

定向凝固钴基高温合金 DZ40M 中碳化物析出与再结晶的交互作用

赵 阳, 王 磊, 于 腾, 丁海峰

(东北大学 材料各向异性与织构工程教育部重点实验室, 辽宁 沈阳 110004)

摘 要: 通过对喷丸处理后的定向凝固钴基高温合金 DZ40M 表面再结晶行为的研究, 分析了合金中二次碳化物的析出与再结晶的交互作用。研究表明, 合金在 1423 K 退火时, 二次碳化物的析出行为在再结晶开始前出现, 析出的同时伴随再结晶的发生; 合金中的二次碳化物能够阻碍再结晶晶粒在初生碳化物附近形核, 并且阻碍再结晶晶界的迁移, 仅有少量远离初生碳化物的二次碳化物由于粗化可以使再结晶晶界脱钉而继续迁移。合金在低于 1423 K 的温度下退火时, 二次碳化物的析出数量较多, 尺寸小且间距小, 可以有效地抑制合金的再结晶形核与长大。

关键词: DZ40M 合金; 析出; 再结晶; 初生碳化物; 二次碳化物

中图法分类号: TG 146.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2008)06-1032-05

定向凝固合金具有优良的高温力学性能, 已在新型航空发动机上广泛应用于制造涡轮叶片。随着铸造高温合金涡轮叶片研究工作的深入, 人们发现, 铸造涡轮叶片, 无论是等轴晶的还是定向、单晶的叶片, 在制造和使用过程中都有一个不容忽视的问题——表面再结晶。铸造涡轮叶片的表面再结晶是由于叶片在制造过程中经受了表面机械处理(如吹砂、机械抛光等)后产生了塑性变形, 随后又经固溶、退火等高温处理或在使用中受高温、高压燃气的作用而产生的^[1]。再结晶的出现, 直接破坏了组织形态和组织稳定性。研究发现, 再结晶可显著降低定向凝固涡轮叶片的疲劳寿命和蠕变寿命^[2~4]。因此, 再结晶问题在定向合金的研究中倍受关注。

钴基高温合金除固溶强化外, 主要靠碳化物第二相强化。通常铸造钴基高温合金不经热处理, 直接以铸态形式使用。因此合金在使用过程中碳化物的析出行为以及其形态和分布对合金的力学性能有重要的影响, 除非合金的再结晶在碳化物析出之前就已结束, 否则, 碳化物的析出势必影响合金再结晶行为。DZ40M 合金是一种新型定向凝固钴基高温合金, 有望用于多种高性能发动机。本试验的目的是通过对表面喷丸处理 DZ40M 合金表面再结晶行为以及在此过程中的碳化物的析出行为的研究, 澄清合金中二次碳化物的析出与表面再结晶的交互作用。

1 试验方法

研究用母合金成分(质量分数, %)为: Cr-25, Ni-11, W-7.5, C-0.45, Ta-0.25, Zr-0.15, Mo-0.2, Al-0.8, B-0.05, Co 余量。经真空感应炉熔炼后, 定向凝固成 DZ40M 合金样板, 温度梯度为 50~60 K/cm, 定向凝固抽拉速度 7 mm/min。对样板表面经打磨抛光后进行喷丸处理。用线切割(EDM)的方法从铸态合金板上切取试样。

喷丸处理采用室温下水喷砂, 砂粒为空心 SiO₂ 玻璃球, 直径约 75 μm, 压力为 0.3~0.4 MPa, 喷丸时间为 1 min。为了防止试样在热处理过程中发生氧化, 将试样清洗吹干后分别封装入石英玻璃管中, 石英管内先抽真空后充氩气保护。铸态喷丸试样分别在 1423 K 退火不同的时间, 快速水淬, 使表面产生再结晶组织。采用 Olympus GX71 倒置式金相显微镜和 Olympus LEXT OLS3000 激光共聚焦显微镜对退火后的试样进行横断面(与变形面垂直的平面)组织观察。化学腐蚀剂为 CuCl₂ (5 g) + HCl (100 mL) + C₂H₅OH (100 mL)。

