

熔体过热对镍基高温合金凝固组织及性能的影响研究

Research on Effects of Melt Superheating Treatment on Solidification Microstructures and Properties of Ni-based Superalloys

邹敏明, 张 军, 刘 林, 傅恒志

(西北工业大学 凝固技术国家重点实验室, 西安 710072)

ZOU Min-ming, ZHANG Jun, LIU Lin, FU Heng-zhi

(State Key Laboratory of Solidification Processing,

Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

摘要: 基于对镍基高温合金熔体结构的认识, 选择合适的熔体过热温度、过热时间和浇注温度, 熔体过热处理可有效改善镍基高温合金的凝固组织并提高合金的力学性能。本文介绍了国内外熔体过热对镍基高温合金凝固组织及力学性能的研究进展。

关键词: 高温合金; 熔体过热处理; 凝固组织; 力学性能

中图分类号: TG132.3 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2008)05-0071-04

Abstract: Been based on the knowledge of the melt structure of Ni-based superalloys, the solidification microstructures and service properties of superalloys can be evidently improved by the melt superheating treatment under optimum melt superheated temperature, treatment time and pouring temperature. The study development of melt superheating treatment on solidification microstructures and properties of Ni-based superalloys at home and abroad was introduced.

Key words: superalloy; melt superheating treatment; solidification microstructure; mechanical property

对于由液态到固态相变过程而获得的材料, 其液态结构与品质对固态组织、性能和质量有着重要的影响^[1]。金属和合金的液态结构不仅与金属的种类和合金的成分有关, 而且与熔体的温度以及熔体热历史有关。从利用温度对合金熔体结构的影响出发, 借助熔体过热处理来人为的改变熔体的结构状态, 可显著改善金属材料组织、性能和质量, 为进一步发掘材料的性能开辟了一个新途径。

镍基高温合金是制造现代先进航空发动机、火箭发动机等所必需的重要材料。在先进的航空发动机中, 镍基高温合金的用量占到 40%~50%, 因此这种材料被喻为燃气涡轮的心脏。从发展历程来看^[2], 先进航空发动机的发展一直依赖于镍基高温合金性能的提高, 为此人们不断地添加了许多合金元素, 使合金成分变得十分复杂^[3]; 近年来还加入了不少稀有贵重金属元素, 如 Re, Ru 等, 使镍基高温合金的性能得到了很大的提高, 但同时也使其成本大大增加。在不改变其化学组成的前提下, 为了进一步提高现有镍基高温

合金的性能, 人们将熔体过热技术应用到镍基高温合金中。结果证明: 在选择合适的过热温度、过热时间和浇注温度条件下, 熔体过热处理可有效提高铸件的强度和塑性。同时, 从经济角度看, 这种方法也很有利。当然, 不可否认的是, 由于镍基高温合金熔体结构极为复杂, 可较好的解释实验结果的理论还不成熟, 但这并没有阻碍熔体过热技术在工业生产中的应用。目前, 对镍基高温合金进行熔体过热处理的工艺, 是先将合金加热至熔体过热处理温度, 并保温一定时间, 然后迅速降温至浇注温度(定向凝固起始温度)后, 再进行浇注或定向凝固。本文介绍了近年来国内外镍基高温合金熔体过热处理的研究进展以及该工艺的应用情况。

1 镍基高温合金熔体结构

镍基高温合金熔体过热处理工艺的确定建立在对熔体结构认识的基础上, 由于金属或合金熔体存在于高温下, 难于通过常规方法直接测试, 增加了对熔体

结构认识的难度。目前研究熔体结构的方法有两种:一是直接法,分别为中子散射和 X 射线衍射法,中子散射法设备复杂,相比而言 X 射线衍射设备较小,比较简单;二是间接法,主要是利用金属或合金熔体某些敏感性变化是其内部结构发生变化的宏观表现,通过测量熔体的电阻率、粘度、密度以及表面张力等的变化规律,以判断熔体微观结构的变化特点。

