

镍基高温合金 GH4282 的凝固和偏析行为

颜晓峰^{1,2}, 董建新¹, 石照夏², 段春华²

(1. 北京科技大学, 北京 100083)

(2. 钢铁研究总院, 北京 100081)

摘要: 采用差示扫描量热 (DSC) 分析、显微组织观察和热力学计算相结合的方法对镍基高温合金 GH4282 的凝固过程和元素偏析行为进行研究, 得到了合金的凝固顺序以及元素偏析特征。结果表明, GH4282 合金的凝固顺序为: γ 基体、MC 碳化物以及少量的硼化物。由 DSC 测得的 GH4282 合金的固-液相温度范围为 1316~1367 °C, MC 型碳化物的溶解温度为 1338 °C。热力学计算结果表明, GH4282 合金在凝固过程中, C、B、Ti 和 Mo 偏聚于枝晶间, Al 偏析于枝晶干, Cr、Fe 和 Co 几乎不发生偏析, 这与铸态组织观察到的元素偏析特征是一致的。

关键词: 镍基高温合金; GH4282; 凝固; 偏析

中图分类号: TG146.1⁺5; TG111.4; TG113

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2019)10-3183-07

镍基高温合金因具有较高的高温强度, 良好的高温抗氧化、抗腐蚀、抗蠕变、抗疲劳性能以及较高的断裂韧性和塑性等综合性能, 在航空航天、电力、石油化工、交通运输等工业领域均有较为广泛的应用^[1-5]。为了满足现代科学技术的发展对材料日益提高的性能要求, 需要在已有高温合金基础上, 通过成分调整进一步提高此类合金的服役性能。GH4282 合金 (国际对应牌号为 Haynes 282) 就是为了满足这一需求而研制的新型时效强化型镍基高温合金^[6]。该合金具有良好的热稳定性以及优异的焊接性能和可加工性, 在 649~927 °C 温度范围内, 其蠕变强度超过 Waspaloy 合金, 接近 R-41 合金^[7-9]。GH4282 合金产品形式包括板材、棒材、管材、丝材、带材、极薄带、锻件以及型材等, 适用于制作航空发动机和地面燃气轮机的热端部件^[8,10]。因其具有优异的综合性能, 已成为 700 °C 先进超超临界机组重要的候选材料之一^[11,12]。

GH4282 合金的合金化程度高, 含有较多的 Co、Cr、Mo、Ti 等合金元素, 在凝固过程中由于存在液固相间的溶质分凝, 不可避免地会产生元素偏析, 甚至析出有害相。凝固组织均匀性显著影响合金后续的

加工、热处理工艺以及服役性能。元素的偏析行为直接决定凝固后的组织结构, 对合金所能承受的高温极限等有很大的影响, 是工业生产中不容忽视的问题之一。因此, 研究合金的凝固过程及元素偏析行为, 从而制定合理的均匀化制度以有效消除铸态组织中的有害相, 对提高材料的性能有非常重要的实际意义。

作为一种新型合金, 目前对 GH4282 的研究主要集中在热处理和焊接过程中的组织特征演化^[13-15], 组织稳定性^[16]以及力学行为^[17,18]、氧化行为^[19]及热物理性能^[10]等方面, 而有关其凝固过程和元素偏析行为的研究却鲜有报道。为了更好地控制 GH4282 合金的组织性能, 满足更严苛的服役要求, 本工作系统研究了 GH4282 合金的铸态组织、凝固过程和元素偏析行为。

1 实验

采用真空感应熔炼 (VIM) GH4282 合金, 冶炼 25 kg 铸锭, 其化学成分如表 1 所示。

采用综合热分析仪 (NETZSCH STA-449F3) 测定凝固过程中的相变温度。样品尺寸为 $\Phi 3.5$ mm \times 1 mm, 首先以 20 °C/min 的升温速率从室温升至 900 °C, 然后

表 1 GH4282 合金的化学成分

Table 1 Chemical composition of GH4282 superalloy ($\omega/\%$)

C	B	Si	Mn	P	S	Al	Ti	Fe	Co	Cr	Mo	Ni
0.086	0.0054	0.057	<0.005	<0.005	0.0007	1.58	2.09	0.10	10.28	19.83	8.46	Bal.

