

热处理对定向凝固 Co 基合金微观组织的影响

孙跃军¹, 林陌思¹, 葛艳辉², 张军³

(1. 辽宁工程技术大学 材料科学与工程学院, 辽宁 阜新 123000; 2. 中平能化集团天工机械制造有限公司, 河南 平顶山, 467000; 3. 中国科学院力学研究所, 北京 100190)

摘要:利用 XRD 和扫描电镜研究了热处理对一种定向凝固 Co 基合金微观组织的影响。结果表明:Co 基合金的铸态组织主要由 Co 的固溶体基体、 M_7C_3 、MC 和 $M_{23}C_6$ 碳化物组成, 其中 M_7C_3 和 MC 为块状, 主要分布在枝晶间, $M_{23}C_6$ 呈颗粒状, 分布在块状 M_7C_3 和 MC 周围。合金经 $1150\text{ }^\circ\text{C}\times 4\text{h}$ 固溶处理后, 大部分块状 M_7C_3 和 MC 溶入 Co 的固溶体基体中, 在随后的空冷中析出颗粒状 $M_{23}C_6$ 。在 $870\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $970\text{ }^\circ\text{C}$ 时效时, 随时效温度的升高和时效时间的延长, 合金中 $M_{23}C_6$ 的尺寸逐渐增大。

关键词:定向凝固 Co 基合金; 固溶; 时效; 碳化物

中图分类号: TG156.9

文献标识码: A

文章编号: 1001-3814(2011)12-0152-03

Effect of Heat-treatment on Microstructure of Directional Solidification Co-base Superalloy

SUN Yuejun¹, LIN Mosi¹, GE Yanhui², ZHANG Jun³

(1. School of Materials Science and Engineering, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, China; 2. Zhongping Energy and Chemicals Group, Tiangong Machinery Manufacturing Co., Ltd., Pingdingshan 467000, China; 3. Institute of Mechanics Chinese Academy of Science., Beijing 100190, China)

Abstract: The effects of heat-treatment on the microstructure of directional solidification Co-base superalloy were investigated using XRD and SEM. The results show that the microstructure of Co-base superalloy as-cast is composed of Co matrix, M_7C_3 , MC and $M_{23}C_6$. Among them, MC and M_7C_3 distributes in inter dendrite and $M_{23}C_6$ near the MC and M_7C_3 . After solid solution heat-treating at $1150\text{ }^\circ\text{C}$ for 4 h, most MC and M_7C_3 dissolves into Co-base matrix, $M_{23}C_6$ is deposited from Co matrix during following air cooling. When aging at $870\text{ }^\circ\text{C}$ and $970\text{ }^\circ\text{C}$, the size of $M_{23}C_6$ increases with the increase of temperature and aging time.

Key words: directional solidification Co-base superalloy; solid solution; aging; carbide

Co 基高温合金在高温时具有较高的强度、良好的抗氧化、抗热腐蚀等性能, 被应用于航空发动机、工业燃气轮机涡轮叶片^[1]。早期发展的都是等轴晶 Co 基合金^[2-3], 20 世纪 70 年代, Vandermousen 等^[4]研究了定向凝固技术对典型钴基高温合金 X-40、WI-52 和 MAR-M509 组织和性能的影响。定向凝固对这几种钴基高温合金室温和高温下静态拉伸强度影响不大, 但显著改善了 MAR-M509 合金的高温 and 低温塑性, WI-52 的高温塑性以及 X-40 室温塑性, 因此, 近年来国内外发展了一系列定向凝固 Co 基

合金, 并获得了成功应用。已有研究表明^[5], 热处理损害了 Co 基合金的塑性, 所以 Co 基合金通常在铸态下使用, 不需要对其进行热处理。然而, 也有研究者发现^[6], 热处理可以改变 DZ40M 合金的微观组织进而提高合金的性能, 应该对其进行热处理。针对上述矛盾的研究结果, 本文对一种定向凝固的 Co 基合金进行热处理研究, 力图探究热处理对 Co 基合金微观组织的影响, 为该合金的应用做一些基础性的探讨工作。

1 实验材料及方法

1.1 实验材料

实验所用材料为一种定向凝固 Co 基高温合金, 其化学成分(质量分数, %)为: 0.51C, 25.45Cr, 10.81Ni, 7.65W, 0.24Mo, 1.06Al, 0.21Ti, <0.10Fe,

收稿日期: 2010-10-25

作者简介: 孙跃军(1972-), 男, 内蒙古赤峰人, 副教授, 博士, 主要从事金属强化研究; 电话: 15042588958; E-mail: sunyuejun0001@163.com