2 结果与分析

2.1 DZ40M 合金中的碳化物

DZ40M 合金基体是面心立方钴基固溶体, 合金中含有体积分数约 6%的 M₇C₃ 和 1.4%的 MC, 它们呈骨

收稿日期: 2007-07-02

作者简介: 赵 阳, 女, 1980 年生, 博士研究生; 通讯作者: 王 磊, 教授, 东北大学材料与冶金学院, 辽宁 沈阳 110004, 电话: 024-83687725, E-mail: wanglei@mail.neu.edu.cn, zhaoyang_neu@126.com

架状连续分布于晶界及枝晶间界上, 起承载作用。图 1 为 DZ40M 合金中的碳化物组织形态。图 1a 表明, 深色第二相是以 Cr 为主的 M_7C_3 碳化物, 浅色第二相为强碳化物形成元素 Ta、W、Zr、Ti 形成的 MC 碳化物。经退火处理后, 合金中的初生碳化物发生溶解而变薄, 基体中析出大量细小的二次碳化物, 姜文辉^[5]等人对 DZ40M 合金时效后的组织研究中发现, 这些细小的二次碳化物主要是富 Cr 的 $M_{23}C_6$ 。如图 1b 所示, 二次碳化物的分布不均匀, 主要集中在初生碳化物周围, 晶内较少。而且二次碳化物在靠近初生碳化物位置的析出量大于远离初生碳化物的位置, 远离初生碳化物析出的二次碳化物尺寸比较大, 多以短棒状或条状分布。

DZ40M 合金中的二次碳化物 $M_{23}C_6$ 的形成机制主要是元素间的直接反应, 即 $23M+C \rightarrow M_{23}C_6$ 。初生碳化物蜕化释放出 C 原子: $37MC+\gamma \rightarrow M_{23}C_6+19C$; 或 $M_7C_3 \rightarrow 7M+3C$ 。释放出的 C 原子与基体中的 M (主要是 Cr) 发生反应形成 $M_{23}C_6$ ^[5,6]。初生碳化物的溶解促进了 $M_{23}C_6$ 的析出, 因此 $M_{23}C_6$ 的沉淀析出主要发生在初生碳化物周围。在晶内, $M_{23}C_6$ 择优沉淀在位错和层错上。

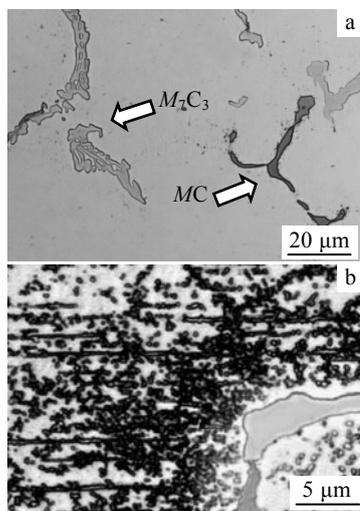


图 1 DZ40M 合金中的碳化物组织形态

Fig.1 Carbides morphology in DZ40M alloy (a) as cast and (b) annealed at 1223 K for 60 min

2.2 二次碳化物析出行为与再结晶过程的交互作用

碳化物是 DZ40M 合金最重要的强化相, 同时也是影响合金再结晶行为的重要因素。DZ40M 合金经表面喷丸处理后, 表面形变引入的形变储能促进二次碳化物的析出和再结晶形核, 析出的二次碳化物反过来又影响再结晶形核和钉扎晶界从而延缓再结晶。合金中二次碳化物的析出与再结晶都是热激活过程, 其交

