

近平衡与亚快速凝固条件下 K424 高温合金的组织演化规律

杨 伟^{1,2}, 夏 卫¹, 徐志锋¹, 蔡长春¹, 胡 啸³

(1. 南昌航空大学 轻合金加工科学与技术国防重点学科实验室, 江西 南昌 330063)

(2. 江西省航空制造业协同创新中心, 江西 南昌 330063)

(3. 中航工业南方航空工业(集团)有限公司, 湖南 株洲 412002)

摘 要: 采用差示扫描量热仪与铜模喷铸技术, 研究了较宽冷速(0.17~100 K/s)范围内 K424 镍基高温合金的近平衡与亚快速凝固行为。利用光学显微镜、扫描电镜及能谱分析仪对不同冷速作用下 K424 合金的 γ 基体相、 γ' 沉淀相、MC 碳化物及共晶组织进行了表征, 并对平均二次枝晶间距进行了定量分析。结果表明: 冷速的提高有效细化了初生 γ 相, 二次枝晶间距由 0.17 K/s 时的 84 μm 显著下降到 100 K/s 时的 5 μm , 同时导致 γ' 沉淀相的析出时间缩短, 平均晶粒尺寸下降。亚快速凝固条件下所形成的过饱和固溶体在后续加热过程中发生沉淀相析出。枝晶组织的细化与溶质截留的发生, 降低了凝固过程中成分偏析, 有利于 $\gamma+\gamma'$ 共晶相及碳化物尺寸的减小。

关键词: 镍基高温合金; 冷却速率; 晶粒细化; 相结构

中图分类号: TG132.3³

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)01-0117-05

高温合金作为现代军用和民用航空发动机及燃气轮机的关键结构材料, 其研制水平是一个国家国防力量强弱的主要标志^[1-4]。随着航空、航天技术的不断进步, 发动机热端部件中出现了大小不一, 厚薄不均的复杂类零件, 例如动力涡轮中从轮毂到叶片截面尺寸变化较大, 不同部位冷速差异显著, 直接影响到构件整体力学性能^[5,6]。由于激光立体成形、雾化沉积及电子束加工等新型非平衡凝固技术的应用, 高温合金热加工过程中的冷速还将得到明显提高^[7-9]。在此背景下, 亟需开展宽冷速范围内高温合金组织演化及相变规律的研究。

冷却速率作为高温合金研制中的关键工艺参数, 不仅决定了凝固过程中初生相尺寸、枝晶间距、溶质偏析与碳化物形貌, 同时还会对固态相变阶段沉淀相尺寸、体积分数及分布状态产生重要的影响^[10-15]。Rahimian 等采用 Gleeble 热力模拟试验机研究了 0.25~10 K/s 冷速范围内 MAR-M247 高温合金的胞/枝转变规律及其对显微硬度的影响^[11]。Zhang 等采用超高温梯度定向凝固装置研究了 2.53~36.4 K/s 冷速范围内镍基高温合金的碳化物形成规律^[12]。于秋颖等采用空冷与水冷相结合方式, 对比研究了 GH80A 合金固溶处理后 γ' 相的析出规律^[13]。张麦仑等通过分析不同冷速作用下 GH4169 合金微观偏

析及界面前沿糊状区的稳定性, 阐述了铸件微/宏观偏析行为及其对雀斑等缺陷的影响规律^[14]。

K424 合金作为高强低密度镍基铸造高温合金, 具有良好的高温比强度, 广泛应用于发动机和起动机叶片和整铸涡轮转子等部件^[16,17]。然而该合金中添加了多种元素, 在改善材料综合性能的同时, 又会形成复杂的组织结构。针对该合金所具有的多元多相复杂凝固特征, 本实验采用差示扫描量热仪与铜模喷铸技术, 分别实现了热加工温度曲线的精确控制及较高冷速的获得。在此基础上, 对比研究了近平衡与亚快速凝固条件下 γ 基体相、 γ' 沉淀相、MC 碳化物及共晶组织的演化规律, 从而为该合金的理论研究和工程应用提供参考依据。

