

Si、Mn 交互作用对一种 Ni 基合金凝固特性和力学性能的影响

陆璐¹, 倪家强¹, 赵丹¹, 王常帅²

(1. 沈阳飞机工业(集团)有限公司, 辽宁沈阳 110850; 2. 中国科学院金属研究所, 辽宁沈阳 110016)

摘要: 采用扫描电镜、电子探针等方法研究了Si、Mn交互作用对Ni基铸造高温合金IN625凝固特性和力学性能的影响。结果表明, Si、Mn均偏聚于枝晶间, 粗化枝晶、增大Nb元素的枝晶偏析, 但对Mo元素的偏析影响较小。与单独添加Si相比, 同时添加Si、Mn进一步增大Si的枝晶偏析, 但对Nb和Mn元素偏析影响较小, 表明Mn显著影响Si的偏析行为, 而Si对Mn的偏析无明显影响。Si促进 γ /Laves共晶析出且其影响大于Nb元素, 而Mn则对组成相无明显影响, 同时含Si、Mn元素合金的凝固顺序与含Si合金相同, 但 γ /Laves共晶数量增加, 被归因于Mn元素添加导致Si元素偏析的增大。Si、Mn对拉伸强度影响较小, 但1.0wt.%Si、1.0wt.%Mn同时添加显著降低合金抗拉强度, 随Si、Mn含量增加, 断口表面韧窝减少, 解离面增加, 塑性降低。

关键词: Ni基高温合金; 凝固特性; 力学性能; Si元素; Mn元素

作者简介:

陆璐(1985-), 女, 硕士, 主要研究方向为耐热合金设计与制备。E-mail: lululy1985120@163.com

通讯作者:

王常帅, 男, 副研究员, 博士, 硕士生导师。电话: 024-83978449, E-mail: cswang@imr.ac.cn

中图分类号: TG146.2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2021)

01-0044-09

基金项目:

国家自然科学基金(51971216; 51301171); 国家重大科技专项(2017-VI-0018-0090); 国家能源局项目(NY20150102); “兴辽英才计划”项目(XLYC1807038)。

收稿日期:

2020-07-21 收到初稿,

2020-10-13 收到修订稿。

固溶强化型Ni基高温合金IN625因其良好的高温强度、抗氧化腐蚀性能、优异的铸造、锻造和焊接工艺性而广泛应用于航空航天、船舶工程和石油化工领域^[1]。近年来, IN625高温合金被选为700℃超超临界燃煤电站汽轮机汽缸和阀壳等大型铸件候选材料^[2-6]。汽轮机汽缸和阀壳内壁暴露于高温高压水蒸气, 因此, 抗蒸汽氧化性能成为影响燃煤电站安全服役的重要因素之一^[7]。

对于Ni基高温合金, 微量元素Si、Mn可改善其抗氧化性、摩擦磨损性能和铸造工艺性, 但也可能促进 σ 、Laves、G相等有害相析出。然而, 迄今为止, 对Si、Mn在Ni基高温合金中作用规律的研究主要集中在变形高温合金领域^[8-18]。仅有少量关于Si、Mn对Ni基铸造高温合金凝固温度区间、枝晶偏析等影响规律的研究, 且主要关注于Si、Mn的单独作用规律^[19-21]。Si、Mn交互作用如何影响Ni基铸造高温合金凝固特性和力学性能尚未见报道。

合金的凝固路径、相析出和偏析行为等与最终的凝固组织、凝固缺陷和成分分布特征密切相关, 且对最终的铸件和采用铸锭制造的锻件具有显著影响^[22-28]。此外, 对于铸件和采用铸锭制造的锻件, 一般需经过均匀化热处理以优化性能。明确合金元素对凝固组织特征和偏析行为的影响规律, 一方面可以通过成分调控和制备工艺优化改善组织和成分分布, 另一方面可以根据成分分布特征制定合理的热处理工艺, 从而降低制造成本并改善性能。

因此, 明确凝固过程中Si、Mn的作用及其对最终凝固组织、成分分布特征、力学性能等的影响, 可以在优化抗蒸汽氧化能力基础上, 通过调控Si、Mn含量, 减少凝固缺陷、优化凝固组织和均匀化热处理, 为改善IN625大型铸件性能并降低制造成本提供试验依据和理论基础。

1 试样制备与方法

为保证合金成分的一致性, 先用200 kg真空感应炉冶炼母合金, 其化学成分(质

量分数%，以下同)：C 0.04%，Cr 21.5%，Mo 9%，Nb 3.8%，Ni余量。然后采用25 kg的真空感应炉重熔浇注成5种不同成分试棒，其中Si、Mn含量见表1。为了消除工艺参数波动产生的影响，每炉合金采用相同的熔炼和浇注工艺，以保证相同的凝固条件。同时，在试棒的螺纹端相同部位切取金相试样，以保证各试样在凝固过程中的冷却速率等条件相同。

试样经常规金相处理，利用光学显微镜和JEOL 6340型场发射扫描电镜(SEM)观察合金的微观组织特征，采用Shimadzu 1610型电子探针(EPMA)测定成分分布。透射电镜(TEM)观察在配有EDS能谱的JEOL 2100FX上进行，明场相(BF)表征析出相的组织特征、电子衍射花样(SADP)结合能谱分析(EDS)鉴定物相。DTA实验采用SETSYS Evolution 18综合热分析仪，1 100 °C以上升降温速率均为10 °C/min。热力学计算采用J-MatPro软件，数据库采用Ni基合金专用数据库。

2 试验结果及分析

2.1 Si、Mn交互作用对凝固组织的影响

不同Si、Mn含量合金的枝晶形貌如图1所示。可以看出，Si、Mn元素添加粗化枝晶，特别是Si、Mn同时添加显著粗化枝晶，1[#]-5[#]合金的枝晶间距分别为56 μm、62 μm、63 μm、68 μm和73 μm。Si对枝晶间距的影响与其在IN718合金中的作用规律一致^[19-20]。枝晶间距与合金的凝固行为和外部凝固条件相关^[24-30]，相同的熔炼和浇注工艺保证了相同的凝固条件。由此可见，枝晶间距的变化与凝固行为相关，Si、Mn元素添加对合金的凝固行为产生显著影响，特别是Si、Mn

表1 试棒中Si、Mn含量
Table 1 Content of Si and Mn in test bars $w_B/\%$

元素	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
Si	0	0.5	0	0.5	1.0
Mn	0	0	0.5	0.5	1.0

