

Haynes230 合金铸锭的均匀化工艺研究

刘毅, 胡锐, 胡敏, 李金山, 寇宏超, 魏芳, 傅恒志

(西北工业大学, 陕西 西安 710072)

摘要: 采用光学显微镜(OM)、扫描电镜(SEM)分析了 Haynes230 合金铸态和均匀化处理后的显微组织和元素偏析规律, 并建立了偏析指数与均匀化处理参数的关系; 通过粉末 X 射线衍射确定了铸态合金碳化物的类型。分析结果表明: 铸态 Haynes230 合金存在着严重的枝晶偏析, 在 1200 °C 均匀化处理 24 h 后, 合金的组织 and 成分达到均匀, 枝晶偏析得以消除。

关键词: Haynes230; 均匀化; 枝晶偏析

中图分类号: TG132.3*2

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2008)07-1285-04

Haynes230 合金是一种 Ni-Cr-W 系固溶强化与碳化物强化 Ni 基高温合金, 该合金良好的综合特性使其各种部件在美国航空航天及能源工业都得到广泛应用^[1-3]。但在合金铸锭的凝固过程中, 固相和液相之间存在着溶质分配现象, 合金中固溶的大量 W、Cr 等合金元素的熔点高、原子半径大、扩散速率较低, 最终导致凝固后枝晶干和枝晶间的成分不均匀, 产生了枝晶偏析。枝晶偏析对合金组织、合金的热加工性能有很大影响。均匀化处理可消除枝晶偏析, 使合金的组织 and 成分都达到均匀, 从而提高合金的热加工性能^[4-6]。S.L.Semiatin、田玉亮、龙正东等人研究了 GH783、In706 和 Waspaloy 等高温合金铸锭的均匀化处理工艺对元素偏析影响规律, 该类合金含 Al、Ti、Nb 较多, 靠 γ' 或 γ'' 强化, 研究结果认为, Ti、Nb 富集于枝晶间, Al 富集于枝晶干, 元素的偏析会形成低熔点的 Laves 相或 MC 共晶相, 对组织和热加工性能很不利^[7-11]。Haynes230 的成分特点是无 Ti 少 Al, 但 W、Cr 元素含量很高, 对 Haynes230 这种 Ni-Cr-W 系固溶强化型合金铸锭的均匀化处理工艺则很少有系统的研究。本实验对 Haynes230 合金铸锭均匀化处理工艺进行了研究, 讨论合金元素均匀化动力学过程, 为 Ni-Cr-W 系固溶强化型合金铸锭的均匀化处理工艺提供理论参考和实验依据。

1 材料及方法

采用真空感应熔炼+真空自耗电极电弧熔炼双联工艺制备 Haynes230 合金, 合金的化学成分如表 1 所示。分析样取自 $\Phi 100$ mm 合金铸锭头部半径 R 的 1/2

处中心部位。

利用 JMATPRO 热力学模拟软件和 Ni 基合金数据库计算 Haynes230 合金的热力学平衡图, 为均匀化退火工艺的制订提供依据, 具体的热处理工艺见表 2。利用光学显微镜、扫描电镜观察合金的铸态和均匀化态组织, 通过电解萃取碳化物残渣确定碳化物类型, 萃取液由 20% 盐酸和 80% 甲醇溶液组成。通过能谱分析结果计算合金的偏析系数与偏析指数, 最后采用理论模型讨论合金均匀化动力学过程。

表 1 Haynes230 合金的化学成分(wt%)

Table 1 The composition of Haynes230 alloy

Cr	W	Mo	Al	C	Ni
21.85	14.18	1.38	0.30	0.14	Bal

表 2 Haynes230 合金的均匀化处理工艺

Table 2 Homogenizing annealing process of Haynes230 alloy

Temperature/	Time/h				
1150	4	8	16	24	
1200	4	8	16	24	
1250	4	8	16	24	

2 结果与分析

2.1 Haynes230 合金的热力学计算

热力学计算结果已经成功应用于很多合金的均匀化处理工艺温度的选取^[8]。采用热力学软件 JMatPro 及 Ni 基数据库计算 Haynes230 合金的热力学平衡相图, 计