收稿日期: 2018-10-17

基金项目: 国家自然科学基金 (51601041)

作者简介: 颜晓峰, 男, 1974 年生, 博士生, 高级工程师, 钢铁研究总院高温材料研究所, 北京 100081, 电话: 010-62183360, E-mail: gaona427@163.com

以 5 °C/min 的升温速率加热到 1450 °C，再以 5 °C/min 的降温速率冷却至 900 °C，最后以 20 °C/min 的降温速率冷却至室温。升温 and 降温过程中充氮气保护。

采用光学显微镜 (OM, OLYMPUS GX71) 和高分辨场发射扫描电镜 (FESEM, JEOL JSM-7800F) 及附带能谱仪对铸锭组织、析出相形貌和成分进行观察和测定。通过场发射电子探针显微分析仪 (EPMA, JEOL JXA 8530F) 分析铸态组织中合金元素的偏析行为。

采用冶金和材料热力学计算软件 Thermo-Calc 与相应的镍基高温合金数据库模拟计算合金的平衡相析出特征、凝固过程及凝固过程中各元素的偏析行为。所使用 Ni 数据库的准确性已得到大量多元 Ni 基合金相关实验结果的验证。

2 结果与讨论

2.1 铸态组织特征

图 1 所示为铸态 GH4282 合金的显微组织。从图 1a 可以看出，铸态 GH4282 合金呈典型的树枝状结构，存在明显的枝晶偏析。枝晶间区域局部析出了大量第二相，如图 1b 所示。能谱分析结果 (图 1c) 表明，尺寸较大、棱角分明的块状第二相 (如图 1b 中箭头所示) 为富 Ti 和 Mo 的碳化物，其主要成分 (质量分数, %) 为: Ti 47.88, Co 1.77, Cr 4.88, Mo 31.86, Ni 6.59。

高倍显微组织观察结果表明，枝晶干和枝晶间的 γ' 强化相形貌和尺寸明显不同，枝晶干的 γ' 相呈细小的球状，平均尺寸约为 24 nm，枝晶间呈粗大的立方状，平均尺寸为 61 nm (图 1d 和 1e)。

2.2 凝固及相转变过程

2.2.1 热力学计算

将表 1 所示合金成分作为 Thermo-Calc 软件的输入条件，计算得到 GH4282 合金平衡相析出量与温度的关系，如图 2 所示。计算结果表明，合金的初熔温度和终熔温度分别为 1261 和 1350 °C，凝固温度范围为 89 °C。液相凝固时，只有 γ 、少量的 MC 型碳化物和 M_3B_2 型硼化物形成。其它平衡析出相，如 γ' 、 σ 、 μ 、MC、 M_6C 和 $M_{23}C_6$ 型碳化物等，均在固相析出。主要强化相 γ' 的开始析出温度为 1007 °C，400 °C 时其平衡质量分数约为 25%，这与文献[20]中的报道基本接近。MC 和 M_6C 的析出温度范围分别为 1046~1295 °C 和 808~1210 °C。 M_3B_2 在 1261 °C 附近由液相中凝固析出，而 $M_{23}C_6$ 在 1060 °C 通过固相转变析出。当温度分别降至 841 和 809 °C 以下时，开始析出 σ 相和 μ 相。

计算得到的平衡相最大析出量、对应温度及组成成分，如表 2 所示。从表 2 可以看出，除 C 外，Ti、Mo 和 Cr 分别为 MC、 M_6C 和 $M_{23}C_6$ 型碳化物的主要组成元素；除 Ni 外，Al 和 Ti 为 γ' 相的主要组成元素；

