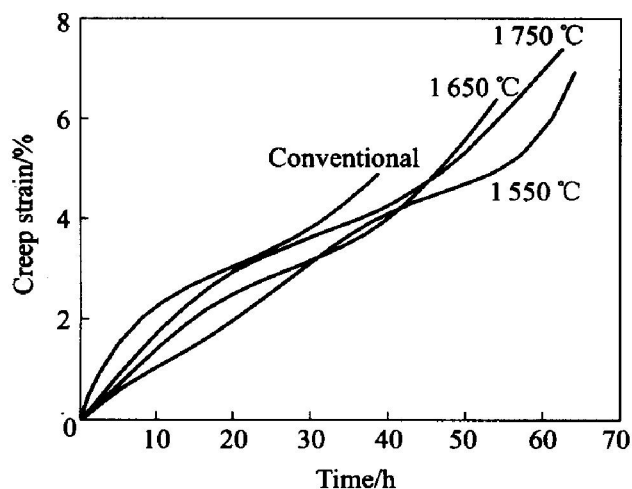


图 2 高温精炼温度对实验合金在 975 °C, 225 MPa 应力下蠕变曲线的影响

Fig. 2 Effects of melt superheating temperature on creep behavior of test superalloy at 975 °C under 225 MPa

的拉伸延伸率、蠕变寿命和延伸率,这是由于高温精炼处理影响液态合金结构和随后的凝固过程,并最终产生了有利的组织形态。

利用高温液态金属 X 射线衍射仪研究了合金高温精炼处理对液态结构的影响^[5-7]。结果表明,在正常的液态熔体中存在 Ni_3Al 型和 MC 碳化物型

表 4 实验合金在 1 600 °C 经不同时间
高温精炼处理后的高温拉伸和持久性能

Table 4 High temperature tensile and stress-rupture properties of test superalloy treated at 1600 °C for different melt superheating durations

Melt superheating time/min	Mechanical property			Stress rupture property (975 °C, 225 MPa)	
	σ_b / MPa	$\sigma_{0.2}$ / MPa	δ / %	Life/h	Elongation/%
0	819	690	2.8	34	4.3
5	911	753	6.0	68	5.0
10	899	707	2.4	62	2.4
20	796	739	2.0	109	2.0

2 种中程有序原子团簇,在凝固过程中 MC 碳化物原子团簇演变为 MC 碳化物的核心,并以接近平衡方式形成碳化物而被排斥到晶界和枝晶间。其中,晶界碳化物呈链状分布,而晶内碳化物呈草体汉字状密集分布于枝晶间。但经高温精练处理后,两种中程有序原子团簇不再存在,而在随后降温过程中只出现 Ni_3Al 型原子团簇,不形成 MC 碳化物型原子团簇。因此,MC 型碳化物只能以 (γ +MC) 共晶的方式形成,尺寸细小,分布均匀。同时,研究表明高温精练处理增加了熔体的过冷度^[8-13],过冷度的增加导致在随后凝固过程中二次枝晶间距降低,枝晶组织细化,枝晶间的偏析也减小。针对实验合金的另一研究结果表明^[14, 15],高温精炼处理影响合金液态结构和随后的凝固过程,导致合金枝晶组织细化(图 1(c))。

显微组织观察表明^[4],合金的拉伸断口表现出明显的沿晶界或枝晶间断裂特征,在断裂表面存在大量的碳化物,这些碳化物已破碎或被拔出。在断口附近区域内观察,发现在拉伸过程中,脆性碳化物的碎裂导致在其与基体的界面处形成裂纹,随后裂纹沿碳化物与基体的界面快速扩展、连接而导致最后的断裂。显然,传统铸造状态合金组织中碳化物的不利分布(图 1(b)),是合金延伸率低的主要原因。经高温精炼处理后,合金拉伸断裂仍然表现为沿晶破坏,但由于高温精炼处理组织细化且碳化物的形态和分布得到了改善,拉伸裂纹的形成与扩展将延缓,其延伸率由此得到明显提高。同样,合金高温蠕变(持久)裂纹即可形成于试样表面,也可形成于试样内部。表面裂纹起始于晶界露头处或表面缺陷处,沿与应力轴的垂直方向向内部横向扩展,扩展过程中裂纹内部随之氧化。内部裂纹形成于晶界并沿晶界扩展。此外,发现(γ + γ')共晶相对蠕

