

铸态 GH742 合金的凝固特点及枝晶偏析

潘晓林^{1,2}, 孙文儒², 李 战³, 杨树林², 郭守仁², 杨洪才¹, 胡壮麒²

(1. 东北大学, 辽宁 沈阳 110004)

(2. 中国科学院金属研究所, 辽宁 沈阳 110016)

(3. 沈阳理工大学, 辽宁 沈阳 110168)

摘 要: 高合金化 GH742 合金存在严重的枝晶偏析, Nb、Ti 大量偏聚于枝晶间, 导致 MC 碳化物、($\gamma+\gamma'$)共晶、Laves 相、 δ 相等析出; 高 Mo 含量及其枝晶间偏析是析出 σ 相的重要原因; La、Ce 在枝晶间的富集促使含氧硫稀土相和 Ni₅Ce 相的析出。与一般合金凝固特点不同, 高含量 Al、Ti、Nb 导致 GH742 合金凝固过程中先后发生($\gamma+\gamma'$)和(γ +Laves)两种类型的共晶反应。结合差热分析技术和凝固组织特点确定了合金的凝固温度区间为 1346-1190 , 凝固顺序为 γ 、MC、($\gamma+\gamma'$)、Laves、Ni₅Ce。

关键词: GH742; 凝固; 偏析; 组织

中图分类号: TG132.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2010)01-0055-05

镍基高温合金是制造现代发动机热端部件的关键材料。随着发动机性能不断提高, 镍基高温合金的合金化水平不断上升, 元素种类不断增多, 含量不断提高, 导致合金的凝固过程变得非常复杂^[1,2]; 同时, 近年来的研究表明^[3,4], 微量元素, 包括杂质元素(如 P、S、Si 等)和微合金化元素(如 Hf、Zr、稀土等)对凝固过程同样具有显著的影响, 可以进一步加剧凝固偏析, 导致大量($\gamma+\gamma'$)共晶、Laves 相以及 σ 相、 μ 相等有害相的析出。元素偏析的加剧和铸态组织的恶化使热加工的难度大大增加, 合金的组织均匀性大大降低。因此, 对合金的凝固过程和铸态组织进行深入研究, 是制定合理生产工艺, 获得良好铸态组织, 方便后续加工的关键。

GH742 合金是一种高合金化镍基高温合金, 主要以 γ' 相沉淀强化。其 Al、Ti、Nb 含量总和接近 8%, γ' -Ni₃(Al, Ti, Nb) 的析出量高达 35%~40%, 再加上 Cr、Co、Mo 等元素的固溶强化以及 C、B、La、Ce 等元素的晶界强化, 使得 GH742 合金具有非常优良的综合性能, 其工作温度可达 750~800^[5]。但是高合金化也使合金的凝固偏析变得更加复杂。虽然已有研究者研究了 GH742 合金的铸态组织和元素偏析^[6,7], 但其凝固过程尚不清楚。另外, La、Ce 等多种微量元素的加入对合金的凝固、偏析及组织的影响, 尚未进行详细研究。因此, 本研究拟通过多种分析手段对 GH742 合金的凝固偏析行为进一步研究, 为其生产加工提供

研究基础。

1 实 验

采用真空感应炉熔炼 GH742 合金 10 kg 铸锭, 其配料成分(质量分数%, 下同)为: C 0.06, Cr 14.00, Co 10.00, Mo 5.00, Al 2.60, Ti 2.60, Nb 2.60, B 0.005, La 0.10, Ce 0.01, Ni 余量。在铸锭心部取样分析合金的铸态组织和元素偏析。利用差热分析(DTA)研究合金的凝固行为。结合铸态组织特点和差热分析结果, 确定各析出相的析出温度和凝固顺序。DTA 样品取自铸锭心部, 尺寸为 3 mm×3 mm, 样品加热到 1450 并保温 3 min 后冷却, 升温 and 降温速率均为 10 /s, 试验过程中充氩气保护。

