

文章编号:1005-0523(2018)02-0099-06

# DZ22B 高温合金相变过程及凝固组织转变研究

刘亚男<sup>1</sup>, 杨 伟<sup>2</sup>

(1. 华东交通大学工程训练中心, 江西 南昌 330013;

2. 南昌航空大学轻合金加工科学与技术国防重点学科实验室, 江西 南昌 330013)

**摘要:** 采用差示扫描量热仪对 DZ22B 高温合金凝固过程及相变行为进行描述, 对比分析了不同冷速影响下合金二次枝晶间距、碳化物的转变行为。随冷速提高, 组织显著细化, 二次枝晶间距由冷速 5 K/min 时 125  $\mu\text{m}$  持续下降到 80 K/min 时 37  $\mu\text{m}$ 。枝晶组织的细化可以减弱凝固后期残余液相中溶质偏析, 碳化物形貌由连续网状向不连续条块状发生转变。大冷速条件下枝晶间流动管道的变窄及凝固时间的缩短共同抑制 Hf 元素的趋肤效应, 有利于富 Hf 碳化物相形成。

**关键词:** 高温合金; 冷却速率; 组织细化; 碳化物

**中图分类号:** TG146.2

**文献标志码:** A

高温合金作为航空燃气轮机关键热端部件, 其研制水平对国防工业的发展具有极其重要的意义<sup>[1]</sup>。DZ22B 作为某涡轴型发动机用镍基高温合金, 具有良好的铸造性能、高温抗氧化及耐腐蚀性能, 综合力学性能接近美国 PWA1422 定向凝固高温合金<sup>[2]</sup>。通过 Hf、W 等元素的添加, 不仅能够强化晶界、改善合金塑性, 还能有效阻止碳化物相析出<sup>[3]</sup>。然而常规铸造条件下合金组织粗大, 不仅降低材料力学性能, 而且易形成雀斑等缺陷<sup>[4]</sup>。因此研究高温合金凝固行为, 有效调控凝固组织, 获得理想细晶组织是迫切需要解决的问题。

随冷速提高, 合金凝固组织类型、尺度、形态及分布等均发生显著变化, 呈现出与常规凝固截然不同的组织特征<sup>[5-6]</sup>。郑亮等研究不同冷速范围内 K417G 合金显微组织, 并根据枝晶间距与凝固冷速关系反推叶片不同部位实际冷却速率<sup>[7]</sup>。邵冲等采取不同浇铸温度, 改变冷速进而实现细晶铸造工艺的优化, 并指出晶粒组织的细化可有效抑制  $\sigma$  脆性相形成<sup>[8]</sup>。李俊涛等通过提高局部冷却条件, 实现合金顺序凝固, 有效减少显微疏松等缺陷<sup>[9]</sup>。张麦仓等分析了冷速对 GH4169 合金微观偏析及糊状区稳定性的综合影响<sup>[10]</sup>。

由于 DZ22B 高温合金铸件在不透明陶瓷模壳内形成, 合金凝固过程中的热温度变化历程难以准确测量。差热分析具有精确控温优点, 广泛用来研究合金相变过程并确定热物性参数<sup>[11]</sup>。因此本文利用差示扫描量热仪, 对 DZ22B 合金凝固过程进行定量分析, 对比研究不同冷速条件下凝固组织及碳化物相的转变行为。在此基础上, 建立该合金二次枝晶间距与凝固冷速间的定量关系, 用于反推实际生产中温度场难以测定的凝固过程, 从而为该合金组织调控及工业应用提供理论参考。

## 1 实验材料与方法

本实验所用 DZ22B 合金化学成分(质量分数/%)为: C 0.14, Cr 9.0, Co 9.5, W 12, Nb 0.9, Ti 1.9, Al 4.9, Hf 1.0, B 0.015, Ni 余量<sup>[3]</sup>。首先采用线切割加工将原始母合金切成薄片, 然后在丙酮溶液中超声清洗去除表面油渍, 并用 800# 砂纸打磨掉表面氧化皮。

收稿日期: 2017-11-20

基金项目: 国家自然科学基金项目(51461032); 江西省教育厅资助项目(GJJ14504); 江西省金属材料微结构调控重点实验室开放(JW201523005)

