# 镍基高温合金 U720Li 的熔化和凝固过程原位观察

赵广迪, 臧喜民, 赵 卓

(辽宁科技大学, 辽宁 鞍山 114051)

摘 要:采用高温激光共聚焦显微镜 (HT-CLSM)和差热分析 (DTA)研究了 U720Li 镍基高温合金的熔化和凝固行为。 HT-CLSM 熔化过程原位观察表明,升温至 1122 ℃时在部分(y+y')共晶颗粒前沿发生了初熔,但温度超过 1173 ℃时该 熔池才开始迅速扩大;升温至 1195 ℃时枝晶干处开始出现离散的斑点状熔池,且该熔池随温度的升高缓慢扩大;升温 至 1235 ℃时(y+y')共晶开始熔化且随温度的升高该熔池向枝晶干迅速扩展,最终在 1333 ℃枝晶完全熔化。HT-CLSM 凝固过程原位观察表明,降温至 1315 ℃时熔体开始形核凝固,并在 1180 ℃左右凝固结束;固相转化速率随温度的降 低先缓慢增加,再迅速增加到最大值,然后迅速降低并在凝固后期基本为零。DTA 分析表明,铸锭中 y'相开始发生溶 解的温度约为 1047 ℃,铸锭完全熔化的温度约为 1362 ℃。将 HT-CLSM 原位观察结果与前期的 DTA 分析结果进行对 比,发现前者的测试结果较后者低 30 ℃左右。

关键词: 镍基高温合金; 熔化; 凝固; 高温激光共聚焦显微镜; 原位观察
 中图法分类号: TG146.1<sup>+</sup>5
 文献标识码: A
 文章编号: 1002-185X(2020)11-3809-07

镍基变形高温合金具有优异的高温强度,抗高温蠕 变和疲劳等性能,是航空发动机涡轮盘用关键材料<sup>[1]</sup>。 U720Li是一种以γ'-Ni<sub>3</sub>(Al, Ti)沉淀强化的高强镍基变 形高温合金,其服役温度高达 730℃,比传统的 IN718 合金高 80℃左右<sup>[2,3]</sup>。近年来,该合金已成为国内外 竞相研制开发的热点材料。U720Li 的合金化程度极 高,添加了大量固溶强化元素 Cr、Co、Mo、W,沉淀 强化元素 Al、Ti 以及较多的晶界强化元素 B和 Zr<sup>[4,5]</sup>。 这导致该合金的凝固偏析十分严重,在凝固后期析出 大量非平衡(γ+γ')共晶并在其前沿形成η相、硼化物 和富 Zr 相等多种低熔点相,使其均匀化处理十分复杂 困难<sup>[6-8]</sup>。

合理省时的均匀化工艺设计在很大程度上取决于 对合金熔化和凝固行为的认识和理解。本课题组前期 利用高温水淬法(将试样加热到一定温度后迅速掉入 冷水中冷却)测定了 U720Li 合金中各低熔点相的熔 点并结合差热分析(DTA)探索了其凝固过程<sup>[6,7]</sup>。虽 然高温水淬法的冷却速度很快,但仍然无法避免在冷 却过程中发生一些组织转变<sup>[9]</sup>,无法准确地获得高温 状态下的显微组织,也无法保证组织转变的连续性。 另外,利用 DTA 只能间接地推测合金的熔化和凝固过 程<sup>[10,11]</sup>,无法观察该过程的组织变化。近些年开发的 高温激光共聚焦显微镜(HT-CLSM)能够连续动态地 观察金属材料在高温下的组织演变。目前已有较多学 者利用 HT-CLSM 研究了金属材料的高温组织转变行 为。Gu 等<sup>[12]</sup>利用 HT-CLSM 结合高能 X 射线断层扫描 技术研究了 M2、100Cr6 和 C38LTT 钢从室温加热至 半固态过程的组织演变。Clark 等<sup>[13]</sup>通过 HT-CLSM 原 位观察 γ/α 的相变过程研究了 V-HSLA 钢的界面析出 程度。Attallah 等<sup>[14]</sup>利用 HT-CLSM 原位观察了镍基高 温合金 RR1000 中一次 γ'相的熔化过程。Ling 等<sup>[15]</sup>利 用 HT-CLSM 研究了不同冷却速度下 IN718 合金的凝 固偏析行为。然而,至今未见关于利用 HT-CLSM 探 索 U720Li 合金高温组织演变行为的报道。