俄罗斯研究人员通过利用高温 X 衍射仪,测量熔体粘度、密度、电阻率等物性发现^[4,5]镍基高温合金在加热熔化时,在刚刚熔化后的合金熔体中存在着以 MC 碳化物为主的难熔质点以及 Ni_3Al 型中程有序原子集团,且彼此之间相互作用。MC 碳化物在液相线温度以上 30~50℃ 时按照自扩散方式被溶解。随温度升高至第一个熔体结构转变温度 T_{an1} 时, Ni_3Al 型中程有序原子集团的稳定性降低,且由中程有序原子集团转变成短程有序原子集团,而此时随熔体温度的升高,难熔质点的尺寸也变小,就开始形成另一种新结构——多元原子集团,这种多元原子集团是以难熔质点为核心的,以 Ni_3Al 型原子集团围绕周围的新结构。核心与围绕物是靠静电作用相互结合的,而当核心的尺寸为 1~10nm 时,相互作用力最大^[4,5],即多元原子集团最稳定。当熔体温度进一步升高到第二个熔体结构转变点 T_{an2} 时,多元原子集团也遭到破坏,熔体结构和成分变得更加均匀,直到成为无序结构(类气态)。

国内目前对高温合金熔体物性测量的报道比较少,这主要是由于此类实验对设备承温能力及灵敏度均有很高的要求。通过高温 X 衍射仪测试高温合金 M963^[6,7] 熔体结构发现:合金熔体中存在 Ni_3Al 和 MC 碳化物中程有序结构,这两种结构在熔体过热温度为 1600℃ 时将消失,熔体结构变得更加均匀;当熔体温度降低时,虽然 Ni_3Al 中程有序结构会重新形成,但其成分和结构已经发生了一定的变化;而 MC 碳化物中程有序不再出现,这应该是由 MC 碳化物晶胚形成需要更大的过饱和度,从而使碳化物即使在热力学有利的条件下也难以形核造成的,这与文献[5]比较吻合。

正是由于熔体过热改变了高温合金熔体结构与状态,从而会使合金一系列的物性参数,如溶质扩散系数 D ,溶质分配系数 k ,合金形核过冷度 ΔT ,合金非平衡凝固温度间隔 ΔT_0 发生变化,最终影响高温合金的凝固过程。

众所周知,镍基高温合金是一个复杂的多元合金系,同时其熔点一般接近 1400℃,要想更加清楚地了解其熔体结构,不但需要可以在很高温度下依旧可以

正常工作的测试设备,同时还需要研究人员更深一层的理论探索和研究。

2 熔体过热处理对高温合金凝固组织的影响

2.1 熔体过热对高温合金晶粒度的影响

对于铸造镍基高温合金而言,晶粒的大小及形状对合金的性能有着很重要的影响。刘林^[8]等人研究了不同熔体过热温度及浇注温度对镍基高温合金 Inconel 738 LC 晶粒尺寸的影响发现:浇注温度对铸件等轴晶区域的大小影响很小,但对铸件等轴晶和柱状晶的尺寸有着显著的影响。当浇注温度接近合金液相线时,可获得完全为等轴晶的铸件。同时发现即使浇注温度很低,高的熔体过热温度($< 1600^\circ\text{C}$)也会产生粗大的柱状晶。

殷凤仕等人^[9]研究了熔体过热温度对高温合金 M963 晶粒大小及形貌的影响,发现当过热温度不超过 1600℃ 时,其规律与刘林^[8]等人的一致,但当熔体过热温度高于 1600℃ 时,晶粒尺寸略有减小,而当熔体温度达到 1850℃ 时,铸件完全由细小的等轴晶组成。随熔体过热温度的升高,合金晶粒发生以上变化的原因是,当熔体过热温度较低时甚至不过热,晶粒被细化的原因是合金熔体中存在有未溶 MC 碳化物充当形核核心;但随熔体过热温度进一步升高,不超过 1600℃,由于熔体中的形核质点数目减少,将造成形核困难,最终导致晶粒变大;当熔体过热温度超过 1600℃,会引起熔体形核过冷度增加,从而使晶粒略有减小;而当熔体温度达到 1850℃,得到细小的等轴晶应该归因于熔体形核过冷度的增加和熔体吸气生成了大量 TiN。

最近,也有人^[10]在浇注温度为 1450℃ 条件下,研究不同过热温度对 K465 晶粒尺寸的影响,结果表明:未经过热处理时,晶粒为普通等轴晶;经 1600℃ 过热处理后,合金晶粒组织较细小,中间为等轴晶,外部有少量的柱状晶出现;当熔体过热温度低于 1750℃,随过热温度的升高,晶粒尺寸逐渐变大;过热温度继续升高,晶粒将明显减小,当过热温度达到 1820℃ 时,晶粒变得十分细小,且几乎无柱状晶带出现。

