

定向凝固对 N3 合金组织和持久性能的影响

孟宇, 赵会彬, 冯微

(北京航空材料研究院 熔铸中心, 北京 100095)

摘要: 以N3高温合金为对象, 对其定向凝固前后的组织和1 100 °C/70 MPa持久性能进行了研究。结果表明, 定向凝固工艺不仅消除了合金的横向晶界, 也消除了晶界分布的不规则碳化物, 延缓了合金组织的退化速度。对比持久断后的试样发现, 普通铸造N3合金试样的组织退化主要表现为晶界MC碳化物的分解和 γ' 膜状化, 一次裂纹产生于晶界MC分解生成的颗粒状 M_6C 处。定向凝固试样则表现为 μ 相的析出、枝晶间MC的退化反应, 一次裂纹产生于枝晶间膜状的 γ' 包裹的链状 M_6C 处。作为高W低Cr型的N3合金, 定向凝固后1 100 °C/70 MPa的持久寿命可达300 h, 伸长率大于20%。

关键词: 定向凝固; 持久性能; 高温合金

高W (W含量高于10%) 低Cr型铸造镍基高温合金由于具有优异的高温组织稳定性、良好的高温强度和耐热持久寿命, 适合用于制造地面上1 000 °C以上高温工况使用的铸件^[1-2]。N3合金为此类合金, 在1 050~1 100 °C具有较好的高温抗拉强度和持久性能, 被广泛应用于制造等温锻造用模具铸件。由于该合金高温下塑性较低, 不能作为模具相配的螺栓来使用, 在生产过程中曾使用塑性较高的变形高温合金制造螺栓。然而在满足了塑性的同时, 又出现强度不足的情况。为了满足N3合金作为模具螺栓的要求, 需要在兼顾高强度的同时提升其塑性指标。前人对合金的成分限调整、长时组织稳定性、冷热疲劳性能等进行了相关研究^[3-4], 调整后的合金塑性指标仍然处于较低水平, 在1 100 °C的拉伸和1 100 °C/70 MPa持久试验中, 伸长率表现不稳定, 且通常低于3%。研究表明, 定向凝固技术可以有效改进和提高传统材料的使用性能, 该项技术用于燃气涡轮发动机叶片的生产中时, 所获得的柱状晶乃至单晶组织具有优异的疲劳寿命、较高的高温持久寿命和塑性^[5-6]。以往的研究未见对N3合金定向凝固后性能的报道。本文以高W铸造镍基N3合金为对象, 进行定向凝固状态下的组织和性能研究, 考察其在定向凝固前后组织和性能的变化, 为提高合金的使用寿命提供理论依据。

1 试验材料与方法

本试验所用材料为镍基高W低Cr型N3合金, 名义成分为9Co-3Cr-13W-1.5Mo-6Al-1Ti-2Nb-2Ta, 微量B、Zr。等轴晶铸造N3合金采用25 kg真空感应熔炼浇注成 $\Phi 13$ mm力学性能试棒, 在试棒夹持端取样做显微组织分析。N3合金定向凝固在Bridgman定向凝固设备中完成, 采用高速凝固工艺 (HRS) 制备取向为 [001] 的定向高温合金试棒, 抽拉速率为5 mm/min。试棒尺寸为 $\Phi 15$ mm \times 200 mm。选取合金试棒的中部进行组织观察, 并依据GB/T 2039—1997进行持久试样制备加工。利用CSS-3905持久试验机对试样进行1 100 °C/70 MPa的持久性能测试, 拉断后测时间、伸长率及面缩率等。显微组织试样采用腐蚀液2 g $CuSO_4$ +20 mL HCl +20 mL H_2SO_4 进行化学腐蚀, 采用Axiovert光学显微镜和配有能谱EDS分析的ZEISS SUPER55场发射扫描电子显微镜进行显微组织观察和相成分鉴定。为了对持久断后常规部位的析出相进行结构

