

高碳镍基高温合金凝固过程相变与热裂敏感性关联分析

李 澍, 赵 展, 江 河, 董建新

(北京科技大学 材料科学与工程学院, 北京 100083)

摘 要: 针对高碳镍基高温合金铸锭凝固过程中复杂析出相演变行为, 本研究采用多种手段探究了凝固过程中相变与热裂敏感性的关联性。通过光学显微镜、扫描电子显微镜及热力学计算等方法明确铸锭热裂敏感性的组织原因; 采用差示扫描量热实验和等温凝固实验结合组织分析结果, 揭示了凝固过程中相变对热裂敏感性的影响; 通过零强度和零塑性温度确定以及热应力分析, 阐明了合金凝固过程组织演变对强塑性的影响是导致高热裂敏感性的本质原因。研究合金凝固析出相种类复杂, Al、C、Ti、Co、Ni、Nb和Mo元素在液相中的显著富集导致Laves相和($\gamma+\gamma'$)共晶相在较低温度下形成, 这也使得凝固的最后阶段速率缓慢, 凝固温度区间高达151℃。在脆性温度区间铸锭承受的第一主应力受锭型大小和浇注工艺的影响, 应力会超过合金的强度极限, 表明合金自身具有高热裂倾向。揭示这类高温合金凝固过程与铸锭强韧性之间的关联, 可为控制凝固过程中的开裂倾向提供理论和实践指导。

关键词: 镍基高温合金; 热裂; 凝固; 相变; 力学性能

中图法分类号: TG146.1⁺5;TG27

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2025)05-1261-12

1 引言

高温合金在熔炼浇注后的脱模过程中面临开裂风险, 这一挑战在大锭型和难变形高温合金中更加显著。GH4151难变形高温合金铸锭因元素偏析严重、析出相复杂、 γ' 相分布不均匀等原因, 易出现冷裂现象^[1-2]。GH4742高温合金因凝固温度区间较大, 大锭型真空冶炼过程中易发生热裂^[3]。大尺寸K465铸造高温合金在浇注完成后由于大量MC碳化物析出, 铸锭表面出现蛛网状裂纹^[4]。铁镍基高温合金会由于微观结构的复杂反应和热梯度引起的应力应变变化, 导致冶炼后脱模过程中出现开裂^[5]。真空感应电极的裂纹等缺陷会影响后续真空自耗重熔或真空电渣重熔中电流与电压的稳定性, 开裂严重时导致电极报废, 进而造成重大经济损失。

揭示高温合金的热裂本质, 提出热裂的控制依据, 对确保后续工艺的顺利进行至关重要。研究表明, 高温合金热裂倾向与合金的基体组织、凝固特性及浇注工艺密切相关^[6-7]。凝固过程中共晶组织的增加会显著提高合金的热裂敏感性^[8]; 基体中析出相的增加会导致热裂倾向增大^[6]; 浇注凝固过程中产生的热应力同样是导致开裂的关键因素^[7]。当前研究重点在于铸态组织中析出相的微观结构^[9]、晶界处元素的偏析情况^[10]以及退火过程

对热应力的影响^[1]等方面。同时, 多数研究关注焊接过程中的凝固开裂, 其凝固速率显著高于传统浇注, 导致焊接的凝固开裂机理并非完全适用于浇注凝固^[11-14]。总体上, 凝固过程中复杂相演变与力学性能变化间的关联规律及其对热裂影响的研究相对不足, 因此有必要对凝固过程中相变和力学性能的变化情况进行研究。

本研究针对一种高碳镍基高温合金, 该合金具有低热膨胀系数和优异高温性能的特点, 广泛用于叶片、涡轮盘和发动机罩等^[15-17]。但是由于含有多种强化元素, 虽然提升了材料的综合性能, 也对其凝固特性和偏析行为产生显著影响, 从而增加了热裂风险^[18], 在实际生产中会出现铸锭开裂的现象。为了探究该合金凝固过程中复杂相演变与力学性能变化间的关联规律及其对热裂影响, 本研究利用光学显微镜和扫描电子显微镜分析合金的基体组织, 通过差示扫描量热实验和等温凝固实验探究凝固过程中的相变及元素偏析, 再通过高温拉伸实验探究凝固组织演变对力学性能的影响, 并使用ProCAST软件计算浇注凝固过程中的热应力。综上, 本研究通过深入探究高碳镍基高温合金凝固过程中相变和力学性能变化对热裂敏感性的影响, 以揭示这类高温合金凝固过程与铸锭强韧性之间的关联, 为控制凝固过程中的开裂倾向

收稿日期: 2024-05-17

基金项目: 国家自然科学基金(51571012)

作者简介: 李 澍, 男, 1996年生, 博士, 北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083, E-mail: d202310200@xs.ustb.edu.cn

提供理论和实践指导。

2 实验

实验材料为一种高碳镍基高温合金,通过一次熔炼后浇注成吨级铸锭,其成分(wt%)为:C 0.3, Ti 3.0, Al 2.0, Nb 2.0, Cr、Ni、Fe作为余量。

在直径约 250 mm 的铸锭心部切取尺寸为 10 mm×10 mm×10 mm 的试样,经机械抛光和化学侵蚀后,使用 DMR 光学显微镜(OM)和附带 INCA-X-ACT 能谱(EDS)的 Supra 55 场发射扫描电镜(SEM)观察合金的微观结构和元素偏析情况。通过差示扫描量热实验(DSC)和等温凝固实验分析凝固过程中析出相演变规律,差示扫描量热仪用于研究合金在加热和冷却过程中热容和热焓的变化,以获取凝固过程中的相变信息。实验温度为 600~1450 °C,升温 and 降温速率设定 5 °C·min⁻¹。等温凝固实验中采用 $\Phi 8$ mm×8 mm 的圆柱形试样,并使用硅溶胶与氧化铝粉末混合的浆料对试样进行封闭处理。干燥后,将试样放入氧化铝烧舟,在 SX16-12 型箱式电阻炉中进行加热。将试样加热至 1420 °C,保温 20 min,然后以 5 °C/min 的降温速率冷却至预设的等温凝固温度(1360, 1350, 1340, 1335, 1330, 1310, 1280, 1240, 1220 和 1200 °C),保温 20 min 后进行淬火,如图 1 所示。快速水淬过程中,液相中的溶质元素未完全扩散,使得固液两相的结构和成分得以保存,便于分析不同温度下合金的凝固特性和元素偏析情况^[9]。淬火后的样品经清理、打磨、化学或电解侵蚀后,使用 OM 和 Supra 55 场发射扫描电镜 SEM 观察其微观组织和元素分布,再利用 Photoshop 软件计算不同温度下的液相分数,以研究合金凝固过程中的相变和元素偏析变化。采用 JMatPro 热力学计算软件中的镍基高温合金数据库进行热力学模拟,分析合金可能析出的平衡相。

从铸锭心部切取高温拉伸试样,根据国标 GB/T 228-2015,采用 WDW-100-1600(2000 N)拉伸实验机对试样进行 1050~1300 °C 的高温拉伸实验,以获得合金零

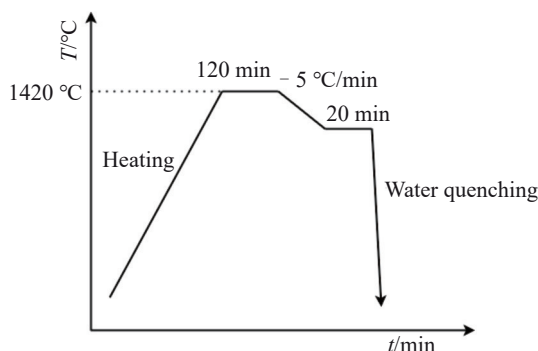


图1 等温凝固实验过程示意图

Fig.1 Isothermal solidification process with different isothermal temperatures

强度和零塑性温度,系统分析合金凝固过程中力学性能的变化。将不同温度下的高温拉伸断口在 12% 氢氧化钠、3% 高锰酸钾、0.5% 六次甲基四胺和水的混合溶液中浸泡去除氧化皮,再用无水乙醇清洗干净后采用蔡司 AVO-18 型扫描电子显微镜(SEM)进行断口分析。使用 ProCAST 有限元模拟软件中的弹塑性模型来模拟铸造过程中合金的应力分布,对铸锭热裂倾向较高的区域进行分析。