以上研究结果表明,熔体过热对晶粒尺寸的影响规律基本相似,但对于不同的镍基高温合金还是需要进行实验研究,以探索出可获得细小等轴晶的最佳熔体过热处理工艺。

2.2 熔体过热对高温合金枝晶间距及 $\sqrt{2}$ 相的影响

通常大部分的镍基高温合金是以枝晶方式生长的,枝晶间距是枝晶组织的重要特征尺寸,对材料性能

有着重要的影响。减小枝晶间距, 获得细小的枝晶组织, 可以减小合金偏析程度, 提高定向凝固和单晶镍基高温合金的性能。研究证实高温合金的优良力学性能来自于与基体 γ 相点阵常数接近的 γ' 相, 可以说 γ' 相是镍基高温合金中的主要强化相, 它为面心立方结构呈有序排列, 是一种亚稳定相, γ' 相数量形态大小和分布是影响合金强化的重要因素^[11]。因此熔体过热处理能否细化高温合金枝晶间距, 以及对 γ' 相有何种影响也就成为研究者关注点之一。

研究表明^[4, 5, 12], 熔体过热可有效细化合金枝晶间距和改善 γ' 相的形貌。文献[13, 14]报道了在定向凝固起始温度 1500 °C 条件下, 不同熔体处理温度对 DD3 单晶高温合金枝晶形貌和枝间 γ' 相形貌及尺寸的影响。研究发现: 随熔体过热温度由 1500 °C 升高至 1640, 1780 °C, 合金一次枝晶间距分别由 177 μm 减小至 150 μm 和 125 μm , 同时枝干与枝间 γ' 相尺寸均有所减小, 且枝间 γ' 相形貌随过热温度的升高也变得更加规整。

相比较而言, 熔体过热处理对高温合金枝干 γ' 相形貌影响较小, 而对枝间 γ' 相形貌影响更大, 也有研究^[10, 15, 16]认为熔体过热处理对枝干 γ' 相形貌影响更加显著。虽然这些研究结果有所差异, 但都说明熔体过热可细化镍基高温合金 γ' 相, 同时改善其形貌。

与此同时, 熔体过热处理对镍基高温合金元素偏析程度也有重要的影响。俄罗斯研究人员认为熔体过热可有效降低一些合金元素的偏析程度, 这在文献[14]中得到了证实, 该研究发现熔体在 1640 °C 和 1780 °C 过热一定时间, 对 DD3 单晶中 Al, Cr 和 Co 元素的偏析影响很小, 但会降低 Ti, W 和 Mo 的偏析; 王震^[12]等人对一种 Ni-Cr-Co-W-Mo-Ta-Al-Ti 系单晶高温合金进行熔体过热处理, 结果发现所有元素的偏析比均趋向于 1。合金元素偏析发生以上变化应是熔体过热处理使合金熔体成分、结构更加均匀, 同时这种均匀性通过“遗传性”保留至固相造成的。

2.3 熔体过热对 MC 碳化物的影响

碳化物在镍基高温合金的强化中起着重要的作用, MC 碳化物形成温度在开始结晶温度以下 30~50 °C, MC 碳化物一般以点状、点条状和汉字状三种形态分布于枝晶间和晶界。其形貌与高温合金力学性能有密切关系, 汉字体的 MC 碳化物是高温合金疲劳裂纹的起始部位, 大大损伤了合金的疲劳性能, 同时这种形态的碳化物温度稳定性差, 易导致形成针状的 M_6C 碳化物, 而 M_6C 碳化物是应力集中源, 会降低高温合金的力学性能。而小块的 MC 碳化物分布于晶界和枝晶间有利于提高合金的持久性能。因而, 人们较早

就开始关心熔体过热对 MC 碳化物在高温合金中的分布、形貌和尺寸的影响。

Baym B A^[5] 等人发现熔体过热可以控制碳化物共晶的数量和形态, 使成堆的汉字型碳化物消失, 从而使其成为单一的八面体形状, 并使其数量降低 20%~50%, 相应地提高基体中碳化物形成元素的含量, 提高了其稳定性。殷凤仕等人^[9]的研究表明: 经较低温度过热处理的 M963 合金中, MC 碳化物绝大部分以大块状形式分布在晶界和枝晶界上, 随着熔体过热温度的升高, 晶界大块状 MC 碳化物向晶内转移, 以汉字体的形式分布在枝晶间区, 且过热温度越高, 汉字体的 MC 碳化物越细小, 分布越均匀。余乾^[16]等人发现: 熔体过热温度为 1530~1540 °C, 过热时间为 5~7 min 时, 可以减小镍基高温合金 K465 碳化物的尺寸, 同时可以改善碳化物的分布。李青等人^[15]的研究结果显示, 未经熔体过热的 DM02 合金中的碳化物汉字状非常明显, 分布也不均匀, 但经 1660 °C 处理后, 碳化物的汉字状聚集减轻, 均匀化程度增加, 弥散粒状碳化物增多。