作者简介: 刘亚男(1982—), 女, 助理实验师, 硕士研究生, 研究方向为复合材料。

差热分析实验在德国耐驰 STA449F3 差示扫描量热仪上进行。首先将厚度 0.7 mm、质量 100~150 mg 的合金放入氧化铝坩埚中并关闭炉膛。为防止样品中活性元素高温氧化,实验前预抽真空至  $10^{-2}$  Pa,然后充入 99.999 9% 的高纯氩气并循环处理 4 次。样品升温过程中加热速率设为 20 K/min,最高加热温度 1 450 °C。降温过程中冷速分别设为 5, 10, 20, 40, 60 K/min 和 80 K/min,以实现不同条件下的凝固。

试样经镶嵌、打磨、抛光及腐蚀等标准金相程序后利用 VHX-600E 三维超景深显微镜进行光学显微组织分析,并利用 Image-Pro Plus 软件对二次枝晶间距进行测量。采用 Nova NanoSEM 450 扫描电子显微镜和 INCA 250 X-Max 50 能谱分析仪对高倍微观组织形貌及元素成分进行分析。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 DZ22B 合金凝固过程分析

图 1 为冷速 10 K/min 时 DZ22B 合金热流变化曲线,可以看出该合金具有典型的多元多相凝固特征,相变过程复杂且相变产物多。该热分析曲线中先后出现 3 个放热峰,依次发生于 1 380.4 °C, 1 353.4 °C 和 1 333.2 °C,分别对应液相中析出  $\gamma$  基体相、碳化物的形成和  $\gamma+\gamma'$  共晶相的形成。随温度下降,初生  $\gamma$  相率先从合金液中析出,该相变峰值为 1 375.1 °C,表明结晶潜热释放最快, $\gamma$  相转变速率最大,对应的相变潜热为 89.42 J/g。随枝晶骨架搭接,潜热释放速率变缓,温度到达 1 353.4 °C 时发生第 2 个放热反应。根据文献可知<sup>[2]</sup>,碳化物先于  $\gamma+\gamma'$  共晶相形成,因此该过程对应高温合金中碳化物相的形成,释放潜热仅为 0.682 2 J/g。当温度下降到 1 333.2 °C,曲线中出现第 3 个放热峰,峰值温度 1 325.6 °C 且释放潜热为 5.387 J/g,这是由于凝固后期枝晶间残余液相发生共晶反应,最终形成  $\gamma+\gamma'$  共晶相。

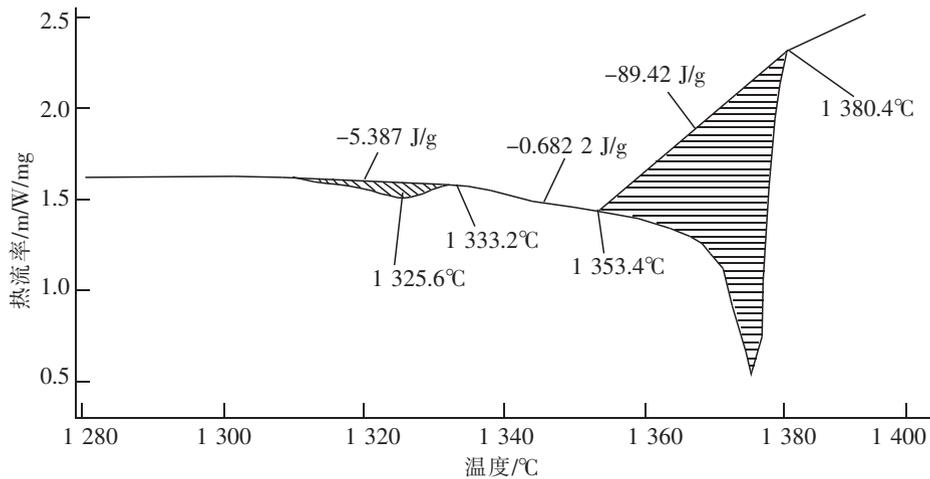


图 1 冷却速率 10 K/min 时 DZ22B 合金差示扫描量热曲线

Fig.1 DSC curve of DZ22B superalloy at the cooling rate of 10 K/min

图 2 为冷速 10 K/min 时合金的扫描电镜组织,其中区域 1 对应的灰色块状多边形组织是碳化物相,区域 2 处的葵花状组织是  $\gamma+\gamma'$  共晶相,该组织是凝固后期枝晶间残余液相由于溶质偏析发生共晶反应形成,这与图 1 的凝固过程分析完全一致。此外,基体中均匀分布着大量黑色颗粒组织,这是凝固结束后  $\gamma$  相由于过饱和和脱溶而在枝晶主干上析出的  $\gamma'$  沉淀相。