3 结果与讨论

3.1 铸态组织特征

该合金在生产应用过程中有时会观察到铸锭表面有裂纹存在,表现出易开裂的倾向。采用 JMatPro 软件计算该合金的平衡相图和凝固路径,如图 2 所示。图 2a 为研究合金的平衡相计算结果,因此,合金主要平衡相包括 γ 相、 γ' 相、MC 相和 Laves 相。图 2b 为研究合金的凝固路径,液相线和固相线的温度分别是 1380 和 1125 °C,物相析出顺序依次为: MC 碳化物(1380 °C), γ 基体(1370 °C), Laves 相(1190 °C), γ' 相(1125 °C)。

图 3 为研究合金的金相组织,图 3a 中铸态组织呈发达的枝晶形貌。进一步观察,晶内和晶界上有大量的颗

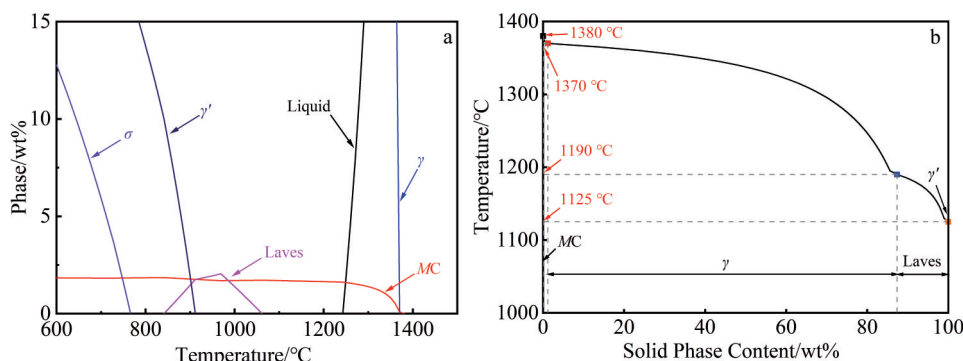


图2 合金的平衡相图以及凝固路径

Fig.2 Simulation results calculated by JMatPro: (a) equilibrium phase diagram and (b) solidification process by Scheil model

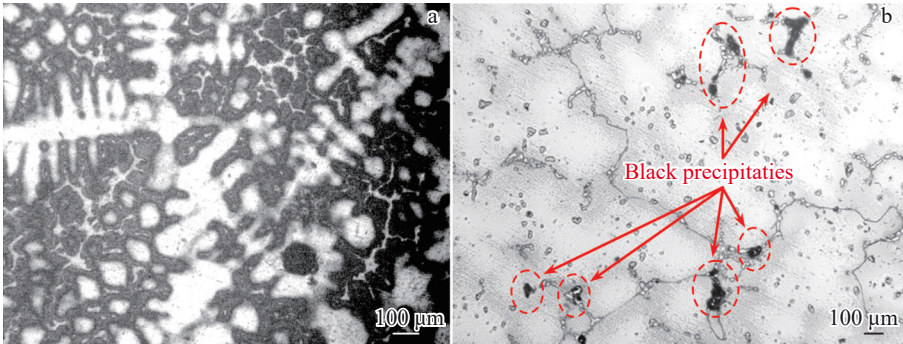


图3 合金铸态组织的枝晶形貌以及枝晶间的析出相
Fig.3 OM image of dendritic morphology (a) and precipitate at interdendritic region (b)

粒状析出相,同时枝晶间有大块形状不规则的黑色析出相,如图3b所示。与广泛应用的高温合金如GH4169^[20]和GH4738^[21]相比,本合金铸态时析出相的数量多且尺寸大。因此推测合金在凝固过程中发生了更为复杂的相变。

为了进一步分析合金中的析出相,结合SEM、EDS以及平衡相计算结果分析析出相的特征。图4为析出相的SEM照片和EDS元素面分布,从图4a中明显看出,有两种不同的形貌特征,一种呈“麻点状”,另一种呈“板条状”。从EDS元素面扫描可以看出,“麻点状”相中Al和Ti元素含量相对基体较高,“板条状”相中Nb元素含量相对基体也较高,如图4b~4d。表1所示能谱分析获得不同形貌析出相的化学成分,结果表明,“板条状”相中主要成分为Fe和Nb元素,“麻点状”相中主要成分为Al和Ti元素。结合组织分析、能谱分析、相关研究文献[22–23]以及热力学计算结果(图2a)可知,“板条状”相为Laves相,

“麻点状”相为($\gamma+\gamma'$)共晶相。

除这两类析出相外,还可观察到“块状”组织,如图5a所示。从EDS元素面扫描图可知,“块状”相中Nb、Ti和C元素含量相对基体较高,如图5b~5d。再根据EDS分析结果(表1),“块状”相中Nb、Ti和C元素含量比较高。结合图2a的热力学计算结果,可以认为“块状”相为MC碳化物。因此该合金在凝固过程中会析出大量的析出相(见图3),这些析出相包括在光学显微镜下观察到的黑色Laves相和($\gamma+\gamma'$)共晶相,以及白色颗粒状MC碳化物。

仔细观察还可发现,因该合金Al、Ti含量较高,凝固时有大量的 γ' 强化相析出,而枝晶间、枝晶干的 γ' 相尺寸和形貌存在显著差异。枝晶干的 γ' 相形状较规则,近似球状;枝晶间的 γ' 相形状不规则且尺寸更大,如图6所示。 γ' 相的形貌和尺寸差异可能是因为凝固过程发生较大的元素偏析,导致枝晶间和枝晶干的 γ' 相形核和生长条件

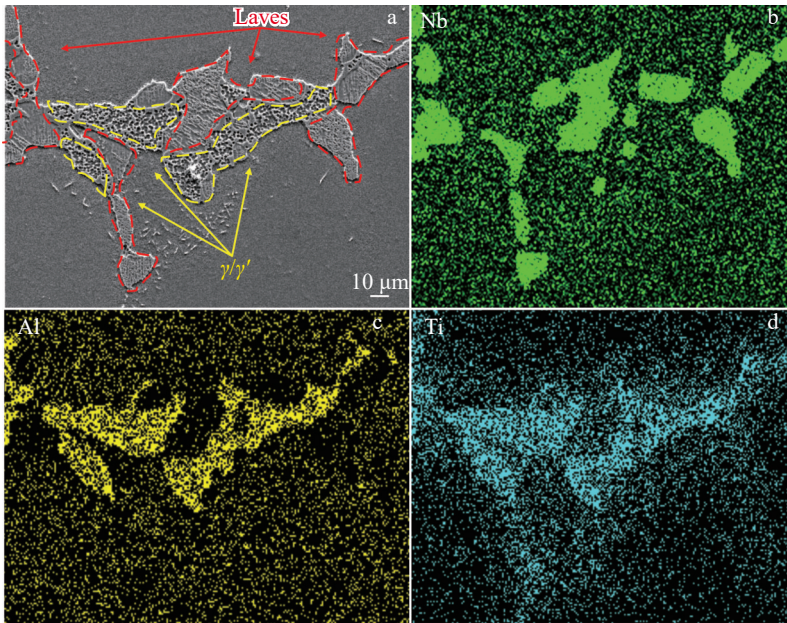


图4 Laves相和共晶相的SEM照片及Nb、Al、Ti元素面扫描
Fig.4 SEM image of Laves and γ/γ' phase (a); EDS element mappings of Nb (b), Al (c), and Ti (d)