为了更深入地理解 U720Li 合金的熔化和凝固行 为,本研究利用 HT-CLSM 对该合金的熔化和凝固过程 进行了原位观察。但 HT-CLSM 温度测量和控制系统的 特性决定了在加热和冷却过程中试样表面的实际温度 与热电偶的测量温度之间必然存在一定差异<sup>[12,14]</sup>。因 此,本研究还利用 DTA 分析了 U720Li 合金铸锭的熔 化行为。通过将 HT-CLSM 结果与前期的 DTA 分析结 果进行对比来明确上述温度差的大小。研究结果可为该 合金均匀化处理工艺的改良提供一定理论指导。

### 1 实 验

以高纯金属 Ni、Co、Cr、Al、Ti、Mo、W、Zr,

收稿日期: 2019-11-15

基金项目: 国家自然科学基金(51904146, U1960203); 辽宁省博士科研启动基金(2019-BS-125)

作者简介: 赵广迪, 男, 1989年生, 博士, 讲师, 辽宁科技大学, 辽宁 鞍山 114051, 电话: 0412-5929381, E-mail: gdzhao12s@alum.imr.ac.cn

Ni-B 中间合金和石墨片为原材料,利用真空感应炉制备 5 kg 的 U720Li 合金铸锭。精炼时间为 5 min,浇铸温度为 1420 ℃。利用电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)测定该铸锭的化学成分,结果如表 1 所示。

利用线切割在铸锭的 1/2 半径处切取尺寸为 Φ8 mm×3 mm 的试样。利用 400#砂纸将其表面打磨光亮 后将其中一个底面进一步研磨抛光并电解腐蚀。腐蚀 剂为 13 mL H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> +42 mL HNO<sub>3</sub> +43 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 电压 为 5 V, 时间 3~5 s。利用金相显微镜 (OM)和场发 射扫描电镜 (SEM)观察其显微组织,并用 SEM 配 备的能谱 (EDS) 仪分析铸锭中各析出相的化学成分。

采用日本 VL2000DX-SVF18SP 型高温激光共聚 焦显微镜(HT-CLSM)进行了熔化和凝固过程原位观 察试验。图 1a为HT-CLSM的原理图。将上述经组织 观察后的试样放入高纯氧化铝坩埚中(已腐蚀的面朝 上),将坩埚置于石英观察窗下方的铂台上。利用高能 激光束照射试样表面,在水平方向用声控光学偏向单 元,在垂直方向用电控光束扫描镜,使激光束以一定 的频率在试样表面扫描,同时试样表面也会将激光反 射到感光器中,然后以 30 帧/s 的速度将聚焦图像储存 在电脑上。为了防止试样发生氧化,在整个测试过程 中在加热炉内始终通入高纯氩气保护。值得注意的是 测温热电偶位于氧化铝坩埚下方,这必然导致试样表 面实际温度与测试温度有所差别<sup>[12,14]</sup>。图 1b 展示了 HT-CLSM 试验的时间-温度循环曲线。主要包括如下 几个阶段: (1) 将试样以 40 °C·min<sup>-1</sup>升温至 200 °C; (2) 将加热速度提高到 500 °C·min<sup>-1</sup>继续升温至 1000 °C; (3) 将加热速度降低至 10 °C·min<sup>-1</sup> 升温至 1300 °C; (4) 手动升温至 1333 °C; (5)以 17.5 °C·min<sup>-1</sup> 降 温至 1100 °C; (6) 以 500 °C·min<sup>-1</sup>迅速降至室温。试 验结束后利用 Image Pro Plus 6.0 图像分析软件计算 HT-CLSM 记录的图片中固相的面积分数( $f_s$ )与温度 (T) 的定量关系。然后,对固相分数与温度的拟合曲 线求微分得到固相转变速率( $f_s = df_s/dT$ )。

