大尺寸 K465 镍基高温合金母合金铸锭 表面缺陷形成机理

王树森¹,舒德龙²,王振江²,谢 君²,梁 军³,荀淑玲²,侯桂臣²,于金江²

(1.中国人民解放军海军装备部驻沈阳地区军事代表局驻鞍山地区军事代表室,辽宁鞍山 114001; 2.中国科学院金属研究所师昌绪先进材料创新中心,辽宁沈阳 110016;3.中铸新材工业(江苏)有限公司,江苏镇江 212114)

> **摘要:**通过对大尺寸K465镍基高温合金母合金锭表面缺陷进行组织观察和缺陷附近的元素浓 度分布测量,研究了表面气孔、细小裂纹及蛛网状裂纹的形成机理。结果表面,浇注期间, 金属锭模内壁放气或内壁上附着的少量气体在钢液浇注瞬间体积增大,并延铸锭薄弱区域向 合金锭内膨胀,是导致母合金锭表面产生孔洞的主要原因。锭模预热期间内壁形成的碳层被 钢液卷入并与熔体中的Ti反应形成脆性较大的TiC,并在合金锭冷却收缩期间断裂,是表面 产生细小裂纹的主要原因。而原料中通过精炼处理未完全消除的N元素杂质,以及由真空炉 漏气产生的"过堂风"可促进熔体中形成的大量TiN颗粒,随合金液注入锭模后,局部TiN颗 粒聚集引起该区域液相流动受阻,阻碍与周围区域的浓度交换,导致形成α-W;另一方面, TiN颗粒促进大量MC碳化物析出,使该区域与周围的组织差异性较大,导致该区域在合金锭 冷却期间发生热裂,从而产生蛛网状裂纹。

关键词: K465镍基高温合金; 大尺寸铸锭; 表面缺陷; 组织

作者简介:

王树森(1982-),男,工 程师,从事船舰材料研究工 作。电话:18804122930, E-mail:446757808@qq.com

中图分类号:TG27 文献标识码:A 文章编号:1001-4977(2021) 05-0547-07

基金项目:国家自然科学基 金(51701212;51771191; 51971214);辽宁省自然 基金项目(2019-MS-336); 中国科学院科技服务网络 计划区域重点项目(KFJ-STS-QYZX-079);2018 年度泰州市高层次创新 创业人才引进计划项目 (2018-21);2020年度中 国科学院青年创新促进会 项目(2020198)。 收稿日期: 2020-12-24收到初稿, 2021-02-09收到修订稿。 镍基高温合金具有优异的高温氧化抗性及力学性能,被广泛应用于制造高温 高压环境下服役工作的结构部件^[1-3]。随着我国航空事业的不断发展,作为关键材 料之一的镍基高温合金的用量也在不断提高,母合金制备已经基本完成了由百公斤 级到吨级的生产能力转型。目前,批量化浇注镍基高温合金母合金通常采用内径为 Φ 70~90 mm、高800~1 200 mm的圆柱形金属型锭模,单根母合金铸锭尺寸质量约为 30~60 kg。在生产过程中,冷却条件或铸造环境的控制不当容易导致合金冷却期间的 热应力场分布不均匀或混入夹杂,造成母合金锭产生大量的铸造缺陷^[4-5],影响母合 金的冶金质量,提高合金的生产成本。

对于铸件或母合金锭的一次及二次缩孔,目前已有大量相关研究^[6-8],其成因主要与合金的凝固条件有关,可通过调整浇注速率、浇注温度、冷却速率等工艺参数 控制。但对于铸锭的表面气孔、裂纹等缺陷的相关报道较少,加之表面缺陷的影响 因素较多,浇注工艺和相关辅材的热稳定性均可对其产生较大影响。因此,在实际 生产过程中遇到铸锭表面产生缺陷时往往难以有效控制。