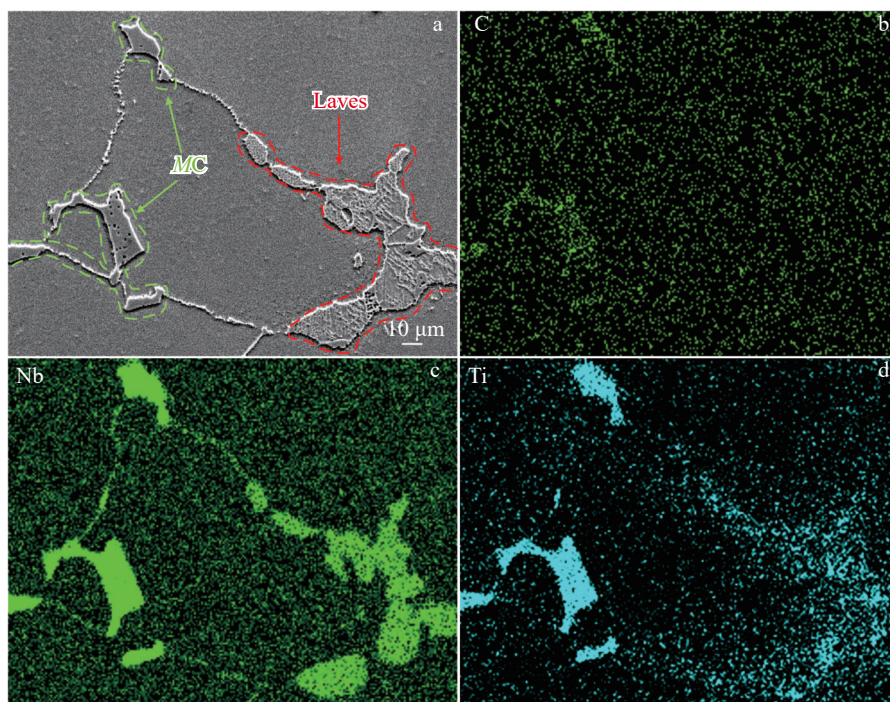


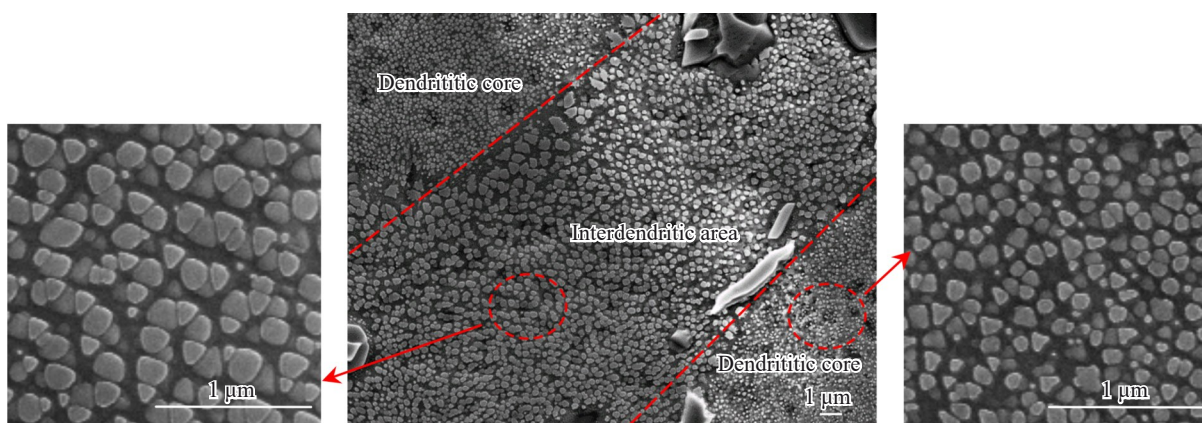
图5 MC 碳化物的SEM照片及Nb、Al、Ti元素面扫描

Fig.5 SEM image of MC (a) and EDS element mappings of C (b), Nb (c), and Ti (d)

表1 铸态镍基高温合金枝晶间析出相的化学成分

Table 1 Chemical composition of precipitates at interdendritic region of as-cast alloy (wt%)

Element	C	Al	Ti	Cr	Fe	Ni	Nb	Phase
Slat-shaped	0.63	0.67	9.47	11.87	31.81	20.48	23.40	Laves
Speckle	0.01	10.64	17.21	2.74	2.74	56.17	3.02	γ/γ'
Chunky	11.13	null	26.91	0.67	0.67	0.83	59.17	MC

图6 合金枝晶间和枝晶干 γ' 相的分布Fig.6 Distribution of the γ' phase in the interdendritic and dendritic regions

不同。通过EDS分析合金枝晶干与枝晶间的元素含量，计算偏析系数 k (枝晶干与枝晶间元素质量分数的比值，即 $k=w_d/w_{id}$)，如表2所示。结果显示铸态合金中Al、Ti、

Nb是正偏析元素，主要在枝晶间偏析，偏析程度为 $Ti > Nb > Al$ 。Al和Ti等元素在枝晶间的富集增强了该区域 γ' 相形核与生长的驱动力，导致枝晶间的 γ' 相比枝晶干的 γ'

表2 合金元素在枝晶干和枝晶间分布情况
Table 2 Distributions of alloying elements in dendritic core and interdendritic area (wt%)

Element	Al	Ti	Nb
Dendrite core	1.97	1.43	0.77
Interdendritic area	2.83	4.37	1.97
<i>k</i>	0.70	0.33	0.39

相更粗大。通过以上的分析可以看出,合金在凝固过程形成元素偏析,导致Laves相、($\gamma+\gamma'$)共晶相和MC碳化物等的析出,析出相种类复杂,会对铸锭凝固过程的性能产生影响。合金在凝固过程中相的析出等组织演变将会对凝固过程中铸锭力学性能产生较大的影响,进而导致合金凝固过程中出现开裂倾向,为此需对凝固过程进行进一步的详细分析。

3.2 凝固过程中的相演变行为

为深入探究研究合金的热裂敏感性,通过DSC实验和等温凝固实验观察凝固过程中的相变,分析凝固过程中组织演变和元素偏析变化对热裂敏感性的具体影响。

图7为合金以5℃/min加热和冷却过程中的热容变化曲线。通过加热曲线的外推基线与峰值曲线的切点确定固相线温度为1270℃,如图7a所示,通过冷却曲线的第1个尖锐拐点确定液相线温度为1351℃^[24],如图7b所示。因此,DSC测试获得的凝固温度区间为81℃。加热过程有3个主要相变:(1) γ' 相回溶;(2)Laves相回溶;(3) γ 相基体溶解。冷却过程有3个主要相变:(1)Laves

相析出;(2) γ 相枝晶形成;(3)碳化物析出。相变情况汇总如表3所示,由于过热和过冷的影响,冷却曲线得到的相变温度通常低于加热曲线的温度。

通过DSC实验获得了合金在整个凝固过程中的相变信息,为进一步获得合金在固液相线之间的组织演变情况以及其对热裂倾向的影响,通过等温凝固实验分析合金凝固过程的微观组织。图8为研究合金在不同温度淬火后的微观组织特征,固相区和液相区可以通过粗大枝晶和极细枝晶进行区分^[19,25]。合金在1360℃淬火后,大部分区域枝晶细小,某些区域枝晶呈现长大趋势,说明合金仍处于液态但即将开始凝固,如图8a所示。图8b为合金在1350℃淬火后的微观结构,观察到许多粗大枝晶,表明凝固已经开始。 γ 相的析出温度范围为1350~1360℃。随着淬火温度降低,枝晶的生长速度加快。1335℃时枝晶开始搭接,如图8c所示。