互作用对温度是非常敏感的。

图 2 给出了过饱和固溶体形变后再结晶和第二相析出之间的关系^[7,8]。 R_S 线和 R_S' 线分别代表不受析出影响和受析出影响的再结晶开始线, P_S 线代表变形固溶体析出开始线, T_1 是合金的固溶温度, T_3 表示变形合金能够发生再结晶的起始温度。从图 2 可以看出, 合金变形后不同温度加热可出现 3 种不同的情况, 即 3 个区: 温度低于 T_1 而高于 T_2 温度时, 在这里虽然再结晶先开始, 但在再结晶过程中会出现析出现象, 因而析出相对后续的再结晶行为产生影响。在低于 T_2 而高于 T_3 的温度范围内, 合金的析出行为在再结晶开始之前出现, 因而析出行为会阻碍合金回复时位错的移动、再结晶核心的形成以及晶界的迁移。温度低于 T_3 , 则再结晶不能进行, 只有析出现象发生。由此可见析出相与再结晶的交互作用主要取决于 T_2 值, 当 $T > T_2$ 时, 再结晶推迟时效析出, 反之则时效抑制再结晶。

图 3 示出了 DZ40M 合金经 1423 K 退火不同时间

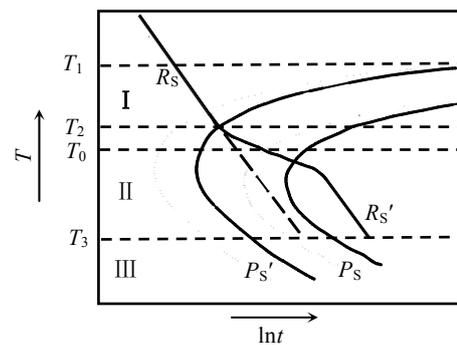


图 2 合金中第二相析出与再结晶的交互作用模式图

Fig.2 Schematic illustration of interaction between precipitation and recrystallization

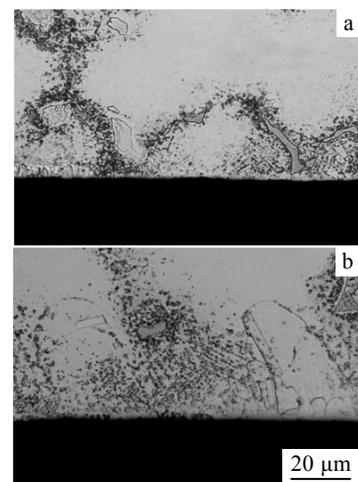


图 3 DZ40M 合金经 1423 K 退火不同时间后的组织形态
Fig.3 Microstructure of DZ40M alloy annealed at 1423 K for 2 min (a) and 8 min (b)

间后的组织形态。可以看出，合金在退火 2 min 后(图 3a)，初生碳化物周围的二次碳化物已经开始析出，而此时尚未有再结晶发生。合金退火 8 min 后，可以清晰地看到再结晶晶粒(图 3b)。表明 DZ40M 合金在 1423 K 退火过程相当于图 2 中的 II 区加热 (T_0 位置)，即再结晶在二次碳化物析出行为开始之后发生，并且在二次碳化物大量析出的同时伴随再结晶的发生。二次碳化物的析出行为阻碍再结晶的形核和长大过程。

2.3 二次碳化物对再结晶形核的影响

合金中粗大的初生碳化物与可塑性变形的基体没有共格关系，且具有硬而脆的特点，在合金的塑性变形过程中，碳化物通常不易发生变形。当外加载荷除去后，原处于弹性阶段的碳化物要回复，可是其周围的基体部分已经是塑性变形阶段，不能回复。由此造成碳化物周围残留较高的界面应力。另一方面，由于基体中塑性变形产生的运动位错难于切过碳化物，因而位错只能以绕过的方式通过碳化物，其结果是在碳化物周围留下一个位错环。随着变形量的增加，位错环的积累会逐渐增多，从而造成变形组织中碳化物周围的高位错密度区和高的取向梯度^[8]。这些位错塞积区是再结晶形核的有利位置，该区的高位错密度为再结晶形核提供驱动力，高的取向梯度使再结晶核与基体容易形成可动性好的大角度晶界，从而促进再结晶形核。