1 实 验

采用 K424 镍基铸造高温合金, 其具体成分(质量分数, %)为 12.0~15.0Co, 8.5~9.0Cr, 5.0~5.7Al, 4.2~4.7Ti, 2.7~3.4Mo, 1.0~1.8W, 0.5~1.0Nb, 0.5~1.0V, 0.14~0.20C, 余量 Ni。利用差示扫描量热仪(STA449F3, Netzsch)精确控温的技术优势, 开展合金近平衡凝固实验。首先将铸造母合金线切割加工成厚度 0.7 mm 的薄片, 经 800# 砂纸磨平并在丙酮中超声波清洗 30 min 去除表面油污。

收稿日期: 2015-01-20

基金项目: 国家自然科学基金(51164028); 轻合金加工科学与技术国防重点学科实验室开放课题(GF201201003)

作者简介: 杨 伟, 男, 1983 年生, 博士, 讲师, 南昌航空大学航空制造工程学院, 江西 南昌 330063, 电话: 0791-86453167, E-mail: nchkyw@163.com

热分析试样的质量为 100~150 mg, 冷却速率分别设置为 0.17 K/s 和 1 K/s。

亚快速凝固在高真空感应熔炼+铜模喷铸联合设备上进行。首先将约 50 g 机械打磨后的 K424 合金装入石英坩锅中并固定在感应线圈内。采用机械泵+分子泵双联抽气系统实现 6.67×10^{-4} Pa 的极限真空, 并返充 99.999% 的高纯 Ar 气至 0.03 MPa。通过调整感应电源输出功率, 合金在交变电磁场作用下加热熔化。采用高精度红外测温仪 (MM2MH, Raytek, 响应时间 2 ms, 重复精度 $\pm 0.1\%$) 进行实时测温, 最高熔炼温度为 1450 °C。熔体保温 5 min 确保均匀混合后, 在石英坩锅上方通入 0.02 MPa 的 Ar 气, 金属液被垂直喷射入内径为 6 mm 的紫铜模具内, 从而制备出亚快速凝固试棒。

针对所制得合金试样, 经镶嵌、打磨、抛光及腐蚀等金相制备步骤后, 用三维超景深显微镜 (VHX-600E, KEYENCE) 进行光学组织分析。利用 Image-ProPlus 软件对相关尺寸进行测量, 其中二次枝晶间距通过截线法测量; 方块状 γ' 沉淀相平均尺寸计算公式为: $l = \sqrt{S/n}$, 其中 S 和 n 分别为所选区域内 γ' 相的面积及数目^[18]; 共晶组织的等效直径计算公式为: $d = 2\sqrt{S_c/\pi}$, 其中 S_c 为共晶区域面积。利用环境扫描电子显微镜 (Quanta 200) 和能谱技术仪 (EDS, INCA) 进行组织分析及成分测定。利用场发射扫描电子显微镜 (Nova Nano SEM450, 最小分辨率 1 nm) 进行高倍显微组织分析。

2 结果与分析

2.1 冷却速率对 γ 基体相的影响

图 1 为冷速 0.17, 1, 100 K/s 下 K424 合金光学显微组织。其中初生 γ 相的平均二次枝晶间距见表 1 所示。根据文献报道^[19,20], 铜模喷铸合金的冷却速率约为 100

K/s。由图 1a 可知, 冷速较低时, K424 合金基体组织主要为粗大的枝晶, 二次枝晶臂发达, 平均间距约为 84 μm , 枝晶间存在尺寸不一的共晶组织。随冷速提高, 枝晶发生细化, 二次枝晶间距约为 51 μm , 同时共晶相体积分数减少, 均匀分布在基体中 (图 1b)。铜模喷铸条件下, K424 合金亚快速凝固组织呈现为束状枝晶形貌, 平均二次枝晶间距仅为 5 μm 。该现象可解释为 K424 合金的结晶温度范围较窄^[16], 倾向于逐层凝固方式。在熔体与铜模激冷处过冷度最大, 形核最先发生, 随后向熔体内部快速择优生长。由于凝固区域较窄并且凝固潜热的释放进一步抑制了新的形核发生, 最终形成定向凝固组织特征 (图 1c)。

