

熔模铸造条件下 K424 合金枝晶间缩松及微观偏析研究

艾厚望^{1,2}, 吕志刚^{1,2}, 郭馨^{1,2}

(1. 清华大学, 北京 100084)

(2. 先进成形制造教育部重点实验室, 北京 100084)

摘要: 结合熔模铸造条件下 K424 高温合金出现的高温持久性能下降的问题, 对所存在的一些缺陷进行了研究, 对缺陷的形态、成因以及对高温持久性能的影响进行了阐述。借助扫描电子显微镜、显微硬度计等仪器对 K424 合金试棒进行了观察和测试。结果表明, 试棒的枝晶间存在显微缩松。显微缩松附近有呈规则正八面体的 MC 碳化物聚集。Cr 元素发生了较严重的偏析。显微缩松是相邻枝晶臂搭接, 剩余液相被封闭在晶间区域收缩而成。显微缩松在高温持久测试时引起应力集中, 作用于薄弱的晶间组织, 导致高温持久性能不足。

关键词: 熔模铸造; K424 合金; 显微缩松; MC 碳化物; 微观偏析

中图分类号: TG291

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)09-2476-05

K424 合金是一种镍基高温合金, 常用于生产航空发动机上的零件, 零件形状复杂且壁厚较薄。熔模铸造是液态金属浇入由蜡模熔化后形成的中空型壳中成形, 获得精密铸件的方法。其优点是铸件精度高, 表面光洁; 可铸出形状复杂的薄壁铸件, 铸件上的凹槽、小孔等结构均可直接铸出^[1]。因此, K424 合金制造航空发动机零件时采用熔模铸造的生产方式。铸出的产品中经常存在微观缩松和微观偏析等缺陷, 并会导致高温持久性能的不足。为测试合金性能, 生产 K424 合金的零件时也会浇注一些试棒。借助扫描电子显微镜、显微硬度计等仪器对 K424 合金试棒进行了观察和测试, 本研究将详细描述试棒中缺陷的形态、分布, 分析缺陷成因和这些缺陷对高温持久性能的影响。

1 实验

K424 合金的标准成分如表 1 所示。

表 1 K424 高温合金标准成分

Table 1 Standard composition of superalloy K424 (wt%)

Composition	Content/%	Composition	Content/%
C	0.14~0.20	Al	5.00~5.70
Cr	8.50~10.50	Ti	4.20~4.70
Co	12.00~15.00	Nb	0.50~1.00
W	1.00~1.80	V	0.50~1.00
Mo	2.70~3.40	Ni	Bal.

生产试棒的工艺条件为采用硅溶胶型壳, 模壳装入砂箱内填砂, 预热至 1000 °C 以上足够长时间使温度均匀, 转移至浇注炉内。合金锭经真空感应熔炼, 进行真空重力浇注。

K424 合金的高温持久性能测试是将铸出的试棒加工至工作段截面直径为 5 mm, 在 975 °C 下施加 196 MPa 的应力, 记录从开始测试到试棒断裂所用的时间, 40 h 以上为合格, 所研究试棒测出的时间一般在 20~35 h。

2 结果和分析

2.1 组织分析

2.1.1 显微缩松

将试棒工作段截面进行打磨、抛光, 用 4 g 硫酸铜、20 mL 盐酸、20 mL 蒸馏水配制成的腐蚀液进行腐蚀, 在金相显微镜下观察组织, 结果如图 1 所示。

在图 1 中可以清晰地看到试棒的枝晶组织, 相邻枝晶的枝晶臂搭接在一起, 枝晶间存在显微缩松。由缩松存在的位置, 可以判断出其成因, 当 K424 合金液进入经过高温预热且填了砂的型壳时, 散热缓慢, 导致凝固也较为缓慢, 枝晶不断生长, 当相邻枝晶的枝晶臂搭接在一起形成空腔时, 一部分金属液被封闭在其中, 其他位置的金属液无法对其进行补缩, 于是

收稿日期: 2016-09-03

作者简介: 艾厚望, 男, 1989 年生, 硕士生, 清华大学机械工程系, 北京 100084, 电话: 010-62784569, E-mail: ahw890624@126.com