收到初稿日期: 2007-07-04; 收到修改稿日期: 2007-12-17

作者简介: 刘毅, 男, 1982 年生, 博士生, 西北工业大学凝固技术国家重点实验室, 陕西 西安 710072, 电话: 029-88493484, E-mail: liuyicool1982@126.com.cn

算结果如图1所示。由图1可知，合金基体为 γ 奥氏体，主要析出相为 M_6C 和 $M_{23}C_6$ 碳化物相，在低温区($<750^\circ\text{C}$)可能存在微量 γ' 、 P 相及 Ni_2M 相。此外，可以看出，合金的液相线与固相线温度分别约为 1402°C 和 1349°C ； M_6C 在很高温度(1355°C)下析出，说明 M_6C 应该是最初形成的碳化物，该结果与文献[12]报道 M_6C 的晶化温度很高相符； $M_{23}C_6$ 析出温度约为 1141°C 。该热力学平衡相的计算结果能够为均匀化处理温度提供理论依据。高温合金中，均匀化处理温度一般选在 γ' 析出温度和合金的初熔温度之间。实际上，由于该合金Al含量太少(0.3%)，在该合金中很难形成 γ' 相，根据该图中所反应的数据，合金的均匀化处理温度可选为 $1200\sim 1349^\circ\text{C}$ 。考虑到温度过高会促使晶界低熔点相溶化和晶粒的急剧长大，对组织性能不利，本研究选择均匀化处理温度为 $1200\sim 1250^\circ\text{C}$ 。

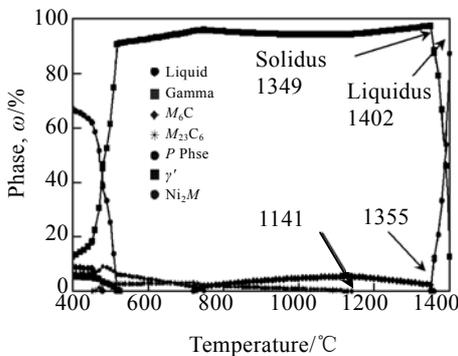


图 1 Haynes230 合金的热力学平衡计算

Fig.1 Calculated phase fraction vs temperature diagram for Haynes230 alloy

2.2 合金的铸态组织和成分分析

图 2 为 Haynes230 合金铸态显微组织。由图可知，合金铸态组织为典型的树枝状结构，存在明显的枝晶偏析(图 2a)。能谱分析结果(图 3)表明，W、Cr、Mo 富集在枝晶间，Ni 富集在枝晶干。扫描电镜照片(图 2b)显示，合金的组织由 γ 固溶体基体、胞状($\gamma+M_6C$)共晶和分布在枝晶间的骨架状/块状 M_6C 组成， $M_{23}C_6$ 由于含量很少，呈链状分布在晶界，只有在高分辨图像下才能看出。电解萃取残渣粉末的 XRD 分析(图 4)确定，碳化物为 M_6C 和 $M_{23}C_6$ ，结合能谱分析结果(图 3)确定，它们分别为富 W、Mo 和富 Cr 的碳化物。从衍射图谱中观察到， M_6C 的最强峰的强度约为 $M_{23}C_6$ 的最强峰强度的 3 倍多，可知 $M_{23}C_6$ 相含量微小。金相图谱计算 Haynes230 合金平均枝晶间距约为 $30\ \mu\text{m}$ 。利用扫描电镜能谱仪测定了 Cr、W、Mo 元素在枝晶间中心、枝晶间边缘、枝晶干中心、枝晶干边缘的浓