同时添加对凝固行为的影响更加显著。

图2所示为Si、Mn对析出行为的影响，表2为MC和Laves相的成分。可以看出，不含Si、Mn合金除具有明显的枝晶组织特征之外，枝晶间和晶界还存在白色不规则条状或块状析出相，枝晶间和晶界处未发现其他共晶相或低熔点相。SADP和EDS分析结果表明，枝晶间和晶界白色析出相均为富Nb的MC型碳化物。图2b为含0.5%Si合金的析出相特征，除枝晶间和晶界有块状和条状MC碳化物析出之外，枝晶间开始析出筛网状结构共晶相。SADP和EDS分析结果表明，筛网状结构共晶相白色部分为Laves相，富Mo、Nb、Si和Ni，为 γ /Laves共晶。而含0.5%Mn合金的主要析出相与不含Si、Mn合金相同，均为MC型碳化物，但数量略有增加。含0.5%Si、0.5%Mn合金的主要析出相与0.5%Si合金相同，均为 γ 、MC型碳化物和 γ /Laves共晶，但 γ /Laves共晶数量增加。进一步升高Si、Mn含量至1.0%Si、1.0%Mn， γ /Laves共晶数量进一步增加。

由此可见，对于富Nb的IN625合金，Si促进枝晶间 γ /Laves共晶析出，Mn则促进富Nb的MC型碳化物的析出。而对于含Si的IN625合金，Mn元素的添加显著增大 γ /Laves共晶析出倾向，即Si、Mn交互作用显著促进 γ /Laves共晶析出。

表3所示为Si、Mn对MC和 γ /Laves共晶面积分数

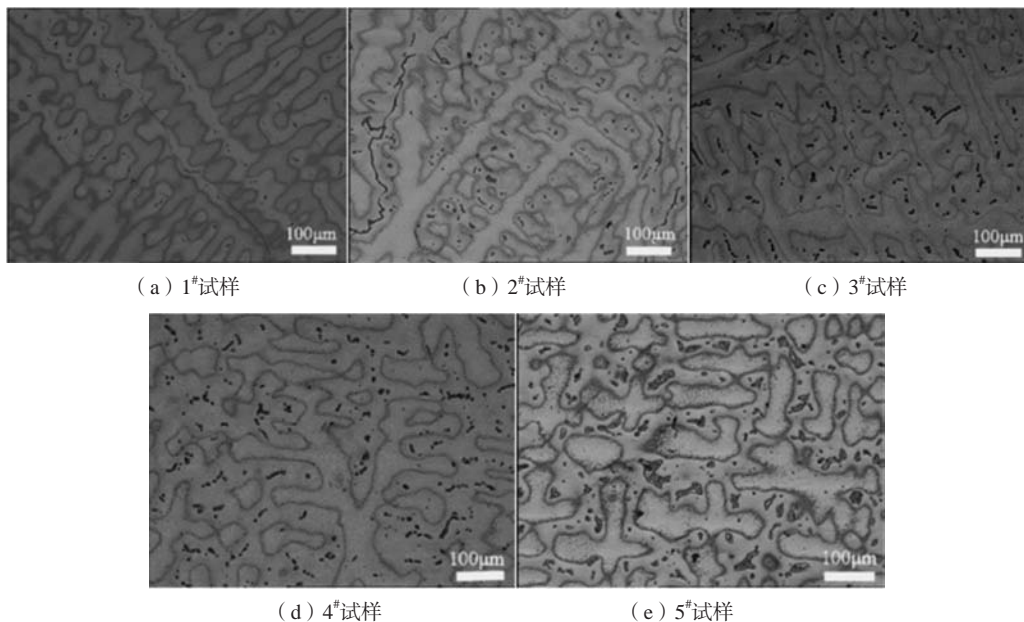


图1 各合金铸态枝晶形貌

Fig. 1 Dendritic morphologies of as-cast samples

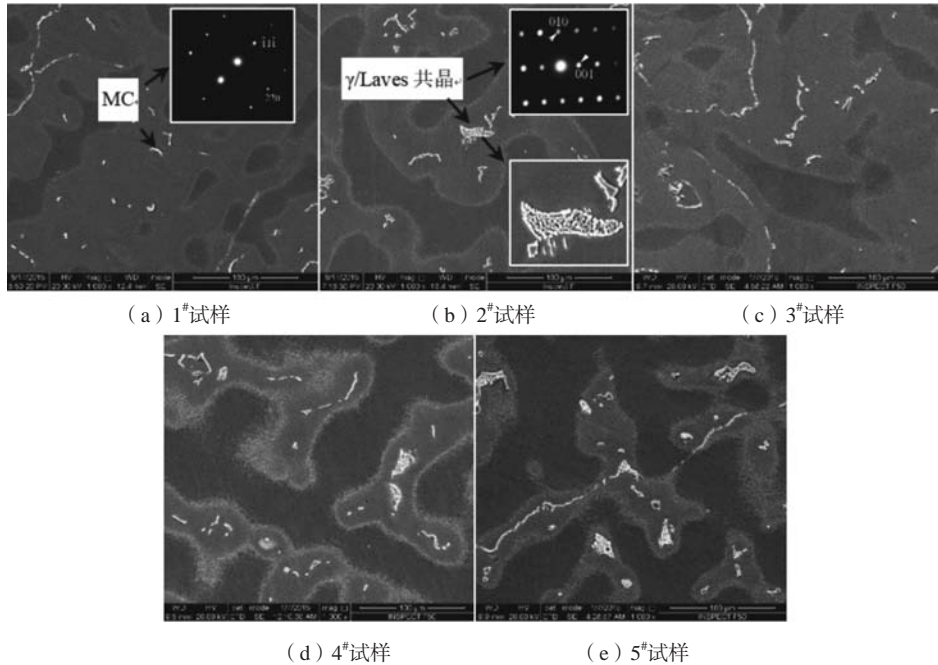


图2 各试样铸态合金相析出行为

Fig. 2 Phase precipitation behavior of as-cast samples

的影响。可以看出, Si促进 γ /Laves共晶析出, 却降低MC型碳化物析出倾向(2[#])。Mn略微增大MC型碳化物析出倾向(3[#])。而Si、Mn同时添加显著增大 γ /Laves共晶析出倾向(4[#])。进一步同时提高Si、Mn含量, γ /Laves共晶相显著增加, 但MC型碳化物减少。