形成了枝晶间的显微缩松。有研究表明，此类合金成

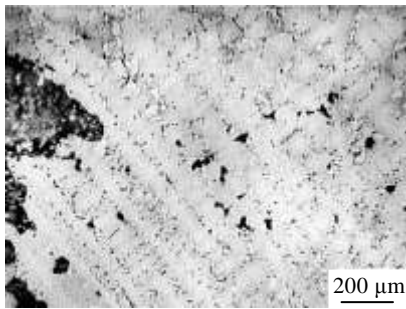


图 1 试棒的枝晶组织及显微缩松
Fig.1 Dendritic structure and micro shrinkage porosities in the test bar

分含量高的宽凝固范围合金，形成缩松的倾向大，缩松的数量、尺寸与分布受浇注温度、细化剂、电磁场等条件的影响^[2-5]，并会导致高温持久寿命的降低^[6]。

在某个试棒缩松程度处于平均水平的位置拍摄照片，并处理成黑白模式，如图 2 所示，测量其缩松占总面积的比，结果为缩松面积占总面积的 0.5%。

为观察到试棒上显微缩松的内部形貌，切取 K424 试棒工作段的截面，经打磨、抛光后在扫描电镜下进行观察，结果如图 3、图 4 所示。

观察结果表明显微缩松的尺寸为几十到一百微米。缩松的空间形状不规则，但可以看出一般都会有向内凹陷的边界，这是由于枝晶生长的前沿是凸起的，而这些缩松就形成于枝晶间被挤压的区域。显微缩松有的单独出现，如图 3 所示，有的则聚集在一起，如图 4 所示。图 3a 中还能清晰地看到缩松内表面布满了尺寸在几微米的凸起。

2.1.2 MC 碳化物

在对 K424 试棒上的显微缩松进行观测时，发现缩松附近存在一种形状为正八面体，尺寸为几微米的颗粒，如图 5 所示。测其成分，结果如表 2 所示。

由成分和形态可判断此种微小颗粒为 MC 碳化

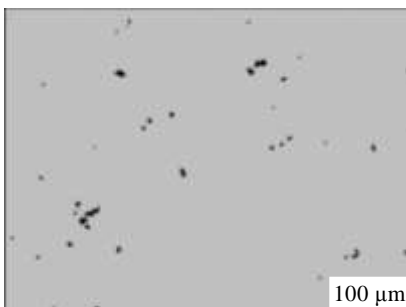


图 2 试棒工作段缩松分布的黑白图

Fig.2 Black and white picture of the shrinkage porosity

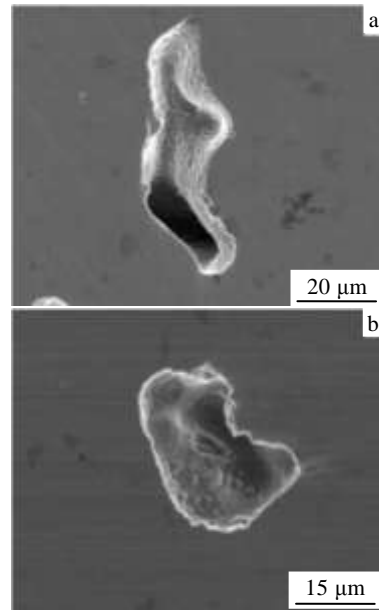


图 3 K424 试棒截面上的单个显微缩松

Fig.3 Single micro shrinkage porosity in K424 test bar

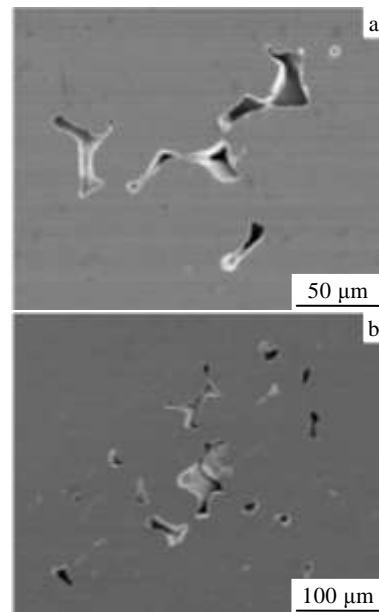


图 4 K424 试棒截面上的聚集态显微缩松

Fig.4 Swarms of micro shrinkage porosities in K424 test bar

物。当凝固进入后期时，由于枝晶偏析，枝晶间剩余的金属液中 Ti、Nb 等元素含量升高^[7]，碳化物很容易这时在合金液中析出，而缩松也是凝固后期在枝晶间产生，因此碳化物常聚集于显微缩松附近。