根据枝晶生长理论, 一次枝晶间距 λ_1 可表示为^[21]:

$$\lambda_1 = \frac{4.3(\Delta T_0 D \Gamma)^{0.25}}{k^{0.25} V^{0.25} G^{0.25}} \quad (1)$$

其中, ΔT_0 为合金结晶温度范围, D 为溶质扩散系数, Γ 为 Gibbs-Thompson 常数, k 为溶质分配系数, V 为枝晶生长速度, G 为温度梯度。

亚快速凝固条件下, 冷速的提高导致枝晶生长速度 V 和温度梯度 G 增加。由式(1)可知, 这有利于一次枝晶间距的降低, 因此形成细小束状分布的枝晶组织(图 1c)。

与一次枝晶不同, 凝固阶段中二次枝晶要经历熟化过程。根据现有理论, 二次枝晶间距 λ_2 表达式为^[21]:

$$\lambda_2 = 5.5 \left(\frac{C_0 \Gamma D \ln(C_L/C_0)}{k(C_0 - C_L)} \right)^{1/3} R_c^{-1/3} \quad (2)$$

其中, C_0 为合金原始成分, C_L 为液相中溶质含量, R_c 为冷却速度。

根据式(2)分析, 高的冷却速度可以有效降低合金二次枝晶间距。由图 1 及表 1 可知, 随冷速提高, 二次枝晶间距不断下降, 其中亚快速凝固条件下合金细化效果

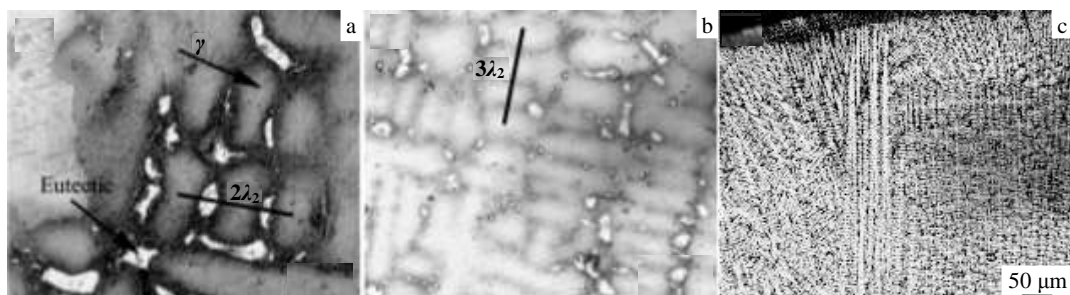


图 1 不同冷速作用下 K424 合金的光学显微组织

Fig.1 Optical microstructures of K424 alloy with different cooling rates: (a) 0.17 K/s, (b) 1 K/s, and (c) 100 K/s

表 1 不同冷速作用下 K424 合金的二次枝晶间距

Table 1 Secondary dendrite spacing of K424 alloy with different cooling rates

Cooling rate/K s ⁻¹	0.17	1	100
Secondary dendrite spacing, $\lambda_2/\mu\text{m}$	84	51	5

