

DOI: 10.16410/j.issn1000-8365.2020.07.005

HK40 和 HH40 耐热合金辐射管弯头铸造组织与缺陷分析

刘东方, 孟 宇, 张华霞, 马国宏

(中国航发北京航空材料研究院 熔铸中心, 北京 100094)

摘 要:以 HK40 和 HH40 合金为研究对象, 分析了两种辐射管弯头的铸态组织和缺陷, 对铸造缺陷的类型及其分布规律进行了探讨。结果表明, HK40 铸态组织为奥氏体和含骨架状碳化物的共晶组织, 其碳化物主要类型是 M_7C_3 型; HH40 铸态合金的组织由奥氏体、少量铁素体以及由奥氏体和碳化物构成的混合片层组织组成, 其碳化物类型主要是 $M_{23}C_6$ 型以及少量的 M_7C_3 型。HK40 和 HH40 合金工业辐射管弯头铸件典型缺陷均为显微疏松, 且壁厚中间位置处的疏松最为严重。HK40 和 HH40 合金辐射管弯头中最严重区域的疏松分别达到 12 级和 3 级。HK40 合金较 HH40 合金具有更宽的凝固区间, 形成疏松的倾向性更大。

关键词:耐热钢; DSC; 显微疏松; 显微组织; 碳化物类型

中图分类号: TG245

文献标识码: A

文章编号: 1000-8365(2020)07-0616-06

Microstructure and Defects Analysis of As-cast HK40 and HH40 Heat-resistant Alloy Radiant Tube Elbow

LIU Dongfang, MENG Yu, ZHANG Huaxia, MA Guohong

(Center of Melting & Casting, AECC Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100094, China)

Abstract: Taking HK40 and HH40 alloy as the research object, the microstructure and defects of two kinds of radiation tube elbow were analyzed, and the types and distribution of the defects were discussed. The results show that the as-cast microstructure of HK40 is austenitic and eutectic with skeleton-like carbide, and the main type of carbide is M_7C_3 . The structure of as-cast HH40 alloy is composed of austenite, a small amount of ferrite, and a mixture of austenite and carbide. The carbide types are mainly $M_{23}C_6$ and a small amount of M_7C_3 . The typical defects of HK40 and HH40 alloy industrial radiant tube elbow castings are all microporous, and the porosity is the most serious in the middle of the wall thickness. The looseness in the most serious area of HK40 and HH40 alloy radiant pipe elbow reaches grade 12 and grade 3, respectively. Compared with HH40 alloy, HK40 alloy has a wider solidification interval and a greater tendency to loose.

Key words: heat resistant steel; DSC; micro-porosities; microstructure; carbide type

辐射炉管作为工业加热炉的关键部件, 广泛应用于钢铁、化工和热电行业的退火炉、加热炉等工业加热装置中。在长期服役过程中, 辐射炉管的安全稳定性是保证整体设备安全生产及稳定运行的重要因素^[1]。由于加热炉炉管的工作环境恶劣, 需要在高温、应力和腐蚀介质的作用下长期服役。因此, 辐射炉管一般采用具有良好的耐蚀性和高温使用性能的高镍高铬铁基合金^[1,2]。辐射管材质在标准 304 不锈钢的基础上, 先后发展出成分为 Cr25Ni12

的 HH 型合金、Cr25Ni20 的 HK 型合金以及成分为 Cr25Ni35 的 HP 型合金等多种材质^[3]。

耐热钢铸件在工业生产过程中不可避免的会产生铸造缺陷, 常见的铸造缺陷有疏松、裂纹、气孔等。这些缺陷的形成会极大地降低铸件的力学性能, 使铸件的承载承压能力下降, 甚至会出现缺陷贯穿导致直接渗漏, 严重影响铸件质量^[4]。

本文以 HK40 和 HH40 两种合金为研究对象, 分析了某炉管企业生产的两种合金辐射管弯头工业铸件的铸造组织与缺陷, 对铸造缺陷的类型和分布规律进行了探讨。

1 实验材料与方法

实验材料取自 HK40 和 HH40 耐热合金辐射管弯头工业铸件产品。利用德国 Q8 光谱仪测得两种辐射管弯头合金的成分如表 1 所示。

收稿日期: 2020-04-18

作者简介: 刘东方(1988-), 河北邯郸人, 硕士, 工程师。主要从事高温合金熔炼, 耐热钢铸造方面的工作。

电话: 19801133601, E-mail: ldf2011ldf@163.com

通讯作者: 马国宏(1989-), 甘肃兰州人, 博士, 工程师。主要从事高温合金熔炼, 特种冶金方面的工作。

电话: 15801434151, E-mail: maguohong2008@126.com

表1 两种辐射管弯头合金的成分 w(%)
Tab.1 The chemical composition of two radiating tube elbow alloys

