

高温扩散热处理对 Ni-24Fe-14Cr-8Mo 镍基合金 显微组织的影响

崔毅 张云飞 吕达 韩彦光 史远
(河钢集团钢研总院, 石家庄 050000)

摘要 本文以 50 kg 真空感应熔炼的镍基合金 Ni-24Fe-14Cr-8Mo 为实验材料, 通过采取不同温度、不同时间的高温扩散热处理, 结合光学显微镜、扫描电子显微镜、电子探针分析仪以及金相照片图像分析的手段, 围绕温度和时间对合金组织中 Laves 相回溶以及元素偏析的影响开展研究。结果表明, 合金枝晶间岛状低熔点金属间化合物 Laves 相的析出造成严重的元素偏析, Laves 相初熔温度在 1 180 ~ 1 200 °C; 在 1 180 °C 7 ~ 100 h 扩散热处理时, Laves 相体积分数随处理时间呈 $V_f = 11.5578 \exp(-0.1432t)$ 的指数规律减小, 在 1 180 °C 保温 40 h 以内 Laves 相不能完全回溶, 而保温 76 h 以上则 Laves 相可以完全回溶, 保温 100 h 可以进一步消除元素偏析。Ni-24Fe-14Cr-8Mo 合金的高温扩散热处理温度不应高于 Laves 相初熔温度, 采取 1 180 °C 保温 100 h 有效地减少 Laves 相比例以及元素偏析。

关键词 镍基合金 高温扩散热处理 拓扑密排相 初熔温度

Influence of High Temperature Diffusion Heat Treatment on Microstructure of Ni-24Fe-14Cr-8Mo Nickel Base Alloy

Cui Yi, Zhang Yunfei, Lü Da, Han Yanguang and Shi Yuan
(HESTEEL GROUP Technology Research Institute, Shijiazhuang 050000)

Abstract In this paper, the influence of high temperature diffusion heat treatment on Laves phase and elements segregation in 50 kg vacuum induction melted Ni-24Fe-14Cr-8Mo nickel base alloy is studied. The alloy is heat-treated at different temperatures for different times, and the microstructure and element distribution are investigated through Optical Microscope (OM), Scanning Electron Microscope (SEM), Electron Probe Micro-Analyzer (EPMA) and Metallographic Processing (MP). Results indicate that island-shaped Laves phase obviously precipitates in the interdendritic area led to a serious elements segregation. The incipient temperature of Laves phase is at 1 180 ~ 1 200 °C. When the alloy is soaked at 1 180 °C for 7 ~ 100 h, the volumn fraction of Laves phase kept decreases with diffusion treatment time in an exponential pattern with $V_f = 11.5578 \exp(-0.1432t)$; Laves phase could not be totally dissolved in less than 40 h but almost disappeared after 76 h at 1 180 °C; elements segregation could be further improved after 100 h high temperature diffusion heat treated at 1 180 °C. It could be concluded that for Ni-24Fe-14Cr-8Mo alloy the high diffusion heat treatment temperature should not be higher than incipient temperature Laves phase, and a treatment at 1 180 °C for 100 h could effectively reduce Laves phase fraction and elements segregation.

Material Index Ni-Based Alloy, High Temperature Diffusion Heat Treatment, TCP Phase, Incipient Melting Temperature

镍基高温合金多应用于航空发动机热端部件、燃气轮机涡轮盘及叶片、超超临界锅炉过热器管、汽车涡轮增压器以及冶金装备、高温工模具等^[1-4]。然而由于合金元素种类多, 难扩散元素含量高, 大多数变形镍基高温合金凝固过程中会在枝晶间析出大量拓扑密排相, 严重降低材料的塑性与韧性, 从而在热加工过程中铸锭开裂倾向加剧, 因此在铸锭开坯之前, 工艺上多采取高温长时间保温的扩散热处理 (亦称均匀化处理)^[1,5-9]。