1300℃时大部分液相已经凝固,形成孤立熔池,限制了固液相间的液体流动,如图8d所示。由于1300℃时大部分液相已经凝固,推测该温度下合金开始建立强度。但由于还未凝固完全,其强度较低,易受凝固收缩产生的热应力影响从而萌生裂纹。而且此时液相不易流动,金属液难以填充新产生的热裂纹,使其“愈合”。因此,凝固过程中从1300℃开始,合金的热裂倾向增加。温度降至1280℃时,只剩下少量孤立熔池和液膜,残余液相与固相间形成清晰的“界线”,如图8e所示。此时,固液相间的液膜已经较薄,根据液膜理论^[26],液膜越薄,其强度越低,更易成为热裂纹萌生的位置。而且此时剩

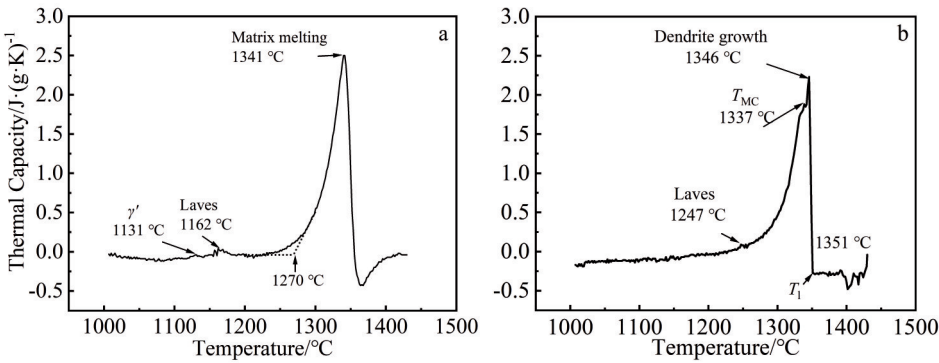


图7 加热过程以及冷却过程的热分析测试结果
Fig.7 DSC results of alloy cooling process (a) and heating process (b)

表3 DSC实验获得的主要相变温度
Table 3 Results from DSC analysis and main phase transformation temperatures (°C)

Temperatures	<i>T</i> _{γ'}	<i>T</i> _{Laves}	<i>T</i> _{Solidus}	<i>T</i> _{Carbide}	<i>T</i> _{Liquidus}
Heating curve	1131	1162	1270	-	-
Cooling curve	-	1247	-	1337	1351
Average	1131	1205	1270	1337	1351

余液相大多形成一个孤立熔池,相较1300℃时,金属液的流动性更差,对热裂纹的填充更加困难。

1200℃时孤立熔池已经较少,接近完全凝固状态,如图8f所示。从液相流动困难直至合金完全凝固,温度间隔为100℃。在该温度区间合金尚未完全凝固,固液相间液膜较多,强度较低,而且金属液流动受阻,难以对凝固收缩区域进行补缩,因此在该温度区间合金易因凝

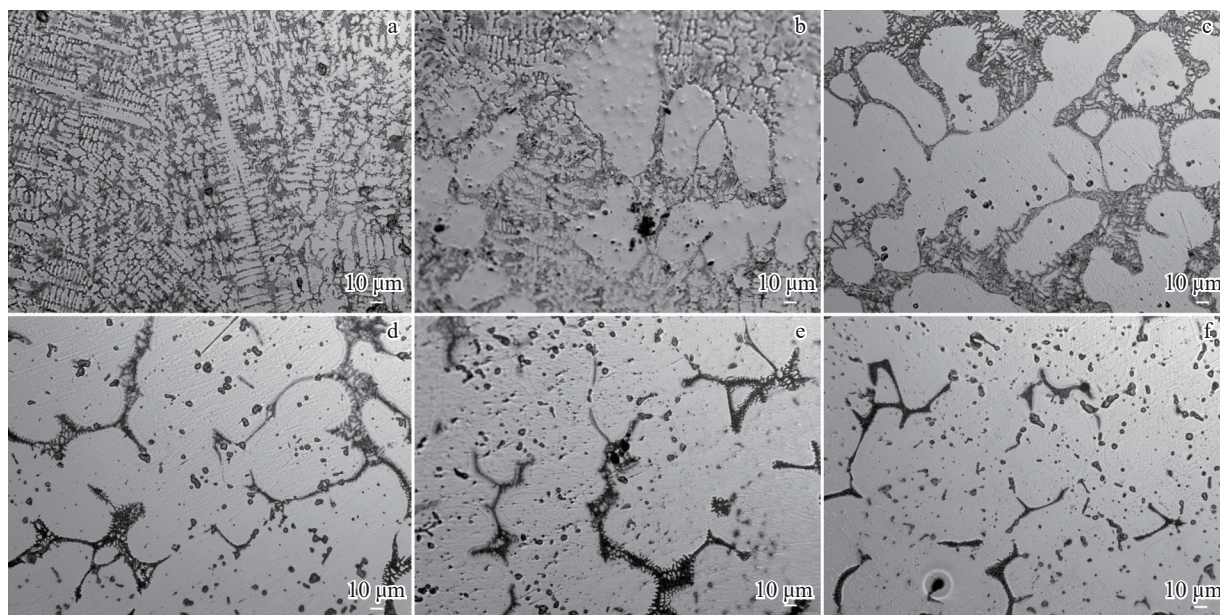


图8 不同温度下等温凝固淬火后合金的显微形貌

Fig.8 Microstructures of alloys after isothermal solidification experiments at different temperatures: (a) 1360 °C, (b) 1350 °C, (c) 1335 °C, (d) 1300 °C, (e) 1280 °C, and (f) 1200 °C

固收缩产生的热应力而导致裂纹。液相难补缩的温度区间越长,合金的热裂倾向越大。

综上,合金的凝固过程可分为4个阶段:(1)初生枝晶形成和第二相析出;(2)枝晶搭接;(3)不连续液相网络和孤立液相区的形成;(4)枝晶间残余液相完全凝固。

对凝固过程的微观组织进行统计分析,可得液相体积分数随温度变化的曲线,如图9所示。刚开始凝固时,液相可以自由流动,凝固速度非常快。温度降至 1335 °C 时,枝晶开始搭接,液相流动受阻,此时液相体积分数为 36%。温度继续降至 1300 °C 以下时,液相体积分数为 13%,孤立熔池开始出现,液相已经很难流动。从图9可知,合金液相难流动的温度区间占整个凝固过程的1/2以上。

结合等温凝固实验、DSC 测试结果及热力学计算结果绘制研究合金的凝固示意图,如图10所示。液相线温度为 1351 °C,开始析出碳化物。温度降至 1300 °C 时,形成不连续的液相网络,金属液流动困难。DSC 实验反映的是整个凝固过程的相变信息,而等温凝固实验根据某个温度下的微观组织形貌判断相变信息,能反映当前温度的偏析情况和形貌特征,因此采用等温凝固实验测定的固相线温度 1200 °C。凝固温度区间高达 151 °C,液相难补缩温度区间高达 100 °C,在该温度区间合金易产生热裂纹。相较 K418、K419、GH4975 等其他高温合金^[22-23,27],该合金的凝固温度区间较大,尤其是从出现孤立液相到完全凝固的温度区间较大。因此,该合金相较其他合金,热裂倾向较大。

以上研究表明 1200~1300 °C 温度区间是凝固过程中最容易产生热裂的温度区间,故对该温度区间的液相区

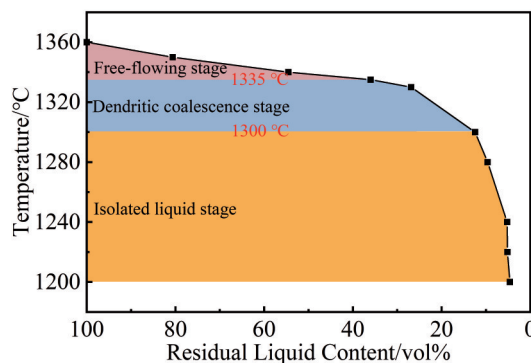


图9 等温凝固实验中液相体积分数随温度的变化情况

Fig.9 Volume fraction of remaining liquid as a function of isothermal temperature