合金牌号	Cr	Ni	C	Si	Mn	P	S	Fe
HK40	23.29	19.23	0.35	1.34	1.41	0.025	0.004	余量
HH40	24.34	10.99	0.23	1.63	1.47	0.027	0.005	余量

利用着色法对大批量铸件进行着色探伤分析,根据着色探伤的结果选取 HK40 和 HH40 两种合金辐射管中典型的缺陷产品以研究其铸造组织和铸造缺陷类型及分布规律。

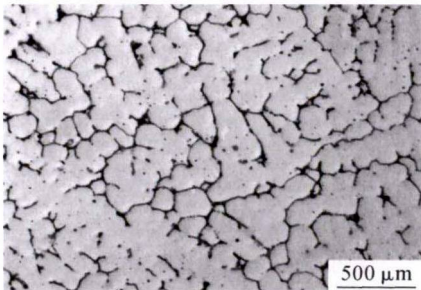
用线切割机切割铸锭,得到小样品。经砂纸打磨后用 Al₂O₃ 抛光粉抛光,最后用王水溶液进行化学浸蚀。利用光学显微镜观察金相组织,利用 ZEISS SUPRA55 场发射扫描电镜观察显微组织。采用 STA449C 型差示扫描量热仪 (DTA/TG-DSC) 进行 DSC(差示扫描量热仪)分析。

2 试验结果与分析

2.1 铸造组织

2.1.1 HK40 合金的铸造组织

图 1 为铸态 HK40 合金的典型显微组织照片。图 1(a)表明:铸态 HK40 合金的组织呈枝晶状,枝晶间分布着共晶组织。背散射(BSE)模式下的扫描电镜照片显示:枝晶间的共晶组织呈骨架状,由灰黑色衬度相和与基体有相同衬度的相(即基体相)组成,如图 1(b)所示。对共晶组织中的基体衬度相和灰黑色衬度相进行 EDS 分析,结果列于表 2 中。



(a)金相组织照片(OM)

表 2 HK40 合金中各相的成分分布 w(%)
Tab.2 Element distribution of each phase in HK40 alloy

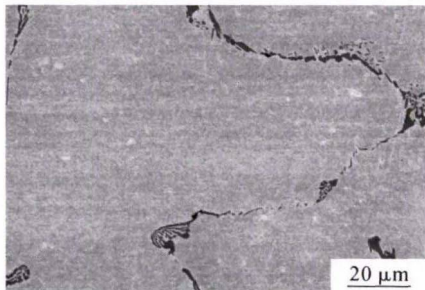
	Fe	Ni	Cr	Si
基体衬度相	53.6	20.3	24.3	1.8
灰黑色衬度相	24.1	2.3	73.1	0.5

注:未包含碳元素的含量

可见,基体衬度相主要富集 Fe 元素,有一定量的 Cr 和 Ni 元素,与基体成分相似,应为奥氏体 γ 相;灰黑色衬度相主要富集 Cr 元素,有一定量的 Fe 元素,贫 Ni 元素,类似于文献[5]中报道的碳化物,需要对其相类型进行进一步鉴定。