为了确定 HT-CLSM 测试结果的准确度,利用差 热分析(DTA)研究了 U720Li 合金铸锭的熔化行为。 试样取自铸锭的 1/2 半径处,尺寸为 **Φ3 mm×2 mm。** 将其表面用 400#砂纸打磨光亮后放在无水乙醇中超 声清洗并烘干。将烘干后的试样放在氧化铝坩埚内, 在高纯氩气保护下进行测试,试验温度为 900~1400 ℃,升温和降温速度均为 10 ℃·min<sup>-1</sup>。

## 2 结果与讨论

图 2 为 U720Li 合金铸锭的 OM 及 SEM 显微组织。 可见该合金的枝晶组织十分发达,枝晶间析出了大量 葵花状(γ +γ')共晶(如图 2a)。在某些(γ +γ')共晶颗粒 前沿析出了少量块状 *M*C 碳化物、板条状 η 相、块状 硼化物和不规则形状的富 Zr 相(如图 2b 和 2c)。EDS 分析表明,该 *M*C 碳化物强烈富 Ti 并含较高的 Mo 和 W(如图 3a),η 相主要富 Ni 和 Ti (如图 3b),硼化 物主要富 Mo 和 Cr (如图 3c),富 Zr 相主要富 Ni 和





Fig.1 Schematic illustration for the HT-CLSM (a) and the curve of the actual thermal cycles performed in the HT-CLSM for U720Li alloy (b)





Fig.2 Dendritic structures of U720Li alloy (a) and morphologies of the interdendritic precipitates (b, c)





Zr (如图 3d),这与前期研究结果完全一致<sup>[6,7]</sup>。另外, 在枝晶干和枝晶间区域均析出了大量 y'颗粒,并且由于 y'形成元素 Ti、Al 向枝晶间偏析,从枝晶干到(y + y')共 晶边缘 y'的尺寸逐渐增大<sup>[8]</sup>。

图 4 为 U720Li 合金铸锭加热至不同温度时的 HT-CLSM 照片。可见,当温度升至 1122 ℃时,在部 分(γ+γ')共晶颗粒前沿出现了少量初熔(如图 4b),该 熔池在 1122~1170 ℃没有明显扩大,而当温度升至 1173 ℃以上时该熔池开始迅速扩大(如图 4c 和 4d)。 当温度达到 1195 ℃左右时,在枝晶干局部区域开始 出现很多离散分布的小斑点(如图 4d),并且随着温 度的升高这些斑点缓慢增多扩大。当温度升至 1235 ℃时,枝晶间的(y+y')共晶开始熔化,并且随着温度的 升高熔池迅速向枝晶干扩展 (如图 4e)。最后,当温度 升至 1333 ℃时,枝晶形貌完全消失,铸锭完全熔化 (如图 4f)。此外,通过仔细观察还发现当温度升高 至 1060 ℃时,枝晶中心处出现了明显的发暗区域, 并且随着温度的升高该发暗区域逐渐向四周扩展(如 图 4b 和 4c),但升温至 1173 ℃以上时该区域不再明 显扩大(如图 4d)。

前期利用高温水淬法测得 U720Li 铸锭中富 Zr 相的 熔点为 1130~1140 ℃, 硼化物的熔点为 1180~1190 ℃,



#### 图 4 U720Li 合金铸锭熔化过程的显微组织演变

Fig.4 HT-CLSM snapshots for the sequence of melting of the U720Li ingot during heating at 10 °C ⋅min<sup>-1</sup> with different temperatures: (a) 29 °C, (b) 1122 °C, (c) 1173 °C, (d) 1195 °C, (e) 1239 °C, and (f) 1333 °C