刘林等人^[8, 17-19]认为: MC 碳化物的形貌、尺寸以及分布发生变化, 是由于过热使熔体结构发生变化引起的, 当熔体过热温度较低时, 熔体中残存有未溶的碳化物微粒, 这些微粒就成为 MC 碳化物的形核核心, 使 MC 碳化物以近平衡的方式生长, 因而得到块状的形貌特征, 并在 γ 枝晶生长过程中被排斥到晶界和枝晶间。随着过热温度的升高, 残余的碳化物溶解, 成分更加均匀, 从而不利于 MC 碳化物的形核, 这样 MC 碳化物就以具有汉字状形貌特征的 (γ +MC) 共晶方式形成。熔体过热温度越高, 熔体结晶过冷度增加, 使 (γ +MC) 共晶组织越细, MC 在基体中的分布也越均匀。

3 熔体过热处理对高温合金力学性能的影响

从上述可知, 熔体过热处理对高温合金凝固组织有诸多的改善, 因此必然对合金的性能产生影响。俄罗斯很重视且较早开始研究镍基高温合金熔体结构且对此已有比较清晰的认识, 并将熔体过热工艺运用到航空工厂的生产中。文献[5]中发现: 适当的过热可提高产品的合格率, 单晶产品的合格率由原来的 60%~70% 提到 85%~90%, 总的合格率由 15%~40% 上升至 50%~60%。同时, 可使合金力学性能提高, 如使高温合金瞬间强度提到 10%~25%, 塑性提高 2~3 倍, 持久性能提高 10%~20%, 冲击韧性提高 1.5~3 倍, 铸件工作寿命提高 30%~50%, 同时还可使合金

的承温能力在原来的基础上增加 20~ 30 ℃。由于熔体过热可使合金中的有害杂质分布均匀, 不产生聚集现象, 从而可 100% 的利用返回料。

相对而言, 国内对熔体过热影响高温合金力学性能处于理论研究阶段。余乾^[16] 等人研究了不同过热时间对铸态镍基高温合金 K465 性能的影响发现: 熔体过热时间为 5~ 7 min 时, 合金的综合力学性能达到最佳。熔体过热处理对 M963 高温(975 ℃/225 MPa) 持久性能影响研究^[20, 21] 表明: 随熔体过热温度的升高, 合金高温持久性能和断裂伸长率大幅度提高; 但当熔体过热温度过高(超过 1750 ℃) 时, 持久寿命和断裂伸长率又有所降低, 其原因是过高的过热温度使合金中的含氮量升高, 显微疏松增加。陈伟^[22] 等人发现: 在 1600 ℃熔体处理对合金室温和 700 ℃拉伸强度影响不大, 但却显著提高合金的拉伸塑性和 700 ℃/620 MPa 持久性能。在 1600 ℃熔体处理 10 min 时, 合金的综合力学性能最佳; 延长熔体处理时间至 15 min 时, 合金力学性能呈下降趋势。

4 结束语

基于对镍基高温合金熔体结构的认识, 通过选择恰当的过热处理温度和过热时间, 熔体过热处理可有效细化高温合金晶粒, 甚至得到完全由细小等轴晶组成的铸件; 熔体过热可减小定向凝固和单晶高温合金枝晶间距和枝间 γ' 相, 同时使 γ' 相向有利于合金性能提高的形貌转变; 熔体过热也对合金中的 MC 碳化物形态、分布和尺寸有较大的影响。正由于凝固组织发生以上变化, 从而使合金的力学性能得到改善。应当指出的是, 由于高温合金是一种多元合金系, 熔点很高, 熔体结构极其复杂且难以测试, 为了进一步了解高温合金熔体结构及其对合金凝固组织、性能的影响规律, 还需进一步的研究和探索。