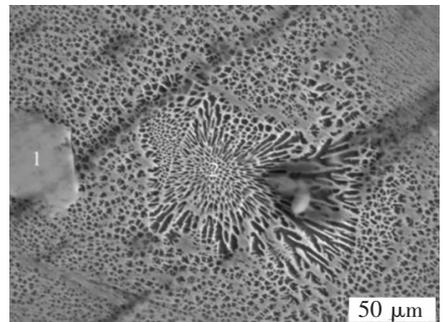


图 2 冷却速率 10 K/min 时 DZ22B 合金的扫描电镜组织

Fig.2 SEM of DZ22B superalloy at the cooling rate of 10 K/min

## 2.2 冷却速率对二次枝晶间距的影响

二次枝晶间距不仅控制着高温合金中缩松、夹杂及第二相的形成与分布<sup>[13]</sup>,还影响到成分偏析。图 3 为不同冷速条件下 DZ22B 差热分析试样显微组织,所对应冷速分别为 5,10,20,40,60 K/min 和 80 K/min,其平均二次枝晶间距如表 1 所示。该凝固条件下,DZ22B 合金基体组织主要由粗大枝晶组成,具有完整发达的二次枝晶臂,同时枝晶间存在大小不均的碳化物及共晶组织(图 3(a))。随冷速提高,枝晶组织发生明显细化,二次枝晶间距不断减小(图 3(b))。

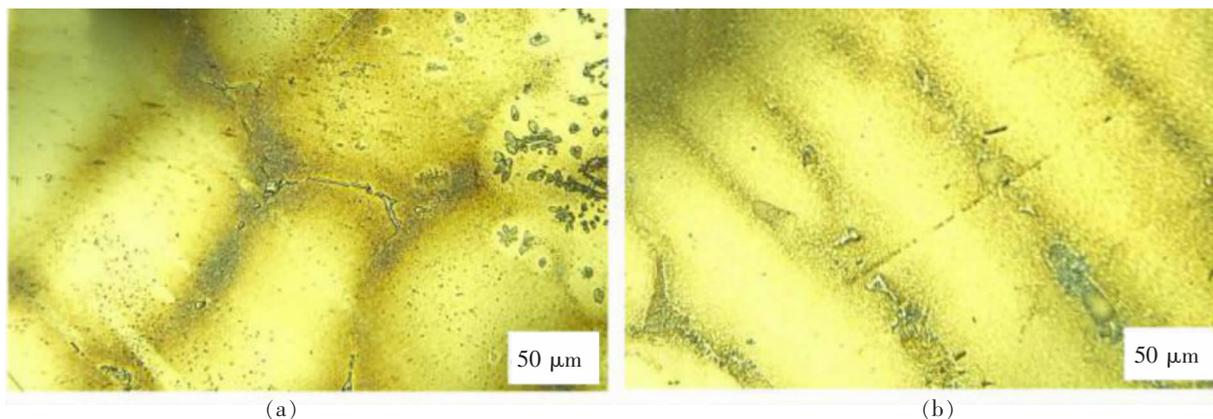


图 3 不同冷速条件下 DZ22B 合金光学显微组织

Fig.3 Optical microstructure of DZ22B superalloy at different cooling rates

合金凝固过程中,随冷速增大,熔体过冷度提高,临界晶核半径减小,形核率升高,晶粒来不及充分长大就已经凝固,因此晶粒得以细化。由于不同晶粒曲率引起的界面能差,二次枝晶的生长要经历粗化阶段,并且由于较小二次臂发生侧向重熔,二次枝晶间距不断增加。根据现有理论,二次枝晶间距  $\lambda_2$  和冷却速率  $R_c$  的关系式为<sup>[14]</sup>

$$\lambda_2 = 5.5 \left( \frac{C_0 \Gamma D_L \ln(C_L/C_0)}{k(C_0 - C_L)} \right)^{1/3} R_c^{-1/3} \quad (1)$$

式中: $\Gamma$  是 Gibbs-Thompson 系数; $D_L$  是液相中的溶质扩散系数; $C_L$  是液相中溶质浓度; $C_0$  是合金液的原始浓度; $k$  是溶质分配系数。

由式(1)可知,冷速较高时合金二次枝晶间距降低。结合图 3 分析可知,冷速 5 K/min 时二次枝晶间距高达 125  $\mu\text{m}$ ,当冷速提高到 80 K/min 时该值仅为 37  $\mu\text{m}$ ,该变化趋势与理论预测一致。