η相的熔点为 1190~1200 ℃<sup>[7]</sup>。显然,富 Zr 相的熔点 最低。考虑到高温水淬法与 HT-CLSM 原位观察的测 试结果均与真实情况有所差异,推测在 1122 ℃左右 在某些(γ+γ')共晶颗粒前沿发生的初熔应该是富 Zr 相 的熔化导致的,而在 1173 ℃以上该熔池发生明显扩 大是由于硼化物和η相发生了熔化。枝晶干处离散分 布的斑点随温度的升高而不断扩大的现象表明这些斑 点为细小的熔池。虽然该斑点状熔池出现的温度比枝 晶间(γ+γ')共晶的熔化温度更低,但其扩展速度明显更 慢,这使枝晶干比枝晶间更晚完全熔化。总之,结合 前期的高温水淬试验和本研究 HT-CLSM 原位观察可 推断 U720Li 合金铸锭的熔化过程为:富 Zr 相熔化 (~1122 ℃开始)→硼化物和η相相继熔化(~1173 ℃ 开始)→枝晶干局部斑点状熔化(~1195 ℃开始)→(γ +γ')共晶熔化(~1235 ℃开始)→枝晶完全熔化(~1333 ℃)。显然,U720Li 合金铸锭的初熔温度较低,且熔 化温度区间较宽。如果均匀化制度选择不当,很容易 发生过烧或均匀化不彻底。

为了明确图 4 中枝晶干处发暗区域的形成原因, 设计了一个补充实验。在铸锭 1/2 半径处切取 10 mm ×10 mm×10 mm 的试样,将其在 1100 ℃保温 10 min 后迅速水淬,然后利用 SEM 对其进行组织观察,结果 如图 5 所示。可见枝晶中心处的 y '相已经完全溶解, 形成了类似图 4 中的发暗区域,且越靠近枝晶间(y+y') 共晶边缘 y'的溶解程度越低。显然,图 4 中发暗区域 的形成是由于 y'相的不断溶解,即该发暗区域为 y'完 全溶解区。另外,该 y'完全溶解区随着温度的升高逐 渐向四周扩展并在 1173 ℃以上不再扩大(如图 4c 和 4d),主要是因为靠近枝晶间的较粗大 y'只能在更高温 下才能溶解,且位于(y + y')共晶附近的十分粗大 y'(如 图 2b)在整个升温过程中都可能无法溶解。

图 6 为 U720Li 合金冷却至不同温度时的 HT-CLSM 照片。已凝固区域表现为发暗的颜色,液相 区域表现为发亮颜色。当温度降低至 1315 ℃时熔体 开始形核凝固(如图 6a)。随着温度的降低固相不断



图 5 U720Li 合金铸锭在 1100 ℃保温 10 min 后的水淬组织

Fig.5 Microstructures of U720Li alloy ingot soaked at 1100 °C for 10 min and then quenched in water: (a) lower magnification and (b) higher magnification 长大并逐渐向枝晶间扩展(如图 6b~6d)。已有较多文献报道,随着凝固的进行 Ti 的偏析程度逐渐增加,最终导致非平衡(y + y')共晶在最后残余液体中析出<sup>[9, 16, 17]</sup>。 遗憾的是通过 HT-CLSM 无法观察到非平衡共晶的生长过程。

图 7 展示了 U720Li 合金的瞬时固相分数及固相 转变率随温度的变化。可见,该合金的凝固过程明显 地分为 3 个阶段,即初始缓慢生长阶段(1315~1302 ℃),快速生长阶段(1302~1280 ℃)和后期缓慢生长 阶段(1280~1180 ℃)。显然,第1阶段和第2阶段的 温度区间较窄,而第3阶段的区间明显较宽。固相转 变率基本呈高斯分布特征,即随着温度的降低先缓慢 增大,当温度降低至 1302 ℃以下时开始迅速增大并 在 1292 ℃时达到峰值,峰值过后随着温度的降低迅 速下降并在 1280 ℃以下几乎降低为零。初始阶段固 相转变率很低主要是因为该阶段的过冷度较小。随着 温度的降低,过冷度逐渐增加,使固相转变速率大幅 度提高,形成了快速生长阶段。然而,在凝固后期 Ti 元素的偏析程度显著增加<sup>[7]</sup>,使固相和残余液相的成 分差异明显增大,此时γ基体不得不吸收更多富集在 残余液体中的 Ti 原子, 使其生长速度显著降低<sup>[6]</sup>, 从 而形成了后期缓慢生长阶段。由于 U720Li 合金具有 很宽的凝固区间 (~135 ℃),且在凝固后期长时间残 留少量液膜,因此该合金具有很强的显微疏松形成倾 向和热裂倾向[17]。