变裂纹扩展具有阻碍作用。经高温精炼处理后, 合金中碳化物数量减少, ($\gamma + \gamma'$) 共晶相数量明显增加, 从而延缓蠕变(持久)裂纹的扩展速度。正是由于蠕变(持久)裂纹扩展困难, 导致高温精炼处理合金表现出更长的蠕变第 3 阶段, 蠕变寿命和延伸率也因此明显提高。

4 结论

1) 研究的一种普通铸造镍基高温合金枝晶组织粗大, 晶界碳化物呈链状分布, 晶内碳化物呈草体汉字状密集分布于枝晶间, 是合金延伸率低的主要原因。经高温精炼处理后, 合金的枝晶组织细化, 晶界及枝晶间的碳化物数量减少, ($\gamma + \gamma'$) 共晶相数量增加。

2) 高温精炼处理明显提高了合金的拉伸延伸率、蠕变寿命和延伸率, 最佳的高温精炼温度为 1 650 °C。

3) 高温精炼处理时间对合金的屈服强度没有明显影响, 但随着时间的延长, 合金的抗拉强度和延伸率下降, 持久寿命有所提高。综合而言, 最佳的高温精炼处理制度为: 1 650 °C 保温 5 min。

REFERENCES

[1] Wood J V, Mills P F, Bingham J K, et al. Structure and initial precipitation in a rapidly solidified nickel superalloy [J]. *Metall Mater Trans A*, 1979, 10A: 575 - 584.

[2] Betteridge W, Shaw S W K. Development of superalloys [J]. *Mater Sci Technol*, 1987, 3: 682 - 694.

[3] 桂忠楼. 镍基高温合金 BTOP 工艺的进展[J]. 航空制造工程, 1995, (4): 12 - 14.

GUI Zhong-lou. Progress on BTOP technology of nickel base superalloy [J]. *Aviation Production Engineering*, 1995(4): 12 - 14.

[4] Yuan C, Sun X F, Yin F S, et al. Characteristics of high temperature rupture of a cast nickel base superalloy M963[J]. *J Mater Sci Technol*, 2001, 17: 425 - 428.

[5] Sims C T, Stoloff N S, Hagel W C. *Superalloys II* [M]. New York: John Wiley and Sons Inc, 1987. 63.

[6] Takayama S, Oi T. The effect of processing conditions on magnetic properties of amorphous alloys [J]. *J Appl Phys*, 1979, 50: 1595 - 1597.

[7] Burton C J, Boesch W J. Differential thermal analysis detects superalloy reactions [J]. *Met Prog*, 1975, 108: 121 - 124.

[8] Fernandez R, Lecomte J C, Kattamis T Z. Effect of solidification parameters on the growth geometry of MC carbides in IN100 dendrite monocrystals [J]. *Metall Mater Trans A*, 1978, 9A: 1381 - 1386.

[9] Hoyer W, Jodice R. Short-range and medium-range order in liquid Au-Ge alloys [J]. *J Non Cryst Solid*, 1995, 192 - 193: 102 - 105.

[10] 郑运荣. 铸造镍基高温合金中的初生 μ 相 [J]. 金属学报, 1999, 35: 1242 - 1245.

ZHENG Yun-rong. Primary μ phase in cast nickel base superalloy [J]. *Acta Metall Sinica*, 1999, 35: 1242 - 1245.

[11] Bian X F, Wang W M. Thermal rate treatment and structure transformation of Al-13% Si alloy melt [J]. *Mater Lett*, 2000, 44: 54 - 58.

[12] Liu L, Zhen B L, Banerji A, et al. Effect of melt homogenization temperature on the cast structure of IN738LC superalloy [J]. *Scripta Metall Mater*, 1994, 30: 593 - 598.

[13] Liu L, Sommer F, Fu H Z. Effect of solidification conditions on MC carbides in a nickel base superalloy IN738LC [J]. *Scripta Metall Mater*, 1994, 30: 587 - 591.

[14] Yin F S, Sun X F, Yuan C, et al. Effect of heat treatment on the microstructure and high temperature tensile properties of a cast nickel base superalloy with high W, Mo, and Nb contents [J]. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 2002, 12(1): 83 - 87.

[15] 孙晓峰, 殷凤仕, 李金国, 等. 一种铸造镍基高温合金的凝固行为 [J]. 金属学报, 2003, 39: 27 - 29.

SUN Xiao-feng, YIN Feng-shi, LI Jing-guo, et al. Solidification behavior of a cast nickel base superalloy [J]. *Acta Metall Sinica*, 2003, 39: 27 - 29.

(编辑 陈爱华)