最好, λ_2 仅为 0.17 K/s 冷速时的 1/16, 该变化趋势与理论预测规律相吻合。

2.2 冷却速率对 γ' 强化相的影响

图 2 为冷却速率为 0.17 K/s 时 K424 合金的扫描电

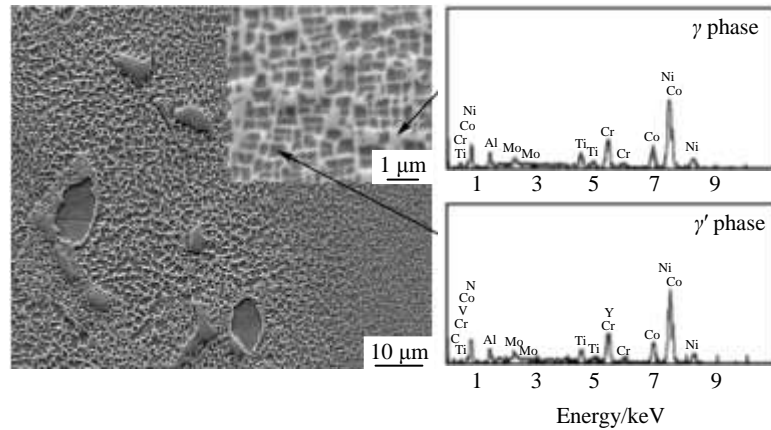


图 2 冷却速率为 0.17 K/s 时 K424 合金的扫描显微组织及能谱分析

Fig.2 SEM microstructure and EDS analysis of K424 alloy with cooling rate of 0.17 K/s

镜显微组织及能谱分析结果。低冷速条件下基体中析出大量弥散沉淀相。从右上角局部放大图进一步分析可知，这些沉淀相以方块状形貌呈现，平均尺寸约为 1.09 μm。这是由于缓冷条件下，γ'相的长大比较充分。随析出相体积分数增加，扩散场引起的软碰撞现象及应力场引起的晶格畸变效应共同导致其形貌偏离原始球形，最终形成块状结构^[22]。能谱分析结果表明，该 γ'沉淀相中富含较多的 Ni、Co、Cr、Mo 等元素，与 γ 基体的成分相差不大。

图 3 为冷速 1 K/s 与铜模喷铸（100 K/s）合金的扫描电镜组织。由图 3a 可知，近平衡凝固条件下，随冷速提高，γ'强化相的尺寸有所下降，平均晶粒尺寸约为 0.85 μm，仍表现为方格状，但圆滑程度得到提高（图 3a）。亚快速凝固条件下，γ'相的形成得到充分抑制（图 3b）。这一现象可解释为 γ'相形成于凝固结束后固态冷却阶段。随冷速提高，沉淀相析出时间大大减少，生长不够充分，导致最终沉淀相尺寸明显减小，甚至被完全抑制。

为进一步证实上述现象，图 4 给出了近平衡与亚快速凝固试样升温过程中的差示扫描量热曲线。其中加热速率为 20 K/min。由该图可看出，采用不同冷却方式制备的 K424 合金，在 800~1050 °C 升温范围内出现 2 个完全不同的反应峰。针对近平衡凝固合金，表现为向上的

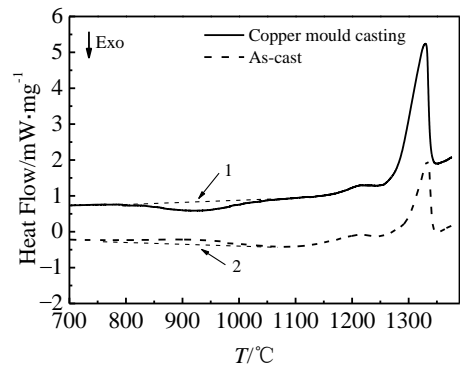


图 4 不同制备工艺的 K424 合金的差示扫描量热曲线

Fig.4 Differential scanning curves of K424 alloys fabricated by different methods

吸热峰，如峰 2 所示。这对应于 γ'沉淀相重新溶解到 γ 基体中。然而对于铜模喷铸合金，则表现为向下的放热峰，如峰 1 所示。由于亚快速凝固是在激冷条件下进行，冷速的提高导致初生相中发生溶质截留，相变时间的缩短导致后续沉淀相来不及析出，最终形成亚稳过饱和固溶体（图 3b）。随着加热过程的进行，原子热激活行为增强。当低于固溶温度时，时效效应的存在引起沉淀相析出的发生，导致放热峰 1 的出现。