参考文献

- [1] 陈光, 傅恒志. 非平衡凝固新型金属材料[M]. 北京: 科学出版社, 2004.
- [2] 郑运荣, 张德堂. 高温合金与钢的彩色金相研究[M]. 北京: 国防工业出版社, 1999.
- [3] SIMS C T. 高温合金——宇航和工业动力用的高温材料[M]. 赵杰译. 大连: 大连理工大学出版社, 1992.
- [4] 桂忠楼. 镍基高温合金 BTOP 工艺的发展[J]. 航空制造工程, 1995, (4): 12-14.
- [5] KOLOTUKHIN E V, BAUM B A, KULESHOVA E A. Effect of the microstructure and property of melt on the product quality [J]. Steel, 1992, (7): 21-28.
- [6] YIN F S, SUN X F, GUAN H R. Effect of thermal history on the liquid structure of a cast nickel-base superalloy M963 [J]. Journal of Alloy and Compound, 2004, 364: 225-228.
- [7] 殷凤仕, 孙晓峰, 秦绪波, 等. M963 铸造镍基高温合金的液态结构分析[J]. 金属学报, 2003, 39(5): 530-532.
- [8] LIU L, ZHEN B L, BANERJI A. Effect of melt homogenization temperature on the cast structure of In 738 LC superalloy [J]. Script Metallurgica et Materialia, 1994, 30: 593-598.
- [9] YIN F S, SUN X F, LI J G. Effects of melt treatment on the cast structure of M963 [J]. Scripta Materialia, 2003, 48: 425-429.
- [10] 裴忠治, 李俊涛, 赵明汉, 等. 熔体过热处理对铸态 K465 合金组织的影响[A]. 第十一届中国高温合金年会论文集[C]. 北京: 冶金工业出版社, 2007.
- [11] 周建波, 李殿国, 崔春翔. 长期时效处理对镍基高温合金中 γ' 相形态的影响[J]. 材料工程, 2006, (增刊 1): 196-198.
- [12] 王震, 李金国, 赵乃仁, 等. 熔体处理温度对镍基单晶高温合金熔体结构和凝固组织的影响[J]. 金属学报, 2002, 38(9): 920-924.
- [13] 邹敏明, 张军, 刘林, 等. 熔体超温处理对 DD3 单晶高温合金凝固组织的影响[J]. 金属学报, 待发表.
- [14] 邹敏明, 张军, 刘林, 等. 熔体过热时间对 DD3 单晶高温合金凝固组织的影响[J]. 金属学报, 待发表.
- [15] 李青, 宋尽霞, 肖程波, 等. 熔体过热处理对一种镍基高温模具合金组织与性能的影响[A]. 第十一届中国高温合金年会论文集[C]. 北京: 冶金工业出版社, 2007.
- [16] 余乾, 肖程波, 宋金霞, 等. 熔体处理时间对铸态镍基高温合金 K465 组织与力学性能的影响[J]. 航空材料学报, 2005, 25: 1-4.
- [17] LIU L, SOMMER F, FU H Z. Effect of solidification conditions on MC carbides in a nickel-base superalloy In 738 LC [J]. Script Metallurgica et Materialia, 1994, 30: 587-591.
- [18] BURTON C J, BOESCH W J. Differential thermal analysis detect superalloy reaction [J]. Metal Progress, 1975, 108(5): 121-122.
- [19] FERNANDEZ R, LECOMTE J C and KATTAMIS T Z. Effect of solidification parameters on the growth geometry of MC carbide in In-100 dendritic monocrystals [J]. Metall Trans, 1978, 9A: 1381-1386.
- [20] 殷凤仕, 孙晓峰, 李耀彪, 等. 熔体过热对 M963 合金组织和高温持久性能的影响[J]. 金属学报, 2003, 39(1): 75-78.
- [21] 李耀彪, 孙晓峰, 张承忠, 等. 冶炼工艺对 M963 合金高温持久性能的影响[J]. 机械工程材料, 2003, 27(4): 18-21.
- [22] 陈伟, 李长春, 李辉, 等. 熔体处理对一种 Inconel 718C 改型高温合金组织与性能的影响[J]. 铸造, 2007, 56(3): 248-254.

基金项目: 国家重点基础研究发展计划资助项目(2006CB605202)

收稿日期: 2007-07-31; 修订日期: 2007-11-15

作者简介: 邹敏明(1980—), 男, 博士研究生, 主要从事镍基高温合金熔体结构及镍基单晶高温合金熔体超温处理研究工作, 联系地址: 西北工业大学凝固技术国家重点实验(710072)。E-mail: zmmchp@yahoo.com.cn