表 1 不同冷速作用下 DZ22B 合金二次枝晶间距  
Tab.1 SDAS of DZ22B superalloy at different cooling rates

冷却速率/(K/min)	5	10	20	40	60	80
二次枝晶间距/ $(\mu\text{m})$	125	75	63	41	38	37

## 2.3 冷却速率对碳化物相的影响

DZ22B 合金具有多元多相凝固特征,其中碳化物作为高温合金中主要晶界强化相,在晶界上弥散分布能有效阻止晶界滑动,提高材料热稳定性<sup>[15]</sup>。 $\gamma'$ 相是高温合金中主要析出强化相,其形貌、尺寸及分布显著影响高温合金的力学性能<sup>[16]</sup>。图 4 为冷速 5 K/min 时 DZ22B 合金的扫描电镜组织及能谱分析。由图 4(a)可知,近平衡条件下碳化物相呈连续网络状形貌。能谱分析可知主要合金元素为 Ti,Nb,W,C 等。此外,合金基体中析出大量弥散分布的沉淀相,这是由于低冷速条件下, $\gamma'$ 强化相能够充分生长。能谱分析可知, $\gamma'$ 沉淀相中主要合金元素为 Ni,Cr,Co,C,W 等,与  $\gamma$  基体相同。

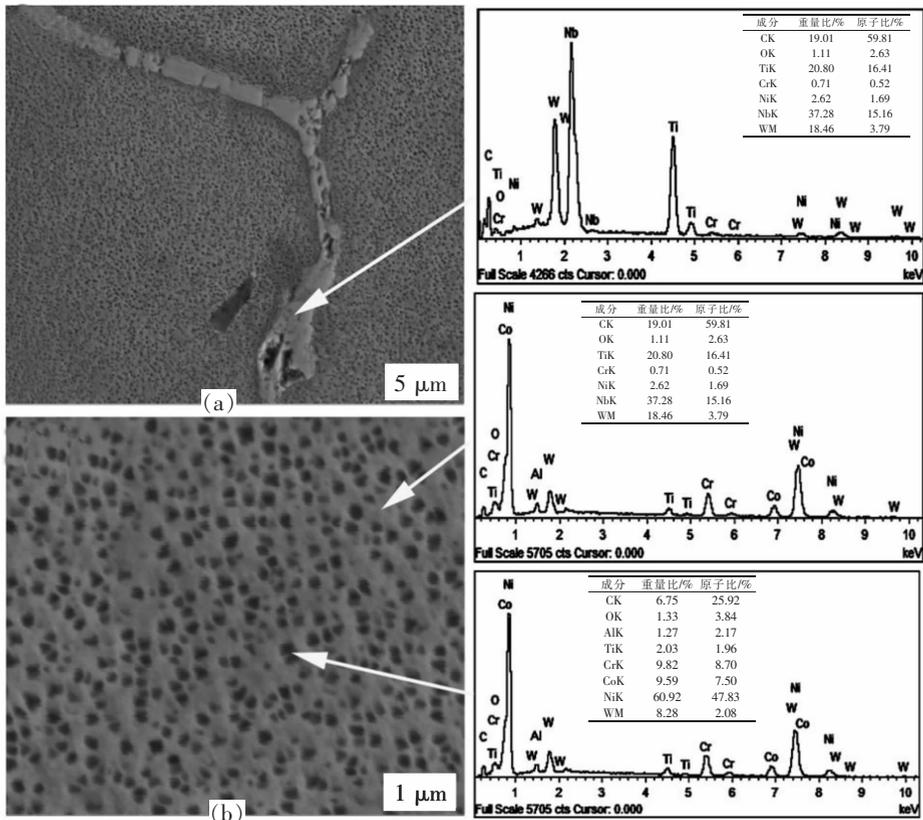


图4 冷却速率 5 K/min 时 DZ22B 合金的 SEM 显微组织及能谱分析

Fig.4 SEM and EDS of DZ22B superalloy at the cooling rate of 5 K/min

图5为冷速 80 K/min 时 DZ22B 合金的扫描电镜组织及能谱分析。对比图4可知，随着冷却速率的提高，碳化物相转变为不连续条块状，同时尺寸显著减小。根据文献报导<sup>[17]</sup>，枝晶尺寸的下有利于获得细小均匀的碳化物。高冷速条件下形核率较高，枝晶生长时间减少。大量细小枝晶干对残余液相进行分割，加之凝固界面的快速推移所引起的溶质截留效应存在<sup>[18]</sup>，二者共同导致溶质偏析程度降低，碳化物的形成受到显著抑制。