作者简介:

孟宇 (1977-), 男, 高级工程师, 硕士, 研究方向为铸造高温合金材料的设计和制备。E-mail: myu2007@126.com

通讯作者:

冯微, 女, 工程师, 硕士。电话: 010-62498324, E-mail: fengwei620@163.com

中图分类号: TG146.2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977 (2022)

06-0729-06

收稿日期:

2022-01-11 收到初稿,

2022-03-16 收到修订稿。

鉴定, 将试样线切割后用砂纸打磨为60 μm 的薄片, 在-35 $^{\circ}\text{C}$ 下使用高氯酸+乙醇电解抛光液对其进行双喷减薄, 采用JOEM-2010透射电镜(TEM)对试样进行组织观察。

2 试验结果及分析

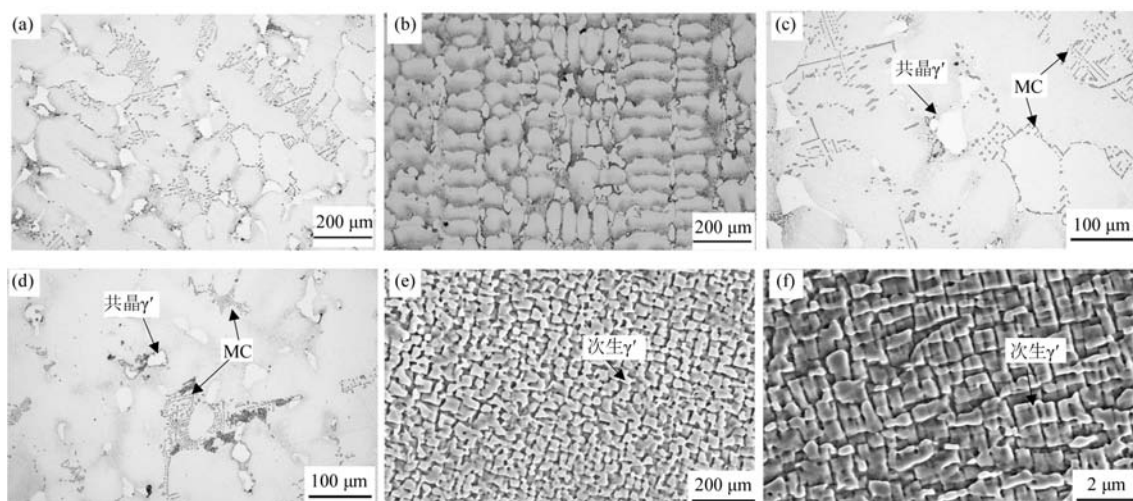
2.1 等轴晶铸造法与定向凝固铸造法显微组织对比

图1所示为N3合金等轴晶铸造法与定向凝固后低倍与高倍组织的对比。图1a、c、e为等轴晶铸造法制备的合金显微组织。结果表明: 该法制备的合金铸态组织主要由共晶 γ' 相、初生MC碳化物、次生 γ' 相组成, 其中MC碳化物有两种(图2): 一种分布于晶界, 呈不规则块状; 另一种分布在枝晶间, 呈骨架状。与大多数高温合金不同的是, 该合金的共晶 γ' 相呈光板状, 在枝晶干和枝晶间均有分布, 体积分数约为10%。次生 γ' 相作为合金的重要强化相, 在铸造条件下呈不规则形状分布, 体积分数约为60%。图1b、d、f为试样2(定向凝固后)合金的显微组织。在此工艺条件下, 合金的横向晶界消失, 枝晶分布均匀, 由于定向凝固冷却速率比普通铸造显著降低, 因此对两试样枝晶间距不做比较。两者共晶 γ' 形貌相同, 且都析出于枝晶间。与试样1不同在于, 试样2中只有骨架状MC碳化物, 全部分布在枝晶间。次生 γ' 相近似方块状分布, 统计结果体积分数约为62%, 与试样1基本一致。