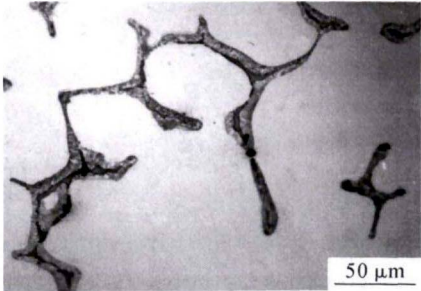
2.2.2 HH40 合金的铸造组织

图 2 为铸态 HH40 合金的典型显微组织照片。由图 2(a)可见,铸态 HH40 合金的基体上分布着骨架状的灰色衬度相,该灰色衬度相包围在黑色衬度相的周围。图 2(b)为铸态 HH40 合金在 BSE 模式下的放大组织照片。该图显示图 2(a)中的灰色衬度相实际上为一种混合片层组织,该组织在图 2(b)中由呈黑色衬度的相和与基体有相同衬度的相(即基体相)组成,其包围着的相呈灰黑色衬度,即图 2(a)中的黑色衬度相。表 3 为 EDS 成分分析结果。由此可知,图 2(b)混合片层组织中的基体相主要富集 Fe 元素,有一定量的 Cr 和 Ni 元素,与基体成分相似,应为奥氏体 γ 相;混合片层组织中的黑色衬度相主要富集 Cr 元素,有一定量的 Fe 元素,贫 Ni 元素,类似于文献中报道的碳化物^[5],但需要对其相类型进行进一步鉴定。被混合片层组织包围着的灰黑色衬

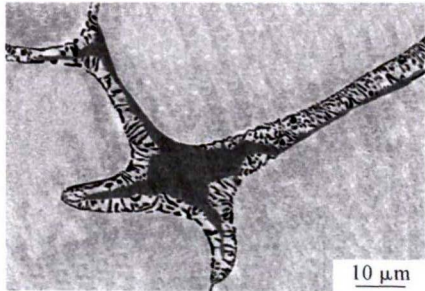


(b)共晶组织的照片(BSE)

图 1 铸态 HK40 合金的典型显微组织
Fig.1 Typical microstructures of as-cast HK40 alloy



(a)金相组织照片



(b)图(a)中典型组织的放大照片(BSE)

图 2 铸态 HH40 合金的典型显微组织
Fig.2 Typical microstructures of HH40 cast alloy

表 3 HH40 合金中各相的元素分布 $w(\%)$

Tab.3 Element distribution of each phase in HH40 alloy

	Fe	Ni	Cr	Si
基体相	59.8	11.9	26.8	1.5
灰黑色衬度相	64.2	6.7	28.7	0.4
黑色衬度相	21.3	3.3	75.3	0.1

注:未包含碳元素的含量

度相主要富集 Fe 元素,含有一定量的 Ni 元素,应为文献[6]报道中的 δ 铁素体。

2.2 碳化物的形貌与相鉴定

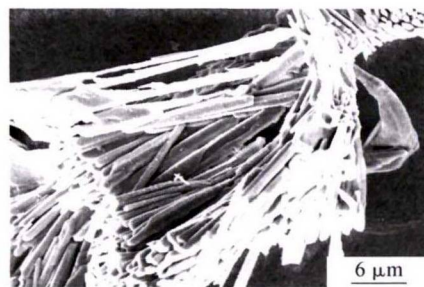
为了对两种合金中碳化物的类型进行鉴定,分别对两种合金进行相萃取实验,观察碳化物的三维形貌,同时对萃取相进行 X 射线衍射(XRD)相鉴定。

2.2.1 碳化物的三维形貌

图 3 为两种合金相萃取后残留在基体上的碳



(a)HK40合金



(b)HH40合金

图 3 两种合金相萃取后残留在基体上的碳化物的三维形貌

Fig.3 Three-dimensional morphologies of carbides remaining on the matrix after phase extraction of two alloys

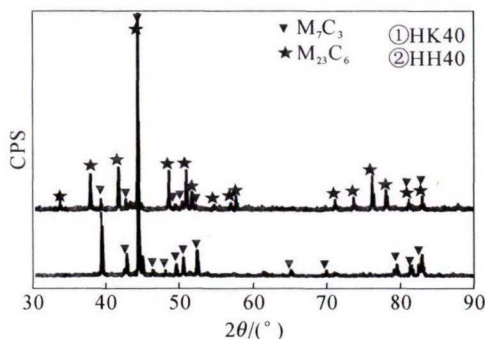


图 4 HK40 和 HH40 两种铸态合金萃取相的 X 射线衍射图谱

Fig.4 XRD patterns of extraction phase in HK40 and HH40 cast alloy

2.3 DSC 热分析

合金在加热和冷却期间具有不同的热效应,根据热效应可以确定合金中碳化物的析出(溶解)温度以及固液相线温度。图 5 为 HK40 和 HH40 两种合金的 DSC 热分析曲线。图 5(a)显示 HK40 合金在加热到 1 400 ℃左右时出现一个明显的吸热峰,对应固液转变。测得固相线温度为 1 350 ℃,液相线温度为 1 401 ℃。值得注意的是,在到达主吸热峰峰值温度之前,在 1 286~1 325 ℃之间的曲线上存在