用金相显微镜(OM)和扫描电镜(SEM)观察组织形貌, 用电子探针(EPMA)点分析研究枝晶偏析, 用 X 射线衍射(XRD)仪和透射电镜(TEM)对析出相种类进行分析和形貌观察, 用能谱分析(EDS)确定析出相成分。

2 结果与分析

2.1 铸态组织

图 1a 为 GH742 合金的铸态枝晶组织, 其中白色区(区)为枝晶干, 灰色区(区)和其中的白亮区(区)组成了枝晶间。经电子探针分析, 白亮区为 Nb、Ti、Mo 的偏析区。枝晶间的面积较大, 说明

偏析较为严重，并且枝晶间存在不止一种析出相（见图 1b）。XRD 分析表明，这些析出相主要由 γ' 相、MC 碳化物、Laves 相和 Ni_5Ce 相组成。

图 2a 为枝晶干处的组织。可见，在 γ 固溶体中析出了很多球形的 γ' 相，平均尺寸为 $0.20\ \mu\text{m}$ 。图 2b 所示枝晶间处也析出了很多 γ' 相，其尺寸明显比枝晶干处的大，尺寸达到 $0.40\ \mu\text{m}$ ，并且呈方形或十字花形混合分布。 γ 基体中大量 γ' 相的析出与合金中的高 Al、Ti、Nb 含量有关。在枝晶干与枝晶间的过渡区（图 1b 中 区）分布着块状的 $(\gamma+\gamma')$ 共晶，尺寸达到了几十个微米（如图 2c 所示）。共晶边缘的 γ' 为长条状，心部的 γ' 为花瓣状，尺寸比枝晶干和枝晶间处的 γ' 大得多。图 2d 所示块状碳化物分布在枝晶间，主要由 Nb、Ti 组成，还含有少量的 Mo（见图 3a）。该碳化物在透射电镜下的形貌及 $[111]$ 晶带衍射花样见图 4a，为 MC 型碳化物。枝晶间白亮区析出了块状和长条状相（如图 2e 所示）。该相含有较多 Ni、Co、Nb、Ti 等元素，见图 3b。两种形貌相的 TEM 选区衍射花样相同（见图 4b），均为 Laves 相。

稀土元素 La、Ce 的加入导致合金中析出两种分布于枝晶间的块状稀土相。图 2d 所示稀土相含有大量的 O、S（见图 3c），为 RE-O-S 相。该相数量很少，分散在碳化物附近。图 2e 所示稀土相主要由 Ni 与 Ce 组成（见图 3d），分布在块状 Laves 相周围。根据 XRD 分析和能谱分析结果，该稀土相为 Ni_5Ce 相。

透射电镜相分析表明，合金中还析出 δ 相（ Ni_3Nb ）和 σ 相。图 4c 为 δ 相的形貌及其 $[143]$ 晶带衍射花样，主要呈长条状分布在 $(\gamma+\gamma')$ 共晶周围。图 4d 为 σ 相的

形貌及 $[310]$ 晶带衍射花样，为互相平行的长条状。

2.2 元素偏析

利用电子探针测定各元素在枝晶中的分布（元素在枝晶间的含量取自图 1b 中 区），并用元素偏析系数 k 即枝晶间与枝晶干元素含量的比值来表征元素偏析的程度，其结果见表 1。元素 Nb、Ti、Mo 的 k 值大于 1，为正偏析元素，偏析于枝晶间；元素 Al、Cr、Co 的 k 值小于 1，为负偏析元素，偏析于枝晶干。其中 Nb、Ti 偏析比较严重，偏析系数分别达到了 3.60 和 1.93。