图 8 为 U720Li 合金铸锭的 DTA 升温曲线。可见 该 DTA 曲线上存在 2 个较明显的吸热峰。第 1 个峰较 宽且矮, 起始温度约为 1047 ℃, 峰值温度为 1121 ℃, 但无法确定其结束温度。根据上述 HT-CLSM 原位观 察(如图 4)和补充实验(如图 5)可判断该峰对应 γ' 相的溶解过程。第 2 个峰又宽又高, 起始温度约为 1201 ℃, 峰值温度为 1347 ℃, 结束温度约 1362 ℃。显然, 该峰主要对应铸锭的熔化过程,包括 γ 基体、枝晶间 (γ + γ')共晶及其前沿其他析出相的熔化。

将通过 HT-CLSM 熔化过程原位观察得到的结果 与 DTA 分析结果进行对比发现,HT-CLSM 测得的 U720Li 铸锭完全熔化温度较 DTA 的约低 29 ℃。另外, 根据前期的 DTA 凝固行为分析,当冷却速度为 10 ℃·min<sup>-1</sup>时 U720Li 合金的凝固起始温度为 1347 ℃<sup>[7]</sup>。 鉴于在 2.5~20 ℃·min<sup>-1</sup>范围内冷速对 U720Li 合金的 凝固起始温度并没有影响<sup>[8]</sup>,可推断出通过本研究 HT-CLSM 凝固过程原位观察得到的凝固起始温度较前 期的 DTA 分析结果低约 32 ℃。该温度差与上述完全 熔化温度的差值十分接近。显然,HT-CLSM 的测试结 果较 DTA 分析结果低 30 ℃左右。这主要是 HT-CLSM



图 6 U720Li 合金凝固过程的显微组织演变行为

Fig.6 HT-CLSM snapshots for the sequence of solidification of U720Li alloy during cooling at 17.5 °C ⋅min<sup>-1</sup> with different temperatures:
(a) 1312 °C, (b) 1299 °C, (c) 1291 °C, and (d) 1280 °C



图 7 U720Li 合金的固相分数和固相转变率与温度的关系 Fig.7 Solid fraction and transformation rate of solid phase as a function of temperature at a cooling rate of 17.5 ℃·min<sup>-1</sup>

的测温和控制系统的特征导致的。尽管 HT-CLSM 的 测试结果较实际温度有一定差异,但通过该方法可直 接观察到合金的整个熔化和凝固过程的组织演变,获 得较 DTA 分析和高温水淬法更加丰富的结果。将 HT-CLSM 原位观察与 DTA 分析相结合能够克服它们 各自的缺点,有利于更全面更准确地认识 U720Li 这 类镍基高温合金的熔化和凝固行为。



Fig.8 Heating DTA curve of U720Li ingot

# 3 结 论

 升温至 1122 ℃时在部分(y +y')共晶颗粒前沿 发生初熔并且在 1173 ℃该熔池开始迅速扩大,升温
 至 1195 ℃时枝晶干发生斑点状局部熔化并且熔池随
 温度升高缓慢扩大,升温至 1235 ℃时(y +y')共晶开始
 熔化且熔池迅速向枝晶干扩展,最终在 1333 ℃左右
 枝晶完全熔化。另外,在升温过程中枝晶中心的细小 y'最先溶解,且 y'溶解区逐渐向四周扩展。

 2)降温至1315 ℃时开始形核凝固,并在1180 ℃ 左右凝固结束;凝固过程可清晰地分为3个阶段:分 别是初始缓慢生长阶段(1315~1302 ℃),快速生长阶 段(1302~1280 ℃)和后期缓慢生长阶段(1280~ 1180 ℃)。

3) γ'溶解起始温度约为1047 ℃,峰值温度为1121
 ℃,铸锭的完全熔化温度为1362 ℃。

4) 通过 HT-CLSM 原位观察测得的铸锭完全熔化 温度较本的 DTA 分析结果低 29 ℃,通过 HT-CLSM 测得的凝固起始温度较前期的 DTA 结果低 32 ℃,这 说明 HT-CLSM 与 DTA 的测试结果相差 30 ℃左右。

