

一种铸造镍基高温合金的凝固行为*

孙晓峰¹⁾ 殷凤仕^{1,2)} 李金国¹⁾

侯贵臣¹⁾ 郑启¹⁾ 管恒荣¹⁾ 胡壮麒¹⁾

1) 中国科学院金属研究所, 沈阳 110016

2) 山东理工大学机械工程学院, 淄博 255012

摘要 M963 合金的凝固顺序为: $L \rightarrow L+\gamma \rightarrow L+(\gamma'+MC)+\gamma \rightarrow (\gamma+\gamma')+(\gamma+MC)+\gamma \rightarrow (\gamma+\gamma')+(\gamma+MC)+\gamma+\gamma'$; 凝固组织呈树枝状结构, 由 γ 固溶体基体、 γ' 析出相及分布在枝晶间区的骨架状 MC 碳化物和 $(\gamma+\gamma')$ 共晶组成; 碳降低合金的液相线温度和 $(\gamma+\gamma')$ 共晶温度, 提高 MC 碳化物的形成温度, 增加 MC 碳化物的体积分数, 降低 $(\gamma+\gamma')$ 共晶的体积分数; 高熔点元素 W 和 Co 在枝晶干偏聚, Al, Ti, Nb, Cr 和 Mo 在枝晶间偏聚。

关键词 镍基高温合金, 凝固, 显微组织, 差热分析

中图分类号 TG132.3, TG244

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2003)01-027-03

SOLIDIFICATION BEHAVIOR OF A CAST NICKEL-BASE SUPERALLOY

SUN Xiaofeng¹⁾, YIN Fengshi^{1,2)}, LI Jinguo¹⁾, HOU Guichen¹⁾, ZHENG Qi¹⁾, GUAN Hengrong¹⁾, HU Zhuangqi¹⁾

1) Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016

2) College of Mechanical Engineering, Shandong University of Technology, Zibo 255012

Correspondent: SUN Xiaofeng, professor, Tel: (024)23971758, E-mail: xfsun@imr.ac.cn

Manuscript received 2002-04-11, in revised form 2002-07-10

ABSTRACT The solidification behavior and as-cast microstructure feature of a cast nickel-base superalloy M963 have been investigated by SEM (EDXS) and DTA. The results show that the solidification sequence of M963 superalloy is as follows: $L \rightarrow L+\gamma \rightarrow L+(\gamma'+MC)+\gamma \rightarrow (\gamma+\gamma')+(\gamma+MC)+\gamma \rightarrow (\gamma+\gamma')+(\gamma+MC)+\gamma+\gamma'$. The as-cast microstructure is dendritic and consists of γ solid solution matrix, γ' precipitate, the script-like MC carbide and $(\gamma+\gamma')$ eutectic in the interdendritic region. Carbon causes a decrease in liquidus and $(\gamma+\gamma')$ eutectic temperature, and an increase in MC carbide formation temperature, thus decreases the volume fraction of $(\gamma+\gamma')$ eutectic and increases the volume fraction of MC carbide. The refractory element W and Co are rich in dendrite arm but Al, Ti, Nb, Cr and Mo rich in interdendritic region.

KEY WORDS cast nickel-base superalloy, solidification, microstructure, DTA

M963 是一种镍基铸造多晶高温合金, 含有较多的 W, Mo, Nb 等难熔元素, 因而具有较高的高温强度和承温能力, 但塑性较低, 尤其是在高温使用温度范围^[1]。前期的研究工作证明, 合金的铸造工艺及凝固后的铸态组织对该合金的性能有显著的影响^[2,3]。因此, 必须对该合金的凝固过程和凝固组织的特点进行深入地研究, 以便合理地制定铸造工艺, 获得良好的铸态组织。

已有许多研究者采用差热分析 (DTA) 等方法研究了

IN100 镍基铸造高温合金的凝固行为^[4-8], 但针对 W, Mo, Nb 等难熔元素含量较高的铸造镍基高温合金的凝固行为的研究较少, 对其凝固过程及凝固组织的形成规律还不清楚。本文拟通过金相显微镜、扫描电镜、电子探针、X 射线衍射及差热分析技术对 M963 合金的凝固过程及凝固组织特点进行详细地研究。