图 4 示出了 DZ40M 合金中再结晶晶粒在初生碳化物周围形核的组织形态。但是在退火过程中初生碳化物周围有大量的二次碳化物析出，且析出行为在再结晶开始前就已发生，使得初生碳化物促发再结晶形核受到阻碍或完全抑制。在有高密度的二次碳化物存在的条件下，回复前期位错胞壁和后期亚晶界的移动均受到粒子钉扎作用，导致回复形成的亚晶粒尺寸和亚晶界错配角很小，阻碍了高角度晶界的形成^[9-11]。在这种情况下，再结晶通常以原位再结晶或连续再结晶的形式进行，即再结晶只能通过析出相的聚集和位

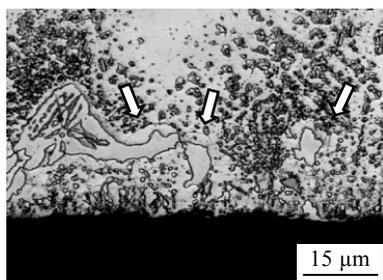


图 4 再结晶晶粒在初生碳化物周围形核状态

Fig.4 Microstructure of recrystallization grain nucleated near the primary carbides (annealed at 1423 K for 20 min)

错密度的降低及亚晶合并来完成。再结晶核心能否形成取决于初生碳化物周围的局部储存能和二次碳化物的局部钉扎。

DZ40M 合金中的二次碳化物主要是富 Cr 的 $M_{23}C_6$ 型碳化物，而 Cr 元素在合金凝固过程中的偏析，导致了二次碳化物 $Cr_{23}C_6$ 优先在二枝晶的背流侧偏聚析出^[12]。从图 4b 可以看出，二次碳化物的这种偏聚析出为再结晶在初生碳化物周围的形核提供了有利的条件。

2.4 二次碳化物对再结晶晶粒长大的影响

DZ40M 合金中的二次碳化物析出不但影响再结晶的形核方式，而且对再结晶形核后的长大过程亦有较大的影响。图 5 示出了 DZ40M 中再结晶晶界上的二次碳化物形态。可以看出，在再结晶晶粒长大过程中，合金中的二次碳化物可以有效地钉扎晶界，阻碍再结晶晶界的移动，从而延缓再结晶进程。

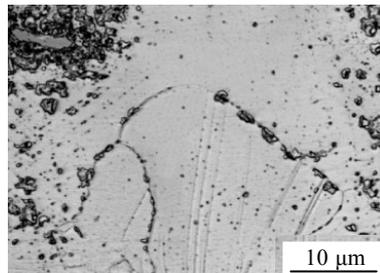


图 5 二次碳化物阻碍再结晶晶界迁移形态

Fig.5 Secondary carbides pinned the migration of recrystal grain boundary (annealed at 1423 K for 20 min)

在有二次碳化物存在的情况下，晶粒长大过程中单位面积晶界上所受到的力包含以下两项，即来源于与系统总的晶界面积减少相关的晶界能下降的驱动力和来源于弥散分布的二次碳化物的阻力。当二次碳化物的阻碍作用等于或大于晶界能所能提供的驱动力时，晶粒长大过程将被阻止。但是若在晶粒组织中的某些局部所受阻力较小，则晶粒仍能继续长大。

图 6 为再结晶晶界通过粗化的二次碳化物继续迁移特征组织。从图 6 可以看出，在再结晶过程中，二次碳化物可以有效的钉扎晶界，但也有少量的晶界可以顺利通过碳化物。在退火过程中有些二次碳化物发生粗化，减弱了钉扎力，使得再结晶前沿界面脱钉而向前推进，把较大的粒子留在再结晶晶粒中(图 6 中箭头所示)。由于二次碳化物在远离初生碳化物析出的二次碳化物尺寸比较大，且析出初生碳化物量在周围少，因此再结晶晶界迁移所受的阻力也较小，晶粒长大显著。可见，二次碳化物的分布是影响再结晶晶