进一步观察分析,如图11a~11d所示。凝固温度从 1300 降到 1200 °C 时,液相区明显减少,随着温度的降低合金凝固速度减慢,从 1220 降至 1200 °C,液相区略有减少,但变化不明显。热裂的萌生与扩展主要和液膜的厚度、液相区中的组织变化有关。

根据 1300 °C 的残余液相区形貌可知,液膜厚度约 60 μm,液相区淬火后会形成针状相和花瓣状析出相,如图11a所示。根据 EDS 元素面扫描结果,针状相为(Nb, Ti)C 碳化物,花瓣状析出相较基体主要富集 Nb、Mo 和 Ti 元素,如图11b所示。液相区中的白色针状碳化物^[28]与固相区中的块状碳化物有明显区别。当温度降至 1220 °C 时,液膜厚度约 30 μm,残余液相区不再析出针状碳化物,而花瓣状析出相随温度降低变得更加密集,如图

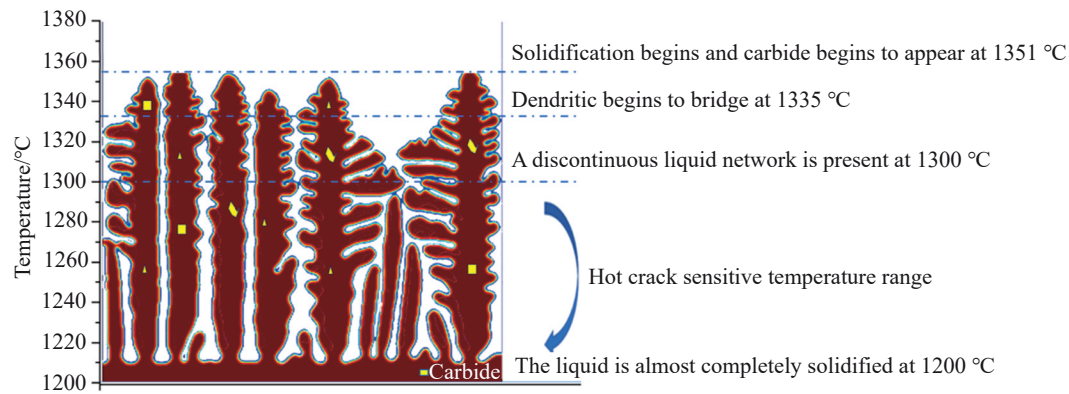


图 10 合金凝固过程示意图
Fig.10 Schematic diagram of the solidification sequence

11c所示。随着温度降低,固液相间的液膜变得更薄,液膜更有可能成为热裂纹萌生的位置。温度降至 1200 ℃ 时花瓣状析出相更为密集,这时残余液相主要以孤立熔池出现,液相难以流动,无法对凝固收缩的位置进行补缩,如图 11d 所示。

因此,枝晶搭接后,在凝固的最后阶段,合金虽然已经建立起一定的强度,但此时的枝晶表面有液膜覆盖,合金的塑性较差。而且液膜厚度的变化速率高达 0.4 μm/℃,较高的变化速率表明有较大应变,液膜的强度较低,凝固收缩引起的应变很容易沿着液膜传递^[29],成为热裂纹的萌生区域,产生较高的热裂倾向。

凝固末期的液相形貌变化主要由凝固过程中元素偏析变化导致,因此对凝固过程中元素偏析的变化情况进行分析。当偏析系数 k 小于1时,元素为正偏析,主要聚集于液相; k 大于1时,则为负偏析,偏聚于固相。图 12 所示为研究合金在凝固过程中元素的偏析系数随温度变化的情况,Al、C、Ti、Co、Ni、Nb、Mo 为正偏析元素,Cr、Fe 为负偏析元素。Al 元素的偏析程度随温度降低而减少,原因是枝晶间共晶相的析出消耗了大量 Al 元素。枝晶间碳化物的析出消耗了大量 C 元素,导致 C 元素的偏析系数随温度降低而增加,促使液相区淬火形成的针状碳化物消失。随着温度降低,Ti、Nb 和 Mo 元素在液相中的

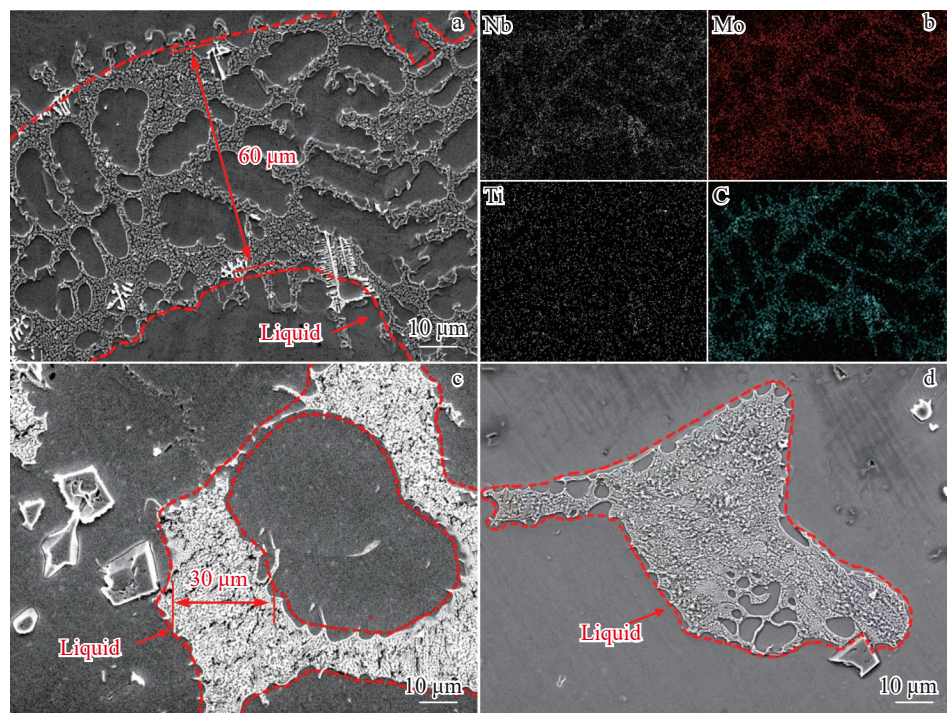


图 11 凝固末期 1300、1220、1200 ℃ 温度下等温凝固淬火后液相区的显微形貌及 1300 ℃ 的元素分布情况
Fig. 11 Microstructure of alloy after isothermal solidification experiments at different temperatures at the final solidification stage: (a) 1300 ℃, (c) 1220 ℃, and (d) 1200 ℃; (b) elements distribution at 1300 ℃

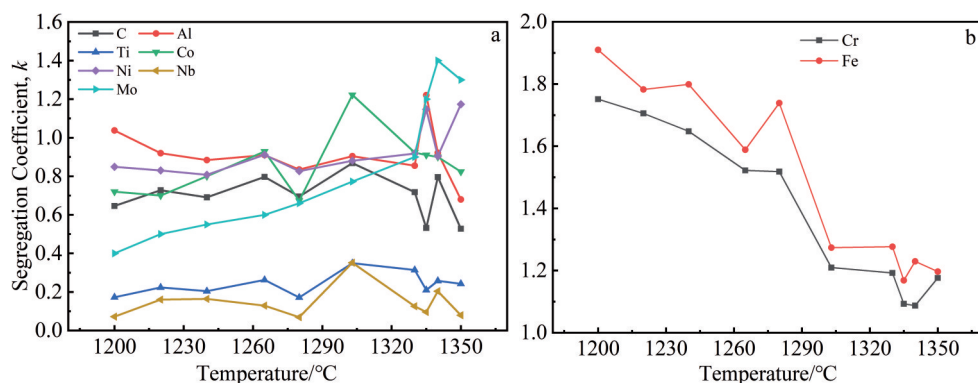


图 12 合金在凝固过程中的元素偏析变化情况

Fig.12 Segregation coefficients measured on the sample at different quenching temperatures: (a) positive segregation elements and (b) negative segregation elements