Ni-24Fe-14Cr-8Mo 是一种沉淀硬化型变形镍基高温合金, 在 800 ~ 900 °C 环境下服役, 具有优异的高温稳定性、蠕变抗力以及持久强度, 且时效态的硬

度高于常规的镍基高温合金, 故多作为高温模具材料应用于承受高温、高磨损、周期性交变载荷的服役环境。该合金在凝固过程中于枝晶间析出富 Nb、富 Mo 的 Laves 相, 需要借助高温扩散热处理消除对材料塑性的不利影响: 一方面通过高温加热创造热力学条件促使 Laves 相回溶到奥氏体基体中, 另一方面通过长时间保温进一步促进 Nb、Mo、Ti 等难扩散元素由枝晶间向枝晶内扩散, 提高元素分布的均匀程度。

1 试验材料及方法

本研究的试验材料 Ni-24Fe-14Cr-8Mo 合金经过 50 kg 真空感应炉熔炼制得, 在真空环境下浇铸

成 $\Phi 200 \text{ mm} \times 180 \text{ mm}$ 规格的圆锭,铸锭的化学成分采用 Agilent725-ES 型电感耦合等离子光谱仪(ICP-OES)测定如表 1 所示。考虑到铸锭中心是化学元素偏析最严重的区域,铸锭脱模后采用线切割在中心区域沿铸锭长度方向进行取样并开展高温扩散热处理,试样规格均为 $15 \text{ mm} \times 15 \text{ mm} \times 15 \text{ mm}$ 。

表 1 试验镍基合金的化学成分 / %

Table 1 Chemical composition of experimental Nickel base alloy / %

C	Si	Nb	Al	Mo	Ti	Cr	Fe
0.10	0.25	2.05	1.16	8.33	2.21	14.80	23.72

对铸态试样的高温扩散热处理试验在 XL-2 型硅碳棒式加热炉中进行,炉膛内采用 100% N_2 气氛进行保护,避免处理过程中铸锭的严重脱碳对试验结果产生影响。由于高温扩散热处理温度在理论上不可以高于析出相的初熔温度,首先分别采用 1 120、1 140、1 160、1 180、1 200、1 220 $^\circ\text{C}$ 对铸态试样进行 30 min 的保温处理,采取淬水的方式对试样进行冷却,以确保试样在冷却后保持高温处理时的组织状态,以此探究合金中拓扑密排相的初熔温度区间;通过对铸态试样采取 1 180 $^\circ\text{C}$ 分别保温 7、40、76 h 以及 100 h 的处理工艺,以研究高温扩散热处理时间对合金中拓扑密排相以及化学元素分布的影响。

铸锭的原始组织以及不同工艺处理后的铸态组织经 30% FeCl_3 溶液腐蚀后,在 Zeiss A1m 型光学显微镜以及 Zeiss 扫描电子显微镜进行显微组织观察,使用电子探针分析仪对铸态组织中拓扑密排相以及晶界附近的元素分布进行波谱分析、面扫描及线扫描,组织形貌采用 Image Pro Plus 6.0 软件进行图像处理分析以获取 Laves 相析出规律的变化趋势,试验数据使用 Origin 8.0 进行处理。

2 试验结果及分析

2.1 铸锭原始组织

试验合金的铸态组织如图 1 所示,由于凝固过程是从先接触锭模的铸锭边缘开始的,因此铸锭边缘枝晶相对细小,且元素偏析程度较弱,Laves 相析出量较少,如图 1(a)所示;铸锭 1/2 半径部位属于相对晚凝固区域,大量合金元素在这里强烈偏析,表现为枝晶粗大且枝晶间 Laves 相较多,如图 1(b)所示;铸锭的中心为最后凝固区域,理论上元素偏析以及 Laves 相析出应该最严重,但是由于铸锭尺寸较小,铸锭中心与 1/2 半径处并无显著差异,如图 1(c)所示。