2.3 冷却速率对 γ+γ'共晶组织的影响

图 5 为不同冷速作用下 K424 合金共晶组织的演化结果。其中低冷速条件下 γ+γ'共晶相以岛状形式分布，局部区域内部可看到少量颗粒状的存在。根据裴忠冶等人的研究^[22]，γ+γ'共晶相分布于晶界和枝晶间，主要为花瓣状和平板状。由于缓冷条件下，初生 γ 相生长充分，粗大的枝晶形貌不利于液相中溶质元素的扩散，成分偏析现象较严重，因此共晶组织尺寸较大，平均尺寸约为 20 μm（图 5a）。通过对图 5a 中相应区域的能谱分析可

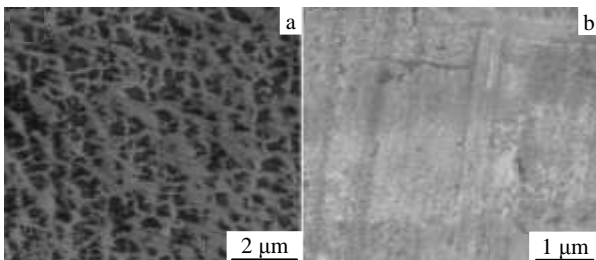


图 3 冷却速率为 1 K/s 和 100 K/s 时 K424 合金的 SEM 显微组织

Fig.3 SEM microstructures of K424 alloy with different cooling rates: (a) 1 K/s and (b) 100 K/s

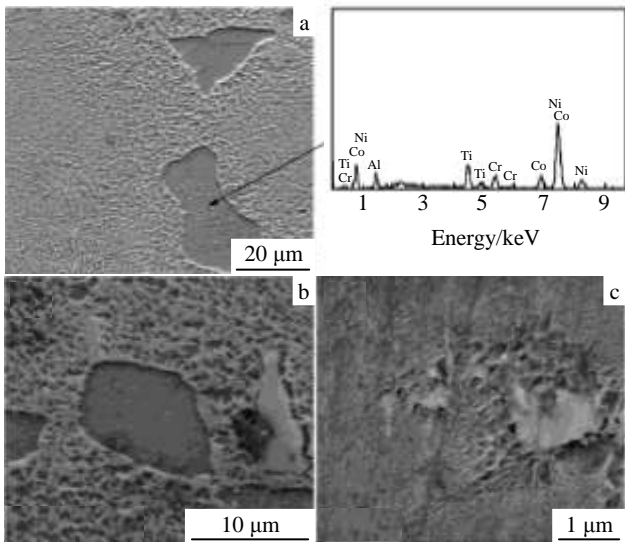


图 5 不同冷速作用下 K424 合金的共晶组织形貌

Fig.5 Morphologies of eutectic microstructure for K424 alloy with different cooling rates: (a) 0.17 K/s, (b) 1 K/s, and (c) 100 K/s

知，共晶组织中主要成分为 Ni、Co、Cr 等元素。相比初生 γ 相及 γ' 沉淀相（图 2），共晶组织中缺少 Mo 元素。随着冷速提高，枝晶组织的细化有利于减弱成分偏析，共晶区域面积下降（图 5b），甚至亚快速凝固条件下共晶区域的平均尺寸仅为 1 μm （图 5c）。

2.4 冷却速度对碳化物相的影响

如前所述，K424 高温合金作为多组元体系，含有 0.15%~0.20% C，因此易形成各种碳化物。虽然该相体积分数较少，但对合金强度、塑性乃至高温蠕变性能影响较大^[12,23,24]。图 6 给出了不同冷速作用下 K424 合金的碳