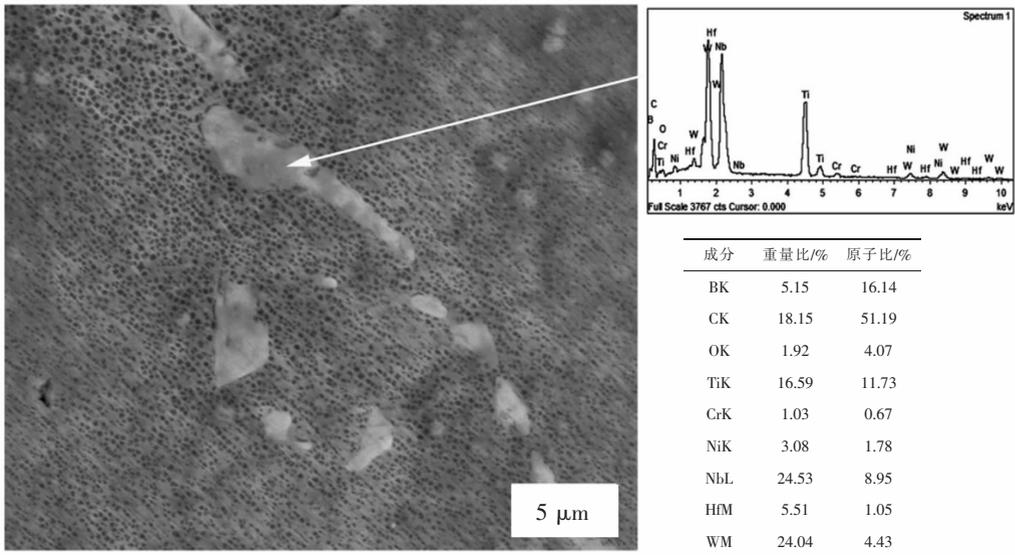


图5 冷却速率 80 K/min 时 DZ22B 合金的 SEM 显微组织及能谱分析

Fig.5 SEM and EDS of DZ22B superalloy at the cooling rate of 80 K/min

能谱分析结果表明,此时的碳化物中除了 Ti, Nb, W, C 等元素外,还存在 5.51 wt% 的 Hf 元素。为了提高合金中温横向性能和低周疲劳寿命, DZ22B 中一般加入 1.0~2.0 wt% 的 Hf 元素。然而由于富 Hf 熔体具有良好的流动性和润湿性,很容易沿枝晶间毛细管道流动形成趋肤效应<sup>[9]</sup>。随着冷却速率的增大,枝晶尺寸的下降将导致流动管道变窄,加上冷速的提高可以缩短凝固时间,从而有利于抑制趋肤效应的发生,促使更多的 Hf 元素在合金内部富集,从而形成富 Hf 的碳化物相。

### 3 结论

1) DZ22B 高温合金冷速 10 K/min 时的凝固顺序为初生  $\gamma$  相、MC 碳化物相和  $\gamma+\gamma'$  共晶组织,对应的相变温度分别为 1 380.4 °C, 1 353.4 °C 和 1 333.2 °C,相变热焓为 89.42 J/g, 0.682 2 J/g 和 5.387 J/g。

2) 随冷速提高,合金组织不断细化,二次枝晶间距逐渐下降,其中冷速 80 K/min 时仅为 37  $\mu\text{m}$ ,约为 5 K/min 冷速凝固时的 1/4。