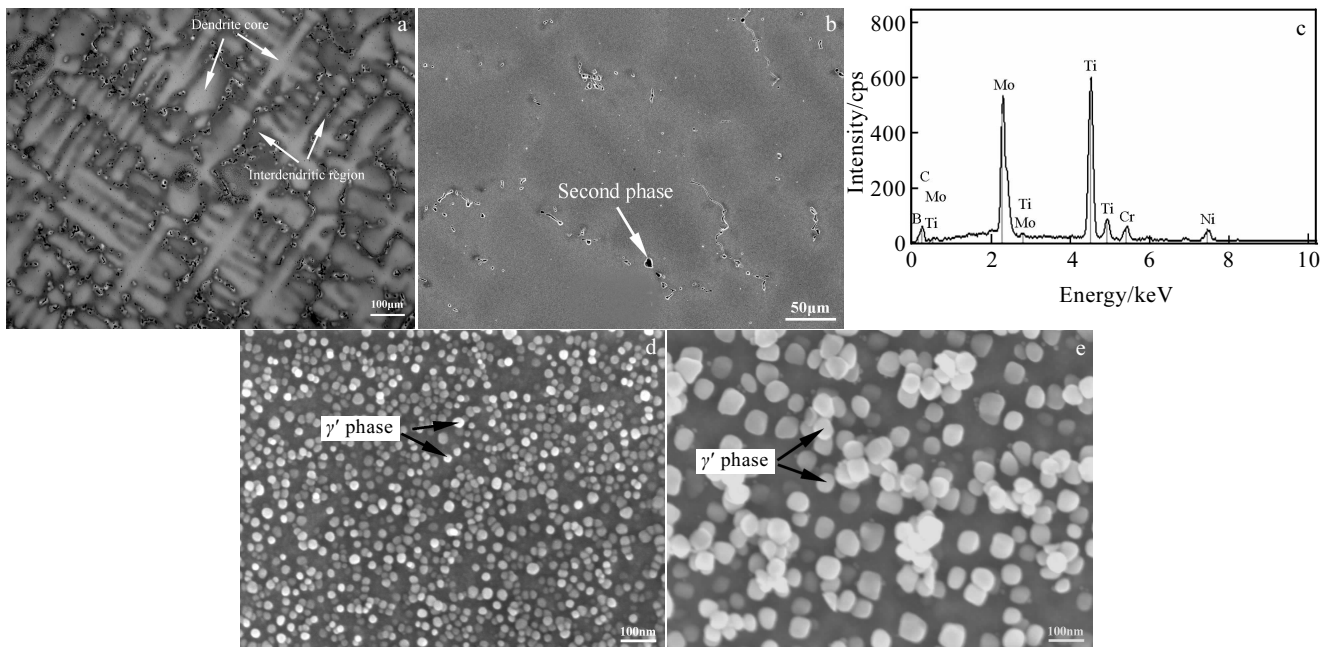


图 1 铸态 GH4282 合金显微组织

Fig.1 Microstructures of as-cast GH4282 superalloy: (a) optical micrograph, (b) SEM micrograph, (c) EDS result of the second phase arrowed in Fig.1b, (d) morphology of γ' phase in interdendritic region, and (e) morphology of γ' phase in dendrite core

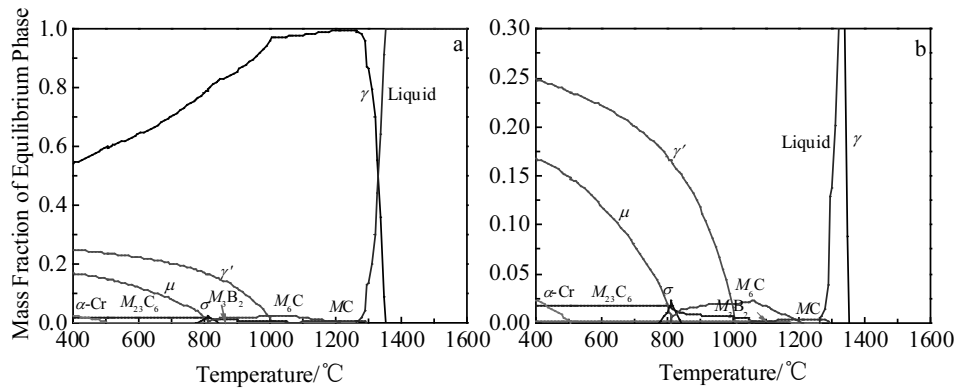


图 2 GH4282 合金平衡相析出量与温度的关系

Fig.2 Relationship between amounts of equilibrium phases and temperatures for GH4282 superalloy (a) and its partial magnification (b)

表 2 GH4282 合金平衡相最大析出量、对应温度及组成成分

Table 2 Calculated maximum amount, temperature and composition of equilibrium phases in GH4282 superalloy