化物的三维形貌。其中,图 3(a)为 HK40 合金中碳化物的三维形貌,显示出 HK40 合金中的碳化物呈树枝晶状。图 3(b)为 HH40 合金中的碳化物的三维形貌,表明 HH40 合金中的碳化物呈棒条状,并大量地团簇在一起。

2.2.2 碳化物的 XRD 相鉴定

表 2 和表 3 的 EDS 成分分析结果表明两种合金中的碳化物均富集 Cr 元素,含有一定量的 Fe 元素,贫 Ni 元素,但仍不能确定其具体的相类型,需要进一步进行相鉴定。图 4 为 HK40 和 HH40 两种铸态合金萃取粉末的 X 射线衍射图谱。相鉴定结果表明:HK40 合金中的碳化物为 M_7C_3 型;而 HH40 合金中的碳化物以 $M_{23}C_6$ 型为主,并含有少量的 M_7C_3 型碳化物。

一个小峰。这表明在此温度范围内发生了明显的吸热反应,这个温度范围应是 HK40 合金中的碳化物逐渐溶解的温度。图 5(b)为 HK40 铸态合金的 DSC 降温曲线。该图显示将 HK40 合金加热到 1 420 ℃保温一段时间开始降温后,在 1 380 ℃左右出现一个明显的放热峰,应对应液态金属的结晶相变。测得液相线温度为 1 386 ℃,固相线为 1 348 ℃。随着温度的继续下降,在 1 250~1 265 ℃的曲线上存在一个小峰,这表明在此温度范围发生了放热反应。这个温度范围应是 HK40 合金中的碳化物开始析出的温度。同理,可以测得 HH40 合金升温过程中的液相线温度为 1 398 ℃,固相线温度为 1 369 ℃,碳化物开始溶解的温度为 1 287 ℃;降温过程中的液相线为 1 390 ℃,固相线为 1 368 ℃,碳化物析出温度为 1 247 ℃,如图 5(c)和(d)所示。

热分析结果表明,无论是 HK40 合金还是 HH40 合金,碳化物在升温过程中的溶解温度均要比降温过程中的析出温度约高 40 ℃。这已经超出了 DSC 实验时由于温度过热和过冷造成温度差别的允许范围。上述差异可能是与 DSC 实验时采用的 10 K/min 的升温/降温速率相对较快有关。相鉴定