2.3 凝固行为

图 5 是 GH742 合金加热与冷却的 DTA 曲线。可以看出，DTA 冷却曲线上存在 4 个比较明显的放热峰，分别标记为 A_1, A_2, A_3, A_4 。组织观察表明，DTA 试样的凝固组织主要由 γ 基体， γ' 相，MC 碳化物和少量 Laves 相组成。根据镍基高温合金的凝固规律^[8,9]， A_1, A_2 峰分别对应的反应为： $A_1: L \rightarrow \gamma$ ； $A_2: L \rightarrow (\gamma+MC)$ ，其开始析出温度分别为 1346 和 1283 。 A_3

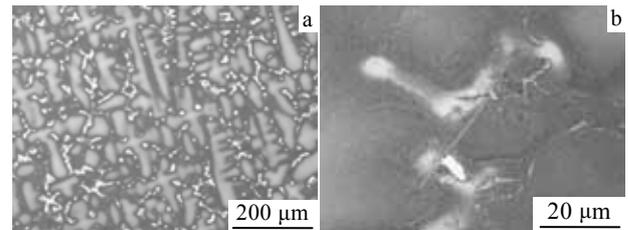


图 1 铸态 GH742 合金枝晶组织及其析出相
Fig.1 Optical micrographs of microstructure (a) and precipitates (b) in as-cast GH742 alloy

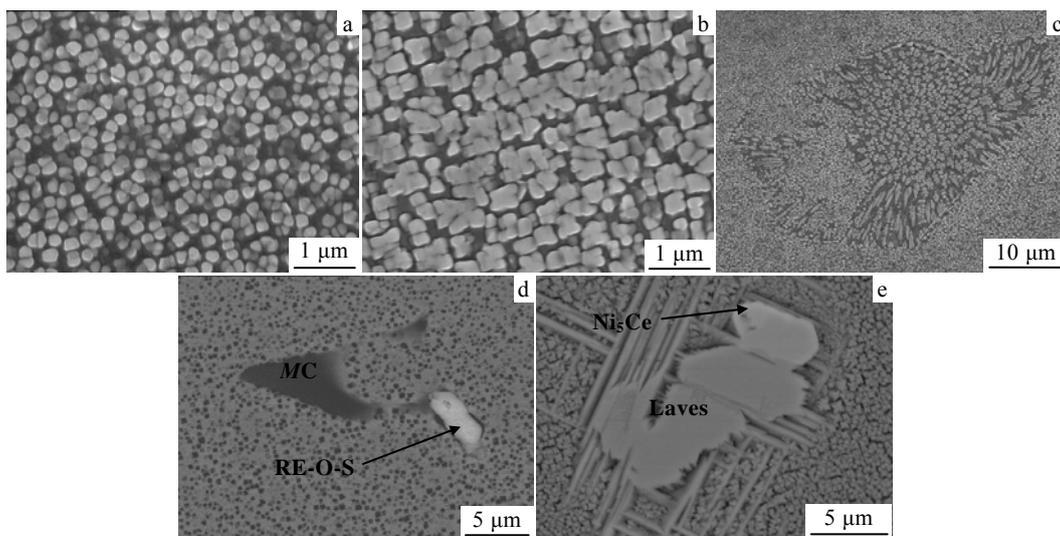


图 2 铸态 GH742 合金析出相 SEM 形貌

Fig.2 SEM images of precipitates in as-cast GH742 alloy (a) γ' phase in the dendrite core, (b) γ' phase in the interdendritic region, (c) $(\gamma+\gamma')$ eutectic, (d) MC type carbide and RE-O-S phase, and (e) laves phase and Ni_5Ce phase