N3合金的液相线在1 372 $^{\circ}\text{C}$ ^[4], 当合金冷却到该温度, γ 固溶体首先从液态金属中析出并以树枝晶方式长大。同时, Al、Ti、Nb、Ta等正偏析元素富集于固液界面前沿, 碳化物形成元素Ti、Nb、Ta等正偏析元素富集于固液界面前沿, 碳化物形成元素增加到一定

浓度时, 同时达到共晶相形成温度即发生共晶反应, 从液相中析出的 γ 固溶体和MC碳化物两种固相。共晶方式形成的MC碳化物多具有骨架状特征; 对于 γ 固溶体以树枝晶方式长大和共晶反应的进行, 在枝晶间剩余液相里, γ' 相形成元素进一步富集, 形成共晶 γ' 。温度继续降低, 当 γ 固溶体达到饱和状态, 从 γ 固溶体中析出次生 γ' 。由于共晶相中 γ' 占比非常大, 在冷却中 $\gamma + \gamma'$ 共晶中的 γ 固溶体也不断析出 γ' , 冷却至室温时, γ 固溶体几乎消失, 从而得到光板状的共晶组织。

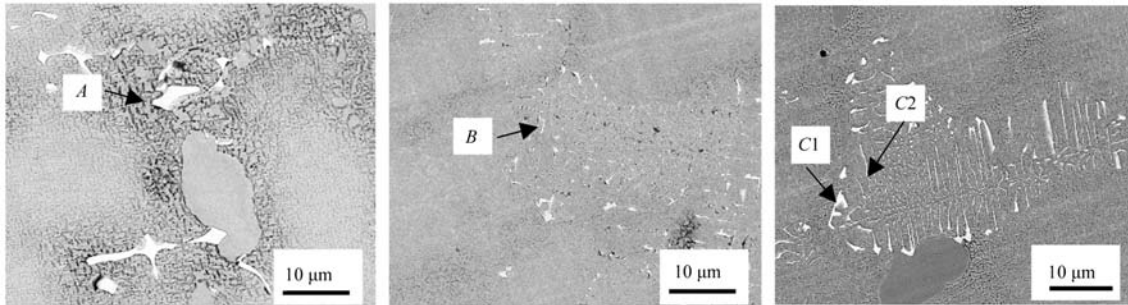
图2a、b为等轴晶铸造N3合金中MC碳化物的两种形态。其中一种分布于晶界(图2a), 呈不规则形状, 另一种分布在枝晶间(图2b), 呈骨架状。图2c为定向凝固N3合金中碳化物形态, 呈骨架状。两者元素组成相同, 配比相近, 经EDS分析(表1)可以确定两种MC碳化物的元素含量。结果显示, 两种MC碳化物富含Nb、Ta, 而骨架中条状的MC碳化物比块状的Ta含量更高(区域B和区域C2的Ta高于区域A和C1)。高温合金中出现不同形貌的MC主要取决于凝固速率和温度梯度等凝固参数。MC碳化物初始形核阶段为八面体结构, 长大机制为小平面向大平面长大, 刘琳^[5]等计算了碳化物界面不同取向的碳化物/液体界面能, 发现 $\{111\}$ 面是最稳定的面, 八面体的顶点方向, 即 $[100]$ 方向是优先生长方向, 随着MC的生长, 沿 $[100]$ 方向伸长枝臂。MC碳化物的生长主要取决于其生长所需的溶质元素是否能顺利到达MC生长表面以及非MC形成元素能否顺利排出。随着冷速的降低, 为溶质原子的扩散提供了足够的时间, 并且随着枝晶组织的显著粗化, 宽阔的枝晶间显微熔池给MC的充分发展提供了有利条



(a) (c) (e) 试样1等轴晶铸造; (b) (d) (f) 试样2定向凝固

图1 等轴晶铸造和定向凝固N3合金组织对比

Fig. 1 Microstructures of the N3 alloys with casting and directionally solidified