枝晶间的 Laves 相析出固定了大量的组织强化元素,形成了最主要的元素偏析区,因此采用电子探针面扫描及波谱分析的手段,对铸锭枝晶间的 Laves 相进行半定量研究。图 2(a)所示 Laves 相在枝晶间以小岛状分布,表 2 中的波谱分析结果进一步表明,Laves 相主要组成元素包含 Ni、Fe、Cr、Nb、Mo、Ti、Al。由于偏析系数可以较好地表征元素在组织中的偏析情况,在对不同元素的偏析系数 K (见表 2) 进行计算后发现,偏析区除了 Fe ($K = 1.2$)、Cr ($K = 1.04$) 偏析程度较弱之外,Ni ($K = 1.63$)、Nb ($K = 5.76$)、Mo ($K = 2.44$)、Al ($K = 3.125$)、Ti ($K = 1.67$) 均呈现较严重的偏析,电子探针面扫描结果表明(图 2b ~ f),Ni、Al 元素在析出相内呈负偏析,Nb、Mo 元素在析出相内呈正偏析,Ti 元素在析出相边缘以及小尺寸析出相呈正偏析。

2.2 不同温度对拓扑密排相初熔的影响

图 3 所示为不同温度保温 30 min 淬水冷却后的铸态组织形貌(试样规格为 $15 \text{ mm} \times 15 \text{ mm} \times 15 \text{ mm}$),结果表明在 1 180 $^\circ\text{C}$ 以下处理后,铸锭中的 Laves 相依旧呈岛状存在(图 3a ~ d);在 1 200 $^\circ\text{C}$ 处



图 1 Ni-24Fe-14Cr-8Mo 合金铸态组织形貌:铸锭的(a)边缘;(b)1/2半径;(c)中心

Fig. 1 Morphology of as-cast structure of Ni-24Fe-14Cr-8Mo alloy: at edge (a), 1/2 radius (b) and center (c) of ingot