有研究表明，镍基高温合金中存在的 MC 碳化物根据合金成分和冷凝条件不同而呈不规则块状或发达

程度不同的汉字体状。碳化物最初形核的形态为正八面体，在冷却速度极小，接近于平衡凝固的状态下，

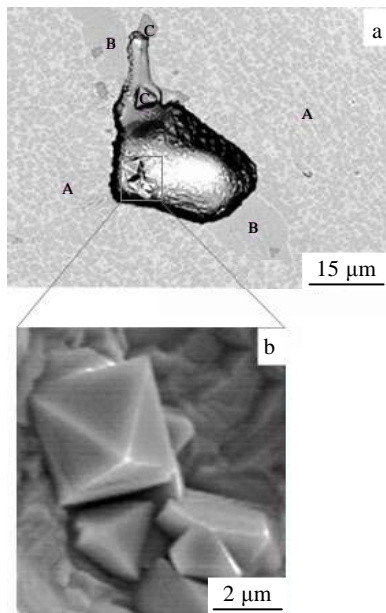


图 5 K424 合金试棒上的缩松附近的 MC 碳化物
Fig.5 Micro shrinkage porosity and MC carbides near it
(A-light and dark areas; B-dark areas; C-MC carbides)

表 2 正八面体颗粒的成分
Table 2 Composition of the granules

Composition	Ti	Nb	Mo	W
Content, ω/%	45.8	32.93	13.54	7.73

进行平界面生长，合金液整体凝固后碳化物仍能保持正八面体特征^[8,9]。理论上试棒的工作段是冷却最快的部分^[10]，但在工作段截面上看到了形状完好的正八面体 MC 碳化物组织，可以判断试棒的凝固过程进行缓慢，这也就给了枝晶生长粗大的机会。

图 5a 背散射电子像在平整区域的明暗可以一定程度上体现元素分布情况，一个区域越亮，代表这一区域的平均相对原子质量越大，反之，越暗则代表该区域平均相对原子质量越小。在图 5a 中可以看到一个从左到右的带，基体组织的颜色为明暗相间，而这个带呈纯暗色。对多个缩松进行观察，发现在缩松附近总能找到一个纯暗色的区域，这种现象的原因和产生的影响将在 2.1.3 节中详述。

MC 碳化物强度很高，在蠕变过程中能阻碍位错的移动，在高温合金中起强化作用^[11,12]。但另一方面，由于 MC 碳化物与基体组织差异很大，裂纹也容易在 MC 碳化物与 γ 相的界面处萌生。