粒尺寸的重要因素。

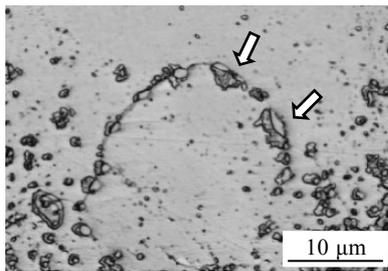


图6 再结晶晶界通过粗化的二次碳化物继续迁移状态

Fig.6 Recrystal grain boundary migrate through the coarsened secondary carbides (annealed at 1423 K for 20 min)

2.5 二次碳化物的析出数量和尺寸对再结晶的影响

在 DZ40M 合金中, 二次碳化物的析出行为能够阻碍再结晶的形核与长大, 对控制合金的再结晶行为有重要的作用。二次碳化物的析出量和尺寸与退火温度密切相关, 对于研究二次碳化物的析出与再结晶行为的交互作用是至关重要的。图 7 为 2 种退火状态试样的再结晶组织形态。由图 7 可以看出, 在不同的退火温度下合金中二次碳化物的数量, 尺寸和再结晶组织形态都有明显的差异。在 1423 K 已接近合金的固溶温度, 在此温度下退火合金中析出的二次碳化物比在 1372 K 下退火时少, 尺寸大且间距大。另外, 由于降低退火温度可以使合金中二次碳化物的析出数量明显增多, 使再结晶不易形核与长大, 从而有效地延缓了合金的再结晶行为。

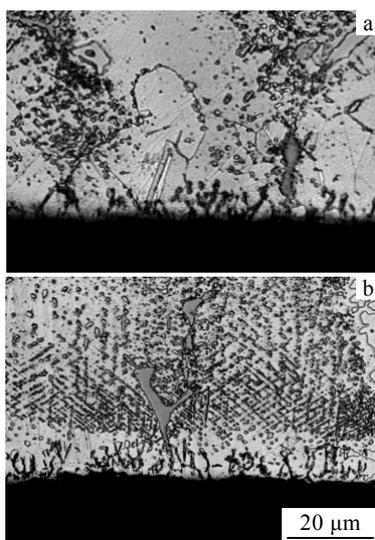


图7 2种退火状态试样的再结晶组织形态

Fig.7 Microstructure of DZ40M alloy recrystallization annealed at 1423 K (a) and 1372 K (b) for 60 min

合金在固溶温度以下再结晶温度以上退火(即图 2 中的 II 区加热)时, 二次碳化物的析出行为与再结晶存在强烈的交互作用, 有利于抑制合金的再结晶行为。钴基高温合金的固溶处理通常采用在 1423 K 以上固溶 1~4 h, 合金中的碳化物在温度高于 1423 K 的情况下, 能够大量的溶解进入固溶体中^[13]。合金的再结晶在温度高于 1423 K 时所受的阻力将明显减小, 从而加速再结晶的形核与长大。因此合金的使用温度应低于 1423 K, 此时合金中二次碳化物的析出数量较多, 尺寸较小, 能够有效地抑制再结晶的形核与长大。

3 结 论

1) DZ40M 合金在 1423 K 退火时, 二次碳化物的析出行为在再结晶开始前出现, 且在析出的同时伴随再结晶的发生。合金中的二次碳化物主要集中分布在初生碳化物周围, 能够抑制再结晶晶粒在初生碳化物附近形核, 二次碳化物的偏聚析出为再结晶形核提供有利条件。