0.32Ta, 0.18Zr, 0.014B, 余为 Co。

1.2 实验方法

运用线切割将定向凝固 Co 基合金试样切成 $\phi 16\text{mm} \times 20\text{mm}$ 的圆形试片, 用 SPJX-8-10 高温炉进行合金的热处理。运用 D/max 2200PC 自动 X 射线衍射仪进行合金相组成分析, 运用 SSX-550 扫描电子显微镜进行铸态和热处理态微观组织的观察与分析。

2 实验结果及分析

2.1 Co 基合金铸态组织的 XRD 检测

图 1 为铸态 Co 基合金 XRD 曲线。可知, 合金铸态组织中除了 Co 的固溶体外, 还包含 Cr_{23}C_6 、 Cr_7C_3 、TaC、TiC 和 ZrC 等碳化物。

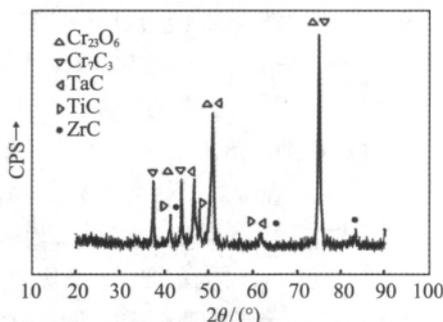


图 1 Co 基合金铸态组织的 XRD 图
Fig.1 XRD pattern of Co-base superalloy as-cast

2.2 Co 基合金铸态组织分析

图 2 为 Co 基合金铸态组织的微观形貌。可以看出, 在 Co 基合金的铸态组织中, 浅灰色 Co 的固溶体基体之间分布着块状碳化物。通常来说, Co 基合金凝固时 MC 和 M_7C_3 型一次碳化物呈条块状分布在枝晶间, 其中 Ti 和 Ta 等易形成 MC 碳化物, 数量较少, 而 Cr 易形成 M_{23}C_6 碳化物, 数量较多, 结合 XRD 的分析结果可以判断, 浅颜色的条块状碳化物主要为 TaC、TiC 和 ZrC, 而深色的条块状碳化物为

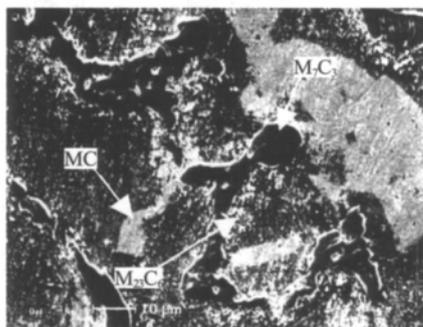


图 2 Co 基合金铸态组织的微观形貌
Fig.2 Microstructure of Co-base superalloy as-cast

Cr_7C_3 。条块状碳化物周围分布的白色颗粒为 Cr_{23}C_6 。

2.3 热处理对定向凝固 Co 基合金微观组织的影响

2.3.1 固溶处理后定向凝固 Co 基合金的微观组织

合金的固溶处理采用目前研究中常用的固溶工艺, 即 $1150^\circ\text{C} \times 4\text{h}$, 空冷。图 3 为固溶处理后 Co 基合金的微观组织形貌。可以看出, 固溶处理后碳化物的形态发生较大变化。原来长条状的 M_7C_3 几乎完全溶解。同时, 合金中还有尺寸较小的块状碳化物没有完全溶解, 由于 MC 碳化物形状为块状, 并且 MC 碳化物熔点和结合能较高, 难于分解, 因此可以判定, 这些尺寸较小的块状碳化物为 MC 碳化物。除了少量块状碳化物外, 在枝晶晶界处分布着大量的颗粒状 M_{23}C_6 碳化物, M_{23}C_6 的形成方式有两种: 一种是铸态组织中的 M_{23}C_6 在合金固溶时溶解到基体中, 在随后的冷却过程中又重新析出。另一种是合金中亚稳态的 M_7C_3 固溶时溶入基体中, 在冷却时以 M_{23}C_6 形式析出, 所以合金经固溶后, M_{23}C_6 的数量增多。