1 实验方法

通过真空感应熔炼制备 M963 母合金棒, 其化学成分 (质量分数, %) 为: C 0.10, Cr 9.04, Co 9.95, W 10.32, Mo 1.68, Al 5.85, Nb 1.04, Ti 2.47。切取约 4.8 kg 母合金在 VIM-25F 真空感应炉中重熔铸造直径为 16 mm 圆棒。浇注温度和模壳预热温度分别为 1450 ℃

* 收到初稿日期: 2002-04-11, 收到修改稿日期: 2002-07-10

作者简介: 孙晓峰, 男, 1964 年生, 博士, 研究员

和 850 ℃. 为获得不同碳含量的 M963 合金, 重熔时向炉内分别补加少量的碳. 在重熔浇注的圆棒试样上截取金相试样. 采用 $\text{CuSO}_4 + \text{HCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ 腐蚀剂蚀刻组织, 在金相显微镜和扫描电镜上观察组织, 通过电子探针测定合金的枝晶偏析. 采用 X 射线衍射确定合金的相组成. $(\gamma + \gamma')$ 共晶的体积分数在金相照片上通过数点法测定面积来确定, 碳化物的体积分数通过 Cambridge S-360 扫描电镜上的定量分析仪测定.

差热分析 (DTA) 用样品直径 2.5 mm, 长 3 mm. 样品加热到 1460 ℃ 保温 1 min 后以 10 ℃ /min 的速度冷却测定 DTA 曲线.

2 实验结果与分析

图 1 是合金的铸态显微组织. 可见, 铸态 M963 合金呈典型的树枝状结构, 存在明显的枝晶偏析 (图 1a). 电子探针分析结果 (表 1) 表明枝晶干富 W 和 Co, 枝晶间富 Al, Ti, Nb, Cr 和 Mo, 说明在 M963 合金中 W 和 Co 为负偏析元素, Al, Ti, Nb, Cr 和 Mo 为正偏析元素. 扫描电镜背散射电子像 (图 1b) 显示合金的组织由 γ 固溶体基体、 γ' 析出相及分布在枝晶间区的骨架状碳化物和 $(\gamma + \gamma')$ 共晶组成. 高倍观察发现 γ' 析出相在枝晶间和枝晶干上的尺寸不同 (见图 2), 枝晶间上的 γ' 析出相比枝晶干上的尺寸大. 能谱分析表明, $(\gamma + \gamma')$ 共晶的成分为 (原子分数, %): Al 15.70, Ti 5.47, Cr 3.65, Co 7.31, Ni 64.54, Nb 1.28, W 1.50; 碳化物的成分为 (原

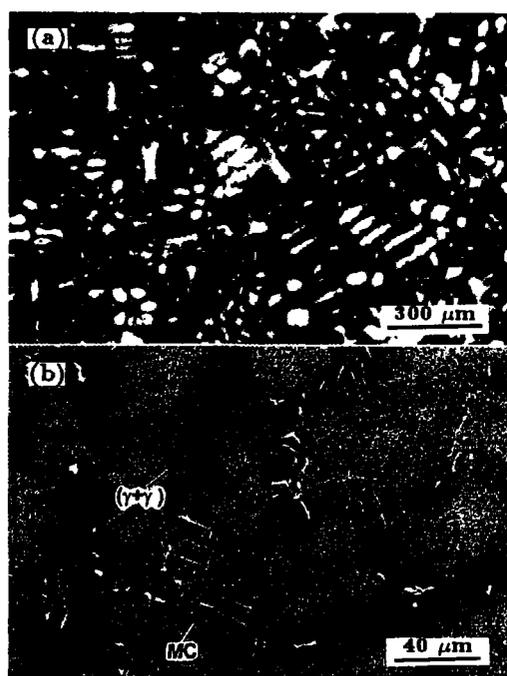


图 1 M963 合金的铸态显微组织

Fig.1 Dendritic structure and segregation of as-cast M963 superalloy

(a) optical micrograph (b) SEM micrograph

表 1 电子探针分析结果

Table 1 The results of electron probe microanalysis

Elements	(mass fraction,%)	
	Interdendritic area	Dendritic area
Al	5.04	3.83
Ti	2.43	1.47
Cr	9.93	8.99
Co	9.82	11.42
Ni	63.91	58.94
W	6.25	10.84
Nb	1.58	1.05
Mo	2.90	1.77