度分布(图 3)。从图中可以看出，该 3 种元素存在明显枝晶偏析。文献[13,14]认为，在枝晶间距一定时，该铸态组织的浓度分布可以用如下公式表达：

$$C(x) = \bar{C} + \frac{1}{2}\Delta C_0 \cos \frac{2\pi x}{L} \quad (1)$$

式中： $C(x)$ 表示 x 位置处元素的浓度； L 为枝晶间距； ΔC_0 为最高或最低浓度与平均浓度的差值； \bar{C} 为平均浓度。

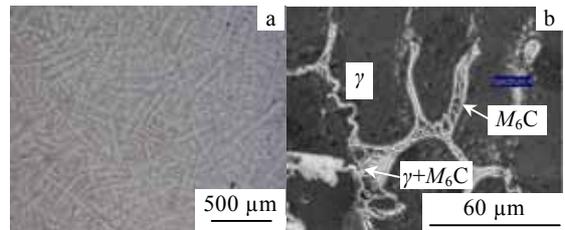


图 2 Haynes230 合金铸态的显微组织

Fig.2 Dendritic structure and segregation of as-cast Haynes230 superalloy: (a)optical micrograph and (b)SEM micrograph

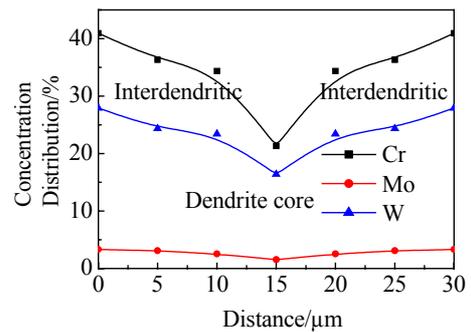


图 3 Cr、W、Mo 在枝晶与枝晶间浓度分布

Fig.3 Distribution of Cr, W and Mo between dendritic and interdendritic

Haynes230 合金枝晶偏析规律与含 Al、Ti、Nb 的高温合金具有明显区别。一般来说，在凝固过程中，高熔点元素会偏析在枝晶干，低熔点元素偏析在枝晶间，含 Al、Ti、Nb 的高温合金显然符合这种规律。从成分特点可以看出，Haynes230 是 Ni-Cr-W-Mo 系固溶强化合金，无低熔点元素(无 Ti 少 Al)，合金含有大量 W、Cr、Mo 高熔点元素。W、Cr、Mo 为过渡族元素，与 C 原子亲和力很强，易于形成碳化物，所以在非平衡凝固过程中，富集在枝晶间的大量 C 原子与它们结合形成碳化物，而造成枝晶间富 W、Cr、Mo 元素。它们的偏析导致大量碳化物在枝晶间生成，碳化物在枝晶间呈链状分布或聚集呈大块状，是合金锻造开坯时裂纹萌生地，该合金的均匀化退火主要是消除 W、Cr、Mo 元素的偏析。

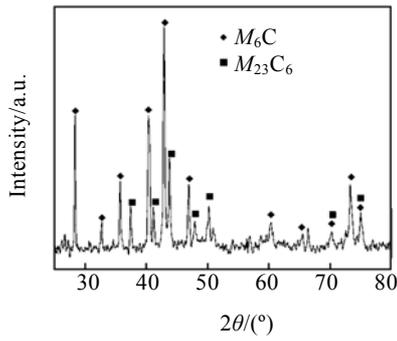


图 4 电解萃取碳化物 X 射线衍射图谱

Fig.4 X-ray diffraction patterns of electrolytically extracted residue of Haynes230

2.3 合金均匀态显微组织和成分分析

图 5 为合金铸锭经不同均匀化处理后的显微组织金相照片。从图 5a, b 中可以看到, 在 1150 °C 下均匀化, 随着时间的延长, 枝晶边缘开始逐渐扩散, 枝晶网络变稀, 但到 24 h 仍然存在明显的树枝晶组织(图 5b); 在 1200 °C 保温 4 h 后, 枝晶组织已基本消失, 保温 24 h 后, 枝晶偏析完全消除, 有适量碳化物从基体中弥散析出(图 5c, d); 1250 °C 均匀化处理时, 随着时间延长, 碳化物析出量增多, 晶界处的低熔点组织和共晶组织逐渐溶解, 出现少量的复熔球和轻微的过烧组织(图 5e, f)。经扫描电镜观察到在 1250 °C 均匀化时, 晶界处存在大量的孔洞(图 6), 这是由于该处的低熔点偏析相溶解消失形成的, 由此判断偏析相的初熔温度为 1250 °C 左右, 合金在 1250 °C 会发生过烧。