2.1.3 元素偏析

利用扫描电镜对各元素的分布进行扫描，结果如图 6 所示。2.2 节中已提到，背散射电子像上，缩松附近都会伴随着一个纯暗色区域。从图 6 的元素分布结果可

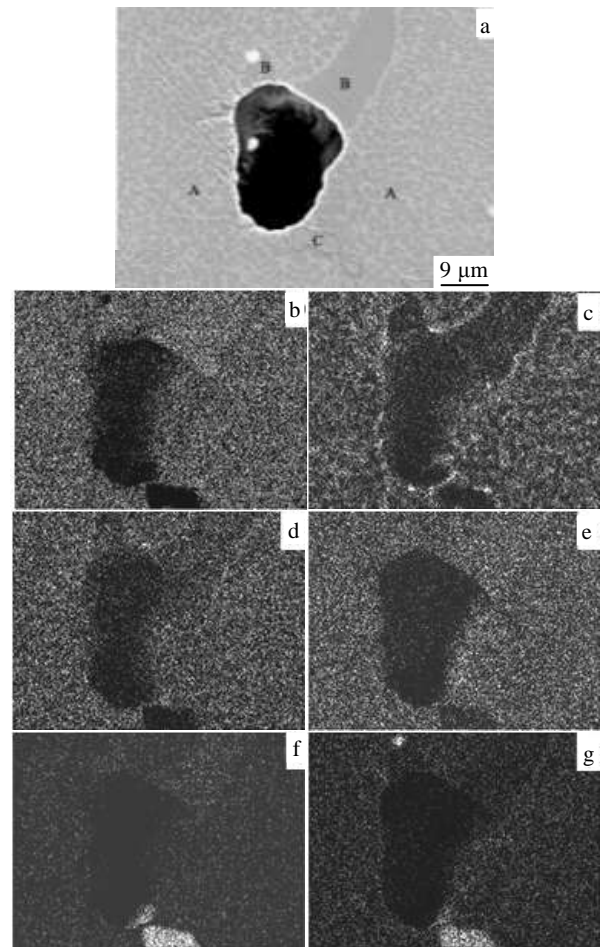


图 6 缩松与附近的元素的分布
Fig.6 Micro shrinkage porosity (a) and distribution of elements near it: (b) Ni, (c) Cr, (d) Co, (e) Al, (f) Ti, and (g) Mo
(A-dendritic structure; B-interdendritic structure; C-MC carbides)

以看出，这个区域 Ni、Al、Ti 含量偏高，Cr、Co、Mo 含量偏低，以 Cr 元素最为明显。经能谱测试，合金整体 Cr 元素含量为 8.95%，而在暗色区域的 Cr 元素含量仅为 0.5%。由图 6c 还可以看到围绕着缩松和纯暗色区域存在着一个 Cr 元素的富集带。此外，图 6f 和图 6g 中也可看到 Ti 和 Mo 元素在 MC 碳化物上的明显富集。

有研究表明，镍基高温合金中，Cr 是一种负偏析元素，凝固过程中向枝晶臂上迁移，而 Ti、Al 为正偏析元素，凝固过程中被排出到剩余金属液中^[13-15]，由此可见，背散射电子像中纯暗色的区域即为最后凝固的晶间组织，而明暗相间的区域即为枝晶组织。枝晶间被封闭的金属液凝固形成了暗色组织，这些金属液

的收缩形成了晶间缩松，这也就解释了为什么缩松附近总是伴随着一块纯暗色区域，从图 1 中也可看到缩松伴随着晶间组织的形态。

Cr 元素在高温合金中主要存在于 γ 固溶体，引起晶格畸变，提高固溶体强度，增强合金的抗蠕变能力。枝晶间的区域 Cr 含量非常低，抵抗蠕变的能力差，成为高温持久测试过程中试棒上的薄弱环节。

Al 是形成 γ' 相(Ni_3Al)的基本元素，增加 Al 会引起 γ' 相的增加，从而影响高温持久性能。有研究表明，Al 含量对蠕变断裂时间的影响存在一个峰值，超过了这个峰值就会使蠕变断裂时间快速下降，这是由于 Al 含量的增加使合金中析出了大块 Laves 相(AB_2 化合物)和 NiAl 相，裂纹更容易形核和扩展。Ti 可以代替 γ' 相中的 Al 原子，也是 Laves 相形成元素，影响与 Al 类似。K424 合金中本身 Al 和 Ti 的含量就较高，又进一步在枝晶间富集，因而导致了晶间组织抗蠕变能力的下降。

2.1.4 微区硬度测定

为了解各种组织的性能，用维氏硬度计测量了枝晶组织、晶间组织以及碳化物的硬度。由于枝晶间组织和碳化物的区域较小，为了保证压痕完全处于待测区域内，选择了较小的载荷 0.25 N，保压 10 s，实验结果如表 3 所示。