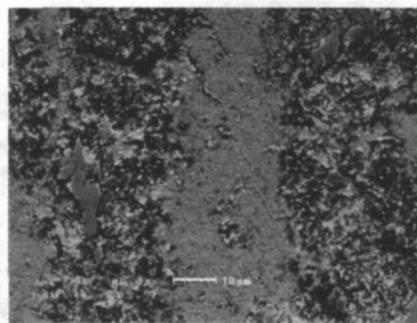


图 3 固溶处理后合金的微观组织形貌
Fig.3 Microstructure after solid solution at 1150°C for 4h

2.3.2 时效对定向凝固 Co 基合金微观组织的影响

为研究时效处理对 Co 基合金微观组织的影响, 时效温度分别采用 870°C 和 970°C , 时效时间分别为 4、8 和 12h, 具体热处理工艺见表 1。

表 1 合金的时效处理工艺

Tab.1 Heat treatment processes of Co-base alloy

试样编号	时效处理工艺
1#	$1150^\circ\text{C} \times 4\text{h} + 870^\circ\text{C} \times 4\text{h}$, AC
2#	$1150^\circ\text{C} \times 4\text{h} + 870^\circ\text{C} \times 8\text{h}$, AC
3#	$1150^\circ\text{C} \times 4\text{h} + 870^\circ\text{C} \times 12\text{h}$, AC
4#	$1150^\circ\text{C} \times 4\text{h} + 970^\circ\text{C} \times 4\text{h}$, AC
5#	$1150^\circ\text{C} \times 4\text{h} + 970^\circ\text{C} \times 8\text{h}$, AC
6#	$1150^\circ\text{C} \times 4\text{h} + 970^\circ\text{C} \times 12\text{h}$, AC

图 4 为合金在 870°C 下经 4、8 和 12h 时效后的组织形貌。可以看出, 合金经 $870^\circ\text{C} \times 4\text{h}$ 时效处理

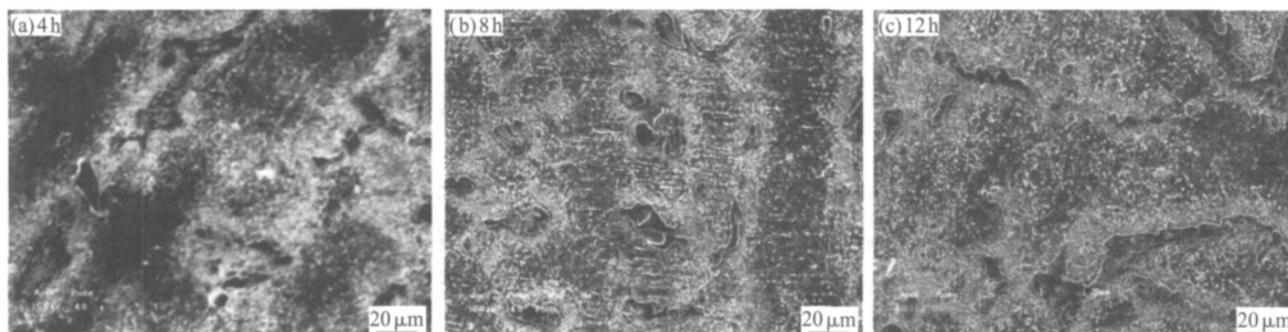


图4 合金在 870 °C 时效不同时间后的组织形貌

Fig.4 Microstructure of Co-base superalloy aged at 870 °C for different time

后,微观组织主要由 Co 基合金基体、黑色块状碳化物和白色颗粒状碳化物组成。黑色块状碳化物主要为 TaC 和 TiC, 少量长条状的碳化物主要为 Cr_7C_3 , 白色颗粒状的碳化物主要为 $Cr_{23}C_6$ 。其中 $Cr_{23}C_6$ 主要分布于 Cr_7C_3 周围,同时 Co 基合金基体中也有少量的 $Cr_{23}C_6$,此时的 $Cr_{23}C_6$ 尺寸较小,分布也不均匀。经 870 °C×8h 时效后,合金中的 MC 碳化物形状和尺寸与 870 °C×4h 时效处理的变化不大,但 $Cr_{23}C_6$ 的尺寸增大。 $Cr_{23}C_6$ 的尺寸增大主要表现在两个方面:一是枝晶间 $Cr_{23}C_6$ 的尺寸增大,这表明随时效时间的延长,枝晶间的 $Cr_{23}C_6$ 碳化物在不断长大。二是枝晶干 $Cr_{23}C_6$ 的尺寸也在不断增多,这表明随时效时

间的延长,枝晶干的 $Cr_{23}C_6$ 碳化物在不断长大。合金经 870 °C×12 h 时效处理后,合金微观组织中 $Cr_{23}C_6$ 碳化物相对时效 4h 和 8h 来说数量最多,分布也最为均匀,但是仔细观察可以发现,少量长条状的 Cr_7C_3 碳化物的尺寸也略有增大。