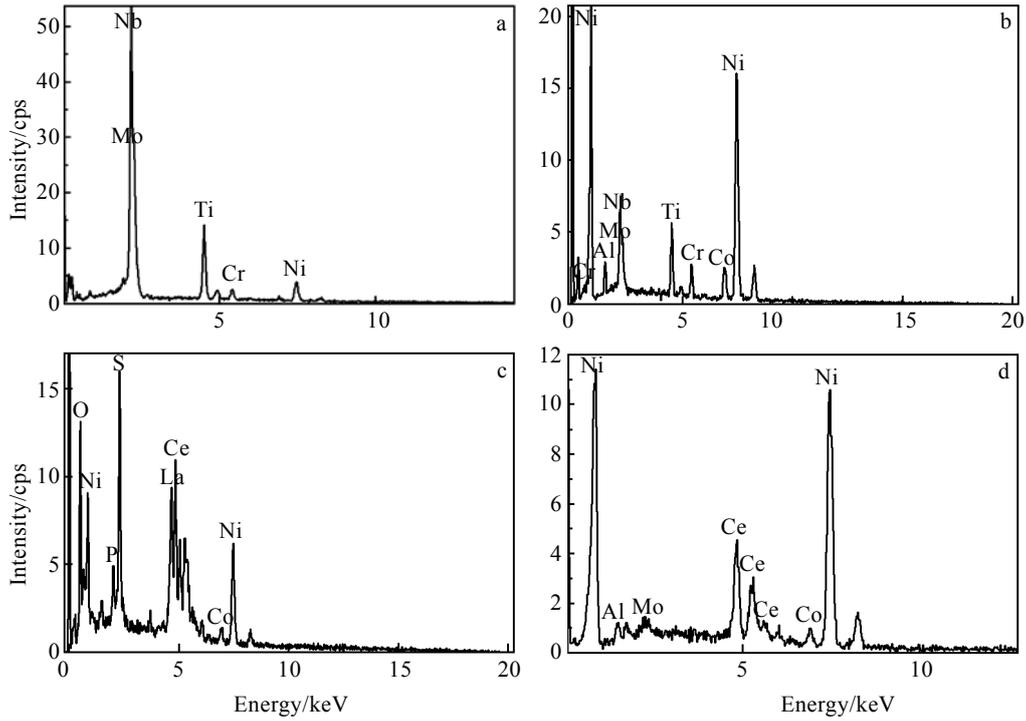


图 3 铸态 GH742 合金析出相能谱分析

Fig.3 EDS spectra of precipitates in as-cast GH742 alloy: (a) MC carbide, (b) Laves phase, (c) RE-O-S phase, and (d) Ni₅Ce phase

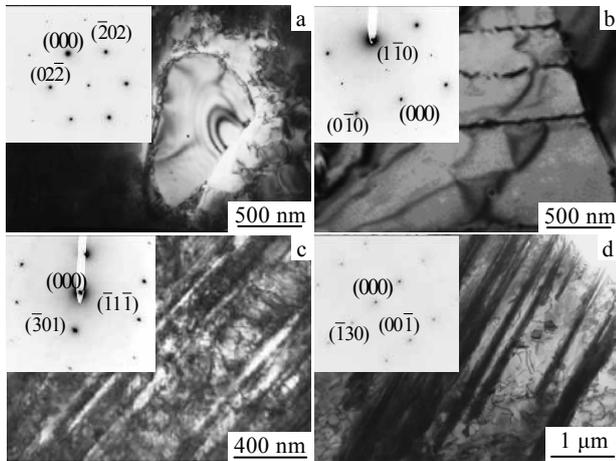


图 4 铸态 GH742 合金析出相 TEM 形貌及其选区衍射花样

Fig.4 TEM images of precipitates in as-cast GH742 alloy and corresponding selected area diffraction patterns: (a) MC carbide and [111], (b) laves phase and [001], (c) δ phase and [143], and (d) σ phase and [310]

放热峰很小，对应温度区间为 1210~1190，此后 DTA 曲线趋于平缓，之后基线又开始回升，说明它为凝固将要结束时发生的反应，而由于 DTA 试样冷却速度比较快，组织观察发现几乎没有析出($\gamma+\gamma'$)共晶，只有 Laves 相在枝晶间析出，所以 A₃ 峰为析出 Laves 相