由此可见, Si促进 γ /Laves共晶相的析出, 而抑制MC析出。尽管Mn略微增大MC析出倾向, 但Si、Mn同时添加却显著增大 γ /Laves共晶析出倾向, 降低MC析出倾向。由EDS分析可知, MC和Laves相均富Nb元素, 两相对Nb元素的吸收为竞争关系, γ /Laves共晶析出降低凝固过程中残余液相中Nb含量, 限制了MC的进一步析出。因此, 随着 γ /Laves共晶增加, MC的数量显著降低, 故 γ /Laves共晶和MC的面积分数呈相反变化趋势。

2.2 枝晶偏析

单相合金的凝固过程一般是在液固两相共存的温度区间内完成。因此, 液固两相中溶质原子化学势的差异导致液固两相中溶质原子存在浓度差, 而凝固过程中存在固相和液相扩散两个过程, 固相中扩散较慢导致凝固过程液相中先后凝固的固相成分存在差异, 形成枝晶偏析。枝晶偏析的程度可由偏析比 S_R 表示, S_R 是枝晶间测得的最大(正偏析)或最小(负偏析)溶质浓度与枝晶干中心测得的最小或最大溶质浓度之比。无论是正偏析还是负偏析元素, 其偏离 $S_R=1$ 越远, 表示该合金在凝固过程中偏析的程度越严重。

图3给出了Si、Mn对IN625合金中易偏析元素Nb、Mo偏析行为的影响。可以看出, Nb、Si、Mo和Mn均

表2 MC和Laves相成分EDS分析结果
Table 2 Composition of MC and Laves phases tested by EDS

相	Ni	Cr	Mo	Nb	Si	Ti	w_B /%
MC	4.3	1.2	5.2	87.2	-	2.1	
Laves	41.2	10.2	25.4	15.2	7.8	0.2	

表3 各试样MC和 γ /Laves相的面积分数
Table 3 Area fractions of MC and γ /Laves of samples

相	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
MC	0.76	0.48	0.81	0.65	0.35
Laves	-	0.21	-	0.48	1.5

偏析于枝晶间, 偏析程度依次减小。Si、Mn单独添加均增大Nb元素枝晶偏析, 但对Mo元素影响较小。与Si、Mn单独添加相比, Si、Mn同时添加略微增大Nb和Mn元素偏析程度, 但显著增大Si元素偏析倾向, 由此可见, Si、Mn元素的交互作用对Si元素的偏析影响较大, 而对Nb和Mn元素影响较小。微量元素对合金元素偏析的影响与其在固/液界面前沿的富集相关, 微量元素在固/液界面前沿的富集将增大(正偏析元素)或减小(负偏析元素)激活能, 从而增大合金元素的枝晶偏析倾向^[24]。Si、Mn元素在 γ 基体中溶解度较小, 易于偏聚于固/液界面前沿, 因此, Si、Mn元素的添加增大合金元素的枝晶偏析倾向。Si、Mn元素的交互作用对Si元素的偏析影响较大, 而对Nb和Mn元素影响较小可能与 γ /Laves共晶相的析出相关。Mn元素的添加增大Nb、Si元素的偏析倾向, 但最终凝固阶段富Nb、Si元素的 γ /Laves共晶相析出显著降低残余液相中Nb、Si

元素的含量,因此, Si元素对Mn元素枝晶偏析的影响程度降低。

图4所示为1.0%Si、1.0%Mn合金的EPMA面扫描结果。可以看出, Laves相主要富集Ni、Nb、Mo和Si元素, MC碳化物主要富集Nb、Ti元素, 而MC碳化物和Laves相中均贫Mn元素。这进一步说明, Si作为Laves相重要形成元素, 其在枝晶间富集并增大Nb元素枝晶间偏析是促进 γ /Laves共晶析出的原因。Mn作为正偏析元素, 偏聚于枝晶间, 通过增大Nb元素的偏析, 增大MC析出倾向。此外, 由图3可知, 0.5%Si和0.5%Mn合金中Laves相主要形成元素Nb和Mo的枝晶偏析基本相同, 但0.5%Si合金析出 γ /Laves共晶, 而0.5%Mn合金中却无 γ /Laves共晶析出。可见, Si元素的枝晶间偏聚是促进 γ /Laves共晶析出的关键因素, 且其影响显著大于Nb元素。Si、Mn同时添加时, 尽管Nb元素的偏析略微增大, 但Mn元素显著增大Si元素的偏析。Si、Mn同时添加时促进 γ /Laves共晶析出倾向显著高于单独添加Si时。因此, Si、Mn同时添加时 γ /Laves共晶显著增多。由此可见, Si元素添加是 γ /Laves共晶析出的根本原因, 而Mn则主要通过影响Si元素的偏析行为来影响 γ /Laves共晶析出。

2.3 凝固路径

表4所示为不同Si、Mn含量合金的DTA结果。可以看出, 不含Si、Mn合金(1[#])的加热曲线只存在基体 γ 相吸热峰和MC型碳化物吸热峰。由于MC型碳化物含量较少, 加热过程中合金在1 283 °C时出现的吸热峰较小, 表明合金在该温度时开始熔化, 但仅是MC型碳化物的熔化, 1 319 °C时出现较大的吸热峰, 表明

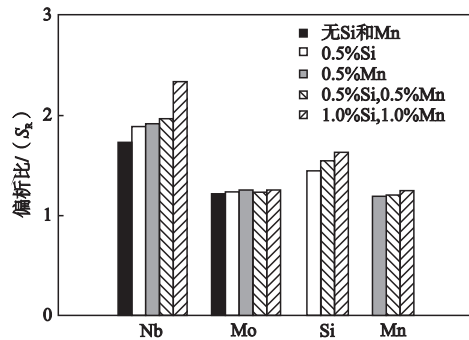


图3 Si、Mn对枝晶偏析行为的影响
Fig. 3 Segregation behavior of alloys with different amounts of Si and Mn

基体 γ 相开始熔化, 到1 365 °C时, 合金熔化结束。而0.5%Si(2[#])合金存在三个吸热峰, 较小的MC型碳化物吸热峰之前出现了 γ /Laves共晶熔化吸热峰, 同时MC熔化温度、 γ 相开始熔化和熔化结束温度显著降低, 可见Si元素不仅促进 γ /Laves共晶析出, 也对合金凝固特征温度具有显著影响。其原因可以归因于Si元素对枝晶偏析的影响导致合金元素在枝晶干和枝晶间分布特征的变化引起的熔化温度的变化。Mn元素的添加对MC熔化温度无明显影响, 但降低固相线温度, 扩大结晶温度间隔(3[#])。0.5%Si、0.5%Mn合金DTA升温曲线与0.5%Si合金相似, 均存在三个吸热峰, 但 γ /Laves共晶熔化温度、固相线和液相线温度均显著降低。这与Si、Mn同时添加引起枝晶偏析增大一致, 枝晶偏析增大, γ /Laves共晶增多, γ /Laves共晶熔化温度、固相线和液相线温度降低。进一步提高Si、Mn含量至1.0%Si、1.0%Mn(5[#]), 析出相熔化温度、固相线和液相线温度进一步降低, 结晶温度间隔进一步增大。