图 5 为合金在 970 °C 下经过 4、8 和 12 h 时效后的组织形貌。可以看出,合金经 970 °C 不同时间时效处理后,随时间延长,合金中的颗粒状的 $Cr_{23}C_6$ 尺寸越来越大,这种趋势与 870 °C 时效条件下相同。但是比较 970 °C 不同时效时间条块状的碳化物可以发现,随时间的延长,条块状的碳化物尺寸越来越小,这说明 970 °C 时,随时效时间的延长,条块状的碳化

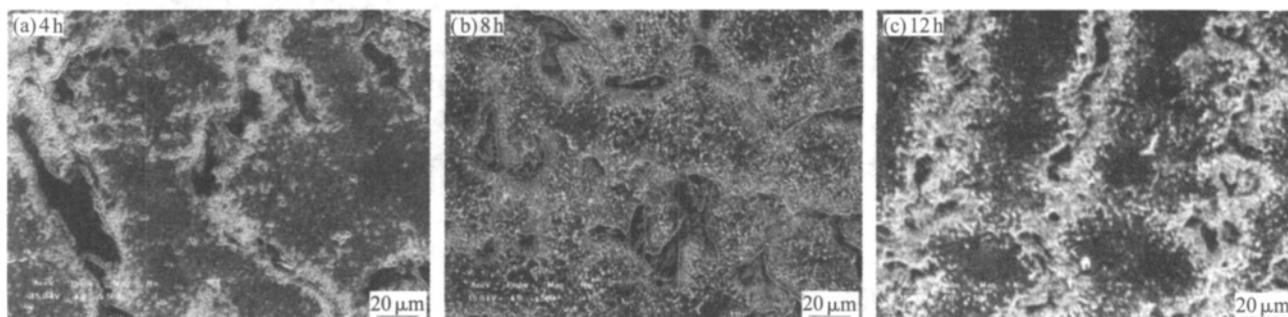
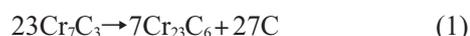


图5 合金在 970 °C 时效不同时间后的组织形貌

Fig.5 Microstructure of superalloy after aged at 970 °C for different time

物在不断分解。本实验所用合金中条块状碳化物主要为 MC(TiC、TaC)和 M_7C_3 (Cr_7C_3),所以在高温条件下,随时效时间的延长,MC(TiC、TaC)和 M_7C_3 (Cr_7C_3) 都发生分解,而且时效时间越长,分解的越严重。

有关合金中碳化物的分解,部分学者^[7]认为:时效过程中 M_7C_3 可以原位转变成面心立方结构的 $M_{23}C_6$:



该反应所释放出来的 C 与基体中的 Cr 继续发生反应:



另外,高温情况下,MC 碳化物也可以蜕变成成为 $M_{23}C_6$:



结合本次实验的研究结果可知:高温条件下,钴基高温合金中的初生碳化物处于亚稳定状态,容易发生分解,导致细小二次碳化物析出。

3 结论

(1) 定向凝固 Co 基合金的微观组织由 Co 的固溶体、MC、 M_7C_3 和 $M_{23}C_6$ 组成。

(2) 合金经 1150 °C 固溶处理后,MC 不能完全分解。

(3) 在 870 °C 和 970 °C 进行时效,随时效时间的延长,合金中的 $Cr_{23}C_6$ 不断长大。(下转第 159 页)

瓣状的 $Al_3(Zr, Sc)$ 粒子均匀弥散分布于基体中, 晶界处 $MgZn_2$ 粒子呈断续分布, 获得了很好的时效强化效果。该合金经过 T6 时效后得到了类似于 7 系变形铝合金经过双极时效后的组织, 这也为该合金良好的塑性做出了合理的解释。另一方面: 由以往经验可知具有这种组织的铝合金还具有较好的抗应力腐蚀性能^[9]。

通过实验结果对比得出对于该种合金挤压铸造试样较合适的固溶热处理工艺为: $460^\circ C \times 24 h + 470^\circ C \times 8 h + 485^\circ C \times 2 h$; 时效温度为 $120^\circ C$, 保温时间以 20~24 h 为最佳。

3 结论

(1) 复合添加 Sc、Zr 等微量元素, 并配合挤压铸造的方式可明显改善合金的组织以及力学性能, 晶粒呈球状均匀分布于基体, 尺寸为 $50 \mu m$ 左右。合金铸态抗拉强度和屈服强度分别达到 340 MPa 和 230 MPa, 伸长率为 4.5%。

(2) Al-Zn-Mg-Cu 挤压铸造铝合金在热处理之前没有经过变形处理, 与变形铝合金相比, 残余应力以及体内缺陷提供的固溶驱动力相对不足, 决定了该合金必须通过长时间的固溶处理。最终确定对于实验合金较合适的固溶工艺制度为 $460^\circ C \times 24 h + 470^\circ C \times 8 h + 485^\circ C \times 2 h$ 然后水淬。