图 2 铸态 M963 合金中 γ' 析出相的形貌

Fig.2 Morphology of γ' in as-cast M963 superalloy at interdendritic region (a) and dendritic arm (b)

子分数, %): Al 1.11, Ti 40.32, Cr 3.47, Co 1.64, Ni 13.54, Nb 20.73, Mo 3.98, W 15.21. X 射线衍射分析表明, 铸态 M963 合金中的碳化物主要是 MC 型. 骨架状 MC 碳化物分布在枝晶间区说明 MC 碳化物不可能是最先形成的相.

定量分析发现, 显微组织中的 $(\gamma + \gamma')$ 共晶和 MC 碳化物的体积分数与碳含量有关 (见表 2). 随着碳含量的升高, MC 碳化物的量增加而 $(\gamma + \gamma')$ 共晶的量减少.

图 3 是 M963 合金在冷却过程中测定的 DTA 曲线. 在 DTA 曲线上存在 4 个比较明显的放热峰, 分别标记为 P_1 , P_2 , P_3 和 P_4 . 根据文献 [5—8], DTA 曲线上的这 4 个放热峰分别对应如下 4 个反应: P_1 : $L \rightarrow \gamma$; P_2 : $L \rightarrow \gamma + MC$; P_3 : $L \rightarrow \gamma + \gamma'$; P_4 : $\gamma \rightarrow \gamma'$.

表 2 碳含量对 $(\gamma + \gamma')$ 共晶和 MC 碳化物体积分数的影响
Table 2 Effect of carbon content on the volume fraction of $(\gamma + \gamma')$ eutectic and MC carbide

C %	Volume fraction of eutectic $(\gamma + \gamma')$, %	Volume fraction of MC carbide, %
0.1	3.6	0.49
0.13	2.9	1.04
0.16	2.4	1.79

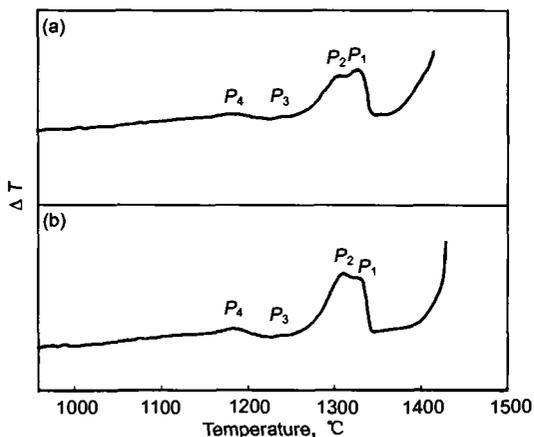


图 3 碳对 M963 合金冷却过程 DTA 曲线的影响

Fig.3 Influence of carbon content in M963 alloy on the DTA thermogram during cooling process
(a) 0.13%C (b) 0.16%C

含碳量不同, 这些峰的位置和高度也不同, 提高碳含量, P_3 和 P_4 峰的位置向低温方向移动, P_2 峰的位置向高温方向移动 (见表 3), P_3 峰因碳含量的提高而变得不明显, P_2 峰则相反 (图 3)。