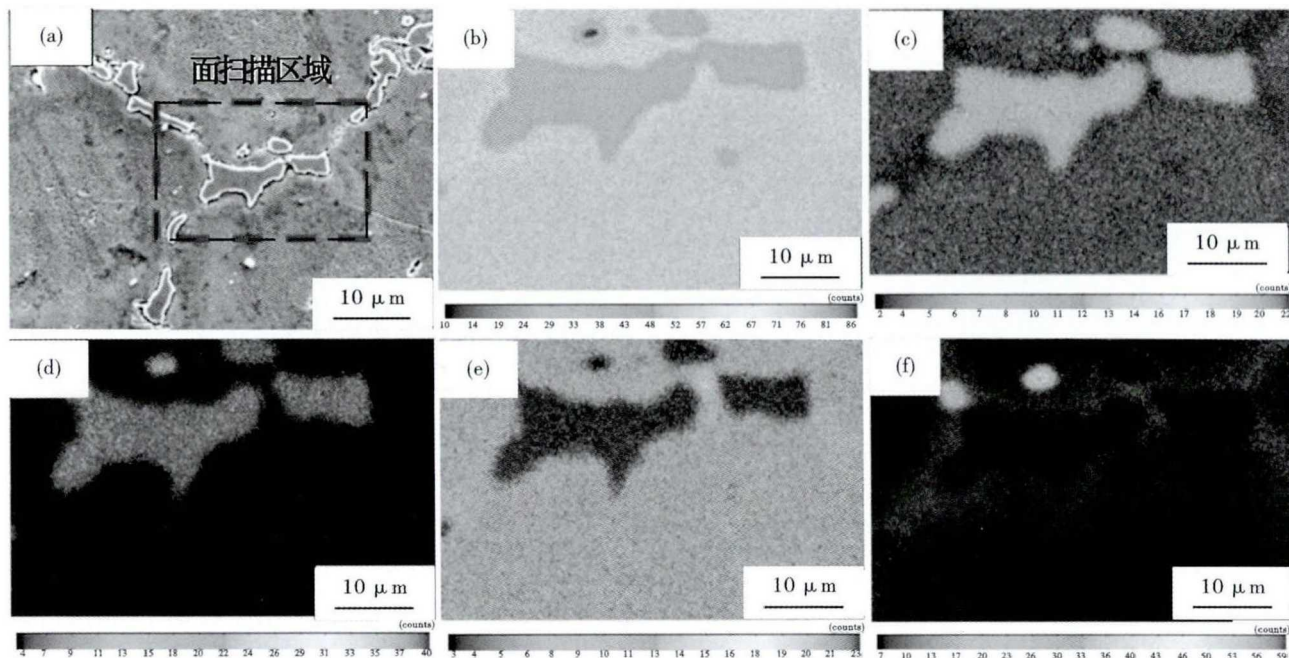


图 2 铸锭枝晶间析出 Laves 相面扫描分析: (a) Laves 相形貌; (b) Ni; (c) Mo; (d) Nb; (e) Al; (f) Ti

Fig. 2 Area scanning analysis of interdendritic Laves phase precipitate in ingot: (a) morphology of Laves phase; (b) Ni; (c) Mo; (d) Nb; (e) Al; (f) Ti

理后, Laves 相不完全以小岛的形貌存在, 而是部分以蜘蛛网的形态存在于岛状析出物之间, 且岛状析出物边缘有微孔 (图 3e), 这表明在该温度下, 发生了 Laves 相的溶解, 并且部分 Laves 相已经开始发生熔化形成微孔; 在 1 220 °C 处理后, 岛状 Laves 相内部出现 Laves/γ 共晶组织, 且有大量微孔存在 (图 3f),

表 2 枝晶间析出 Laves 相化学成分波谱分析

Table 2 Composition WDS analysis of interdendritic Laves phase precipitate

项目	Al	Ti	Cr	Fe	Ni	Nb	Mo
质量分数/%	0.32	3.34	15.42	19.63	29.12	11.81	20.34
原子分数/%	0.77	4.46	18.95	22.46	31.69	8.12	13.55
偏析系数	3.125	1.67	1.04	1.2	1.63	5.76	2.44