实验结果表明，枝晶间组织的硬度要高于枝晶上，这是由于枝晶间 Al 和 Ti 的含量较高，形成了更多的 γ' 相，即 Ni_3Al (或 Ni_3Ti) 金属间化合物，这种金属间化合物的硬度较大，但如果存在大量的金属间化合物则会造成脆性。测得 MC 碳化物的硬度波动很大，因此没有计算平均值，但可以看出 MC 碳化物的硬度远高于基体组织，至于波动大的原因，可能是碳化物并非均质结构，由背散射电子像可看出碳化物芯部有一个元素较轻的区域，如图 7 所示，当所观察的表面截取到碳化物的不同位置，体现出的硬度差别就会很大。

2.2 高温持久性能

在扫描电镜下观察 K424 合金铸态试棒高温持久测试的断面，结果如图 8 所示。

由图 8 可见，断面上存在尺寸为几十到一百微米的孔洞，广泛分布于整个断面上，从尺寸和分布来看，

4	4240	4560	42060
5	4240	4680	24610
6	4340	4930	26160
7	4130	4560	16170
8	4130	4560	39060
Average	4200	4710	-

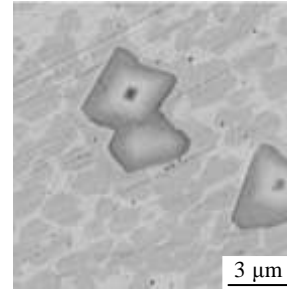


图 7 MC 碳化物截面背散射电子像
Fig.7 Backscattered electron image of MC carbides

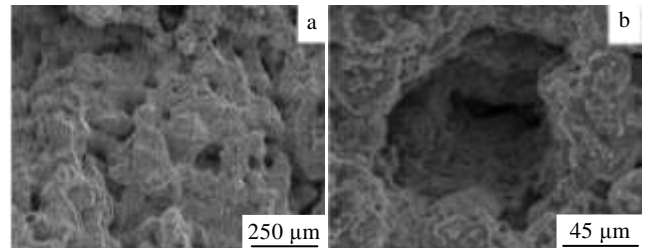


图 8 高温持久测试试棒断面形貌
Fig.8 Fracture surface of a creep rupture life test bar

这些孔洞就是显微缩松。

K424 高温合金铸造过程中凝固缓慢，形成了粗大的枝晶，枝晶臂相互搭接，将最后凝固的一部分金属液分割成一个个很小的区域，封闭了补缩通道，最终导致了试棒中存在的显微缩松。同时由于元素的偏析，使得缩松周围的枝晶间组织是 Cr 含量非常低的薄弱区，并且 MC 碳化物在此处聚集。进行高温持久测试时，由于缩松的存在，试棒的实际承载面积减小，实际所受的应力大于理论上的应力。试棒在较大的应力下以更快的速度发生蠕变。

显微缩松周围及 MC 碳化物与基体的界面上还会产生应力集中，作用于薄弱的晶间组织，产生裂纹，裂纹不断扩展将缩松连在一起，当裂纹的面积扩大到一定程度时，剩余部分所受的应力就会超过合金在该温度下的强度，试棒快速发生形变，最终导致试棒在要求的持久时间之前就发生断裂。

3 结 论

1) K424 合金在熔模铸造条件下容易产生显微缩

表 3 K424 合金试棒各组织的硬度

Table 3 Microhardness of different structures (MPa)

No.	Dendritic structure	Interdendritic structure	MC carbides
1	4130	4930	18730
2	4130	4680	36380
3	4240	4680	36380

松, 尺寸为几十到一百微米, 形状不规则, 这些缩松是枝晶臂封闭了晶间最后凝固金属液的补缩通道所导致的。

2) 显微缩松附近存在着形状规则的正八面体 MC 碳化物, 证明凝固过程是在缓慢的近平衡条件下进行的。

3) 合金中的多种元素发生了微观偏析, Al、Ti 富集于枝晶间, Cr、Co、Mo 富集于枝晶上, 其中 Cr 的偏析最为严重, 枝晶间含量仅为 0.5%。

4) 枝晶间的显微缩松和元素严重的微观偏析会使 K424 合金的高温持久性能下降。试棒在铸态下进行 975 °C, 196 MPa 的高温持久测试在 20~35 h 即会断裂。