(a) 晶界处不规则MC碳化物(等轴晶铸造) (b) 枝晶间骨架状MC碳化物(等轴晶铸造) (c) 枝晶间骨架状MC碳化物(定向凝固)

图2 N3合金中两种MC碳化物SEM照片

Fig. 2 SEM micrographs of two MC carbides in the N3 alloy

件,在八面体核心的基础上发展成为粗大的骨架状MC碳化物。因此,对于冷速较慢的定向凝固工艺而言,MC碳化物呈骨架状分布于枝晶间。

表1 图2中点的EDS能谱分析结果
Table 1 EDS results of carbides in Fig. 2

区域	Nb	Ta	W	Ni	Co	Mo	Ti	$w_B/\%$
A	55.0	18.0	15.0	2.7	0.3	0.4	8.6	
B	29.7	30.9	21.8	4.4	1.2	1.1	10.9	
C1	48.3	20.9	17.9	3.7	1.0	0.2	6.4	
C2	25.0	34.5	18.2	3.9	0.4	1.0	12.3	

2.2 等轴晶铸造法与定向凝固铸造法合金持久性能的对比

图3所示为定向凝固前后N3合金1 100 °C/70 MPa持久性能的对比,其中试样1为等轴晶铸造试样,试样2为定向凝固试样,图示结果为所测试的8根试样的全部性能。该条件下试样1的持久寿命在90~140 h之间,伸长率在1.88%~5%之间。定向凝固的试样2持久寿命显著提升至311~349 h,且伸长率为22%~31%,数据波动较小,远高于试样1的水平。定向凝固合金的显著特点是蠕变持久性能成倍提高,特别是持久塑性远高于普通铸造合金。对Mar-M200等合金的研究表明^[7],与普通铸造工艺相比,定向凝固的Mar-M200合金在760 °C/690 MPa下的持久寿命由4.9 h提高至366 h,伸长率则由0.45%提高至12.5%。本研究的试验条件为1 100 °C/70 MPa,此条件下定向N3合金表现出较高水平。

对于 γ' 沉淀强化型镍基高温合金,其蠕变和持久性能取决于位向和温度^[8]。即位向偏离[001]方向不到15°的单晶体,持久性能也会急剧降低。取向对称性高的试样,在持久试验的过程中,晶体转动很小,在短时间内就能产生交滑移,发生加工硬化,达到稳态蠕变阶段,因此持久性能较高。反之取向对称性低的试样,要发生交滑移,则需要较大的晶体转动才能

完成,故持久寿命差。晶界也是影响持久寿命的一个重要因素,随着偏角增大,垂直于应力轴的分量也增大,增加至90°(横向晶界)时,全部晶界垂直于应力轴,因此具有横向晶界的等轴晶铸造合金具有较低的持久寿命。

前人对镍基高温合金DZ3、DZ4、DZ9等进行了各向异性的研究^[8-9]。结果表明:在20~900 °C的温度区间,定向凝固高温合金具有明显的各向异性,其中高温杨氏模量 E 与定向凝固轴间的夹角呈如下关系: $E_{45} > E_{30} > E_{90} > E_{15} > E_0$,而定向凝固轴向的 E 值比普通铸造合金的低30%左右。定向凝固合金不同轴向弹性模量的差异与合金单晶体中不同晶向弹性的各向异性有关。如同Fe、W、Al等面心立方金属一样,Ni单晶体的 E_{max} 为 2.98×10^{11} Pa,方向沿着[111]晶向,而 E_{min} 为 1.39×10^{11} Pa,沿着[001]晶向。本研究中持久试验的拉应力方向为合金的[001]晶向,此条件下比普通铸造合金的伸长率提高了10倍,该结果与前人的结论相吻合。