表 1 各主要元素在枝晶干和枝晶间的分布

Table 1 Distribution of main elements in the dendrite core and interdendritic region in as-cast GH742 alloy ($\omega/\%$)

Elements	Dendrite core	Interdendritic region	k
Cr	14.74	12.51	0.85
Co	10.44	9.47	0.91
Al	2.86	2.35	0.82
Mo	4.29	5.17	1.21
Ti	2.13	4.10	1.93
Nb	1.51	5.43	3.60

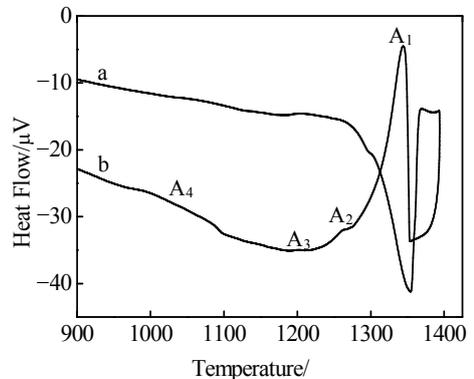


图 5 铸态 GH742 合金加热和冷却过程的 DTA 曲线

Fig.5 DTA thermogram during heating (a) and cooling (b) processes in as-cast GH742 alloy

的反应。 A_4 放热峰非常宽, 温度在 1100-955 之间, 说明此反应经过了较长的时间, 为 γ' 相的固态析出。

由于合金铸锭尺寸较 DTA 试样大得多, 心部凝固速度较慢, 元素偏析严重, 所以其凝固组织要复杂得多。如图 1b 所示, Laves 相析出的区被 $(\gamma+\gamma')$ 共晶析出的区所包围, 且区的元素偏析尤其是 Nb、Ti 的偏析较区严重得多, 说明区是枝晶间最后凝固的区域, $(\gamma+\gamma')$ 共晶的析出发生在 Laves 相析出之前。低熔点 Ni_5Ce 相分布在大块 Laves 相的边缘, 说明它的析出是在 Laves 相形成之后形成的。而 δ 相、 σ 相以及大量的 γ' 相是合金凝固后在 γ 固溶体中析出的。

根据以上分析, GH742 合金的凝固过程为: 当合金冷却到液相线时, 首先析出 γ 固溶体并以枝晶方式长大; 随着温度的降低, 枝晶继续长大, 同时正偏析元素 Nb、Ti、Mo 在固液界面前沿富集, 当其增加到一定程度时, 从液相中同时析出 γ 相和 MC 碳化物; 随着凝固的继续进行, Ti、Nb 进一步富集, 从而促使 $(\gamma+\gamma')$ 共晶的析出; 由于 Nb、Ti 等元素仍然在枝晶间液相中大量富集, 从而导致 Laves 相的析出; 最后, 由于稀土元素不溶于 Laves 相, 因此, 在 Laves 相周围形成了 Ni_5Ce 相, 从而结束了合金的凝固。

3 讨论

高强度变形高温合金根据其强化机制主要分为两种类型, γ' 强化型和 γ'' 强化型。 γ' 强化型合金的特点是 Al 和 Ti 的含量较高以析出 γ' - $Ni_3(Al, Ti)$ 其种类繁多。高 Al、Ti 含量的 γ' 强化型合金, 一般以 $(\gamma+\gamma')$ 共晶反应结束凝固^[10]。 γ'' 强化型合金的代表为 IN718 合金, 它主要通过加入大量的 Nb 以析出 γ'' - Ni_3Nb 。高 Nb 强化型合金主要以 $(\gamma+Laves)$ 共晶反应结束凝固^[9,11]。以上两种共晶反应分别是 Ti 和 Nb 在枝晶间高度偏析形成的。对于 GH742 合金, Al、Ti 和 Nb 的含量均较高, 其凝固过程也更加复杂。随着凝固的进行, Ti 和 Nb 均向剩余液体中大量偏聚, 由于 $(\gamma+\gamma')$ 共晶析出温度较高^[1,10], 使其先于 Laves 相析出, 这跟图 1b 观察到二者析出的不同位置相对应。 $(\gamma+\gamma')$ 共晶的析出消耗了大量的 Ti, 导致 Nb 在液相中的含量大大提高, 因此在合金凝固后期析出 Laves 相, 从而在合金凝固过程中先后发生 $(\gamma+\gamma')$ 与 $(\gamma+Laves)$ 两种共晶反应。