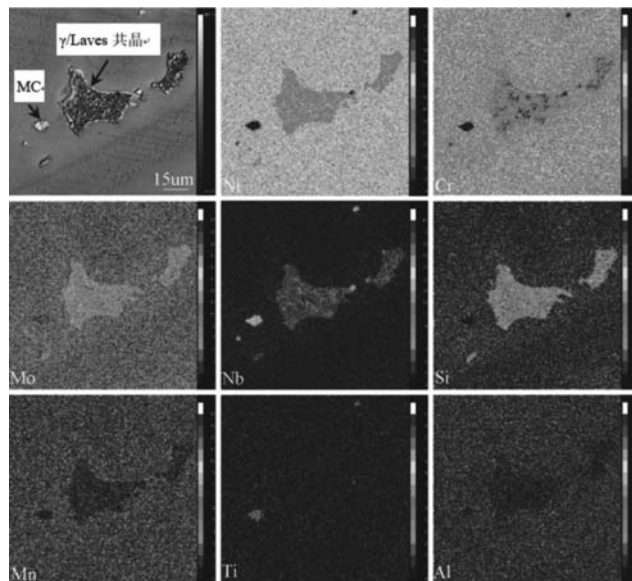


图4 含1.0%Si、1.0%Mn合金成分面分布图
Fig. 4 Elemental maps from EPMA analysis of alloy with 1.0% Si and 1.0% Mn

图5所示为Si、Mn元素添加对凝固特征温度的影响。可以看出,由于动力学因素影响, γ 基体相析出温度低于液相线温度,即存在形核过冷度,而Si、Mn元素添加增大形核过冷度。由于MC和 γ /Laves共晶数量较少且受动力学因素影响,1[#]-4[#]合金的DTA冷却曲线未观察到MC和 γ /Laves共晶析出的放热峰。然而,5[#]试样 γ /Laves共晶相体积分数显著增加,在DTA冷却曲线的低温区存在明显放热峰。

残余液相中Si、Mn元素含量的热力学计算结果如图6所示。可以看出,随着凝固的进行,枝晶间残余液相中Si含量逐渐增加,但固相分数达到0.93时,Si含量急剧降低,这与Si对枝晶偏析、凝固路径和凝固组织的影响一致。Si在 γ 基体中固溶度较小,强烈偏聚于枝晶间,因此,随着凝固过程进行,枝晶间Si元素含量逐渐升高,当枝晶间液相满足 γ /Laves共晶析出条件时,残余液相中通过共晶反应直接析出 γ /Laves共晶,形成 γ /Laves共晶组织。Laves相中富Si元素,Si元素大量进入 γ /Laves共晶,因此残余液相中Si含量急剧降低。Mn在凝固前期与Si元素相似,但最后析出的MC和 γ /Laves共晶均不含Mn,因此凝固最终阶段残余液相中Mn含量急剧升高。这与Mn对凝固路径和凝固组织影响一致,Mn对凝固次序无影响,仅略微增加MC型碳化物含量。

综上所述,不含Si、Mn元素合金凝固时,首先析出 γ 基体并以枝晶方式长大。随着凝固过程进行,正偏析元素Nb、Mo在枝晶间浓度不断提高,当温度降低到MC析出温度时,析出MC,并最终形成 γ +MC组织,此

表4 升温条件下Si、Mn对相变温度的影响
Table 4 Transformation temperatures for alloys with different amounts of Si and Mn $^{\circ}\text{C}$

项目	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
液相线温度 T_L	1365	1353	1363	1349	1335
固相线温度 T_S	1319	1301	1312	1294	1274
MC碳化物析出温度 T_{MC}	1283	1266	1286	1272	1255
γ /Laves共晶析出温度 T_E		1252		1248	1217
结晶温度间隔(T_L-T_S)	46	52	51	55	61

时合金的凝固顺序为: $L \rightarrow L + \gamma \rightarrow L + \gamma + MC \rightarrow \gamma + MC$ 。当添加Si元素时,其偏聚于枝晶间且促进Laves相形成元素Nb在枝晶间的富集,导致凝固最终阶段形成 γ /Laves共晶,并最终形成 $\gamma + MC + \gamma$ /Laves,此时,合金的凝固顺序为: $L \rightarrow L + \gamma \rightarrow L + \gamma + MC \rightarrow L + \gamma + MC + \gamma$ /Laves $\rightarrow \gamma + MC + \gamma$ /Laves。Mn元素的添加仅改变析出相相变温度,增大MC析出倾向,对凝固顺序无显著影响。Si、Mn同时添加对凝固顺序的影响与单独添加Si一致,但影响相变温度且增大 γ /Laves共晶相析出倾向。

2.4 拉伸性能

图7所示为Si、Mn对热处理态组织特征的影响。可以看出,不含Si、Mn合金的热处理态相组成与铸态一致,为 $\gamma + MC$,MC碳化物为块状和粒状。但枝晶组织消失,成分更加均一化(图7a)。0.5%Si合金中枝晶组织和筛网状结构的 γ /Laves共晶相均消失,成分均一化的同时, γ /Laves共晶转变为块状Laves相。此外,尽