#### 参考文献 References

- Reed R. The Superalloys: Fundamentals and Applications[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2008: 217
- [2] Liu Fangfang, Chen Jiayu, Dong Jianxin et al. Materials Science and Engineering A[J], 2016, 651: 102
- [3] Prasad Kartik, Sarkar Rajdeep, Ghosal P et al. Materials & Design[J], 2010, 31(9): 4502
- [4] Jackson M, Reed R. Materials Science and Engineering A[J], 1999, 259(1): 85
- [5] Na Y, Park N, Reed R. Scripta Materialia[J], 2000, 43(7): 585
- [6] Zhao Guangdi, Yu Lianxu, Yang Guoliang et al. Journal of

Alloys and Compounds[J], 2016, 686: 194

- [7] Zhao Guangdi, Yu Lianxu, Qi Feng et al. Acta Metallurgica Sinica[J], 2016, 29(6): 518
- [8] Chang Litao, Jin Hao, Sun Wenru. Journal of Alloys and Compounds[J], 2015, 653: 266
- [9] Zhao Guangdi, Yang Guoliang, Liu Fang et al. Acta Metallurgica Sinica[J], 2017, 30(9): 887
- [10] Chen Sinnwen, Jeng Shihchang. Metallurgical & Materials Transactions A[J], 1997, 28: 503
- [11] Sponseller D. Superalloys 1996[C]. New York: TMS, 1996: 259
- [12] Gu G, Pesci R, Langlois L et al. Acta Materialia[J], 2014, 66:
- [13] Clark Samuel, Janik Vit, Rijkenberg Arjan et al. Materials Characterization[J], 2016, 115: 83
- [14] Attallah M, Terasaki H, Moat R et al. Materials Characterization[J], 2011, 62(8): 760
- [15] Ling Lishibao, Han Yanfeng, Zhou Wei et al. Metallurgical and Materials Transactions A[J], 2015, 46: 354
- [16] Seo S, Lee J, Yoo Y et al. Metallurgical and Materials Transactions A[J], 2011, 42: 3150
- [17] Zhang J, Singer R. Metallurgical and Materials Transactions A[J], 2004, 35: 1337

## In-situ Observations of Melting and Solidification Processes of Ni-based Superalloy U720Li

Zhao Guangdi, Zang Ximin, Zhao Zhuo

(University of Science and Technology Liaoning, Anshan 114051, China)

**Abstract:** The melting and solidification behaviors of Ni-based superalloy U720Li were investigated by high temperature confocal laser scanning microscopy (HT-CLSM) and differential thermal analysis (DTA). The in-situ HT-CLSM observation of melting process shows that incipient melting takes place at the front of some eutectic ( $\gamma+\gamma'$ ) particles at about 1122 °C. But the molten pools cannot expand rapidly until the temperature is increased above 1173 °C. Discrete spotted molten pools occur on localized region of the dendrite area at around 1195 °C, and the radius of these molten pools increases slowly with the increase of temperature. The eutectic ( $\gamma+\gamma'$ ) particles precipitated in the interdendritic region begin to melt at about 1235 °C and the molten pools rapidly expand towards the dendrite area as the temperature increases. Finally, the dendrites are completely melted at 1333 °C. The in-situ HT-CLSM observation of solidification process shows that the melt starts to solidify at about 1315 °C and the solidification ends at around 1180 °C. As the temperature decreases the transformation rate of the solid phase initially increases slowly and then increases rapidly until a maximum value; afterwards it quickly decreases and at the final solidification stage it is about zero. The DTA analysis indicates that the onset temperature of  $\gamma'$  dissolution in the ingot is about 1047 °C, and the ingot is completely melted at 1362 °C. By comparison, it is clear that the results of HT-CLSM in-situ observations are about 30 °C lower than those of DTA analysis.

Key words: Ni-based superalloy; melting; solidification; high temperature confocal laser scanning microscopy; in-situ observation

Corresponding author: Zhao Guangdi, Ph. D., Lecturer, School of Materials and Metallurgy, University of Science and Technology Liaoning, Anshan 114051, P. R. China, Tel: 0086-412-5929381, E-mail: gdzhao12s@alum.imr.ac.cn