Equilibrium phase	Maximum amount	Temperature/°C	Composition of equilibrium phase, ω/%								
			C	B	Al	Ti	Fe	Co	Cr	Mo	Ni
γ	0.9967	1261	0.0292	0.0035	1.59	1.87	0.10	10.31	19.88	8.45	57.70
MC	0.0034	1210	18.60	0.0070	Trace	75.70	trace	0.01	1.96	3.71	0.00
M_6C	0.0221	1060	2.7200	-	-	-	0.03	1.86	18.33	51.26	25.80
$M_{23}C_6$	0.0168	727	5.1100	0.0002	-	Trace	0.01	2.21	66.13	19.96	6.59
M_3B_2	0.0007	400	-	8.15	-	-	trace	0.003	19.75	72.09	0.0018
γ'	0.2490	400	-	-	6.05	8.37	0.01	1.63	3.04	0.33	80.53
σ	0.0224	809	-	-	-	-	0.08	12.59	33.19	32.46	21.69
μ	0.1678	400	-	-	-	-	0.00	22.40	17.41	43.41	16.78
α -Cr	0.0235	400	-	Trace	Trace	Trace	0.01	0.69	99.13	0.14	0.02

Co、Cr、Mo、Ni 均参与 σ 相和 μ 相的形成；Cr 是 α -Cr 相的主要组成元素。

2.2.2 DSC 分析

图 3 所示为 GH4282 合金加热和冷却过程的 DSC 曲线。从全温度范围内加热过程的 DSC 曲线（图 3a）可以看出， γ 基体在 1327 °C 开始明显熔化，出现明显的吸热峰。到 1338 °C 时，MC 碳化物开始熔化。到 1364 °C 时，合金熔化结束，表明合金熔化温度为 1327~1364 °C。图 3b 为图 3a 局部放大图。可以看出，熔化曲线在 950 °C 到 1150 °C 温度范围内有两处波动，但呈现放热峰特征，与镍基高温合金中析出相溶解呈现吸热峰的普遍特点不一致，可能因实验过程中外界

因素造成。从冷却过程的 DSC 曲线（图 3c）可以看出，合金在 1369 °C 时开始凝固， γ 枝晶迅速形成，到 1365 °C 枝晶构架已经形成，这一过程放出大量结晶潜热，形成很陡的放热峰。枝晶间剩余的液相在持续很宽的温度范围内缓慢凝固，一直到 1304 °C 放热反应完成，表明凝固结束。因此，合金凝固温度范围为 1304~1369 °C。

根据差示扫描量热分析结果得到 GH4282 合金的固、液相线温度和主要析出相的溶解温度，如表 3 所示。通常取加热和冷却时相变点的平均值作为近似的平衡相转变温度。由此确定 GH4282 合金的固-液相温度范围为 1316~1367 °C。

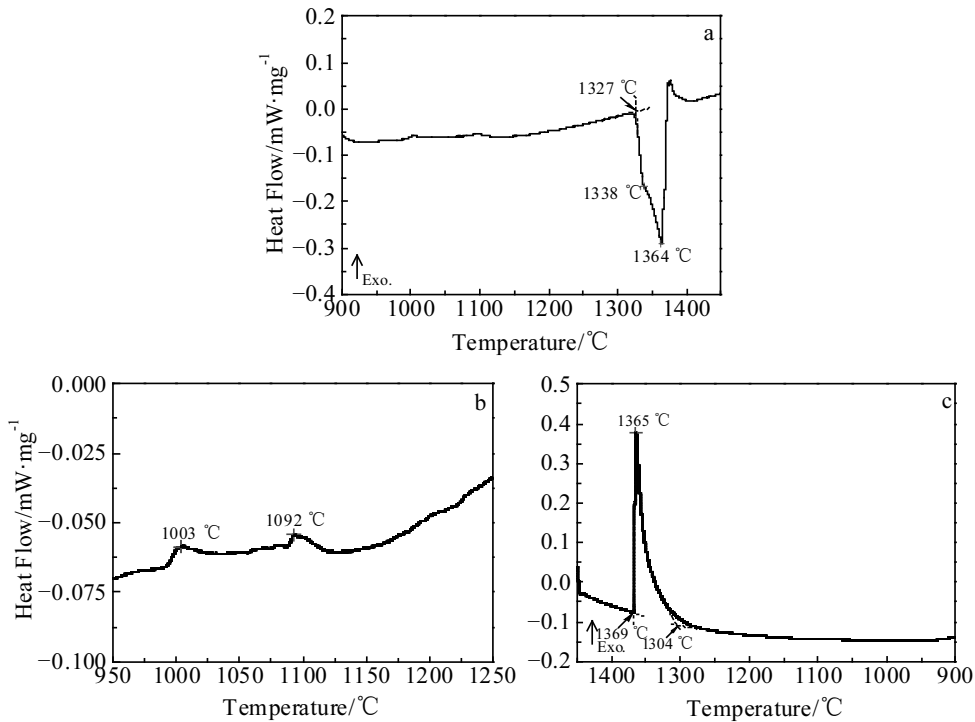


图 3 铸态 GH4282 合金加热和冷却过程的 DSC 曲线

Fig.3 DSC curves of as-cast GH4282 superalloy during heating process (a), partial magnification of heating process (b), and cooling process (c)