K465镍基高温合金是一种高W含量的等轴晶铸造合金,具有成本低、合金化程度高、热强性高的特点¹⁹,常用于制造涡轮叶片、导向叶片及其他高温结构件。本文通过对尺寸为*Φ*85 mm × 800 mm的K465合金母合金铸锭的常见表面缺陷进行组织观察及分析,结合缺陷附近的元素浓度分布检测,研究其形成机理,为镍基高温合金母合金的制备工艺优化提供理论依据。

1 试验材料及设备

本工作研究的K465母合金锭由50 kg真空感应炉浇注制备,合金成分为: 0.16C-8.8Cr-9.5Co-10.3W-1.8Mo-5.7Al-2.5Ti-1.0Nb-Ni(质量分数,wt.%),冶炼工艺

为: 1 500 ℃ × 20 min, 1 400 ℃ × 10 min, 浇注温度为 1 430 ℃, 采用45[#]钢作为锭模, 预热温度约为650 ℃。

经打磨去除表面氧化皮后,母合金锭尺寸约为 Ø82 mm×800 mm,合金锭质量约为39 kg。通过观察 合金锭的表面状态,观察到三种不同的表面缺陷(气 孔、细小裂纹及蛛网状裂纹)如图1所示。

采用砂轮锯和线切割切取不同缺陷的样品待观察 区域,并进行机械研磨抛光,用成分为100 mL HCl+ 20 g CuSO₄ + 80 mL H₂O的腐蚀剂进行化学蚀刻,在光 学显微镜(OM)和扫描电子显微镜(SEM)下观察该 区域的组织形貌,考察缺陷附近的金相组织特征;采 用X荧光微区分析(XRF-SSM)及电子探针(EPMA) 对表面缺陷附近的元素浓度分布进行分析,考察表面 缺陷附近的元素分布特征,结合组织形貌和元素浓度 分布检测结果,分析大尺寸K465母合金锭表面缺陷的 形成机理。

2 试验结果及分析

2.1 表面气孔

铸锭表面气孔及附近的金相组织如图2所示。可以

看出,表面气孔边缘光滑,未显示出凝固枝晶特征,如图2a所示,说明该区域的表面气孔并非是由于补缩不足产生。另一方面,在表面气孔附近可观察到少量延晶界分布的裂纹,如图2b中箭头所示,对该区域的形貌进行高倍观察,如图2c所示,可以看出,该区域的裂纹以沿晶界分布为主,裂纹中存在少量MC碳化物,可以推断出,该区域在凝固降温阶段产生了较大的收缩应力,导致该区域产生了沿晶界分布的热裂纹^[10]。

通过XRF-SSM分析表面气孔周围Al、W、Ni元素 的浓度分布,如图3所示,分析面积约为(8×7)mm²。 其中,待测区域如图3a中方框区域所示,图3b中Al元 素在孔洞处发生富集是由于采用XRF-SSM功能进行宏 观浓度分析时,样品表面产生凹陷会导致低原子序数 的元素在检测期间产生"阴影效应",X荧光光源射入 气孔内部的路径变长,引起Ni、W等光强元素衰减较 多的元素显示出贫化特征,而Al、Ti等光强衰减较少的 元素显示出富集特征,因此并不能说明该位置产生了 该种元素的富集。可以看出,在表面气孔周围Al元素 浓度略有增加,Ni、W元素浓度略有降低,如图3b-d中



图1 K465镍基高温合金母合金锭表面缺陷 Fig. 1 Surface defects of K465 master alloy ingot



(a) 表面气孔截面形貌

(b) 气孔附近裂纹形貌
(c) 裂纹高倍形貌
图2 表面气孔金相形貌

Fig. 2 Metallographic morphologies of surface blowholes

箭头所指。

由于合金凝固期间,Al元素通常在枝晶间及共 晶区域富集,凝固顺序较为靠后,而Ni、W等元素通 常在枝晶干区域富集,凝固顺序较为靠前。因此,通 过气孔周围Al、W、Ni等元素的分布特征可推断出, 产生表面气孔的区域为最后发生凝固的区域。综上所 述,分析认为,铸锭表面气孔产生的原因是当高温熔 体浇注进入金属锭模后,导致锭模表面发生一定程度 的放气,根据气体平衡公式:

$$pV = NRT$$
 (1)