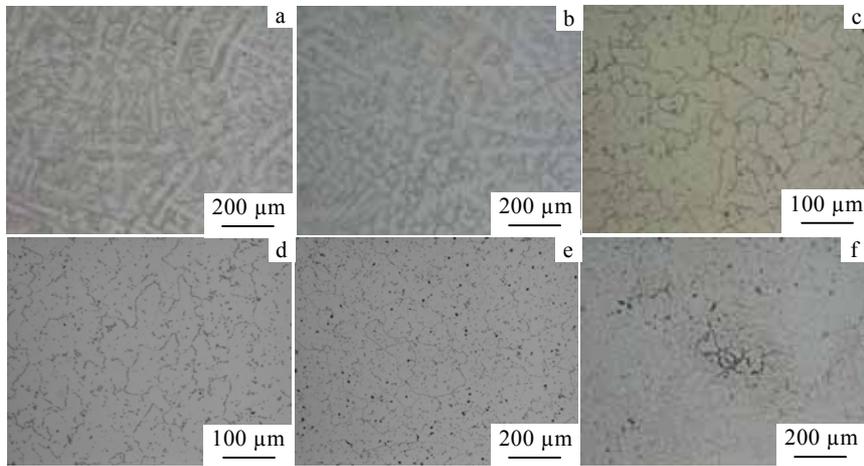


图 5 Haynes230 合金在不同均匀化热处理下的光学显微组织

Fig.5 OM microstructure of Haynes230 after different homogenizing annealing treatments: (a)1150 °C, 4 h; (b)1150 °C, 24 h; (c)1200 °C, 4 h; (d) 1200 °C, 24 h; (e)1250 °C, 4 h; (f)1250 °C, 24 h

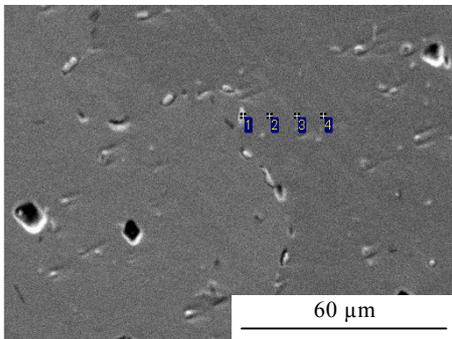


图 6 合金 1250 °C, 8 h 均匀化热处理后的 SEM 照片

Fig.6 SEM micrograph after homogenizing annealing treatment at 1250 °C for 8 h

为了表征元素的偏析程度和均匀化效果, 借助于能谱分析仪测定了合金铸态和经 1150 °C、24 h, 1200 °C、24 h 和 1250 °C、24 h 均匀化处理后的元素偏析系数 K , 即枝晶间元素最高含量与枝晶干中心元素的最低含量的比值, K 值愈接近于 1, 均匀化程度愈好, 当 $K=1$ 时, 表示完全均匀化, 测定的结果列于表 3。可以看出元素偏析系数 $K_{Mo} > K_{Cr} > K_{W}$ 。合金经 1150 °C、24 h 退火后, Mo 元素的偏析还没有完全消除; 1200 °C、24 h 和 1250 °C、24 h 退火, 偏析系数基本接近于 1, W、Cr 和 Mo 元素的偏析基本消除; 综合考虑 1200 °C、24 h 均匀化处理后的组织、微区成分和过烧情况, 认为 Haynes230 铸锭经 1200 °C、24 h 均匀化处理较为合理。

表 3 不同温度均匀化处理的能谱分析结果与偏析系数 K

Table 3 The results of EDS analysis and segregation coefficients (K) after homogenizing annealing treatment

Elements	As-cast		1150 °C、24 h		1200 °C、24 h		1250 °C、24 h	
	$\omega/\%$	K	$\omega/\%$	K	$\omega/\%$	K	$\omega/\%$	K
Cr	40.93/21.31	1.92	21.27/20.96	1.01	21.42/21.40	1.0	18.27/18.26	1.0
W	27.91/16.39	1.70	14.67/13.82	1.06	14.85/14.57	1.02	14.95/14.77	1.01
Mo	3.31/1.52	2.18	1.58/1.28	1.23	1.57/1.48	1.06	1.35/1.31	1.03