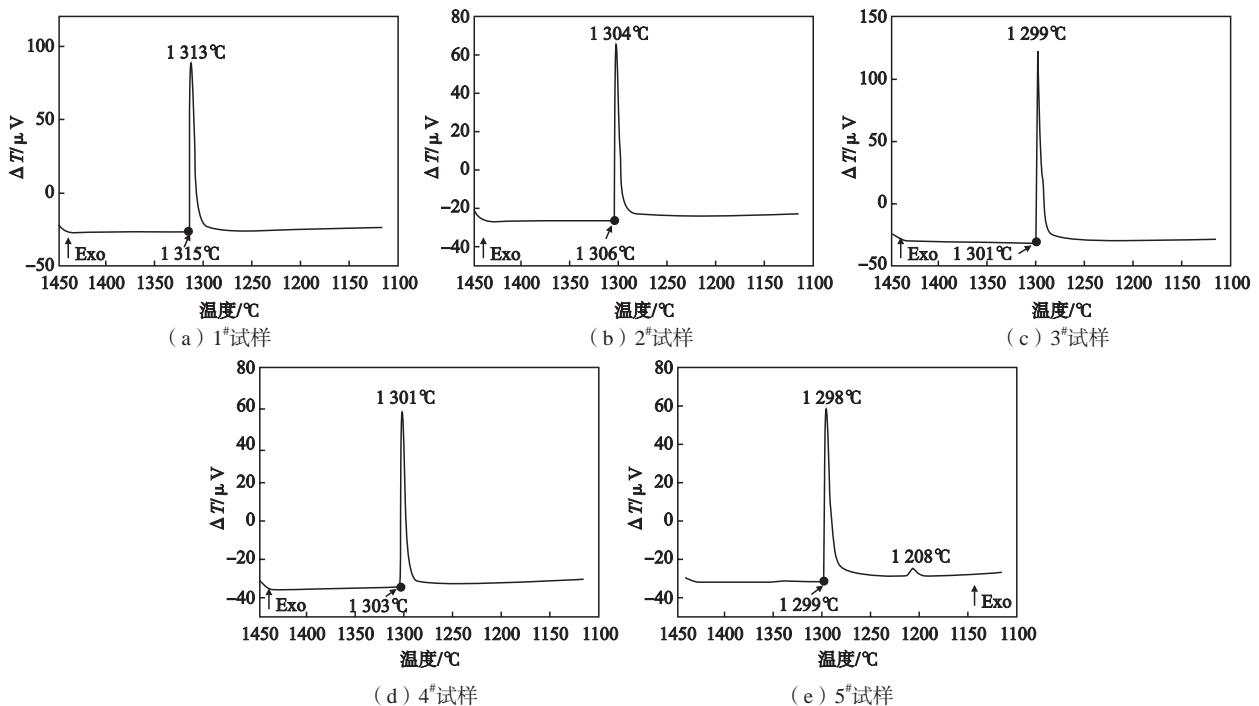


图5 Si、Mn添加对凝固特征温度的影响

Fig. 5 Effect of Si and Mn on solidification characteristic temperature

管Laves相与MC碳化物均为块状,但MC碳化物边缘更加圆滑且尺寸较小,Laves相边缘棱角比较尖锐且尺寸较大(图7b)。这表明固溶处理可以实现0.5%Si合金成分均一化的同时消除易于成为裂纹起始源的筛网状 γ /Laves共晶,但不能消除Laves相。此外,该固溶条件下未观察到回溶现象,表明Laves相的回溶温度高于1 200 $^{\circ}\text{C}$ 。0.5%Mn合金固溶处理后的组织特征与不含Si、Mn合金的组织特征相似,组成相为 γ 基体和MC型碳化物且枝晶组织消失,成分更加均一化,但MC型碳化物的量显著增加(图7c)。0.5%Si、0.5%Mn合金固溶处理后组织特征与0.5%Si合金相似,主要组成相为 γ 基体、块状或粒状MC及块状Laves,但仍存在少量粗大筛网状 γ /Laves共晶,表明该固溶条件下 γ /Laves共晶并未完全转变为块状Laves(图7d)。1.0%Si、1.0%Mn合金固溶处理后组织特征与0.5%Si、0.5%Mn合金相似,但Laves相数量显著增加,而MC型碳化物显著减少(图7e)。1.0%Si、1.0%Mn合金中不仅形成大

块状Laves相,同时,由于 γ /Laves共晶含量高,还形成块状Laves相聚集区,即形成团簇状Laves相区。

图8为Si、Mn对700 $^{\circ}\text{C}$ 拉伸性能的影响。可以看出, Si、Mn元素的添加对合金的屈服强度影响较小,但显著影响抗拉强度和塑性。与未添加Si、Mn的合金相比,0.5%Si合金的抗拉强度、屈服强度和伸长率变化不大,但面缩率略微降低。0.5%Mn元素添加对700 $^{\circ}\text{C}$ 拉伸强度的影响趋势与0.5%Si一致,但塑性略微降低。同时添加0.5%Si和0.5%Mn,抗拉强度、屈服强度和面缩率均略有下降,但伸长率与只添加Si或Mn合金基本处于同一水平。进一步同时升高Si、Mn含量至1.0%,屈服强度和面缩率均略有下降,但抗拉强度和伸长率显著降低。由此可见,单独添加0.5%Si、0.5%Mn和同时添加0.5%Si、0.5%Mn对合金的700 $^{\circ}\text{C}$ 拉伸性能影响较小,但1.0%Si、1.0%Mn的同时添加显著降低合金性能。因此,合金中Si、Mn元素含量均应控制在小于1.0%。

Ni基高温合金IN625是一种固溶强化型合金,尽管

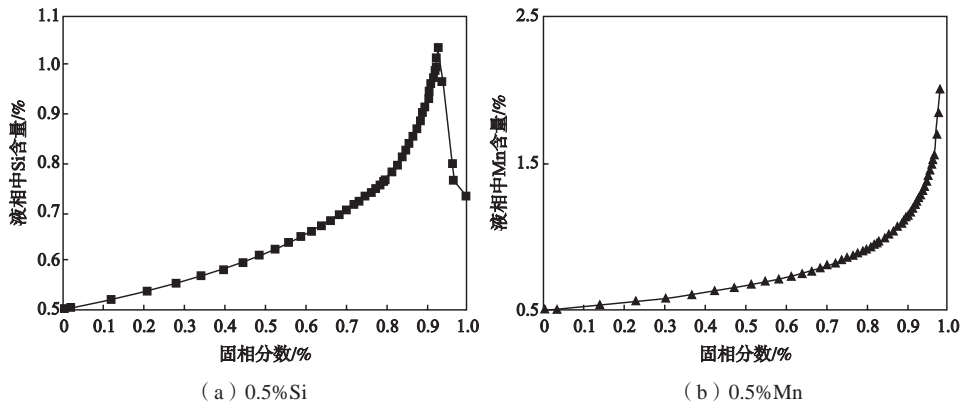


图6 残余液相中Si、Mn含量

Fig. 6 Elemental concentration in residual liquid of alloys with different amounts of Si and Mn