3) 枝晶组织的细化有利于降低正偏析元素富集,碳化物相尺寸降低,并且其形貌从连续网状向不连续条块状发生转变。

4) 枝晶尺寸的下降导致富 Hf 熔体流动管道变窄,冷速的提高缩短凝固时间,二者共同抑制趋肤效应,有利于形成富 Hf 的碳化物相。

### 参考文献:

- [1] 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): 1281-1283.
- [2] 宗彘,王丽丽,赵金乾,等. DZ22 合金空心叶片内腔表面裂纹成因[J]. 失效分析与预防, 2016, 11(4): 232-238.
- [3] 余力,穆寿昌,殷克勤. DZ22B 定向凝固高温合金长时组织稳定性的研究[J]. 材料工程, 1997(8): 35.
- [4] OHNO M, MARUYAMA M, MATSUURA K. A critical condition for the formation of a coarse columnar  $\gamma$  grain structure in a peritectic solidified carbon steel[J]. Acta Materialia, 2013(61): 7334-7341.
- [5] 杨伟,陈寿辉,张守银,等. 冷却速率对 AZ91D 镁合金非平衡凝固组织的影响[J]. 中国有色金属学报, 2014, 24(3): 593-598.
- [6] 余欢,李炼,周珍珍,等. 不同冷速作用下 K424 镍基高温合金相变及组织形成规律[J]. 航空材料学报, 2014, 34(3): 1-5.
- [7] 郑亮. 凝固冷速对铸造镍基高温合金 K417G 显微组织的影响[J]. 航空材料学报, 2006, 26(3): 7-10.
- [8] 邵冲,赵明汉,李俊涛,等. 铸造工艺对 K424 合金中  $\sigma$  相析出的影响[J]. 钢铁研究学报, 2005, 17(5): 72-76.
- [9] 李俊涛,邵冲,李维,等. 铸造工艺对 K424 合金涡轮组织和性能的影响[J]. 材料工程, 2006(1): 297-302.
- [10] 张麦仓,曹国鑫,董建新. 冷却速度对 GH4169 合金凝固过程微观偏析及糊状区稳定性的影响[J]. 中国有色金属学报, 2013, 23(11): 3107-3112.
- [11] 方皎,刘琛仄,刘军,等. 粉末冶金高温合金差热曲线的相变温度分析方法[J]. 中国有色金属学报, 2015, 25(12): 3352-3357.
- [12] 刘佳,赵文侠,曲士昱,等. K418C 高温合金异常组织形成机制及其对凝固特性的影响[J]. 失效分析与预防, 2014, 9(4): 198-204.
- [13] 魏振伟,刘昌奎,顾玉丽,等. GH536 高温合金焊接接头疲劳裂纹萌生与扩展原位试验研究[J]. 失效分析与预防, 2016, 11(6): 335-341.
- [14] 马秀萍,李超. 铸造过热度和热处理对 CoCrMo 合金显微组织的影响[J]. 材料工程, 2014(3): 66-69.
- [15] 顾玉丽,魏振伟,蒋睿哲. GH625 和 GH536 变形高温合金焊接的疲劳裂纹扩展速率分析[J]. 失效分析与预防, 2015, 10(5): 274-279.
- [16] BERAHMAND M, SAJJAD S A. Morphology evolution of  $\gamma'$  precipitates in GTD-111 Ni-based superalloy with heat treatment parameters[J]. Int J Mater Res, 2013, 104(3): 275-278.

- [17] 史振学,刘世忠,熊继春,等. 不同使用温度下 DD6 单晶高温合金的组织演变行为[J]. 中国有色金属学报,2015,25(11): 3077-3082.
- [18] LIU F, YANG G C. Rapid solidification of highly undercooled bulk liquid superalloy: recent developments, future directions[J]. *International Materials Reviews*, 2006, 51(3): 145-166.
- [19] 郑运荣. 含钎铸造镍基高温合金富附熔体的趋肤效应[J]. 航空材料, 1988, 8(2): 1-7.

## Phase Transformation Process and Solidification Microstructure Transition of DZ22B Superalloy

Liu Yanan<sup>1</sup>, Yang Wei<sup>2</sup>

(1. Engineering Training Center, East China Jiaotong University, Nanchang 330013, China; 2. National Defense Key Discipline Laboratory of Light Alloy Processing Science and Technology, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330013, China)

**Abstract:** Solidification process and phase transformation behavior of DZ22B superalloys were analyzed by differential scanning calorimetry methods. After comparison of solidification microstructure with different cooling rates, the transition regularity of secondary dendrite spacing and carbides phase were explored. Obvious dendrite refinement occurred with the increase of cooling rate, and the average secondary dendrite spacing decreased from 125  $\mu\text{m}$  at the cooling rate of 5 K/min to 37  $\mu\text{m}$  at the cooling rate of 80 K/min. The refinement of dendrite morphology was advantageous for the reduction of solute micro-segregation at later solidification stage, which generated the morphology change of carbides from continuous net shape to dispersive strips or blocks. Moreover, the skin effect of Hf element can be suppressed for higher cooling rate because of the thinner flowing channel and shorter solidification period, which can facilitate the formation of rich-Hf carbides.

**Key words:** superalloy; cooling rate; microstructure refinement; carbide