2.4 均匀化动力学分析

Shewman^[15]认为, 均匀化过程中合金元素在给定温度下浓度随着时间和位置按下式规律变化:

$$C_i(x, t) = \bar{C} + \frac{1}{2} \Delta C_0 \cos \frac{2\pi x}{L} \times \exp\left(-\frac{4\pi^2}{L^2} D t\right) \quad (2)$$

式中 D 为合金元素在基体中的扩散系数。为了计算方便, 同时更好地说明均匀化的效果, 引入偏析指数 δ ^[10] 来表征合金中元素的偏析程度, 只取浓度最高点和最低点, 即 $x=0$ 和 $x=L/2$, 这时式(2)变成:

$$\delta_i = \frac{C_M^t - C_m^t}{C_M^0 - C_m^0} = \exp\left(-\frac{4\pi^2}{L^2} D t\right) \quad (3)$$

式中: C_M^t 、 C_m^t 为试样均匀化热处理后的最高浓度和最低浓度; C_M^0 、 C_m^0 分别为原始铸态的最高浓度与最低浓度。从式(3)中可以看出, 偏析指数 δ 与元素的扩散系数、枝晶间距和均匀化时间等参量有关。枝晶间距决定于合金的凝固参数, 如凝固速度、过冷温度等; 扩散系数也与温度有关, 所以在均匀化热处理中, 温度是最关键的因素, 温度越高, 铸锭均匀化的时间越短, 但温度过高则有可能过烧, 使晶界部分熔化。已有相关文献^[10,11]报道了镍基合金中合金元素的扩散系数, 但它们都是基于二元或三元模型, 因此计算数据会有些偏差。本研究采用线性回归模型来计算多元镍基合金的扩散系数, 考虑扩散系数与温度的关系^[15]:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (4)$$

扩散系数 D 在某一温度 T 下基本为常数, 对式(3)两边取对数得:

$$\ln \delta = \frac{-(4\pi^2)}{L^2} \times D t \quad (5)$$

$$D = \left(\frac{\ln \delta}{t}\right) \times \left(-\frac{L^2}{4\pi^2}\right) \quad (6)$$

从(5)式可以看出, $\ln \delta - t$ 应该呈直线关系。本试验通过扫描电镜能谱仪得到 Cr、W、Mo 等元素在不同温度不同均匀化时间的 δ 值, 如图 7 所示。 $\ln \delta - t$ 基本保持直线关系, 说明式(2)较为正确地反映均匀化过程, 能够用它来进行计算扩散系数。表 4 是图 7 线性拟合得到的扩散系数 D 。文献[11]报道 1204 °C 时, Cr 在 Waspaloy 合金的扩散系数为 $8 \times 10^{-14} \text{m}^2/\text{s}$; R.A.

Swalin 等人^[16]计算 1093 °C 时, W 在 Ni 中的扩散系数为 $0.6 \times 10^{-15} \text{m}^2/\text{s}$ 。可以看出, 本研究计算 Cr 的扩散系数比 Waspaloy 合金小, 由于 Haynes230 合金含有大量 W 元素, W 元素显著提高了合金的熔点, 一般来说, 金属的自扩散激活能随合金的熔点提高而增大^[17], 因此, Haynes230 合金中 Cr 的扩散系数会比 Waspaloy 合金小。