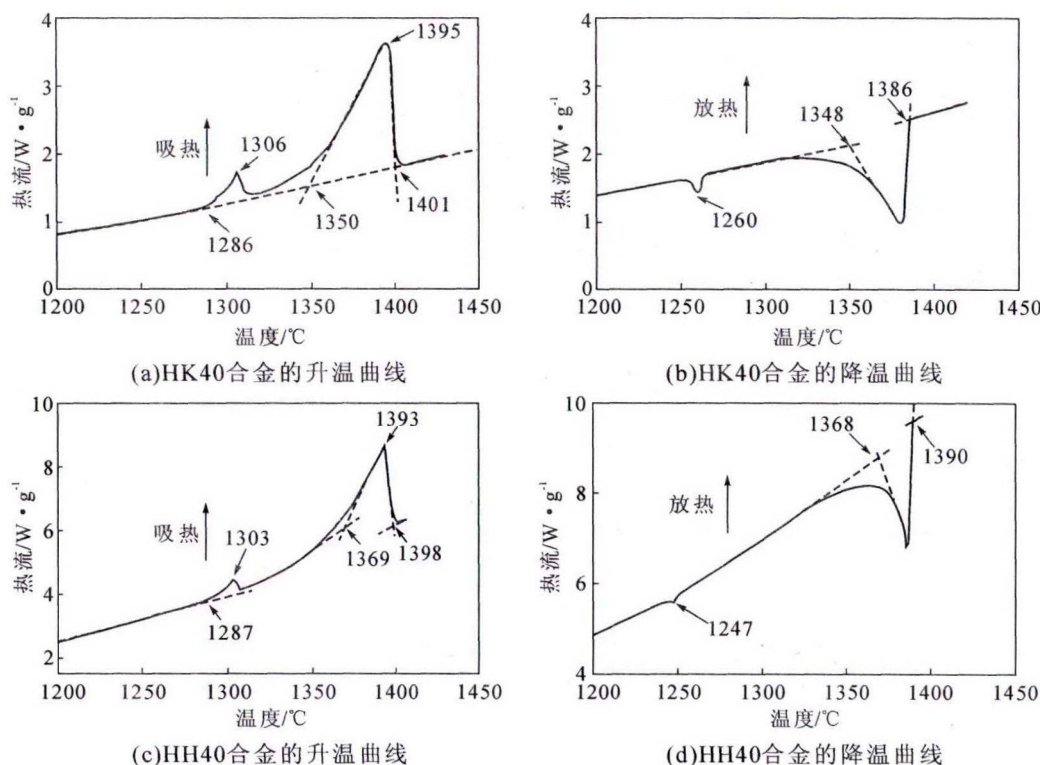


图5 HK40 和 HH40 两种合金的差示扫描量热分析曲线

Fig.5 DSC thermal analysis curves of HK40 and HH40 alloys

结果已显示 HK40 铸态合金中的碳化物为 M_7C_3 型。由于 M_7C_3 型碳化物的溶解温度较高,所以在 1 306 °C 左右时才开始溶解。降温过程中,由于 DSC 实验时冷速相对较快,残留熔体过冷至低于 M_7C_3 型碳化物析出温度的较低温度时析出 $M_{23}C_6$ 型碳化物。HH40 铸态合金中的碳化物以 $M_{23}C_6$ 型为主,在 DSC 实验的升温过程中, $M_{23}C_6$ 型碳化物来不及溶解,保持到高温 M_7C_3 型碳化物相区温度时才开始溶解;凝固过程中,高温时来不及从残余液相中析出 M_7C_3 型碳化物,直到在较低的温度时才析出 $M_{23}C_6$ 型碳化物。

取升温曲线和降温曲线中温度的平均值作为最终值。最终确定 HK40 合金的固相线温度为 1 349 °C,液相线温度为 1 394 °C,凝固窗口(液相线温度与固相线温度差值)为 45 °C。HH40 合金的固

相线温度为 1 369 °C,液相线温度为 1 394 °C,凝固窗口为 25 °C。HK40 合金较 HH40 合金具有较宽的凝固窗口,凝固过程中更容易形成疏松^[7]。

2.4 铸造缺陷

2.4.1 HK40 合金的铸造缺陷

图 6 为着色渗透后的 HK40 合金辐射管弯头及其铸造缺陷分布位置图。有些缺陷呈细小散点状,分布在铸件的下部,如图 6(a)和(b)所示。为了更好地揭示 HK40 合金辐射管弯头上细小散点状缺陷的类型,对 HK40 合金辐射管弯头上缺陷最严重的下部区域取样,取样位置如图 6(b)中虚线框所示。对所取样品的纵截面(壁厚方向)进行金相及显微组织观察。

图 7 为图 6(b)试样中的典型缺陷组织,表明在铸件的外壁处及铸件壁厚的中间位置处均存在不同



(a)铸件的正面照片



(b)下部处的缺陷

图6 着色渗透后 HK40 合金辐射管弯头的铸造缺陷分布位置图

Fig.6 Distribution of casting defects of HK40 alloy radiant pipe elbow after dye penetration



图 7 HK40 合金辐射管弯头中的典型缺陷组织
Fig.7 Typical defect in HK40 alloy radiant tube elbow

程度的缺陷孔洞。根据缺陷的形状,判定这些散点状缺陷为铸造显微疏松。经测量,这些外壁处的疏松仅存在于距离表面 200 μm 的范围内,对铸件质量不会产生显著影响,此类疏松可以通过后续工序中的表面喷丸平整去除。