式中: *p*为气体压强; *V*为气体体积; *N*为原子数量; *R*为气体常数; *T*为热力学温度。

可知,当高温合金液与金属锭模内壁接触,锭 模内温度迅速升高时,可导致锭模内部渗出或残留在 锭模内表面的少量气体压强和体积迅速增加,并延凝 固较慢的区域进入合金内部,导致近表面区域产生气 孔。根据镍基高温合金的凝固特点,通常残余液相中 Al、Ti等共晶组成元素的浓度较高,Ni、W、Cr等基体 元素的浓度较低^[11],而枝晶间或晶界处的残余液相为 合金此时的强度薄弱区域,因此,浇注期间的气孔周 围Al元素浓度较高,Ni、W等元素的浓度较低。

2.2 细小裂纹

采用OM观察合金表面细小裂纹的金相组织,如图 4所示。其中,裂纹周围的晶粒尺寸与其他部位基本相 同,如图4a所示,说明该裂纹为合金凝固接近终止时 产生,因此周围晶粒尺寸不受影响。对裂纹进行高倍 观察如图4b所示,可以看出,裂纹边缘存在尺寸约为 ϕ 150~250 mm的圆形气孔,如图4b中箭头所示,因此 可推断出该表面细小裂纹的产生原因为表面混入Cr₂O₃ 等易发生还原反应的杂质,导致产生裂纹,并发生 Cr₂O₃+3C→2Cr+3CO↑等放气反应,在裂纹边缘产生 气泡,如图4b所示。 分析,如图5所示。可以看出,裂纹边缘和气泡内主要 富Ti,如图5b所示,而弥散分布的富Ti点状区域为TiC 相;裂纹主要为富Cr区域,如图5c所示;而气泡尖端 为富C区域,如图5d所示。

分析认为,造成母合金锭表面细小裂纹的主要原 因是锭模预处理期间,锭模表面形成了一层较薄的渗 碳层,当钢液浇注进入锭模后,局部区域温度迅速升 高,渗碳层中的C与铸造室中的微量氧气发生反应,形 成CO气体,导致裂纹边缘产生气泡状形貌,如图4b所 示;由于合金中的Ti元素为强碳化物形成元素^[12],因此 裂纹边缘出现明显的TiC富集,如图5b、d所示。TiC具 有较大的脆性^[13],大量富集的TiC由于与合金基体的协 调变形能力交叉,因此在铸锭冷却收缩期间发生脆性 断裂,形成裂纹。



图3 表面气孔附近的特征元素浓度分布 Fig. 3 Concentration distributions of characteristic elements near surface blowhole



(a)表面裂纹宏观形貌
(b)表面裂约
图4 光学显微镜下表面裂纹的形貌
Fig. 4 Morphology of surface-crack under OM

采用EPMA对细小裂纹附近的特征元素浓度进行

由于裂纹边缘及气泡处未发现Cr元素浓度梯度产 生明显变化,因此,可认为在表面裂纹形成期间,Cr 元素并未参与反应,进而认为裂纹中的富Cr区域则为 合金锭冷却期间,常压状态下Cr元素由芯部向表面扩 散所致^[14]。

2.3 蛛网状裂纹

在OM下观察合金锭表面蛛网状裂纹的金相形貌, 如图6所示。可以看出,蛛网状裂纹为沿晶界分布,且 所在区域与其他位置的金相衬度明显不同(图6a)。 对圆形区域边缘进行高倍组织观察(图6b),可以看 出,蛛网状裂纹区域的碳化物尺寸及数量(图6b中B区 域)与正常合金基体(图6b中4区域)具有明显区别, 其中,蛛网状裂纹区域的碳化物尺寸明显较小,且数 量较多,而正常合金基体中的碳化物尺寸较大,且数 量较少,放大形貌分别示于图6b右上角和左下角,说 明表面蛛网状裂纹产生区域的碳化物析出行为出现异 常。