Nb 和 Ti 严重的枝晶间偏析导致 $(\gamma+\gamma')$ 共晶与 Laves 相的析出, 同时, GH742 合金中 Mo 含量较高, 它又偏析于枝晶间(区), 导致枝晶间的 Mo 含量很高。Mo 是一种高电子空位数元素^[12], 高 Mo 含量提高了合金析出 TCP 相的倾向。此外, 由于枝晶间大量富 Al、Ti、Nb 相的析出, 导致 γ 基体中 Cr、Co 等元

素的相对含量大大提高, 它们也是 TCP 相的重要组成元素。Mo、Cr、Co 等元素在 γ 基体中的富集, 使其电子空位数大大提高, 从而在枝晶间严重偏析区析出 σ 相。

微量元素对合金凝固过程和凝固组织具有重要的影响^[3,4]。有些微量元素是作为净化剂加入合金中的, 如 Mg 等。当 Mg 与合金中的 O、S 等形成稳定的化合物后, 其对凝固的影响就停止了^[13]。另一类微量元素在基体中的溶解度很低, 且不易形成高熔点化合物, 因此可以对合金的凝固产生显著的有害影响。例如, P、Si 可以促进 IN718 合金中 Nb、Mo 等元素的偏析和 Laves 相的析出^[14]。在 GH742 合金中, 微量元素 La 和 Ce 对合金的凝固过程同样具有不可忽视的影响。一方面, 由于与 O、S 等非金属元素的生成自由能很低^[15], La、Ce 的加入可以有效降低 O、S 等杂质元素, 从而洁净合金成分; 另一方面, 它们偏析于枝晶间, 进一步加重了 Nb、Ti 等元素的偏析, 同时生成低熔点 Ni_5Ce 相, 降低了合金的终凝温度。因此, 只有合理控制 La、Ce 的加入量, 发挥其积极作用, 并消除其不利影响, 才能获得良好的组织。

综上所述, 高合金化 GH742 铸锭存在严重的枝晶偏析, 同时在枝晶间析出了 $(\gamma+\gamma')$ 共晶、Laves 相、 δ 相、 σ 相、 Ni_5Ce 相等脆性相。这些有害相很容易形成裂纹源, 并成为裂纹扩展的快速通道, 对后续的热加工极其不利。因此, 在热加工之前必须通过高温扩散退火消除这些有害相, 减轻甚至消除元素偏析, 从而提高合金的热加工塑性及组织和性能的均匀性。

4 结论

- 1) 铸态 GH742 合金存在严重的枝晶偏析: Nb、Ti、Mo 偏析于枝晶间, Co、Cr、Al 偏析于枝晶干。Nb 和 Ti 的偏析非常严重, 偏析系数达 3.60 和 1.93。
- 2) MC 碳化物、 $(\gamma+\gamma')$ 共晶相、Laves 相、 δ 相的枝晶间析出与 Nb 和 Ti 偏析有关; 高 Mo 含量及其枝晶间偏析是析出 σ 相的重要原因; 微量元素 La、Ce 在枝晶间的富集促使含氧硫稀土相和 Ni_5Ce 相的析出。
- 3) 合金的凝固温度区间为 1346~1190, 各相的凝固顺序为: γ 相、MC 碳化物、 $(\gamma+\gamma')$ 共晶相、Laves 相、 Ni_5Ce 稀土相。高含量 Al、Ti、Nb 导致合金凝固过程中发生 $(\gamma+\gamma')$ 和 $(\gamma+Laves)$ 两种共晶反应。