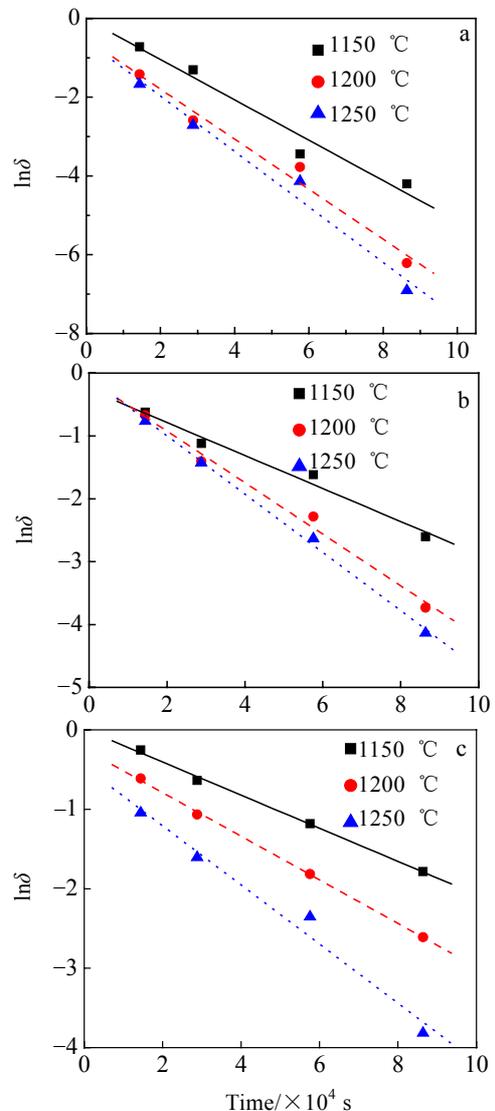


图 7 Cr、W、Mo 元素在不同温度下的 $\ln \delta - t$ 关系曲线
Fig.7 The curves of $\ln \delta - t$ at different temperatures for Cr(a), W(b), and Mo(c)

图8为枝晶间距为30 μm时,根据上述计算的扩散系数 D 拟合得到的不同退火温度下, Cr、W、Mo元素的偏析指数与退火时间的关系。从图8中看出:在温度一定的条件下,偏析指数 δ 随时间 t 延长而减小。但从曲线的斜率看出, δ 随时间的延长其减小幅度降低。因为在均匀化初期,由于元素偏析较严重,合金在不同的部位存在较大的浓度梯度,扩散较易;到均匀化后期,元素偏析减轻,浓度梯度变小,也就是随着均匀化时间延长, δ 减小幅度降低。关于偏析指数取值为多少作为均匀化处理完成的标准还有待进一步研究,在S.L. Semiatin研究结果^[10]中认为,偏析

指数达到0.3~0.4时合金基本达到均匀化。显然Haynes230合金不符合此规律,偏析指数为0.01~0.03时合金的均匀化过程才完成。

表4 Cr、W、Mo在不同温度下的扩散系数($\times 10^{-15} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)

Table 4 The diffusion coefficients of Cr, W and Mo at different temperatures/ $(\times 10^{-15} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$

Elements	Temperature/ $^{\circ}\text{C}$		
	1150	1200	1250
Cr	1.17	1.45	1.60
W	0.60	0.91	1.06
Mo	0.47	0.63	0.85

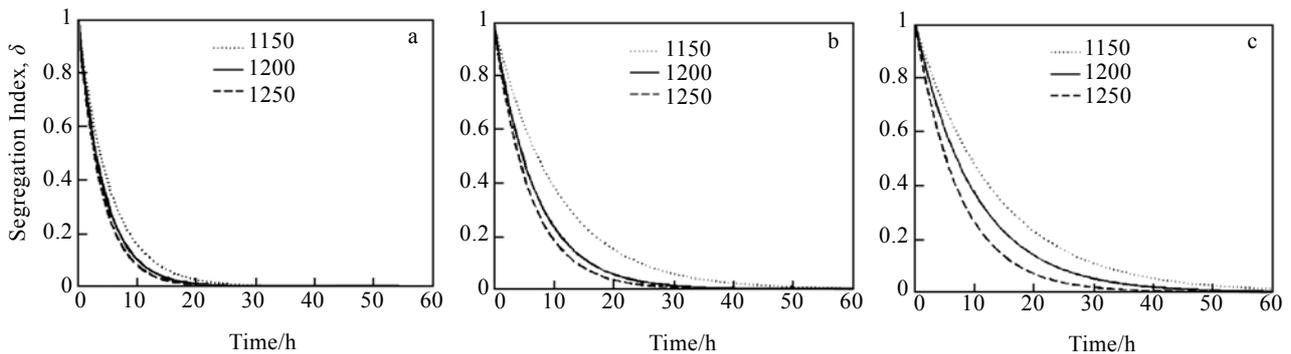


图8 枝晶间距为30 μm时不同温度下偏析指数与时间的关系

Fig.8 The curves of δ -time at 30 μm dendritic distance and different temperatures for: (a)Cr, (b)W and (c)Mo