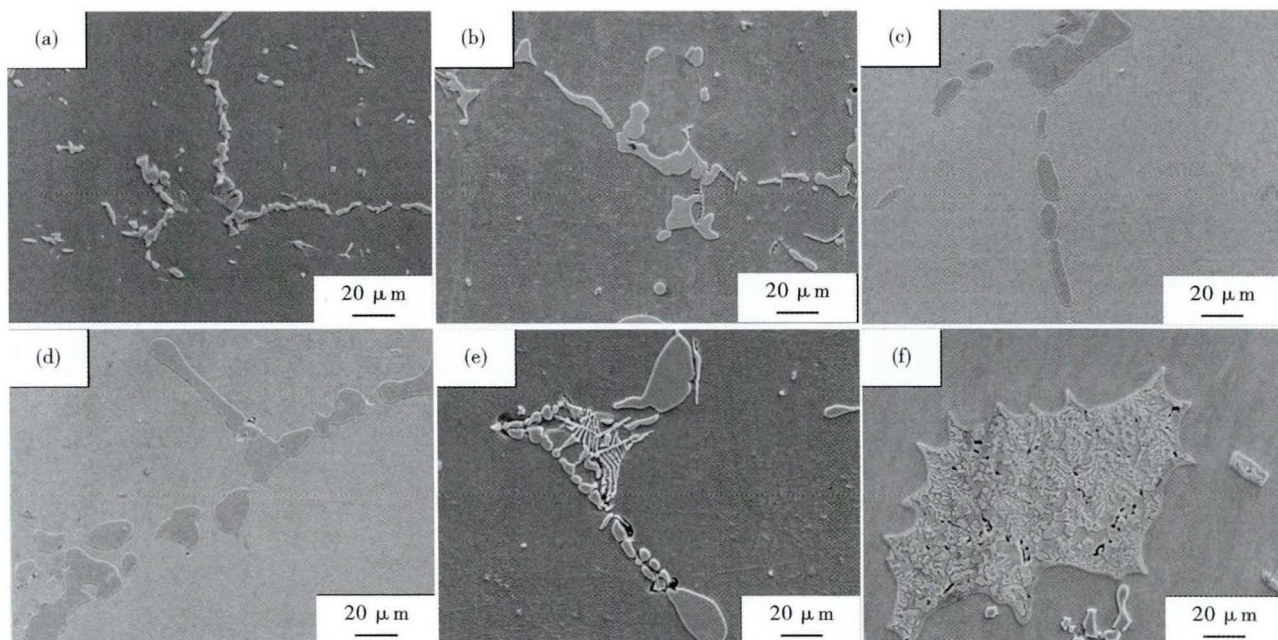


图 3 铸态试样枝晶间 Laves 相析出形貌: (a) 1 120 °C; (b) 1 140 °C; (c) 1 160 °C; (d) 1 180 °C; (e) 1 200 °C 和 (f) 1 220 °C 30 min, 水淬

Fig. 3 Morphology of interdendritic Laves phase precipitate in as-cast specimen at (a) 1 120 °C; (b) 1 140 °C; (c) 1 160 °C; (d) 1 180 °C; (e) 1 200 °C and (f) 1 220 °C for 30 min, water quenching

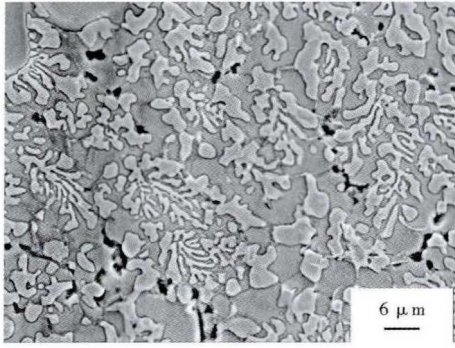


图4 铸态合金1 220 °C 30 min 水淬组织形貌

Fig.4 Morphology of structure of as-cast alloy at 1 220 °C for 30 min water quenching

这表明在该温度下,Laves 相完全熔化为液相,水淬过程中由于较快的冷速使得 Laves 相发生快速凝固,与奥氏体基体形成典型的共晶组织,其中部分 Laves 相在由液相转变为固相的过程中由于没有充足的液相补充,从而形成微孔缺陷(图4)。

上述试验结果表明,1 200 °C 以上的保温条件下,Laves 相会发生熔化转变为液相,1 180 °C 以下不会发生 Laves 相的熔化,可以推断其初熔温度在 1 180 ~ 1 200 °C。高温扩散热处理最重要的目的即将构成主要偏析区的 Laves 相最大程度回溶到奥氏体基体中,以便进一步通过元素扩散减轻各元素的偏析程度,这一典型扩散过程显然受到处理温度和保温时间的直接影响,并且理论上在合金熔点之下,处理温度越高、保温时间越长越有利于扩散热处理的实施效果。

在实际操作中,由于 Laves 相为代表的拓扑密排相本身属于低熔点金属间化合物,无限制的升高处理温度会导致析出相在未回溶之前先于奥氏体基体发生了液相转变,偏析元素的原子扩散作用被局限在了 Laves 相熔池内进行,难以通过固液界面向奥氏体基体扩散。因此,合理的高温扩散热处理温度应当是以 Laves 相初熔温度作为上限,而不能单