表 3 GH4282 合金 DSC 结果
Table 3 DSC results of GH4282 superalloy (°C)

Condition	Liquidus temperature, T_L	Solidus temperature, T_s	L-S temperature range, ΔT	MC solvus, T_{MC}
Heating	1327	1364	37	1338
Cooling	1304	1369	65	-
Mean value	1316	1367	51	-

由以上分析可知，DSC 分析得到的合金凝固顺序为： $L \rightarrow \gamma \rightarrow MC$ ，热力学计算得到的凝固顺序为 $L \rightarrow \gamma \rightarrow MC \rightarrow M_3B_2$ 。由于合金中 M_3B_2 硼化物含量极少，相应地，在加热及冷却过程中产生的热效应小，使得在 DSC 曲线上很难观察到其熔化和析出温度^[21]。

2.3 元素偏析行为

合金化程度高的镍基合金在凝固过程中由于合金元素在固相和液相中的溶解度不同，元素重新分布进而形成偏析。当溶质元素在固相中的溶解度小于其在液相中的溶解度时，固/液界面将向液相中排出溶质，形成正偏析。当溶质元素在固相中的溶解度大于其在液相中的溶解度时，溶质元素偏析于固相形成负偏析。图 4 所示为采用 Scheil-Gulliver 凝固模拟计算得到的凝固过程液相中各元素质量分数随液相质量分数的变

化。可以看出，随凝固过程的进行，C、B、Ti、Cr、Mo 在液相中的浓度增加，即偏聚于液相，为正偏析元素。这与文献[21]中的报道一致。当液相质量分数为 0.23 时，液相中 C 的质量分数开始下降。结合凝固过程模拟计算结果可知，此时 MC 从剩余液相中析出，消耗了大量的 C。当剩余液相质量分数为 0.02 时， M_3B_2 的析出导致液相中的 B 含量开始降低。当剩余液相质量分数为 0.05 时，由于 σ 相的析出，使得液相中 Cr 含量降低。随着凝固过程的进行，Al、Fe、Co 偏聚于固相，为负偏析元素^[21]。

图 5 所示为 GH4282 合金铸态组织枝晶间和枝晶干元素的面分布。由图 5 可以看出，枝晶间富 C、B、Ti 和 Mo 元素，枝晶干富 Al 和 Co，而 Cr 和 Fe 在枝晶间和枝晶干的元素分布差别不明显。采用场发射电

子探针显微分析仪测得铸态 GH4282 合金中枝晶间和枝晶干元素含量 (分别为 c_{id} 和 c_d), 计算得到元素在枝晶间和枝晶干的分配偏析系数 ($k=c_{id}/c_d$), 如表 4 所示。由表 4 可知, C、B、Ti、Mo、Cr 的偏析系数

大于 1, 表明这 5 种元素偏聚于枝晶间, 为正偏析元素。Al、Fe、Co 的偏析系数小于 1, 为负偏析元素。这一结果证实了 Scheil-Gulliver 凝固模拟计算元素偏析情况的可靠性。在正偏析元素中, C 和 B 的偏析系