参考文献 References

- [1] Huang Tianyou(黄天佑). *Materials Processing Technology*(材料加工工艺)[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2010: 76
- [2] Xiong Yuhua(熊玉华), Yang Aimin(杨爱民), Li Peijie(李培杰) et al. *Journal of Aeronautical Materials*(航空材料学报)[J], 2001, 21(4): 5
- [3] Jin Wenzhong(金文忠), Bai Fudong(白富栋), Li Tingju(李廷举) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2008, 37(5): 784
- [4] Pan Dong(潘冬), Xu Qingyan(许庆彦), Liu Baicheng(柳百成). *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2010, 20(2): 329
- [5] Wang Pengfei(王鹏飞), Hu Rui(胡锐), Zhong Hong(钟宏) et al. *Special Casting & Nonferrous Alloys*(特种铸造及有色合金)[J], 2012, 32(3): 223
- [6] Li Juntao(李俊涛), Shao Chong(邵冲), Li Wei(李维) et al. *Journal of Materials Engineering*(材料工程)[J], 2006(S1): 297
- [7] Guo Jianting(郭建亭). *Material Science of Superalloy*(高温合金材料学)[M]. Beijing: Science Press, 2008: 265, 92, 123
- [8] Liu Lin(刘林), Fu Hengzhi(傅恒志), Shi Zhengxing(史正兴). *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 1989, 25(4): A282
- [9] Wang Yanchen(王颜臣), Zheng Liang(郑亮). *Journal of Materials Engineering*(材料工程)[J], 2008(7): 43
- [10] Wang Yufei(王宇飞), Man Yanlin(满延林), Yan Hongmei(闫红梅) et al. *Foundry*(铸造)[J], 2014, 63(3): 245
- [11] Xie Wenjiang(谢文江), Zou Juntao(邹军涛), Fan Zhikang(范志康). *China Nonferrous Metallurgy*(中国有色冶金)[J], 2009(5): 73
- [12] Pei Zhongye(裴忠冶), Li Juntao(李俊涛), Zhao Minghan(赵明汉) et al. *Journal of Northeastern University, Natural Science*(东北大学学报, 自然科学版)[J], 2008, 29(8): 1126
- [13] Xiong Yuhua(熊玉华), Li Peijie(李培杰), Yang Aimin(杨爱民) et al. *Journal of Northwestern Polytechnical University*(西北工业大学学报)[J], 2003, 21(2): 127
- [14] Hu Deyou(胡德友), Zhang Jun(张军), Huang Taiwen(黄太文) et al. *Foundry*(铸造)[J], 2012, 61(12): 1388
- [15] Zheng Liang(郑亮), Xiao Chengbo(肖程波), Zhang Guoqing(张国庆) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(8): 1457

Interdendritic Shrinkage Porosity and Microsegregation of Superalloy K424 in Investment Casting Process

Ai Houwang^{1,2}, Lv Zhigang^{1,2}, Guo Xin^{1,2}

(1. Tsinghua University, Beijing 100084, China)

(2. Key Laboratory for Advanced Materials Processing Technology, Ministry of Education, Beijing 100084, China)

Abstract: Since the creep rupture life of superalloy K424 drops sometimes in investment casting process, we investigated the shape and distribution of defects in the test bars by scanning electron microscope (SEM) and microhardness tester. The causes of the defects and influences on creep rupture were analyzed. The results show that there are micro shrinkage porosities in interdendritic regions and intact regular octahedron shaped MC carbides can be founded nearby. The microsegregation of the elements is in different degrees and the most serious element is Cr. The micro shrinkage porosities are mainly attributed to that the adjacent dendrite arms join each other and split liquid alloy into closed parts. The micro shrinkage porosities cause stress concentration in the test bars and thus lead to the shorter high temperature creep rupture life.

Key words: investment casting; superalloy K424; micro shrinkage porosity; *MC* carbides; microsegregation

Corresponding author: Lv Zhigang, Ph. D., Associate Professor, Department of Mechanical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, P. R. China, Tel: 0086-10-62784569, E-mail: lvzg@tsinghua.edu.cn