纯寻求高温处理。

2.3 不同保温时间对铸锭显微组织的影响

对 15 mm × 15 mm × 15 mm 规格的铸锭试样采取 1 180 °C 不同时间的高温扩散热处理,相应的组织形貌如图 5 所示。

在 1 180 °C 保温 7 h 后,Laves 相没有完全回溶,在枝晶间还能明显观察到偏析区(图 5a);保温 40 h 后,枝晶间大部分 Laves 相已经回溶,仅有少量在晶界残余(图 5b);保温 76 h 以及 100 h 后,组织中已经观察不到明显的大块 Laves 相(图 5c、d)。通过对组织照片中 Laves 相所占视场面积比例进行测算,得到 Laves 相体积分数在 1 180 °C 下随高温扩散处理温度的动力学变化曲线,如图 6 所示。结果表明,Laves 相体积分数随保温时间呈指数变化规律,在 40 h 之内 Laves 相体积分数随着保温时间的增加而迅速减小,当保温时间进一步增加后,Laves 相体积分数随保温时间的变化趋于缓慢。由于 Laves 相的回溶过程主要受扩散热处理时间和温度的影响,因此对于 Laves 相体积分数与温度和时间建立式(1)所示动力学模型^[10],其中 V_f 是铸锭中 Laves 相体积分数, K_T 是与温度相关的回溶系数, t 为高温扩散热处理时间。由于本试验扩散热处理温度为常量,故可将 K_T 作为常量考虑,经拟合得到式(2)所示的 Laves 相回溶动力学关系。

$$V_f = V_0 \exp(-K_T t) \quad (1)$$

$$V_f = 11.5578 \exp(-0.1432 t) \quad (2)$$

Laves 相的回溶包含自身的分解、化学元素的扩散等过程,当组织中没有明显 Laves 相可见时,偏析元素仅仅发生了短程扩散,在偏析区与基体之间还存在较明显的成分不均匀。由于 Laves 相回溶后枝晶也发生了明显的粗化,原来的偏析区伴随着枝晶间区域的减小而变得不十分明显,因此通过跨晶界对偏析元素进行线扫描来探究保温时间对化学元素

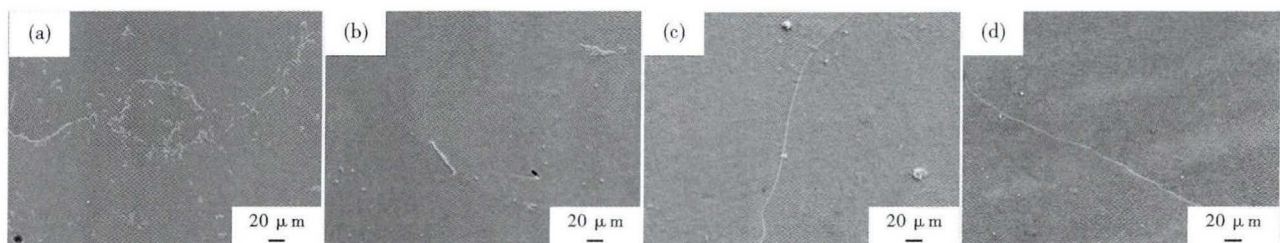


图5 铸态试样1 180 °C (a)7 h, (b)40 h, (c)76 h, (d)100 h 扩散处理晶界附近 Laves 相析出形貌

Fig.5 Morphology of Laves phase precipitates near grain boundary in as-cast specimen diffusion treated at 1 180 °C for (a)7 h, (b)40 h, (c)76 h and (d)100 h