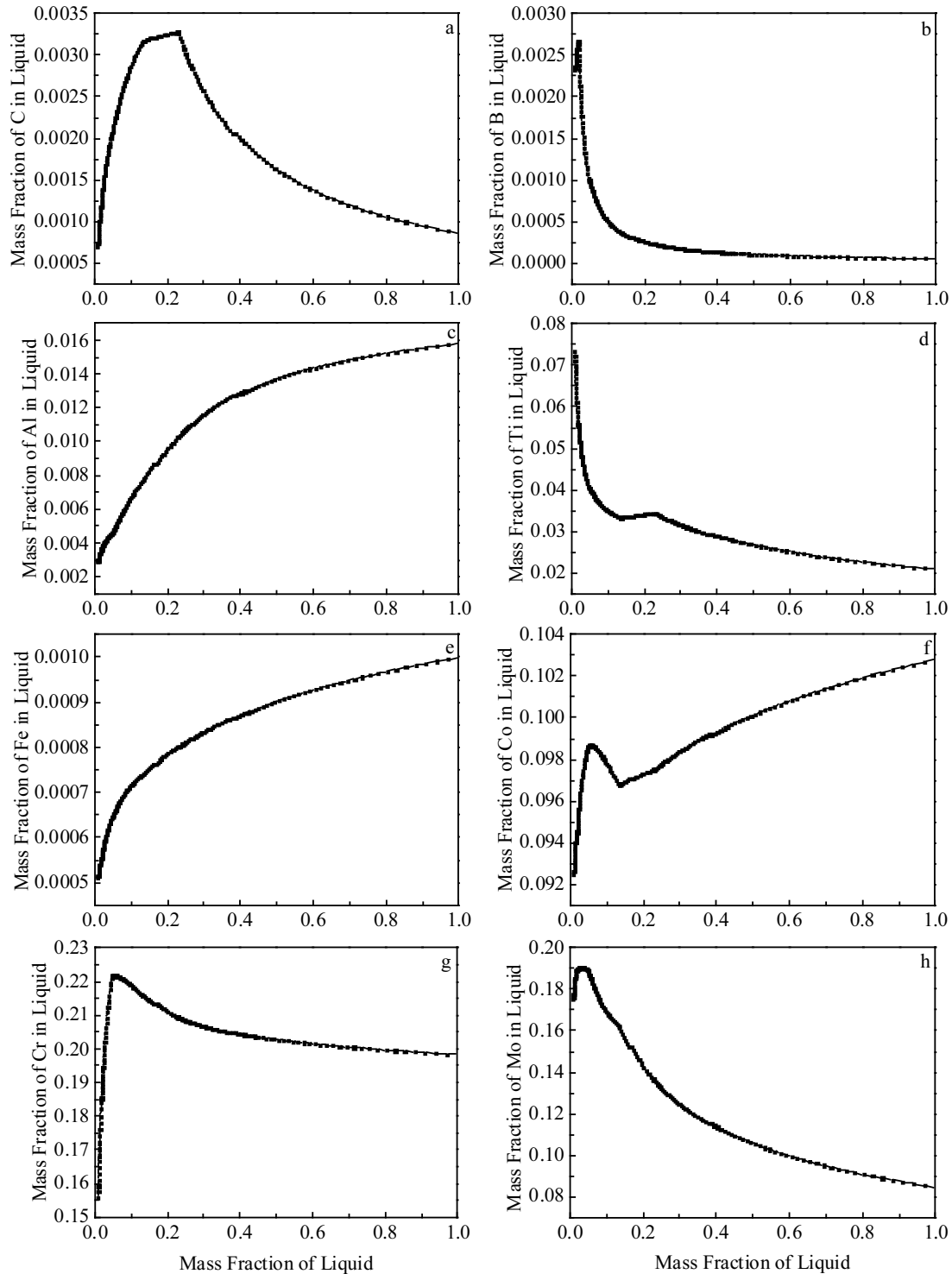


图 4 GH4282 合金中溶质元素含量随液相质量分数的变化的 Scheil-Gulliver 模拟结果

Fig.4 Simulated variations of solute contents with liquid fraction using Scheil-Gulliver model: (a) C, (b) B, (c) Al, (d) Ti, (e) Fe, (f) Co, (g) Cr, and (h) Mo