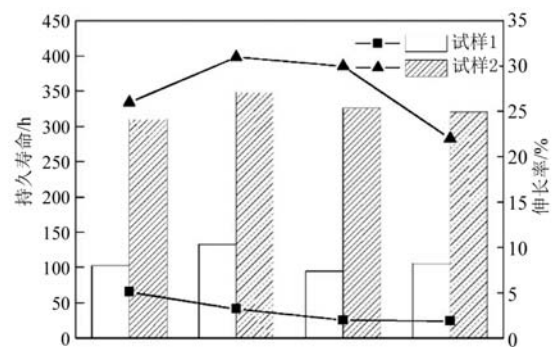


图3 定向凝固前后合金1 100 °C/70 MPa持久性能对比

Fig. 3 Stress rupture properties of as cast and directionally solidified N3 alloys

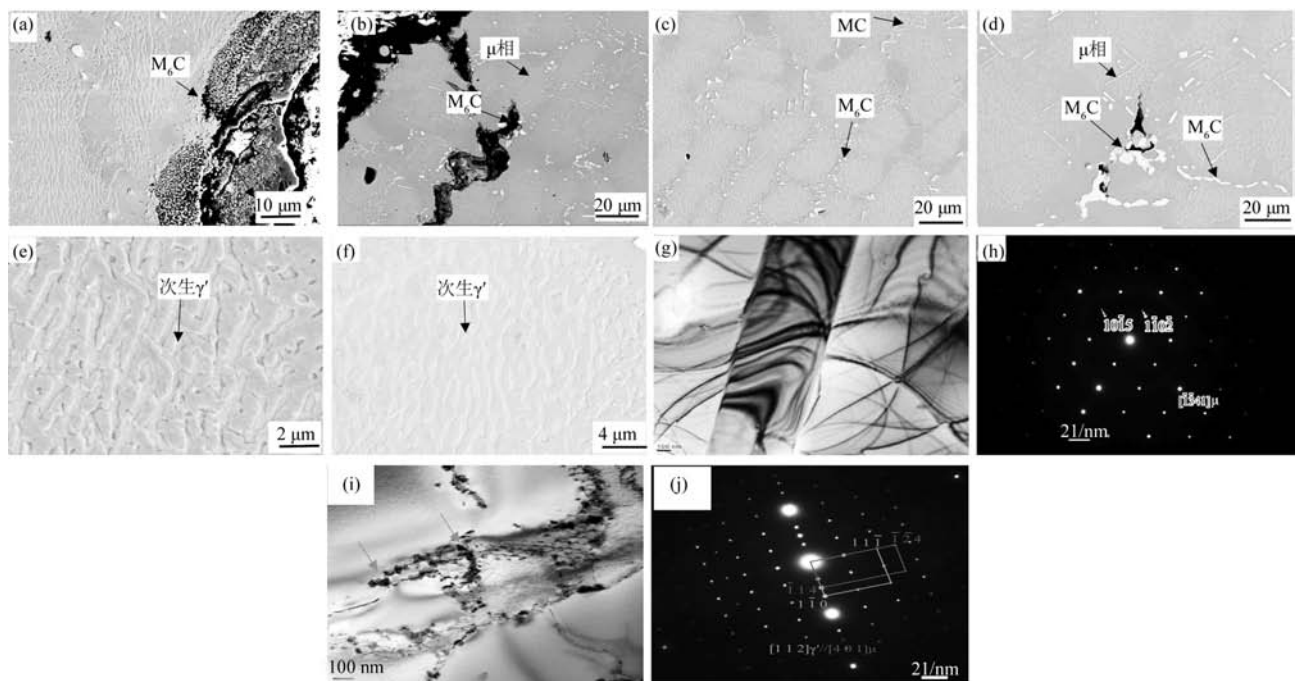
2.3 持久断口组织分析

图4为试样经1 100 °C/70 MPa测试后断口处纵剖显微组织形貌。其中图4a为试样1,持久寿命 t_r 为105 h, δ 为5.1%。图4b为试样2,持久寿命 t_r 为311 h, δ 为26%。