参考文献 References

- [1] Zheng L, Gu C Q, Zheng Y R. *Scripta Mater*[J], 2004, 50: 435
- [2] Zhu Y X, Zhang S N, Zhang T X et al. *Superalloys 1992*[C]. New York: The Minerals, Metals & Materials Society, 1992:

- 145
- [3] Sun W R, Guo S R, Lu D Z *et al. Mater Lett*[J], 1997, 31: 195
- [4] Wang A C, Li Y Y, Fan C G *et al. Scripta Metall Mater*[J], 1994, 31: 1695
- [5] Huang Fuxiang(黄福祥). *J Aeronaut Mater*(航空材料学报)[J], 1993, 13: 49
- [6] Xie Yongjun(谢永军), Liang Xuefeng(梁学锋), Miao Hongbo(缪宏博) *et al. J Iron Steel Res*(钢铁研究学报)[J], 2003, 15: 17
- [7] Tian Yuliang(田玉亮), Wang Ling(王玲), Dong Jianxin(董建新) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2006, 35(8): 1315
- [8] Sponseller D L. *Superalloys 1996*[C]. New York: The Minerals, Metals & Materials Society, 1996: 259
- [9] Dupont J N, Robino C V, Michael J R *et al. Metall Mater Trans A*[J], 1998, 29: 2785
- [10] Sun Xiaofeng(孙晓峰), Yin Fengshi(殷凤仕), Li Jinguo(李金国) *et al. Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2003, 39(1): 27
- [11] Murata Y, Morinaga M, Yukawa N *et al. Superalloy 718 625 706 and Various Derivatives*[C]. Warrendale, PA: TMS, 1994: 81
- [12] Guo Kexin(郭可信). *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 1978, 14: 73
- [13] Ma P L, Zhu J. *Metall*[J], 1986, 19: 115
- [14] Sun Wenru(孙文儒). *Doctor Thesis*(博士论文)[D]. Shenyang: Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, 1996
- [15] Li D, Cosandey F, Maurer G E *et al. Metall Trans B*[J], 1982, 13: 603

Solidification Characteristics and Dendritic Segregation of As-Cast GH742 Alloys

Pan Xiaolin^{1,2}, Sun Wenru², Li Zhan³, Yang Shulin², Guo Shouren², Yang Hongcai¹, Hu Zhuangqi²

(1. Northeastern University, Shenyang 110004, China)

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

(3. Shenyang University of Science & Technology, Shenyang 110168, China)

Abstract: High alloying GH742 alloys exhibit severe dendritic segregation with Nb and Ti intensively segregated to the interdendritic regions, leading to the precipitation of MC carbide, ($\gamma+\gamma'$) eutectic, Laves phase and δ phase. High content of Mo as well as its dendritic segregation is the significant reason for the precipitation of σ phase. Two phases containing rare earth elements, Ni₅Ce phase and RE-O-S phase, are precipitated in the interdendritic regions due to the enrichment of La and Ce. Different from other superalloys, both eutectic reactions of ($\gamma+\gamma'$) and (γ +Laves) take place in sequence during the solidification process of GH742 alloys owing to the high contents of Al, Ti and Nb. The solidification temperature range of GH742 alloys is between 1346 and 1190 °C, and the solidification sequence is γ , MC, ($\gamma+\gamma'$), Laves and Ni₅Ce, which is determined by differential thermal analysis and solidification microstructure characterization.

Key words: GH742; solidification; segregation; microstructure

Corresponding author: Pan Xiaolin, Candidate for Ph. D., Institute of Metal Research, Chinese Academy of Science, Shenyang 110016, P. R. China, Tel: 0086-24-23971325, E-mail: xlpan0512@hotmail.com