图 8 为图 7 中壁厚中间位置处缺陷的放大照片。该图显示在铸件中间位置处存在两种不同形态的缺陷孔洞,如 8(a)中 A、B 箭头所示。其中,A 型孔洞分布在枝晶间,由露头的枝晶形成其粗糙的孔壁,各个枝晶的边界形成了空洞的外形轮廓,空洞具有凹面轮廓的特征,这是典型的显微疏松。B 型孔洞分布在大块共晶组织上。图 8 (b) 为 A 型缺陷在 BSE 模式下的放大照片,表明 A 型缺陷的孔壁边缘分布着一定数量的碳化物(如图中箭头所示)。B 型缺陷在 BSE 模式下的放大照片如图 8(c)所示,显示 B 型缺陷为形状不规则的孔洞。根据凝固原理,推测 A 型疏松是在枝晶间单位体积内的残余液相相对较多时,由于毛细管断开,各个孤立的微液池无法补缩形成的^[7]。B 型疏松是在单位体积内的残余液相较少时,在形成共晶的过程中无法补缩形成的^[8]。B 型疏松的形成温度较 A 型疏松的形成温度低。由于 A、B 型疏松均位于铸件壁厚的中间位置处,推测其形成的外部原因是由于铸件在凝固的过程中,靠近外壁和内壁处的金属液由于冷速较高、凝固较快;而壁厚中间位置处最后凝固时,由于补缩不足或补缩通道受阻导致了中间位置处疏松的形成^[8]。

疏松是 HK40 合金铸件在生产过程中的主要缺陷,它的存在无疑将引起铸件力学性能的降低,因此需要将疏松控制在一定的程度内。参照 GB/T 14999.7-2010《高温合金铸件晶粒度、一次枝晶间距和显微疏松测定方法》对 HK40 辐射管弯头中的疏松区域进行评级,疏松最严重的区域为壁厚的中间位置处,疏松程度达到了 12 级。

2.4.2 HH40 合金的铸造缺陷

按照对 HK40 合金铸件进行着色探伤的方法,对 HH40 合金进行渗透探伤。结果表明:着色渗透后,HH40 合金辐射管弯头上的铸造缺陷分布与 HK40 合金辐射管弯头中的细小点状缺陷外形相似。但是,这些细小点状缺陷的数量明显不如 HK40 合金辐射管弯头上的多,尺寸也较之细小。

按照对 HK40 合金铸件的取样方法,同样对 HH40 合金铸件取典型缺陷试样。图 9 为 HH40 合金试样在壁厚中间位置处的典型缺陷组织。该图显示在铸件的内部存在着不同尺寸的缺陷孔洞。这些孔洞沿 δ 铁素体及其周围的混合片层组织分布,具有凹面轮廓的特征。与 HK40 合金铸件中缺陷的形貌相似,亦为显微疏松。但与 HK40 合金铸件相比,HH40 合金铸件内部显微疏松数量明显较少,且疏松孔洞的尺寸明显小于 HK40 合金铸件。HH40 合金铸件中疏松最严重区域也位于壁厚中间位置处,但疏松等级仅为 3 级。



(a)两种不同形态的孔洞(OM)

(b)图(a)中A型缺陷(SEM)

(c)图(a)中B型缺陷(SEM)

图 8 HK40 合金铸件壁厚中间位置处的缺陷组织
Fig.8 Defective structure in the middle of wall thickness in HK40 alloy casting

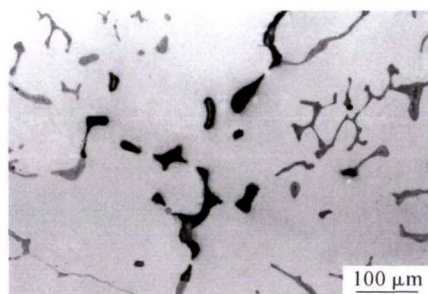


图9 HH40 合金试样在壁厚中间位置处的典型缺陷组织 (OM)

Fig.9 Defective structure in the middle of wall thickness in HH40 alloy casting

3 结论

(1)HK40 合金辐射管弯头的铸态组织为奥氏体基体和含骨架状碳化物的共晶组织,其碳化物主要类型是 M_7C_3 型,其三维形貌为树枝晶状。HH40 合金辐射管弯头的铸态组织由奥氏体、少量铁素体以及由奥氏体和碳化物构成的混合片层组织组成,其碳化物类型主要是 $M_{23}C_6$ 型以及少量的 M_7C_3 型。其中, $M_{23}C_6$ 型碳化物的三维形貌为团簇在一起的棒条状。