偏析加剧,这些元素是残余液相区淬火形成花瓣状析出相的主要成分,因此花瓣状析出相随温度降低而更加密集。凝固末期,残余液相中富集 Al、C、Ti、Co、Ni、Nb 和 Mo 元素,从而导致 MC 碳化物、Laves 相以及 $(\gamma+\gamma')$ 共晶相在枝晶间析出。另一方面,正偏析元素在残余液相中强烈偏析将导致非平衡凝固,从而延长凝固的最后阶段,扩大从孤立液相到完全凝固的温度区间,增大整个凝固温度区间,提高合金热裂倾向。根据相图计算、DSC 实验和等温凝固实验,MC 碳化物在凝固初期便开始析出。结合基体组织分析结果,Al、Ti 和 Nb 元素在凝固末期枝晶间的强烈偏析,导致 Laves 相和 $(\gamma+\gamma')$ 共晶相在较低温度下析出,降低合金固相线温度。因此, Laves 相和 $(\gamma+\gamma')$ 共晶相的析出极大影响了凝固温度区间,是影响热裂的主要因素。通过降低合金中 Al、Ti 和 Nb 元素的含量并改善这些元素的偏析情况,可以有效减少凝固温度区间并改善热裂倾向。

3.3 凝固过程中的力学性能变化

热裂不仅与凝固过程中的组织变化相关,也与凝固末期合金的力学性能密切相关。通过研究凝固末期力学性能的变化,进一步揭示研究合金热裂敏感性的本质原因^[30]。前期的等温凝固实验表明,材料凝固过程中易开裂的敏感温度区间为 1200~1300 °C,因此选择 1050~1300 °C 进行高温拉伸实验。

图 13 为该合金在 1050~1250 °C 范围内的真应力-真应变曲线。从图 13 可知,该合金在 1050 °C 时的抗拉强度为 51 MPa,断裂时的应变为 0.35;而在 1140 °C 时,抗拉强度下降至 15 MPa,断裂时的应变仅为 0.018,接近于零,表明该温度约为零塑性温度;1250 °C 时,抗拉强度进一步降至 3 MPa,断裂时的应变也较小。当温度升至 1300 °C,无法获取完整的拉伸曲线,合金的抗拉强度几乎降至 0,表明该温度约为零强度温度。进一步分析图 13 中的真应力-真应变曲线,发现 1050 °C 的拉伸曲线包

含 3 个阶段:加工硬化、稳定应力和流变软化^[31]。在流变应力首次达到峰值时,材料加工硬化与动态回复平衡,导致应力-应变曲线进入一个较长的稳定应力阶段,其中流变应力基本保持不变。应变超过临界值后,动态再结晶引发流变应力随应变的增加而减小,直至合金断裂。在拉伸温度升高至 1140 °C 时,流变应力曲线表现出明显的动态再结晶特性,表明动态再结晶导致的软化效应超过了动态回复的影响。流变应力先上升至峰值,然后进入流变软化阶段,并在高应变下达到稳定。拉伸温度超过 1250 °C 时,合金尚未完全凝固,固相周围存在薄液膜,导致应变增加时应力快速降低。因为液膜强度较低,容易在应力作用下开裂^[32]。当拉伸温度进一步升高至 1300 °C,无法测定应力-应变曲线,这是由于合金中液相比比例较高。

结合力学性能测试结果,对 1050~1250 °C 温度范围内高温拉伸试样断口形貌进行观察,如图 14 所示。1050 °C 高温拉伸断口照片中有明显的韧窝^[25],呈现典型的韧性断裂特征,而且断口处的局部颈缩表明试样有良好塑性变形能力,如图 14a 所示。当拉伸温度升高到 1140 °C,断口仍有韧窝形貌,但未见颈缩,表明在此温度下试样已失去塑性变形能力,如图 14b 所示。拉伸温度升高至 1250 °C 时,断口部分区域平滑并且主要呈现断裂的枝晶骨架结构,表明试样已部分熔化,枝晶表面覆盖有平滑且薄的液膜,无颈缩现象,如图 14c 所示。

合金在 1050~1300 °C 范围内抗拉强度和伸长率的变化情况如图 15 所示。随着温度的升高,合金的抗拉强度逐渐降低,并在 1300 °C 时约为零,如图 15a 所示。合金伸长率也随温度上升而减小,1140 °C 时几乎降为零,如图 15b 所示。因此,结合应力应变曲线特点和断口特点,研究合金的零强度温度和零塑性温度分别为 1300 和 1140 °C。在零塑性温度 (1140 °C) 与零强度温度 (1300 °C) 区间,合金的塑性和强度都极为弱化,根据强

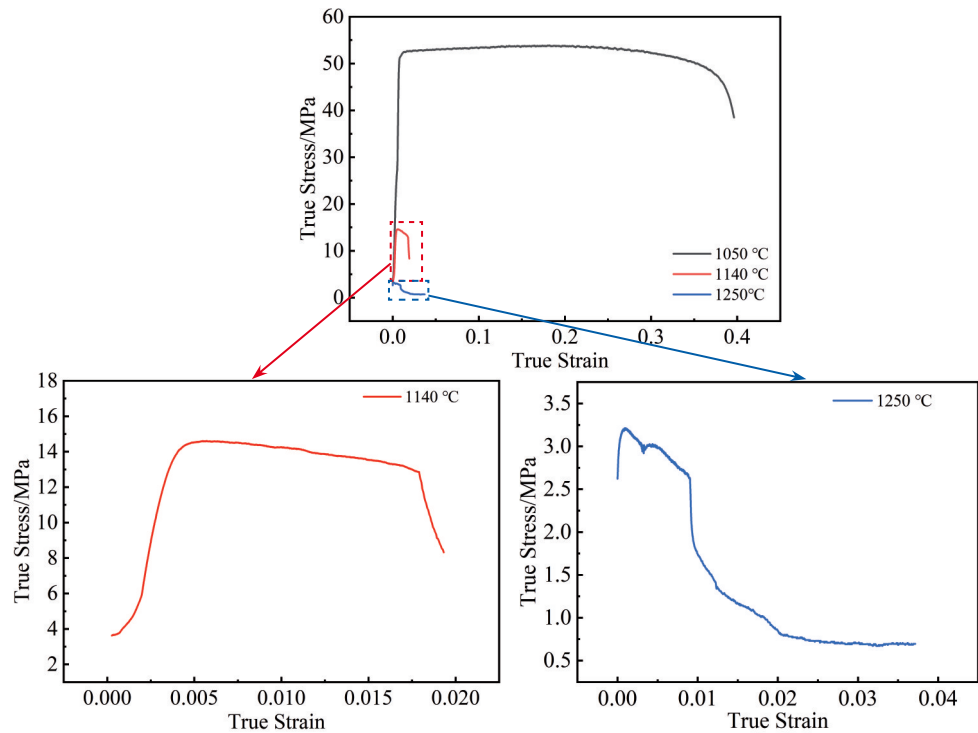


图13 合金在不同温度下拉伸的真应力-真应变曲线
Fig.13 True stress-true strain curves of alloy at different temperatures