3 结论

1) Haynes230合金铸态组织呈树枝状结构,由 γ 固溶体基体和枝晶间的 M_6C 、 $M_{23}C_6$ 碳化物组成。铸态组织存在明显的枝晶偏析,其中W、Cr、Mo元素偏析较大,从偏析程度上看, $\text{Mo} > \text{Cr} > \text{W}$ 。

2) 枝晶间距为30 μm的Haynes230合金经1200 $^{\circ}\text{C}$ 、24 h均匀化处理,枝晶组织消除,成分均匀,实现了合金铸锭的均匀化。

3) 得到了Haynes230合金中W、Cr、Mo元素均匀化过程偏析指数与时间的关系图,认为偏析指数为0.01~0.03时,合金均匀化过程完成。

参考文献 References

[1] Lu Y L et al. *Materials Sci and Eng A*[J], 2005, 397: 122
 [2] Thakur A, Vecchio K S, Nasser S N. *Metall Met Trans A*[J], 1996, 27A(7): 1739
 [3] Xun Baiqiu(荀柏秋) et al. *Journal of Engineering for Thermal Energy and Power*(热能动力工程)[J], 2004, 19 (5): 447
 [4] Zhou Ruifa(周瑞发). *Material Engineering*(材料工程)[J], 1990, (5): 8

[5] Zhou Ruifa(周瑞发). *Material Engineering*(材料工程)[J], 1990, (6): 6
 [6] Zhou Ruifa(周瑞发). *Material Engineering*(材料工程)[J], 1991, (1): 9
 [7] Han G W, Zhang Y Y. *Materials Sci and Eng A*[J], 2005, 412: 198
 [8] Tian Yuliang (田玉亮) et al. *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2006, 35(9): 1412
 [9] Long Zhengdong(龙正东). *J Iron Steel Res*(钢铁研究学报)[J], 1997, 9: 22
 [10] Semiatin S L et al. *Scripta Materialia*[J], 2004, 51: 491
 [11] Kramb R C. *Scripta Materialia*[J], 2006, 54: 1645
 [12] Zheng Yunrong(郑运荣). *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2004, 40(2): 280
 [13] Sun Zhenyan(孙振岩). *The Diffusion and Phase Transformation in Alloy*(合金中的扩散与相变)[M]. Shenyang: Northeastern University Press, 2002: 39
 [14] Tin S, Pollock T M. *Materials Sci and Eng A* [J], 2003, 348: 111
 [15] Shewman P G. *Diffusion in Solids*[M]. New York: Mc GrawHill, 1963: 61

[16] Swalin R A, Martin A. *J Met*[J], 1956, (206): 567

学基础)[M]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University

[17] Liu Zhien(刘智恩). *Foundation of Material Science*(材料科

Press, 2000: 193

Microsegregation and Homogenization Treatment of Haynes230 Ingot

Liu Yi, Hu Rui, Hu Min, Li Jinshan, Kou Hongchao, Wei Fang, Fu Hengzhi,

(Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: The microstructure of Haynes230 ingot and the distributions of alloying elements before and after homogenizing treatment are investigated by optical microscope, scanning electron microscope and energy dispersive spectrometer. Meanwhile, the diffusion kinetics of alloy elements during the homogenizing treatment is studied based on the data from energy dispersive spectrometer. The identification of carbides is carried out by X-ray power diffraction on electrolytically extracted residues. The results show that the homogenizing treatment at 1200 °C for 24 h is effective to reduce the microsegregation.

Key words: Haynes230; homogenization; dendrite segregation

Biography: Liu Yi, Candidate for Ph.D., State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, P. R. China, Tel: 0086-29-88493484, E-mail: liuyicool1982@126.com.cn