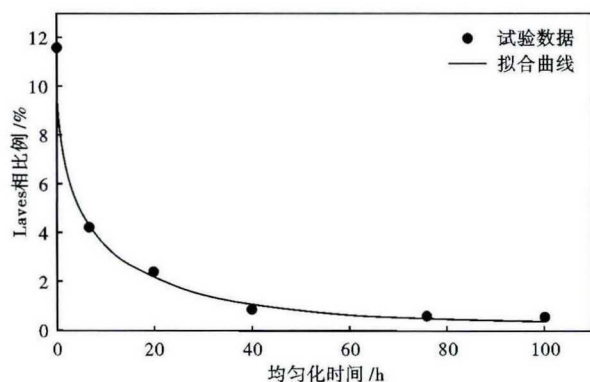


图 6 Ni-24Fe-14Cr-8Mo 合金 1180 °C 扩散热处理动力学曲线

Fig. 6 Diffusion heat treatment dynamic curve at 1180 °C Ni-24Fe-14Cr-8Mo alloy

偏析产生的影响,结果可得,在 1180 °C 保温 40 h 后,由于 Laves 相还未完全回溶,除 Al 元素之外,主要偏析元素在晶界附近存在明显的“偏析峰”,化学成分不均匀性十分明显;在保温时间由 40 h 延长至 76 h 后,组织内已没有明显可见的 Laves 相,晶界附近的“偏析峰”有所降低,化学元素偏析程度得到一定程度的改善;当保温时间延长至 100 h 后,晶界附近已经没有明显的“偏析峰”存在,可以认为晶界和晶内的化学成分基本趋于均一。

参考文献

- [1] 郭建亭. 高温合金材料学(上)应用基础理论[M]. 北京:科学出版社, 2010.
- [2] 师昌绪, 仲增墉. 中国高温合金 40 年[J]. 金属学报, 1997, 33(1):1-8.
- [3] 师昌绪, 仲增墉. 我国高温合金的发展与创新[J]. 金属学报, 2010, 46(11):1281-1288.
- [4] 郭建亭. 高温合金在能源工业领域中的应用现状与发展[J]. 金属学报, 2010, 46(5):513-527.
- [5] Sohrabi M J, Mirzadeh H and Rafiei M. Solidification Behavior and Laves Phase Dissolution during Homogenization Heat Treatment of Inconel 718 Superalloy[J]. Vacuum, 2018, 154:235-243.
- [6] Miao Z J, Shan A D and Wu Yuan-Biao, et al. Quantitative Analysis of Homogenization Treatment of INCONEL718 Superalloy[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2011, 21(5):1009-1017.
- [7] 李浩宇, 董建新, 李林翰. GH4738 合金均匀化过程组织演变及热变形行为[J]. 材料热处理学报, 2017, 38(3):61-69.
- [8] 朱冠妮, 毕中南, 董建新, 等. 镍基耐蚀合金 C-276 铸锭元素偏析和均匀化工艺[J]. 北京科技大学学报, 2010, 32(5):628-633.
- [9] 朱良, 邵博, 刘德华. GH4698 镍基合金均匀化组织及变形抗力研究[J]. 铸造技术, 2017, 38(11):2629-2632.
- [10] 缪竹骏. IN718 系列高温合金凝固偏析及均匀化处理工艺研究[D]. 上海:上海交通大学, 2011.

3 结论

(1) Ni-24Fe-14Cr-8Mo 合金铸态组织中 Laves 相呈岛状析出于枝晶间,造成 Ni、Al、Nb、Ti、Mo 等元素的严重偏析。

(2) Laves 相的初熔温度在 1180 ~ 1200 °C, 低于 1180 °C 处理时 Laves 相仅发生分解、回溶,不会发生熔化,高于 1200 °C 处理时, Laves 相先于奥氏体基体发生液相转变,冷却过程中形成 Laves/ γ 共晶组织,并产生微孔缺陷。

(3) 1180 °C 扩散热处理时, Laves 相体积分数随保温时间的变化呈指数规律,在 40 h 以内 Laves 相体积分数减小速率较快,但是不能完全回溶到基体中,40 h 以上 Laves 相回溶的速率放缓,组织中没有明显可观察到的析出相存在;通过数值拟合得到 Laves 相体积分数在 1180 °C 随保温时间变化规律为 $V_f = 11.5578 \exp(-0.1432t)$ 。

(4) 在 Laves 相充分回溶到基体中后,组织还存在较明显的元素偏析,随着保温时间进一步延长,元素偏析逐步减弱,在 1180 °C/100 h 工艺下,元素偏析基本消除。

崔毅(1988-),男,硕士(2013年东北大学),工程师,2011年河北理工大学(本科)毕业,特种合金及特殊钢的研发。
E-mail:452824559@qq.com

收稿日期:2020-06-22