在经过1 100 °C/70 MPa的持久性能测试，试样1的显微组织退化主要表现为晶界处颗粒状 M_6C 的析出和 γ' 的聚集筏排化。试样2则表现为 μ 相的析出、颗粒状 M_6C 在晶界的析出与连接和 γ' 的聚集筏排化。对断口附近区域组织观察结果表明，试样1中MC分解区域主要位于晶界处，裂纹主要沿晶界处MC分解区域萌生扩展，枝晶间的MC碳化物没有明显变化。二次裂纹则主要出现在基体和共晶相、基体和碳化物的界面处。因此晶界处MC碳化物的分解并形成的链状 M_6C 碳化物对本条件下试样1的持久性能产生不利影响。而共晶相与基体间具有较高界面结合能，结合力较差，裂纹更容易穿过，碳化物与基体间热膨胀系数不同，热应力在两相界面不断累积，因此在试验条件下二次裂纹沿上述两处萌生扩展。合金中初生MC碳化物的分解退化受扩散所控制。在碳化物分解过程中，元素的扩散是能量势所驱动。在等轴晶铸造高温合金中，沿晶界附近的空位数量通常多于枝晶间区域。与W、Mo元素相比，C元素由于其半径较小，在基体中以间隙原子存在，MC碳化物中的C元素具有较高扩散系数，这些间隙原子往往占据晶界空位，与晶界处W和Mo元素结合，形成 M_6C 型碳化物。所以晶界附近 M_6C 颗粒状碳化物多于晶内。这些颗粒状 M_6C 随着时间的延长大量析出于晶界，并形成链状结构。此外，沿着晶界析出的链状 M_6C 碳化物从基体重吸收了大量的强化元素，导致基体强度下

降，因此显著降低了晶界区域的强度。

试样2中没有横向晶界，MC分布在枝晶间。在同样测试条件下枝晶间的MC碳化物退化速度远小于晶界MC碳化物，因此试样2具有较慢的组织退化过程。在1 100 °C下随着时间的延长，析出的颗粒状碳化物数量和体积分数同时增加，因此基体的强化效果相应增强。然而，基体中发生的 $MC + \gamma \rightarrow M_6C + \gamma'$ 的退化反应，转化而来的 M_6C 型碳化物将夺取基体中大量的强化元素，如W、Mo等，所以将导致 M_6C 型碳化物周围的 γ' 膜强度下降。生成 M_6C 逐渐从颗粒状长大成链状，最终连在一起，被 γ' 膜包裹，导致断裂。另外， M_6C 碳化物颗粒强度高，塑性差，在高温持久受拉过程中增加了 M_6C 和 γ' 膜的变形不协调，促使了裂纹在基体与 M_6C 之间的萌生。同时，在1 100 °C和外加应力的作用下，试样2的组织在100~300 h逐步发生了进一步退化，主要表现为针状相的析出。对于高W型镍基合金，该相有可能是 M_6C 或 μ 相。EDS分析结果表明（见表2）成分与 M_6C 相近，富含W、Mo等强化元素，且比例相近，因此难以从成分上确定。结合TEM衍射分析（见图4g、h），该针状相为六方晶系的 μ 相。此外，试样2持久测试100 h后（未断裂）的位错形貌可见图4i，该试样的 γ 基体中形成了密集位错网络，同时析出尺寸约为50 nm细小的颗粒。结合电子衍射对该细小颗粒进行分析，得出该细小颗粒为 μ 相，见图4j。在此



(a) (c) (e) 试样1等轴晶铸造；(b) (d) (f) 试样2定向凝固；(g) 试样2针状 μ 相TEM形貌；
(h) μ 相的选区电子衍射斑；(i) 试样2位错网络和颗粒状 μ 相；(j) 颗粒状 μ 相选区衍射斑