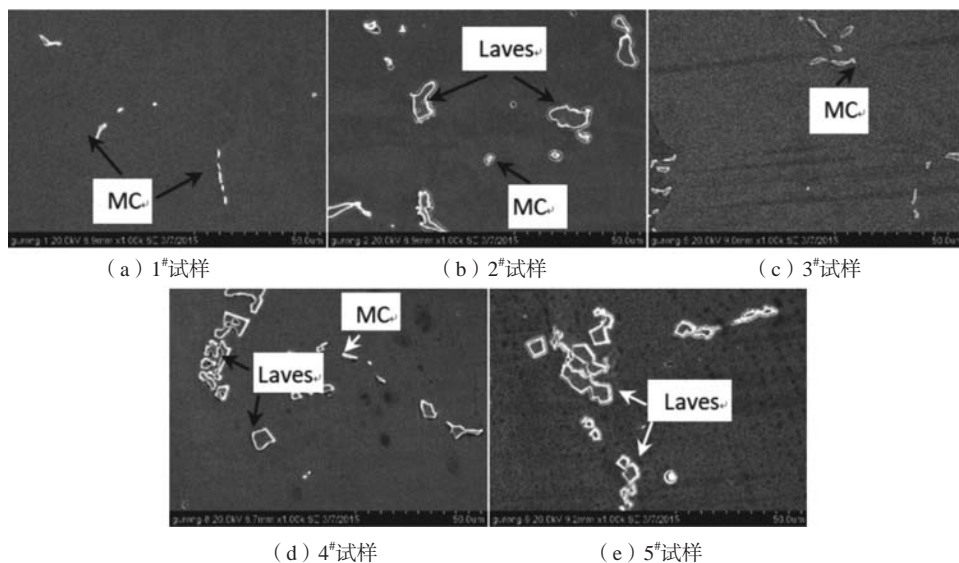


图7 各试样中固溶态组织特征

Fig. 7 Microstructural characteristics after solution treatment

MC和Laves相对合金的强度有一定贡献,但其尺寸较大,贡献较小,合金强度主要取决于 γ 基体中Nb、Mo等固溶强化元素的含量。尽管0.5%Si或0.5%Mn的添加增大合金元素偏析,促进 γ /Laves共晶或MC型碳化物析出,但固溶处理后,枝晶组织和 γ /Laves共晶消失,成分均一化。因此,枝晶组织和 γ /Laves共晶对合金性能影响较小。此外,尽管0.5%Si合金中析出富固溶强化元素Nb和Mo的块状Laves,但富Nb的MC数量减少,Laves和MC的总量略高于不添加Si、Mn合金, γ 基体中固溶的Nb、Mo元素含量变化不大。虽然0.5%Mn的添加促进MC析出,但MC的量只是略微增加。因此,0.5%Si或0.5%Mn的添加对合金强度的影响较小。Si、Mn同时添加对强度的影响相似,主要体现在对 γ 基体中固溶的Nb、Mo等固溶强度元素含量。0.5%Si、0.5%Mn合金中Laves相和MC的数量之和略大于0.5%Si和0.5%Mn合金。因此, γ 基体中固溶的Nb、Mo元素含量略有降低,强度略有降低。1.0%Si、1.0%Mn合

金中的MC含量尽管显著减少,但Laves相含量显著增加,仅Laves相含量几乎是不含Si、Mn合金中MC碳化物数量2倍,其次,团簇状Laves相区的存在,因大块状Laves相内部结合力低,间接减小了合金的有效承载面积,因此,其抗拉强度显著降低。

Si、Mn对IN625合金700℃拉伸断口形貌的影响如图9所示。可以看出,不含Si、Mn合金拉伸断口呈现明显的穿晶断裂特征,断口表面分布有大量韧窝,韧窝之间通过撕裂棱连接,未观察到普通铸造高温合金断口常见的枝晶组织花样,表明合金固溶处理后成分均一化程度高,枝晶间未成为薄弱环节,具有优异的高温塑性(图9a)。添加0.5%Si后断口表面仍存在大量韧窝,但可以观察到明显的解离面存在,即存在解离断裂倾向(图9b),塑性略微下降。含0.5%Mn合金的断口形貌特征与0.5%Si相似(图9c),但解离面略有增加,这可能与Mn的偏聚有关,Si可以进入Laves相,而Mn只能偏聚于最终的液相,导致结合力降低,塑性下