(3) 合金经过单级时效后, 合金的基体组织为细小弥散状分布的 GP 区和 η' 相, 晶界为断续状分布的晶界析出相。对比各种热处理后合金的综合力学性能考虑, 最终采用 $120^\circ C \times 24 h$ 单级时效处理制度。实验合金经热处理后的抗拉强度达到 597 MPa,

伸长率达到 13.2%, 实现了较好的强韧性配合。

参考文献:

- [1] 于海朋, 宋鸿武, 于宝义, 等. 压铸高强韧 Al-Cu 系合金的组织性能及热处理探讨[J]. 特种铸造及有色合金, 2006, 26(3): 166-167.
- [2] 曾渝. 超高强 Al-Zn-Mg-Cu-Zr 合金组织与性能研究[D]. 长沙: 中南大学, 2004.
- [3] 金相图谱编写组. 变形铝合金金相图谱[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1975.
- [4] Mondolfo L F, 王祝堂. 铝合金组织与性能[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1976.
- [5] Senkov O N, Shagiev M R, Senkova S V, et al. Precipitation of $Al_3(Sc, Zr)$ particles in an Al-Zn-Mg-Cu-Sc-Zr alloy during conventional solution heat treatment and its effect on tensile properties[J]. Acta. Materialia., 2008, 56: 3723-3738.
- [6] 王涛, 尹志民, 孙强. 均匀化对超高强 7B04 合金微观组织与热加工性能的影响 [J]. Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 2007, 17: 335-339.
- [7] 陈旷, 关绍康, 胡保健, 等. 铸造铝合金轮毂 T6 热处理工艺的优化研究[J]. 热加工工艺, 2006, 35(6): 30-32.
- [8] 张德恩, 卢锦德, 张晓燕. 热处理工艺对新型高强度铸造铝合金力学性能的影响[J]. 热加工工艺, 2009, 38(4): 93-97.
- [9] 张世兴, 吴海宏, 邓鹏辉, 等. 热处理制度对 7075 铝合金显微组织和性能的影响[J]. 热加工工艺, 2008, 37(22): 56-58.
- [10] 戴晓元. 含钕 Al-Zn-Mg-Cu-Zr 超高强铝合金组织与性能的研究[D]. 长沙: 中南大学, 2005.
- [11] 陶辉锦, 李绍唐, 刘记立, 等. Sc 在铝合金中的微合金化作用机理[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2008, 13(5): 249-259.
- [12] 戴晓元, 夏长清, 吴安如, 等. 含钕超高强铝合金的研究现状及发展趋势[J]. 材料导报, 2006, 20(5): 104-107.
- [13] Li Niankui, Cui Jianzhong. Microstructural evolution of high strength 7B04 ingot during homogenization treatment[J]. Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 2008, 18(4): 769-773. 

(上接第 154 页)

(4) 在 $970^\circ C$ 时效时, MC (TiC、TaC) 和 M_7C_3 (Cr_7C_3) 都发生分解, 且时效时间越长, 分解地越严重。

参考文献:

- [1] Sims C T. A contemporary view of cobalt-base alloys [J]. J. Met., 1967, 21(1): 27-42.
- [2] Davin A, Drapier J, Coutsouradis D. Modified X40 alloy with improved creep-rupture strength[J]. Cobalt, 1974, (2): 32-33.
- [3] Fukui Y, Sasaki R, Hataya R, et al. Effect of titanium, niobium and zirconium on creep rupture strength and ductility of superalloy [J]. Metall. Trans., 1981, A12: 1033-1039.
- [4] Vandermousen R F, Viatour P, Rapier J M, et al. Directional

solidification of cobalt-base superalloys [J]. Cobalt, 1974, (1): 6-12.

- [5] 姜文辉, 姚向东, 管恒荣, 等. DZ40M 钴基高温合金 $950^\circ C$ 长期时效后的组织与性能 [J]. 金属学报, 1998, 34 (12): 1289-1294.
- [6] Hiroshi, Izuk A, Manabutanaka. Effect of heat treatment on precipitation behaviour and high temperature strength in a wrought Co-base superalloy [J]. Journal of Materials Science, 1986, 21: 2803-2811.
- [7] Jiang Wenhui, Yao Xiangdong, Guan Hengrong, et al. Secondary carbide precipitation in a directionally solidified cobalt base superalloy [J]. Metall. Trans., 1999, A30: 513-520. 