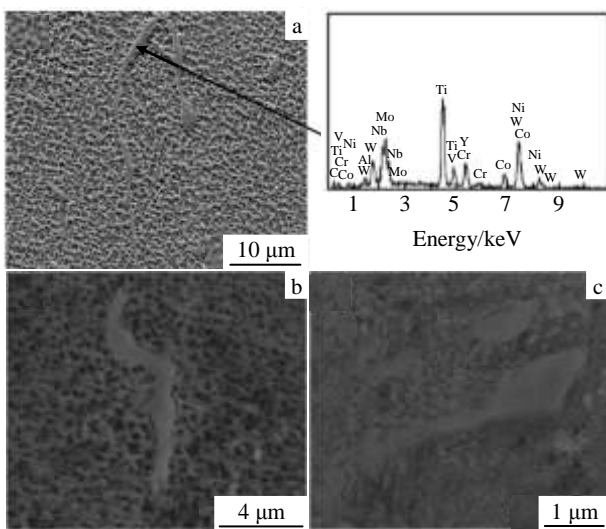


图 6 不同冷速作用下 K424 合金的碳化物形貌

Fig.6 Morphologies of carbides for K424 alloy with different cooling rates: (a) 0.17 K/s, (b) 1 K/s, and (c) 100 K/s

化物形貌。由图 6a 可知，铸态组织中碳化物呈长棒状，长度达 30~40 μm 。能谱分析结果表明，主要溶质组成元素为 Ti、Nb、W 等，可推断为 MC 型碳化物^[25]。随冷速提高，碳化物尺寸随之减小，冷速 1 K/s 时碳化物长度约为 7 μm （图 6b）。亚快速凝固条件下碳化物相尺寸进一步减小，平均长度仅为 2 μm 。这是由于冷速的提高降低了合金中溶质偏析程度，主要碳化物形成元素，如 Ti、Nb 等固溶到基体中，有效抑制了其形成。

3 结 论

1) 冷速的提高有效细化了凝固过程中 γ 基体相。由于 K424 合金结晶温度范围较窄，亚快速凝固条件下形成束状定向生长枝晶形貌，平均二次枝晶间距约为 5 μm ，为近平衡凝固时的 1/16。

2) 冷速的提高可以抑制凝固结束后 γ' 强化相的析出，显著降低其平均尺寸。亚快速凝固条件下，由于过饱和固溶体的形成，组织处于热力学亚稳状态，在 800~1050 $^{\circ}\text{C}$ 加热范围内发生沉淀相析出。

3) 枝晶组织的细化及溶质截留的发生，有效降低了合金中的成分偏析，导致 $\gamma+\gamma'$ 共晶组织与 MC 碳化物相尺寸减小。

参考文献 References

[1] Shi Changxu(师昌绪), Zhong Zengyong(仲增塘). *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2010, 46(11): 1281

[2] Zheng Liang(郑亮), Xiao Chengbo(肖程波), Zhang Guoqing(张国庆) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(8): 1457

[3] Ai C, Liu G, Liu L *et al.* *Rare Met Mater Eng*[J], 2012, 41(8): 1336

[4] Gu Yuli(顾玉丽), Tao Chunhu(陶春虎). *Failure Analysis and Prevention*(失效分析与预防)[J], 2011, 6(2): 85

[5] Chen Rongzhang(陈荣章), Wang Luobao(王罗保), Li Jianhua(李建华). *Journal of Aeronautical Materials*(航空材料学报)[J], 2000, 20(1): 55

[6] Tang Xin(汤鑫), Cao Lamei(曹腊梅), Li Ailan(李爱兰) *et al.* *Journal of Aeronautical Materials*(航空材料学报)[J], 2005, 25(3): 57

[7] Murr L E, Martinez E, Pan X M *et al.* *Acta Mater*[J], 2013, 61: 4289

[8] Zhang Y J, Huang B, Li J G. *Metall Mater Trans A*[J], 2013, 44A: 1641

[9] Wu K, Liu G Q, Hu B F *et al.* *Mater Charact*[J], 2012, 73: 68

[10] Wu Kai(吴凯), Liu Guoquan(刘国权), Hu Benfu(胡本芙) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(4): 685