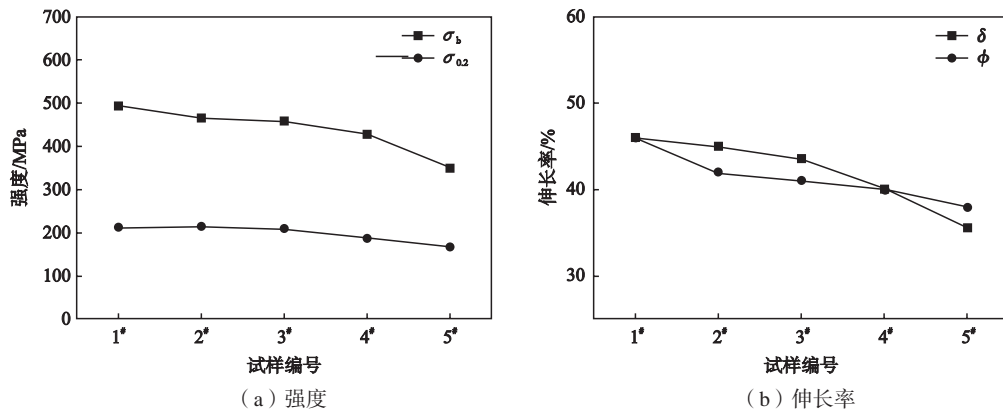


图8 Si、Mn添加对700℃拉伸性能的影响

Fig. 8 Effect of Si and Mn on 700℃ tensile properties

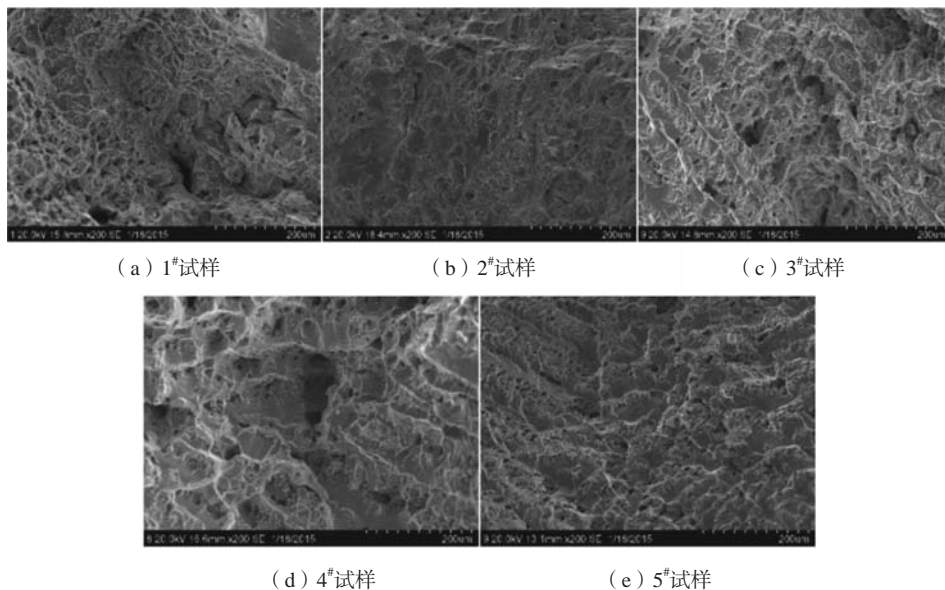


图9 各试样700℃拉伸断口形貌特征

Fig. 9 SEM images of fracture surfaces after 700℃ tensile

降。然而, Si、Mn同时添加时, 断口形貌显著变化, 断口表面分布有大量解离小平面且尺寸较大, 韧窝显著减小, 韧窝是合金具有优异塑性的特征, 韧窝减小, 解离小平面增加表明合金的塑性降低(图9d)。因此, 合金的伸长率和面缩率降低。进一步提高Si、Mn含量, 解离小平面数量进一步增加, 伸长率和面缩率显著降低, 塑性恶化(图9e)。

3 结论

(1) Si、Mn元素添加粗化枝晶, 0.5% Si添加促进枝晶间筛网状 γ /Laves共晶析出, 但抑制MC型碳化物析出, 0.5% Mn添加略微促进MC型碳化物的析出。0.5% Si、0.5% Mn同时添加不仅促进 γ /Laves共晶析出, 且使 γ /Laves共晶和MC均保持在较高水平。然而, 1.0% Si、1.0% Mn添加却使 γ /Laves共晶数量进一步显著提高, 却强烈抑制MC析出, 表明高Si、Mn元素含量使 γ /Laves共晶的析出更具优势。

(2) Nb、Si、Mo和Mn均偏析于枝晶间且偏析程度依次减小。Si、Mn单独添加均显著增大Nb元素枝晶偏析, 但对Mo元素影响较小。Si、Mn同时添加略微增大Nb和Mn元素偏析程度, 但显著增大Si元素偏析倾向, 由此可见, Mn元素显著影响Si元素的枝晶偏

析, 但Si对Mn的影响较小。Si、Mn同时添加引起的 γ /Laves共晶的显著增加被归因于Si、Mn交互作用引起的Laves相形成元素Si偏析程度的显著增大。

(3) 不含Si、Mn时合金的凝固次序为 $L \rightarrow L + \gamma \rightarrow L + \gamma + MC \rightarrow \gamma + MC$, Mn对合金的凝固次序无明显影响, 但降低合金固相线温度, 含Si合金的凝固顺序为 $L \rightarrow L + \gamma \rightarrow L + \gamma + MC \rightarrow L + \gamma + MC + \gamma/Laves \rightarrow \gamma + MC + \gamma/Laves$, 且降低固相线、液相线和MC析出温度。Si、Mn同时添加时, 合金的凝固次序与含Si合金一致, 但固相线、液相线、MC和 γ /Laves共晶的析出温度均显著降低。

(4) 固溶处理后枝晶组织消失, 成分更加均一化, MC为块状或粒状, 筛网状 γ /Laves共晶转变为块状Laves, 但1.0% Si、1.0% Mn合金中不仅形成块状Laves相, 还形成团簇状Laves相区。

(5) 0.5% Si或0.5% Mn单独添加对合金的强度均影响较小, 但同时添加降低合金强度, 特别是1.0% Si、1.0% Mn同时添加显著降低合金强度。合金的塑性随Si、Mn元素的添加逐渐降低, 但1.0% Si、1.0% Mn同时添加显著降低合金塑性。断口观察表明, 随着Si、Mn含量增加, 断口表面韧窝显著减少, 而代表塑性降低的解离小平面的数量显著增加。

参考文献:

- [1] CIESLAK M J, HEADLEY T J, ROMIG A D, et al. A melting and solidification study of alloy 625 [J]. Metallurgical Transactions, 1988, A19: 2319-2331.
- [2] 周兰章. 700 °C超超临界机组耐热材料的研制现状及选材思考 [C] //国家700 °C计划耐热材料第一次专题研讨会论文集. 北京: 国家700 °C超超临界燃煤发电技术创新联盟秘书处, 2011: 13-22.
- [3] 彭建强. 700 °C等级超超临界汽轮机用材探讨 [J]. 大型铸锻件, 2014 (1): 1-8.
- [4] JABLONSKI P D, HAWKJ A, COWEN C J, et al. Processing of advanced castalloys for A-USC steam turbine applications [J]. JOM, 2012, 64: 271-279.
- [5] WANG C S, GUO Y A, GUO J T, et al. Microstructural changes and their effect on tensile properties of a Ni-Fe based alloy during long-term thermal exposure [J]. Materials Science and Engineering, 2016, A670: 178-187.
- [6] WANG C S, WU Y S, GUO Y A, et al. Precipitation behavior of sigma phase and its influence on mechanical properties of a Ni-Fe based alloy [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 784: 266-275.
- [7] 王常帅, 郭莉莉, 唐丽英, 等. GH984G合金在700 °C水蒸气中的氧化行为 [J]. 金属学报, 2019, 55 (7): 893-901.
- [8] MINER R V. Effects of silicon on the oxidation, hot-corrosion, and mechanical behavior of two cast nickel-base superalloys [J]. Metallurgical and Materials Transactions, 1977, A8: 1949-1954.
- [9] AMANO T, TAGUCHI T. Spalling of the surface oxide formed on Ni-(20,40,60,80) Cr alloys with small additions of Ce and Si [J]. Journal of Alloys and Compounds, 1993, 193: 20-22.
- [10] XIAO C B, HAN Y F. Effect of silicon on microstructure and stress rupture properties at 1 100 °C of yttrium modified Ni-Al-Mo-B alloy IC6 [J]. Journal of Materials Science, 2001, 36 (4): 1027-1030.
- [11] YUN D W, SEO S M, JEONG H W, et al. The effects of the minor alloying elements Al, Si and Mn on the cyclic oxidation of Ni-Cr-W-Mo alloys [J]. Corrosion Science, 2014, 83: 176-188.
- [12] XU Z F, LI J, DONG J S, et al. The effect of silicon on precipitation and decomposition behaviors of M6C carbide in a Ni-Mo-Cr superalloy [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 620: 197-203.
- [13] 魏翔云, 杨奇斌. Mn和Si对一种Fe-Ni基高温合金持久缺口敏感性的影响 [J]. 金属学报, 1984, 20 (4): 261-265.
- [14] 王允实, 毕敬, 关学铭, 等. Si对一种镍基变形高温合金脆性转变的影响 [J]. 金属学报, 1979, 15 (3): 339-443.
- [15] HOLCOMB G R, ALMAN D E. The effect of manganese additions on the reactive evaporation of chromium in Ni-Cr alloys [J]. Scripta Materialia, 2006, 54: 1821-1825.
- [16] HUA B, KONG Y, ZHANG W, et al. The effect of Mn on the oxidation behavior and electrical conductivity of Fe-17Cr alloys in solid