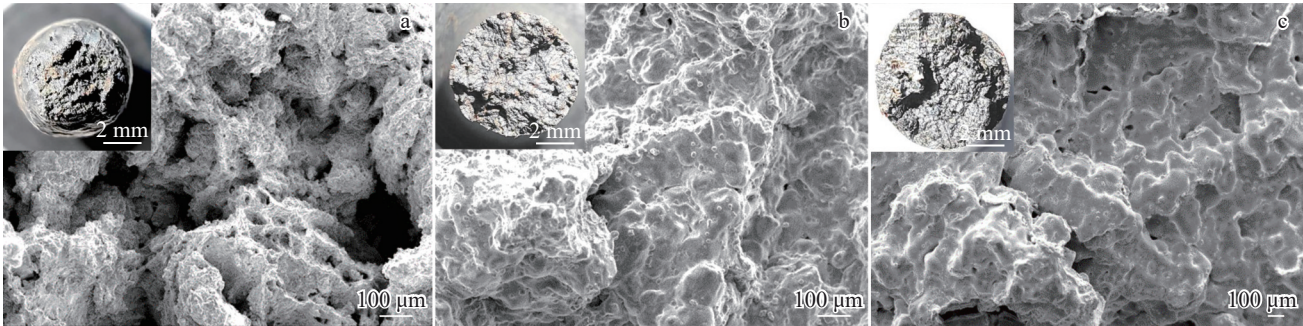


图14 1050、1140、1250 °C高温拉伸断口形貌
Fig.14 Fracture morphologies of tensile fracture specimens at different temperatures: (a) 1050 °C, (b) 1140 °C, and (c) 1250 °C

度理论^[33],若合金凝固经此温度区间时有较大的热应力,热应力大于材料本身的强度时,很容易出现开裂的行为。

结合等温凝固和高温拉伸实验,研究合金在凝固过程中的液相难补缩阶段开始逐渐建立强度,但此时强度相对较低,合金完全凝固后直至 1140 °C,合金的塑性变形能力较差。在液相难补缩阶段,合金强度低塑性差,极易在应力作用下产生裂纹;一旦发生开裂,由于此时枝晶搭接已完成,金属液流动性较差,开裂后金属液难以流动补缩,最终导致热裂纹形成。从完全凝固到 1140 °C,尽管合金建立了一定强度,其较差的塑性仍使其在应力作用下易于开裂。脆性温度区间定义在液相难补缩温度和零塑性温度之间^[34],在该区间合金热裂风险较大。综上,结合凝固组织和力学性能分析,研究合金的易开裂温度

区间为 1140~1300 °C,高达 160 °C,表明其热裂倾向严重。

除合金本身较高的热裂敏感性外,铸锭在浇注过程中因凝固收缩引起的热应力是导致热裂的一个关键外界因素。使用 ProCAST 有限元软件模拟铸造过程中铸锭的应力分布情况。根据现场实际情况,建立铸锭和浇注系统的 CAD 模型,包括钢锭模、冒口、保温砖。采用 ProCAST 软件的 Mesh 模块对其进行非均匀四面体网格划分,生成一套包含 122333 个节点和 585974 个单位的三维有限元网格。

浇注系统和铸锭的热物性参数通过 ProCAST 软件自带的 CompuTherm 热力学数据库计算得到。铸锭采用弹塑性模型,钢锭模、冒口和耐火砖采用刚性模型。在弹

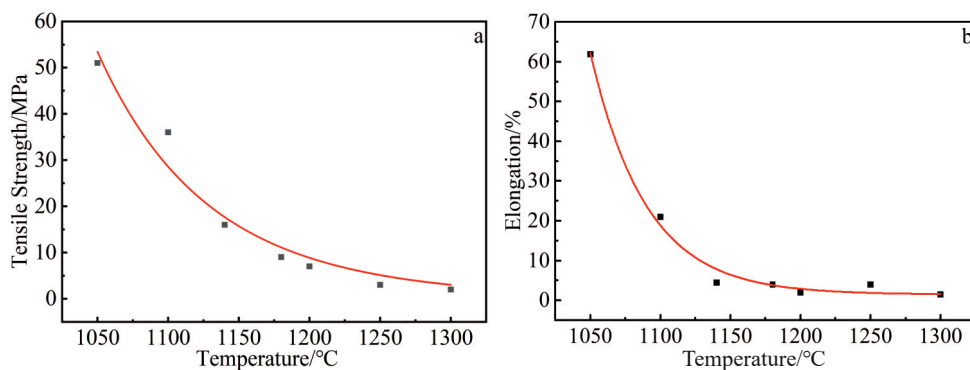


图 15 合金在不同温度下抗拉强度和延伸率随温度变化的曲线

Fig.15 Variations of tensile strength (a) and elongation (b) with temperature

塑性模型中,铸锭的热膨胀系数、泊松比由 ProCAST 自带的 CompuTherm 热力学数据库计算得到,铸锭的杨氏模量、屈服强度、塑性模量由该合金的高温拉伸试验获得。数值模拟中采用底注法,浇注温度设为 1490 °C,浇注时间设为 400 s,浇口直径设为 60 mm;钢锭模与保温系统的初始温度设为 100 °C,环境温度设为 40 °C,并设置合适的热边界条件^[35]。

针对直径 250 mm 的研究合金铸锭,经 ProCAST 软件计算在脆性温度区间内(1140~1300 °C)的应力分布情况,铸锭的最大第一主应力随温度降低而增大,1140 °C 时达到 104 MPa;锭型直径增至 440 mm 时,铸锭的最大第一主应力也随温度降低而增大,1140 °C 时达到 99 MPa,如图 16 所示。锭型直径增大,凝固过程中金属液的补缩效果会提高,由于凝固收缩产生的应变会得到金属液的填充,从而热应力降低。虽然锭型直径扩大后铸锭在脆性温度区间的第一主应力略有减小,但均显著高于铸锭的极限强度,因此铸锭有较高裂纹萌生甚至开裂的风险。依此推测,针对该研究合金的凝固特征,若外界浇注条件产生的热应力一旦超过脆性温度区间材料的本身强度,很可能导致铸锭凝固过程中开裂的发生。为此充分评估分析铸锭锭型大小和浇注条件等导致的热应力是控制该研究合金铸锭质量完整性所需要考虑的关键因素,通过优化浇注工艺,增大锭型直径或减缓浇注速度,提高铸锭凝固过程中金属液的补缩效果,从而补偿由于凝固收缩产生的应变,降低铸锭的热应力,改善热裂倾向。

综上,该合金在凝固过程中析出相种类复杂;由于 Al、C、Ti、Co、Ni、Nb 和 Mo 元素在液相中的显著富集,合金的凝固温度区间变大,且液相难补缩的温度区间在整个凝固温度区间中的占比过高;结合零强度和零塑性测试,该合金力学性能较弱的温度区间高达 160 °C,因此该合金自身具有较高的热裂倾向。

根据等温凝固实验,温度降至 1300 °C 时,大部分液相已经凝固,形成孤立熔池。此时由于热应力产生的裂

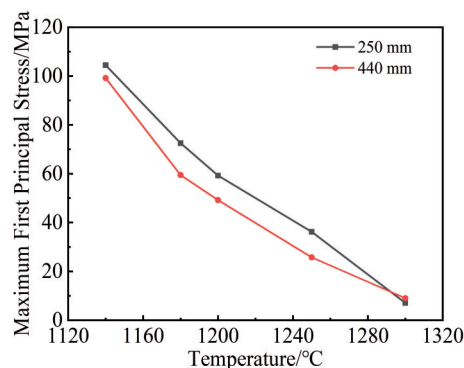


图 16 直径 250 和 440 mm 铸锭在脆性温度区间最大第一主应力随温度变化的曲线

Fig.16 Curves of maximum first principal stress as a function of temperature for 250 mm and 440 mm diameter ingots in the brittle temperature range

纹很难得到金属液的填充,导致高热裂敏感性。根据高温拉伸实验,1140~1300 °C 温度区间合金的枝晶搭接强度和变形能力都较弱。ProCAST 软件模拟结果表明,铸锭在 1140~1300 °C 凝固过程中产生的热应力较大,显著高于材料的极限强度,热裂倾向较大。综合金属液流动情况,相邻枝晶搭接强度、变形能力以及凝固收缩产生的热应力,合金在 1140~1300 °C 范围内易产生热裂纹,且裂纹难以通过金属液填充愈合。因此,该高碳镍基高温合金的热裂敏感温度区间为 1140~1300 °C。为改善该合金的热裂倾向,需从合金的凝固组织和浇注系统设计等方面进行调整以控制开裂。