(2)两种合金辐射管弯头铸件均在下部形成显微疏松缺陷,且壁厚中间位置处的疏松最为严重。HK40 合金辐射管弯头中最严重区域的疏松程度达

到了12级,而HH40合金铸件中最严重区域的疏松程度仅为3级。其形成原因是由于铸件在凝固的过程中,壁厚中间位置处最后凝固,由于补缩不足或补缩通道受阻导致了中间位置处疏松的形成。

(3)HK40 合金的固相线温度为 $1349\text{ }^{\circ}\text{C}$,液相线温度为 $1394\text{ }^{\circ}\text{C}$,凝固窗口为 $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。HH40 合金的固相线温度为 $1369\text{ }^{\circ}\text{C}$,液相线温度为 $1394\text{ }^{\circ}\text{C}$,凝固窗口为 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。HK40 合金较 HH40 合金具有较宽的凝固窗口,凝固过程中形成疏松的倾向更大。

参考文献:

- [1] 祝志超. 在役退炉辐射管材质的高温损伤分析[D]. 大连:大连理工大学,2012.
- [2] 徐梅. 金属材料低应力多畴蠕变与微观机制研究[D]. 苏州:苏州大学,2010.
- [3] 涂卫国,刘赞赞,冯俊小,等. 辐射管加热技术综述[J]. 工业炉,2007,29(3): 15-18.
- [4] 张俊善,尹大伟. 铸造缺陷及其对策[M]. 北京:机械工业出版社,2008.
- [5] 朱日彰,卢亚轩. 耐热钢和高温合金[M]. 北京:化学工业出版社,1996.
- [6] 黄福祥,王新华,王万军. 奥氏体不锈钢凝固组织中残留铁素体特征研究[J]. 钢铁,2012,47(4): 69-73.
- [7] 宋维锡. 金属学[M]. 北京:冶金工业出版社,2008.
- [8] 陈宗民,于文强. 铸造金属凝固原理[M]. 北京:北京大学出版社,2014.

(上接第 606 页)

扩展。另外,裂纹还会以沿着片层界面和穿越片层界面两种方式进行扩展。当片层取向与加载方向在 45° 和 60° 左右时,裂纹更容易在片层界面萌生并扩展,此时晶界对裂纹的扩展有一定阻碍作用。

参考文献:

- [1] Bewlay B P, Nag S, Suzuki A, et al. TiAl alloys in commercial aircraft engines[J]. Materials at High Temperatures, 2016, 33(4-5): 549-559.
- [2] Jiao Z B, Luan J H, Liu C T. Strategies for improving ductility of ordered intermetallics [J]. Progress in Natural Science: Materials International, 2016, 26(1): 1-12.
- [3] Clemens H, Mayer S. Intermetallic titanium aluminides in aerospace applications-processing, microstructure and properties [J]. Materials at High Temperatures, 2016, 33(4-5): 560-570.
- [4] Janschek P. Wrought TiAl blades [J]. Materials Today: Proceedings, 2015, 2: S92-S97.
- [5] Appel F, Clemens H, Fischer F D. Modeling concepts for

intermetallic titanium aluminides [J]. Progress in Materials Science, 2016, 81: 55-124.

- [6] 李宝辉,孔凡涛,陈玉勇,等. TiAl 金属间化合物的合金设计及研究现状[J]. 航空材料学报, 2006, 26(2): 72-78.
- [7] 陈永浩,张永刚,乔利杰,等. 全层状 TiAl 合金断裂中晶界的双重作用[J]. 材料工程, 2001 (2): 8-11.
- [8] 郑瑞廷,张永刚,陈昌麒,等. 晶界对全片层组织 γ -TiAl 合金断裂韧性的影响 [J]. 稀有金属材料与工程, 2003, 32(12): 1003-1006.
- [9] Zambaldi C, Roters F, Raabe D. Analysis of the plastic anisotropy and pre-yielding of (γ/α_2) -phase titanium aluminide microstructures by crystal plasticity simulation [J]. Intermetallics, 2011, 19(6): 820-827.
- [10] 彭英博,陈锋,王敏智,等. Ti-45Al-8Nb 合金 PST 晶体片层取向与力学性能的关系[J]. 金属学报, 2013, 49(11): 1457-1461.
- [11] 张丰果. 基于多晶体塑性模型的微细组织数值模拟[D]. 上海:上海交通大学,2011.
- [12] 杨平. 电子背散射衍射技术及其应用 [M]. 冶金工业出版社, 2007.