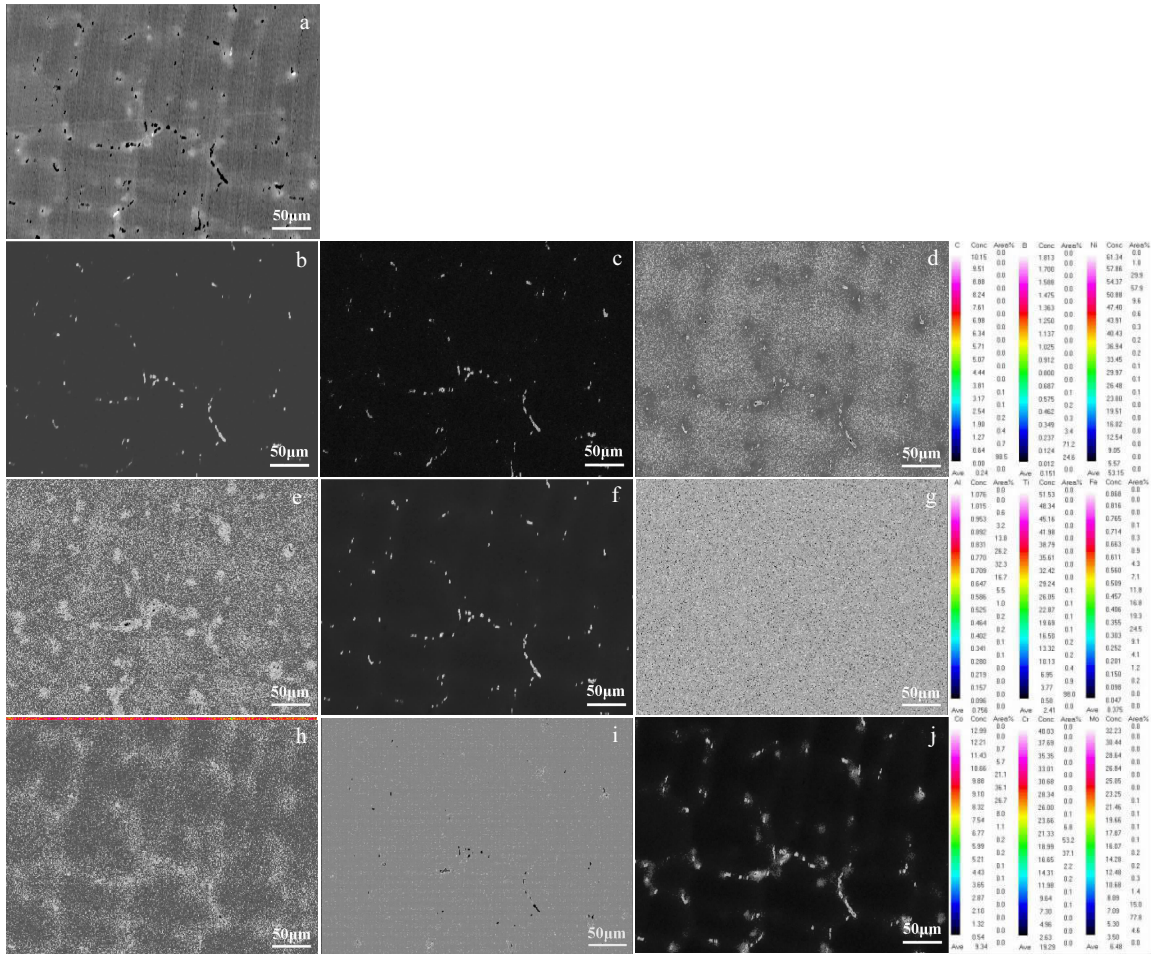


图 5 铸态 GH4282 合金组织形貌及元素面分布

Fig.5 Microstructure (a) and element mapping of as-cast GH4282 superalloy: (b) C, (c) B, (d) Ni, (e) Al, (f) Ti, (g) Fe, (h) Co, (i) Cr, and (j) Mo

表 4 铸态 GH4282 合金中元素在枝晶间和枝晶干的分配系数 ($k=c_{id}/c_d$)

Table 4 Partition coefficients of elements in interdendritic region and dendrite core of as-cast GH4282 superalloy ($k=c_{id}/c_d$)

C	B	Al	Ti	Fe	Co	Cr	Mo
4.42	3.04	0.81	1.48	0.99	0.90	1.07	1.63

数分别高达 4.42 及 3.04, 说明此两种元素的正偏析程度最严重。Mo 和 Ti 也存在一定的偏析。Cr 的偏析系数接近 1, 表明其在枝晶间和枝晶干的分布趋于一致, 几乎不发生偏析。在负偏析元素中, Al 的偏析系数最小, 负偏析程度最严重, 其次为 Co, Fe 的偏析系数接近 1, 表明其几乎不发生偏析。

3 结 论

1) GH4282 合金的凝固组织呈树枝状结构, 凝固

顺序为 γ 基体、MC 碳化物以及少量的硼化物。

2) 通过 DSC 确定的镍基高温合金 GH4282 的液相线温度约为 1367 °C, 固相线温度约为 1316 °C, MC 型碳化物溶解温度为 1338 °C。

3) GH4282 合金铸态组织和凝固过程中存在严重的枝晶偏析, C、B、Ti 和 Mo 是正偏析元素, 正偏析程度为: $C > B > Mo > Ti$, Al 是负偏析元素, Cr、Co 和 Fe 几乎不发生偏析。