图4 断口组织对比

Fig. 4 Microstructures of the fracture surfaces

表2 试样2能谱分析
Table 2 Compositions of the phases in the sample 2
determined by EDS 原子分数/%

相	Ni	Co	Cr	W	Mo	Ti	Nb	Ta
链状 M_6C	16	14.3	7.0	53.4	13	0	0	0
μ 相	16.8	7.6	4.3	50.8	20	0	3.0	0

条件下持续300 h以上, μ 相呈针状大量分布于基体中(见图4b、d、g)。 μ 相对高温合金的影响是复杂的,有研究表明^[8], μ 相不利于室温和760 °C的拉伸塑性,还降低了760、950和1 040 °C的持久寿命,但是却提高了高温持久塑性。M-Pessah等人对一种单晶高温合金中 μ 相的析出进行研究^[11],结果表明,在热暴露800~1 100 °C时易析出富W的长条状或颗粒状 μ 相,该相的析出对合金力学性能不会产生明显影响。H.M.Tawancy对一种变形高温合金中 μ 相的析出及其对性能的影响进行了研究,结果表明,合金中 μ 相的析出会导致合金室温塑性的下降,但对高温拉伸性能并无明显影响^[12]。本研究持久试验的初始阶段,纳米级别的 μ 相析出,可以起到促进位错网络的形成作用,另外 μ 相在形成初期为颗粒状,也可以起到钉扎位错的作用,从而减缓了合金的裂纹扩展速率。当 μ 相成为针状大量析出时夺取了一定量的W、Mo等强化元素,与 M_6C 相比,尽管两者成分相近,但在本试验条件下, μ 相的形成时间相对滞后,因此裂纹没有沿着 μ 相萌生和扩展,而是优先沿着已经发展成链状的 M_6C 形核并扩展。与前人研究不同点在于,N3合金在等轴晶铸造条件下进行1 100 °C/70 MPa持久性能测试直到试样拉断后还未析出针状 μ 相,因此可以确定该合金在等轴晶铸造后的持久断裂取决于晶界的退化。而将N3定向凝固后消除了横向晶界的影

响,使其析出的颗粒状 μ 相有机会发挥更长时间的强化作用,因此在1 100 °C下持久寿命显著提高。

对于铸造高温合金, γ' 相的尺寸、形貌和体积分数对其持久性能都具有重要影响^[13]。 γ' 相形貌的改变与合金其内不同相的表面能的大小有关^[14],与晶格失配产生的共格应力大小以及 γ 基体和 γ' 相之间元素相互扩散有关^[13]。本试验合金中, γ' 相的体积分数高达60%以上,并且引入了大量的W原子。与其他难溶元素相比,W原子半径大,在镍中扩散系数较低,可以显著提高 γ' 相的固溶温度。另外,与其他元素比较,W原子的 $D_{0, \text{eff}}$ 具有最低值^[15],表明含有W原子的镍基固溶体中存在较少的空位和较慢的空位扩散。因此,相比其他高温合金,在持久测试过程中,该合金 γ' 相体积分数的下降并不明显,经IPP软件统计分别下降至55%和57%,其退化主要表现为聚集和垂直应力轴方向的筏排化。

3 结论

(1) 定向凝固后的N3合金横向晶界以及其上的不规则块状MC碳化物消失,MC碳化物全部呈骨架状分布于枝晶间。

(2) 定向凝固后的N3合金1 100 °C/70 MPa的持久断裂显微组织中出现大量的针状 μ 相,该相的形成滞后于链状 M_6C ,因此没有成为裂纹萌生和扩展的途径。

(3) 定向凝固显著提高了N3合金的持久性能,1 100 °C/70 MPa下持久寿命达300 h以上,伸长率提高更为突出,可至20%以上,是等轴晶铸造N3合金的7倍。

参考文献:

- [1] 肖程波, 宋尽霞, 韩亚芳, 等. 1 050~1 100 °C大气下等温锻造用模具材料DM02合金研究[J]. 材料工程, 2005(2): 44-47.
- [2] 赵会彬, 吴昌新, 郭灵. 1 100 °C等温锻造用模具材料的研制[J]. 材料工程, 2009(S1): 18-21.
- [3] 冯微, 周同金, 赵会彬, 等. Al含量对铸造高钨合金显微组织和高温拉伸性能的影响[J]. 金属热处理, 2016(7): 21-24.
- [4] ZHOU T J, FENG W, ZHAO H B, et al. Coupling effects of tungsten and molybdenum on microstructure and stress-rupture properties of a nickel-base cast superalloy[J]. Progress in Nature Science: Material International, 2018, 28(6): 45-53.
- [5] LIU L, ZHEN B L, BANRJI A, et al. Effect of melt homogenization temperature on the cast structure of IN738LC superalloys[J]. Scripta Materialia, 1994, 30: 593-598.
- [6] MCLEAN M. 定向凝固高温材料[M]. 北京: 航空工业出版社, 1988.
- [7] MACKAY R A, NATHAL M V, PEARSON D D. Influence of molybdenum on the creep properties of nickel-base superalloy single crystals[J]. Acta Metallurgica et Materialia, 1990, 38(6): 993-1005.
- [8] 黄乾尧, 李汉康. 高温合金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1988.
- [9] 李秀臣. 定向凝固镍基高温合金的弹性各向异性[J]. 金属科学与工艺, 1986, 5(1): 99-104.
- [10] TSUMURAYA K, MIYATA Y. Coarsening models incorporating both diffusion geometry and volume fraction of particles[J]. Acta Materialia, 1983, 31(3): 437.

- [11] PESSAH M, CARON P, KHAN T. Effect of μ phase on the mechanical properties of a nickel-base single crystal superalloy [C]// *Superalloys 1992*, Champion, 1992.
- [12] TAWANCY H M. Precipitation characteristics of p-phase in wrought nickel-base alloys and its effect on their properties [J]. *Journal of Materials Science*, 1996, 31 (15) : 3929–3936.
- [13] FOOTNER P K, RICHADS B P. Long-term growth of superalloy γ' particles [J]. *Journal of Materials Science*, 1982, 17 (7) : 2141–2153.
- [14] HRMANN M F, FRATZL P, PARI O, et al. Influence of coherency stress on microstructural evolution in model Ni-Al-Mo alloys [J]. *Acta Metallurgica et Materialia*, 1995, 43 (3) : 1007–1022.
- [15] GAO S, FIVEL M, MA A, et al. 3D discrete dislocation dynamica study of creep behavior in Ni-base single crystal superalloys by a dislocation climb and vacancy diffusion model [J]. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 2017, 102: 209–223.

Effects of Directional Solidification on Microstructure and Stress Rupture Properties of N3 Superalloy

MENG Yu, ZHAO Hui-bin, FENG Wei

(Melting&Casting Center, Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

Abstract:

The microstructure and stress-rupture properties of N3 superalloy before and after directional solidification at 1 100 °C /70 MPa were studied. The results showed that the directional solidification process not only eliminates the transverse grain boundary, but also eliminated the irregular carbides distributed at it, and delayed the degradation rate of the alloy microstructure. Compared with the samples after fracture, it is found that the microstructure degradation of as-cast N3 alloy samples was mainly manifested in the degradation of MC carbides at grain boundaries and film-like γ' . The primary crack occurred at the granular M_6C formed by the decomposition of grain boundary MC. The directionally solidified sample showed the precipitation of μ phase and the degradation reaction of interdendritic MC, and the primary crack occurred at the chain M_6C wrapped by the film-like γ' . As a high W and low Cr superalloy, the stress-rupture life of 1 100 °C /70 MPa after directional solidification reached 300 h, and the elongation was more than 20%.

Key words:

directional solidification; stress rupture property; superalloy