- oxide fuel cell cathode atmosphere [J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196 (18) : 7627–7638.
- [17] PEDRAZZINI S, CHILD D J, WEST G, et al. Oxidation behaviour of a next generation polycrystalline Mn containing Ni-based superalloy [J]. *Scripta Materialia*, 2016, 113: 51–54.
- [18] WANG C S, GUO Y A, GUO J T, et al. Investigation and improvement on structural stability and stress rupture properties of a Ni-Fe based alloy [J]. *Materials and Design*, 2015, 88 (25) : 790–798.
- [19] 孙文儒, 郭守仁, 卢德忠, 等. Si对In718合金凝固过程及元素偏析的影响 [J]. *航空材料学报*, 1996, 16 (2) : 7–11.
- [20] HU Z Q, SUN W R, GUO S R. Effect of P, S and Si on the solidification, segregation, microstructure and mechanical properties in Fe-Ni base superalloys [J]. *Acta Metallurgica Sinica (English letters)*, 1996, 9 (6) : 443–452.
- [21] 肖旋, 刘庆丰, 王常帅, 等. Si对K325铸造高温合金的凝固行为和拉伸性能的影响 [J]. *中国有色金属学报*, 2017, 27 (10) : 2029–2036.
- [22] 余竹焕, 张洋, 翟娅楠, 等. C、B、Hf在镍基高温合金中作用的研究进展 [J]. *铸造*, 2017, 66 (10) : 1076–1080.
- [23] 马德新, 张琼元, 王海洋, 等. 几种镍基高温合金的过冷能力和单晶可铸性的研究与比较 [J]. *铸造*, 2019, 68 (6) : 542–549.
- [24] WANG C S, SU H J, GUO Y A, et al. Solidification characteristics and segregation behavior of a P-containing Ni-Fe-Cr-based alloy [J]. *Applied Physics*, 2017, A 123: 587.
- [25] 王常帅, 苏海军, 郭永安, 等. 一种Ni-Fe-Cr基合金的凝固特征和偏析行为 [J]. *稀有金属材料与工程*, 2018, 47 (12) : 3816–3823.
- [26] SU H J, WANG H F, ZHANG J, et al. Influence of melt superheating treatment on solidification characteristics and rupture life of a third-generation Ni-based single-crystal superalloy [J]. *Metallurgical and Materials Transactions*, 2018, B49: 1537–1546.
- [27] 刘承林, 苏海军, 张军, 等. 电磁场对镍基单晶高温合金组织的影响 [J]. *金属学报*, 2018, 54 (10) : 1428–1434.
- [28] LI L, OVERFELT R A. Influence of directional solidification variables on the cellular and primary dendrite arm spacings of PWA1484 [J]. *Journal of Materials Science*, 2002, 37: 3521–3522.
- [29] 余竹焕, 刘林, 赵新宝, 等. 碳在镍基单晶高温合金中作用的研究进展 [J]. *铸造*, 2009, 58 (9) : 918–924.
- [30] 刘林. 高温合金精密铸造技术研究进展 [J]. *铸造*, 2012, 61 (11) : 1273–1285.

Influence of Si and Mn on Solidification Characteristics and Mechanical Properties of a Ni-Based Superalloy

LU Lu¹, NI Jia-qiang¹, ZHAO Dan¹, WANG Chang-shuai²

(1. Shenyang Aircraft Company Limited, Shenyang 110850, Liaoning, China; 2. Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, Liaoning, China)

Abstract:

Influence of Si and Mn on the solidification characteristics and mechanical properties of a Ni-based superalloy was investigated by means of SEM, EPMA, DTA, TEM. The results show that Si and Mn segregate preferentially to the interdendritic regions, which increases the dendrite arm spacing and dendrite segregation of Nb, but only has negligible influence on the segregation of Mo. The combined addition of Si and Mn slightly increases the dendrite segregation of Nb and Mn, but obviously increases the dendrite segregation of Si. That is to say, Mn has obvious influence on the segregation behavior of Si. Further increasing the content of Si and Mn makes the dendrite segregation more serious. The phase transition route of the alloy without Si and Mn addition is determined as follows: $L \rightarrow L+\gamma \rightarrow L+\gamma+MC \rightarrow \gamma+MC$. After Mn is added, the solidification sequence has no apparent change, but decreases solidus temperatures and slightly increases the amount of MC. The solidification sequence of the alloy containing Si is as follows: $L \rightarrow L+\gamma \rightarrow L+\gamma+MC \rightarrow L+\gamma+MC+\gamma/Laves \rightarrow \gamma+MC+\gamma/Laves$, the as-cast microstructure are $\gamma+MC+\gamma/Laves$. The solidification sequence of the alloy containing Si and Mn is the same as that of the alloy only containing Si, but decreases the temperature of phase transition and obviously increases the amount of $\gamma/Laves$, but decreases the amount of MC. Si and Mn has slightly influence on the yield strength. However, the ultimate tensile strength obviously decreases after the addition of 1.0wt.% Si and 1.0wt.% Mn. The ductility gradually decreases with increasing Si and Mn content. The investigation of the fracture surfaces shows that the typical ductile fracture dimples decrease, but the cleavage fracture becomes obvious with increasing Si and Mn content.

Key words:

Ni-based superalloy; solidification characteristics; mechanical properties; Si; Mn