参考文献 References

[1] Zhang H Y, Zhang S H, Cheng M *et al.* *Materials Characterization*[J], 2010, 61(1): 49
 [2] Momeni A, Abbasi S M, Morakabati M *et al.* *Metallurgical & Materials Transactions A*[J], 2017, 48(3): 1
 [3] Salehi A R, Serajzadeh S, Yazdipour N. *Materials Chemistry & Physics*[J], 2007, 101(1): 153

- [4] Murr L E, Martinez E, Pan X M *et al.* *Acta Materialia*[J], 2013, 61(11): 4289
- [5] Shi Zhaoxia(石照夏), Yan Xiaofeng(颜晓峰), Pei Binghong(裴丙红) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2016, 45(6): 1539
- [6] Pike L M. *Superalloy 2008*[C]. Warrendale: TMS, 2008: 191
- [7] Andersson J, Sjöberg G, Chaturvedi M C. *7th International Symposium on Superalloy 718 and Derivatives*[C]. Warrendale: TMS, 2010: 539
- [8] Osoba L O, Ding R G, Ojo O A. *Materials Characterization*[J], 2012, 65: 93
- [9] Pike L M, Srivastava S K. *Materials Science Forum*[J], 2008, 595-598: 661
- [10] Shi Zhaoxia(石照夏), Yan Xiaofeng(颜晓峰), Duan Chunhua(段春华) *et al.* *Physics Examination and Testing*(物理测试)[J], 2017, 35(5): 7
- [11] Wang Tianjian(王天剑), Fan Hua(范 华), Zhang Bangqiang(张邦强) *et al.* *Dongfang Turbine*(东方汽轮)[J], 2012(2): 46
- [12] Jablonski P D, Cowen C J, Hawk J A. *7th International Symposium on Superalloy 718 and Derivatives*[C]. Warrendale: TMS, 2010: 617
- [13] Liu Qiangyong(刘强永), Liu Zhengdong(刘正东), Gan Guoyou(甘国友) *et al.* *Heat Treatment of Metals*(金属热处理)[J], 2016, 41(2): 49
- [14] Joseph C, Persson C, Colliander M H. *Materials Science & Engineering A*[J], 2017, 679: 520
- [15] Joseph C. *Microstructural Characterization of Haynes 282 after Heat Treatment and Forging*[D]. Gothenburg: Chalmers University of Technology, 2015
- [16] Hawk J A, Cheng T L, Sears J S *et al.* *Journal of Materials Engineering & Performance*[J], 2015, 24(11): 4171
- [17] Ghoneim A, Ojo O A. *Materials Characterization*[J], 2011, 62(1): 1
- [18] Boehlert C J, Longanbach S C. *Materials Science & Engineering A*[J], 2011, 528(15): 4888
- [19] Pérez-González F A, Oca G M D, Colás R. *Oxidation of Metals*[J], 2014, 82(3-4): 145
- [20] Rozman K A. *Characterization of High Temperature Fatigue Mechanisms in Haynes 282 Nickel Based Superalloy*[D]. Corvallis: Oregon State University, 2015
- [21] Shi Z X, Dong J X, Zhang M C *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2013, 571(2): 168

Solidification and Segregation Behavior of Nickel-Based Superalloy GH4282

Yan Xiaofeng^{1,2}, Dong Jianxin¹, Shi Zhaoxia², Duan Chunhua²

(1. University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

(2. Central Iron and Steel Research Institute, Beijing 100081, China)

Abstract: The solidification process and the segregation behavior of the elements of GH4282 superalloy were investigated by a combination of differential scanning calorimeter (DSC), microstructure observation and thermodynamic calculation. The solidification sequence and the characteristics of elements segregation were obtained. The results show that the solidification sequence of GH4282 is as follows: γ matrix, MC carbide and a small amount of boride. The solidus-liquidus temperature range determined by DSC is 1316~1367 °C. The measured solvus temperature of MC carbide is 1338 °C. Thermodynamic calculations show that C, B, Ti and Mo segregate to the interdendritic regions, while Al segregates to the dendrite cores. Cr, Fe and Co do not exhibit any significant tendency to segregate to either the interdendritic region or to the dendrite core during the solidification process of GH4282 superalloy. These results about segregation behavior of the elements agree well with the as-cast microstructure observation.

Key words: nickel-based superalloy; GH4282; solidification; segregation

Corresponding author: Dong Jianxin, Ph. D., Professor, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, P. R. China, Tel: 0086-10-62332884, E-mail: jxdong@ustb.edu.cn