根据以上 DTA 分析结果和铸态显微组织特点, M963 合金的凝固过程可以描述为: 当液态合金冷却到液相线时, 首先从液态金属中析出 γ 固溶体并以枝晶方式长大; 随着温度的降低, γ 相枝晶长大, 同时正偏析元素 Al, Ti, Nb, Cr 和 Mo 在固液界面前沿富集, 当 MC 碳化物形成元素 Ti, Nb 增加到一定程度时, 从液相中将同时析出 γ 固溶体和 MC 碳化物, 即发生 $L \rightarrow \gamma + MC$ 共晶反应, 由于 MC 碳化物是以共晶方式形成的, 所以具有骨架状的形貌特征 (图 1b); 随着 $\gamma + MC$ 共晶反应的进行和枝晶的长大, 在枝晶间最后剩余的液相中, γ' 相形成元素 Al, Ti 和 Nb 进一步富集, 在 $\gamma + \gamma'$ 共晶温度形成 $\gamma + \gamma'$; 再继续降低温度, 发生从 γ 固溶体中析出 γ' 相的反应, 由于枝晶间 γ' 相形成元素富集, 析出的 γ' 相尺寸比枝晶干上的大 (图 2)。冷却到室温就得到了图 1 所示的铸态组织。合金中的碳含量越高, $\gamma + MC$ 共晶反应消耗的 γ' 相形成元素 Ti 和 Nb 越多, 因此最后形

成的 $\gamma + \gamma'$ 共晶也就越少 (表 3)。

表 3 碳含量对 M963 合金凝固行为的影响
Table 3 Effect of carbon content on the solidification behavior of M963 superalloy

Transformation Temp.	C mass fraction, %	
	0.13	0.16
Liquidus, °C	1344	1342
$P_1 (L \rightarrow \gamma)$, °C	1332	1332
$P_2 (L \rightarrow \gamma + MC)$, °C	1309	1313
$P_3 (L \rightarrow \gamma + \gamma')$, °C	1243	1237
$P_4 (\gamma \rightarrow \gamma')$, °C	1190	1184

3 结论

M963 合金的凝固顺序为, $L \rightarrow L + \gamma \rightarrow L + (\gamma' + MC) + \gamma \rightarrow (\gamma + \gamma') + (\gamma + MC) + \gamma \rightarrow (\gamma + \gamma') + (\gamma + MC) + \gamma + \gamma'$ 凝固组织呈树枝状结构, 由 γ 固溶体基体、 γ' 析出相及分布在枝晶间区的骨架状 MC 碳化物和 $(\gamma + \gamma')$ 共晶组成; 碳降低合金的液相线温度和 $(\gamma + \gamma')$ 共晶温度, 提高 MC 碳化物的形成温度, 增加 MC 碳化物的体积分数, 降低 $(\gamma + \gamma')$ 共晶的体积分数; 高熔点元素 W 和 Co 在枝晶干偏聚, Al, Ti, Nb, Cr 和 Mo 在枝晶间偏聚。

参考文献

- [1] Yuan C, Sun X F, Yin F S, Guan H R, Hu Z Q, Zheng Q, Yu Y. *J mater Sci Technol*, 2001; 17: 425
- [2] Yin F S Sun X F, Li Y B, Yu Y, Zhen Q, Guan H R, Hu Z Q. *Acta Metall Sin*, 2003; 39: 75
(殷凤仕, 孙晓峰, 李耀彪, 于洋, 郑启, 管恒荣, 胡壮麒. 金属学报, 2003; 39: 75)
- [3] Li Y B, Sun X F, Zhang C Z, Yin F S, Zheng Q, Hou G C, Yu Y. *Mater Mech Eng*, in press
(李耀彪, 孙晓峰, 张承忠, 殷凤仕, 郑启, 侯贵臣, 于洋. 机械工程材料, 待发表)
- [4] Burton C J. *Proceedings of the Third International Symposium on Superalloys*. Baton Rouge: Claitor Publishing, 1976: 147
- [5] Ouichou L, Lavaud F, Lesoult G. *Proceedings of the Fourth International Symposium on Superalloys*. New York: American Society for Metals. 1980: 235
- [6] Sponseller D L. *Superalloys 1996*. New York: The Minerals, Metals & Materials Society, 1996: 259
- [7] Zou J, Wang H P, Doherty R, Perry E M. *Superalloys 1992*. New York: The Minerals, Metals & Materials Society, 1992: 165
- [8] Yukawa N, Murata Y, Noda T. In: Gell M, Radvich J F eds, *Superalloys 1984, Proceedings of the Fifth International Symposium on Superalloys*, New York: Metallurgical Society of AIME, 1984: 83