4 结 论

1) 合金凝固过程中有复杂的析出相反应,析出大块 MC 碳化物、Laves 相和 ($\gamma+\gamma'$) 共晶相。复杂相反应是铸锭开裂敏感的组织因素。

2) 研究合金液相线为 1380 °C,液相难补缩温度为 1300 °C,固相线为 1125 °C。凝固温度区间为 151 °C。Al、Ti 和 Nb 元素在液相中的显著富集导致 Laves 相和

($\gamma+\gamma'$)共晶相在较低温度下形成,促使合金的固相线温度较低,合金的热裂敏感性增大。

3)研究合金的零强度温度为1300℃,零塑性温度为1140℃,脆性温度区间高达160℃。合金浇注过程中,铸锭在脆性温度区间内承受的第一主应力超过合金的强度极限,致使铸锭在凝固过程中存在较高开裂风险。应从合金的凝固组织和浇注系统设计等方面进行调整以控制开裂。

参考文献 References

- [1] Li X X, Jia C L, Zhang Y *et al.* *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2020, 30(10): 2697
- [2] Gai Yongchao(盖永超), Zhang Rui(张 瑞), Zhou Zijian(周子荐) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2024, 53(1): 159
- [3] Zhang L, Wang L, Liu Y *et al.* *Journal of Iron and Steel Research International*[J], 2022, 29(9): 1505
- [4] Wang Shusen(王树森), Shu Delong(舒德龙), Wang Zhenjiang(王振江) *et al.* *Foundry*(铸造)[J], 2021, 70(5): 547
- [5] Andersson Joel. *Proceedings of the 9th International Symposium on Superalloy 718 & Derivatives: Energy, Aerospace, and Industrial Applications*[C]. Berlin: Springer International Publishing, 2018: 899
- [6] Zhao Zhan(赵 展), Dong Jianxin(董建新), Zhang Maicang(张麦仓) *et al.* *Chinese Journal of Engineering*(工程科学学报)[J], 2016, 38(10): 1429
- [7] Shi Zhanxia(石照夏), Dong Jianxin(董建新), Zhang Maicang(张麦仓). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(11): 1935
- [8] Shi Z X, Dong J X, Zhang M C *et al.* *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2014, 24(9): 2737
- [9] John H M, Gunvant N M, Donald R M. *Metallurgical Transactions*[J]. 1971, 2(8): 2143
- [10] Ping D H, Gu Y F, Cui C Y *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2007, 456(1): 99
- [11] Ronald W G. *Dissertation for Master*[D]. Knoxville: University of Tennessee Knoxville, 1974
- [12] Manikandan M, Gunachandran R, Vigneshwaran M *et al.* *Transactions of the Indian Institute of Metals*[J], 2017, 70(3): 749
- [13] Sayiram G, Arivazhagan N. *Materials Characterization*[J], 2015, 102: 180
- [14] Xiao Xiaopeng(肖孝鹏), Dong Wenchao(董文超), Li Dianzhong(李殿中) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2023, 52(7): 2444
- [15] Adrian P M. *Introduction to Aerospace Materials*[M]. Australia: Elsevier, 2012
- [16] Wang Tao(王 涛), Ding Tianyu(丁雨田), Wang Xingmao(王兴茂) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2023, 52(5): 1555
- [17] Kong Weijun(孔维俊), Ding Tianyu(丁雨田), Wang Xingmao(王兴茂) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2023, 52(8): 2859
- [18] Zhao Zhan(赵 展), Dong Jianxin(董建新), Zhang Maicang(张麦仓) *et al.* *Chinese Journal of Engineering*(工程科学学报)[J], 2018, 40(11): 1332
- [19] Yang Yaqian(杨亚倩), Xing Yiwei(邢炜伟), Ding Leilei(丁磊磊) *et al.* *Special Steel*(特殊钢)[J], 2024, 45(2): 1
- [20] Shi Zhaoxia(石照夏), Xu Guohua(胥国华), Liu Ning(刘 宁) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2023, 52(8): 2926
- [21] Yao Zhihao(姚志浩). *Thesis for Doctorate*(博士学位论文)[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2011
- [22] Xiang Xuemei(向雪梅), Jiang He(江 河), Dong Jianxin(董建新). *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2020, 56(7): 988
- [23] Wang Fa(王 法), Jiang He(江 河), Dong Jianxin(董建新). *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2023, 59(6): 787
- [24] Lecomte B J. *Metallurgical Transactions A*[J], 1988, 19(9): 2333
- [25] Wang Chen(王 晨), Wang Xingmao(王兴茂), Yu Hongyao(于鸿垚) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2024, 53(1): 113
- [26] Zhang Qin(张 勤), Cui Jianzhong(崔建忠), Zhang Beiji(张北江). *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2003, 39(12): 1259
- [27] Shi Zhanxia(石照夏), Dong Jianxin(董建新), Zhang Maicang(张麦仓) *et al.* *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2014, 24(9): 2737
- [28] Shi Z X, Dong J X, Zhang M C *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2013, 571(15): 168
- [29] Shi Lei(石 磊), Zheng Hongliang(傅恒志). *The Fifth China Bohai Economic Rim Foundry Forum Proceedings*(第五届中国环渤海经济区铸造论坛论文集)[C]. Beijing: Beijing Casting and Forging Industry Association, 2013
- [30] Ding Hao(丁 浩), Fu Hengzhi(傅恒志), Liu Zhongyuan(刘忠元) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 1997, 26(1): 21
- [31] Lin Y C, Deng Jiao, Jiang Y Q *et al.* *Materials & Design*[J], 2014, 55: 949
- [32] Du Z M, Chen G, Liu J *et al.* *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2010, 20(9): 1597
- [33] Wang Biao(王 彪). *Advances in Mechanics*(力学进展)[J], 2023, 53(3): 693
- [34] Mokwon Y, Huyunkim K, Tae J *et al.* *ISIJ International*[J], 1998, 38(10): 1093
- [35] Gao Chen(高 晨), Zhang Lifeng(张立峰), Li Chongwei(李崇巍) *et al.* *Chinese Journal of Engineering*(工程科学学报)[J], 2014, 36(7): 887

Relationship Between Phase Transformation and Hot Crack Sensitivity in the Solidification of High Carbon Nickel-Based Superalloy

Li Shu, Zhao Zhan, Jiang He, Dong Jianxin

(School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: This study investigated the complex evolution of precipitates during the solidification of high-carbon nickel-based superalloy ingots, exploring the relationship between phase transformation and hot cracking sensitivity during solidification. The causes of hot crack sensitivity in ingots were identified using optical microscopy, scanning electron microscopy, and thermodynamic calculations. Differential scanning calorimetry and isothermal solidification experiments, combined with various structural analysis methods, were used to reveal the impact of phase transitions on hot crack sensitivity during solidification. The essence of high hot crack sensitivity due to the evolution of alloy solidification structure and its impact on mechanical properties were elucidated through zero-strength and zero-plasticity tests during solidification, along with thermal stress analysis. The solidification of the alloy produces complex precipitate phases. The significant enrichment of elements like Al, C, Ti, Co, Ni, Nb, and Mo in the liquid phase results in the formation of Laves phase and $(\gamma+\gamma')$ eutectic phase at lower temperatures. This leads to a slower rate during the final stage of solidification, with a solidification temperature range up to 151 °C. The first principal stress experienced by ingots in the brittleness temperature range is influenced by the ingot size and casting process. The stress often exceeds the strength limit of the alloy, indicating a high tendency for hot crack in the alloy. This reveals the relationship between the solidification process of superalloy and the toughness and strength of the ingot, providing theoretical and practical guidance for controlling the tendency to crack during solidification.

Key words: Ni-based superalloy; hot crack; solidification; phase transformation; mechanical property

Corresponding author: Jiang He, Ph. D., Associate Professor, School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, P. R. China, Tel: 0086-10-62332884, E-mail: jianghe17@sina.cn