2) 在再结晶晶界的迁移过程中, 合金中二次碳化物可以有效地钉扎再结晶晶界, 阻碍晶粒的长大。

3) 仅有少量远离初生碳化物的二次碳化物由于粗化可使再结晶晶界脱钉而继续迁移。

4) 合金在低于 1423 K 的温度下服役时, 二次碳化物的析出数量较多, 尺寸小且间距小, 这样可以有效地抑制合金的再结晶形核与长大。

参考文献 References

- [1] Chen Rongzhang (陈荣章). *Aviation Engineering & Maintenance*(航空制造工程)[J], 1990, 4: 22
- [2] Goldschmidt D, Paul U, Sahn P R. In: Antolovich S D, Stusrud R W, MacKay R A eds. *Superalloys 1992*[C], PA: TMS, 1992: 155
- [3] Okazaki M, Ohtera I, Harada Y. *Metall Mater Trans A*[J], 2004, 35A(2): 535
- [4] Bürgel R, Portella P D, Preuhs J. In: Pollock T M, Kissinger R D, Bowman R R eds. *Superalloys 2000*[C], PA: TMS, 2000: 229
- [5] Jiang Wenhui(姜文辉). *Relationship between Microstructures and Mechanical Properties of DZ40M Directionally Solidified Cobalt-Base Superalloy DZ40M* (定向凝固钴基高温合金力学性能与显微组织的关系)[D]. Shenyang: the Institute of Metal Research the Chinese Academy of Sciences, 1999: 85
- [6] Jiang Wenhui(姜文辉), Yao Xiangdong(姚向东), Guan Hengrong(管恒荣) et al. *Metall Mater Trans A*[J], 1999, 30A(3):

- 513
- [7] Yu Yongning(余永宁). *Principles of Metallography* (金属学原理)[M]. Beijing: Metallurgy Industry Press, 2003: 453
- [8] Mao Weimin(毛卫民), Zhao Xinbing(赵新兵). *Metal Recrystallization and Grain Growth*(金属的再结晶与晶粒长大)[M]. Beijing: Metallurgy Industry Press, 1994: 95
- [9] Song Xiaoyan(宋晓艳), Markus R, Zhang Jiuxing(张久兴). *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2004, 40(10): 1009
- [10] Zhang Danwen(张旦闻), Zhao Dongmei(赵冬梅), Dong Qiming(董企铭) *et al.* *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2004, 14(7): 1241
- [11] Zhang Xinming(张新明), Wu Wenxiang(吴文祥), Liu Shengdan(刘胜胆) *et al.* *Journal of Central South University*(中南大学学报)[J], 2006, 37(1): 1
- [12] Yu Teng(于腾). *Recrystallization Behavior of Directionally Solidified Cobalt-base Superalloy DZ40M*(定向凝固钴基高温合金 DZ40M 的再结晶行为)[D]. Shenyang: Northeastern University, 2007: 40
- [13] Huang Qian Yao(黄乾尧), Li Hankang(李汉康). *Superalloy* (高温合金)[M]. Beijing: Metallurgy Industry Press, 2002: 146

The Interaction between Precipitation and Recrystallization of Direction Solidified Cobalt Base Superalloy DZ40M

Zhao Yang, Wang Lei, Yu Teng, Ding Haifeng

(The Key Laboratory for Anisotropy and Texture of Materials (Ministry of Education), Northeastern University, Shenyang 110004, China)

Abstract: The interaction between precipitation and recrystallization were discussed in DZ40M alloy after shot peening treatment. The results show that the precipitation occurs prior to recrystallization, annealed at 1423 K; the secondary carbides could prevent the nucleation behavior of recrystallization near the primary carbides; the migration of recrystal grain boundary is pinned by secondary carbides, only few of coarsen carbides away from primary carbides are observed and recrystal grain boundary could migrate through them, when the annealing temperature is below 1473 K, the amount of secondary precipitation is more, smaller size and closer interval. They could effectively retard the recrystallization behavior in DZ40M alloy.

Key words: DZ40M alloy; precipitation; recrystallization; primary carbide; secondary carbide

Biography: Zhao Yang, Candidate for Ph. D.; Corresponding Author: Wang Lei, Professor, College of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110004, P. R. China, Tel: 0086-24-83687725, E-mail: wanglei@mail.neu.edu.cn, zhaoyang_neu@126.com