- [11] Rahimian M, Milenkovic S, Sabirov I. *J Alloy Comp*[J], 2013, 550: 339
- [12] Zhang W G, Liu L, Fu H Z. *China Foundry*[J], 2012, 9(1): 11
- [13] Yu Qiuying(于秋颖), Dong Jianxin(董建新), Zhang Maicang(张麦仓) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(7): 1507
- [14] Zhang Maicang(张麦仓), Cao Guoxin(曹国鑫), Dong Jianxin(董建新). *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2013, 23(11): 3107
- [15] Liu F, Yang G C. *Int Mater Rev*[J], 2006, 51(3): 145
- [16] Shao Chong(邵冲), Zhao Minghan(赵明汉), Li Juntao(李俊涛) *et al. Journal of Iron and Steel Research*(钢铁研究学报)[J], 2005, 17(5): 72
- [17] Huang Zhibin(黄志斌), Zhu Dongmei(朱冬梅), Luo Fa(罗发) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2008, 37(8): 1411
- [18] Zhang Y J, Huang Y J, Yang L *et al. J Alloy Comp*[J], 2013, 570: 70
- [19] Yang Wei(杨伟), Chen Shouhui(陈寿辉), Zhang Shouyin(张守银) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2014, 24(3): 593
- [20] Kong J, Ye Z T, Lü F. *J Alloy Comp*[J], 2009, 478: 202
- [21] Kurz W, Fisher D J. *Acta Metall*[J], 1981, 29: 11
- [22] Pei Zhongye(裴忠冶), Li Juntao(李俊涛), Zhao Minghan(赵明汉) *et al. Journal of Northeastern University, Natural Science*(东北大学学报, 自然科学版)[J], 2008, 29(8): 1126
- [23] Li Xianghui(李相辉), Zhang Yong(张勇), Hou Xueqin(侯学勤) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(1): 199
- [24] Zhang Bing(张兵), Jiang Tao(姜涛), Tao Chunhu(陶春虎). *Failure Analysis and Prevention*(失效分析与预防)[J], 2011, 6(1): 56
- [25] Zhang W G, Liu L. *Rare Metals*[J], 2012, 31(6): 541

Microstructure Evolution of K424 Superalloy during Near-equilibrium and Sub-rapid Solidification Processes

Yang Wei^{1,2}, Xia Wei¹, Xu Zhifeng¹, Cai Changchun¹, Hu Xiao³

(1. National Defence Key Discipline Laboratory of Light Alloy Processing Science and Technology, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China)

(2. Collaborative Innovation Center for Aviation Manufacturing Industry of Jiangxi, Nanchang 330063, China)

(3. AVIC South Aviation Industry Limited Corporation, Zhuzhou 412002, China)

Abstract: Adopting differential scanning calorimetry and copper-mould spray-casting methods, the near-equilibrium and sub-rapid solidification of K424 superalloy were investigated within a wide range of cooling rate between 0.17 K/s and 100 K/s. Using OM, SEM and EDS, the evolutions of primary γ phase, precipitated γ' phase, MC carbides and eutectic microstructure were described as a function of cooling rate. It is shown that γ phase is refined with the increasing of cooling rate, and the secondary dendrite spacing decreases from 84 μm at 0.17 K/s to 5 μm at 100 K/s. Moreover, the average size of precipitated γ' phase decreases because of the shortened time for transformation. Precipitation occurs once again as for heating the formed supersaturated solid solution during sub-rapid solidification. Both the refinement of γ phase and solute trapping decrease the extent of solute segregation, which leads to the reduction of the sizes of $\gamma+\gamma'$ eutectic and carbides.

Key words: nickel-base superalloy; cooling rate; grain refinement; phase structure

Corresponding author: Yang Wei, Ph. D., Lecturer, National Defence Key Discipline Laboratory of Light Alloy Processing Science and Technology, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, P. R. China, Tel: 0086-791-86453167, E-mail: nchkyw@163.com