采用SEM/BSE观察蛛网状裂纹区域的组织形貌, 如图7所示。其中,在近裂纹区域可观察到大量尺寸约 为5~15 μm的TiN相,如图7a中箭头所示,TiN的高倍 形貌示于图中左下角,而白色衬度的析出相为以TiC为 主的MC相。

而在蛛网状裂纹的另一区域,可观察到尺寸约为 0.1~0.2 mm的富W相,通过SEM/EDS分析其主要成分 可知,该富W相中W含量高达94%,并且根据其具有明 显的树枝形凝固特征,推测其为α-W相。



(a)分析区域示意图; (b)Ti; (c)Cr; (d)C
图5 表面裂纹附近的特征元素浓度分布示意图
Fig. 5 Concentration distributions of characteristic elements in the vicinity of surface crack



(a)表面蛛网状裂纹形貌
(b)裂纹边缘区域高倍形貌
图6 光镜下蛛网状裂纹的金相组织
Fig. 6 Arachnoid cracks under OM



(a)蛛网状裂纹区域的TiN
(b)蛛网状裂纹区域的富W相
图7 SEM下蛛网状裂纹区域的析出相形貌
Fig. 7 Morphologies of precipitated phases in the regions of arachnoid cracks

另一方面,在SEM/BSE下对裂纹附近及远离裂纹 区域进行微观组织观察,如图8所示。其中,在裂纹 附近未观察到γ'相析出,但可观察到以TiN为核心的 MC组织,如图8a中箭头所示,其中芯部黑色衬度区域 为TiN,白色衬度区域为TiC。而在远离裂纹的区域, 合金表现出正常的组织形貌特征,大量立方特征的γ' 相镶嵌在γ基体中,碳化物多为5~15 μm的短棒状形 态。由此可以推断出,合金表面产生蛛网状缺陷的主 要原因是大量TiN颗粒的混入,造成局部区域的凝固行 为发生异常,导致该区域在合金凝固收缩及冷却收缩 期间延晶界发生热裂。

采用XRF-SSM对蛛网状裂纹所在区域进行特征元 素分析,如图9所示。可以看出,在靠近蛛网状裂纹区 域内出现了明显的AI贫化现象,如图9b所示,并且在 芯部局部区域出现了富W现象,如图9c所示,而Cr、 Ti的浓度分布较为均匀,如图9d、e所示;并且在蛛网 状裂纹的边缘处发生了较为明显的AI富集和W贫化现 象,如图9b、c中箭头所示,说明该区域合金在凝固期 间发生了严重的宏观偏析行为。



图8 SEM下蛛网状裂纹附近和远离裂纹区域的微观组织 Fig. 8 Microstructure close to and away from arachnoid cracks regions



Fig. 9 Concentration distributions of characteristic elements in the region of arachnoid cracks

由于镍基高温合金的通常凝固顺序为L $\rightarrow \gamma \rightarrow MC \rightarrow$ 共晶 $\rightarrow \gamma$ ',其中, γ 基体和MC相均由液相中析出, 共晶组织为低熔点的残余液相最终凝固所致,而 γ '相 则自 γ 基体中通过固态相变析出^[11],并且在凝固过程 中,液相中的Al、Ti等 γ '相主要构成元素的浓度梯度 逐渐增加,直至液相温度到达共晶转变温度,从而发 生(L \rightarrow 共晶)反应。研究表明,熔体中的TiN颗粒团 簇,可在凝固期间促进TiC的析出^[15],与本研究观察到 的碳化物分布特征基本一致。

本工作中,各主元素原材料对母合金的N含量贡 献如表1所示。其中,N的贡献计算公式为:原料N含 量×该原料在合金中的含量。采用O/N仪对有/无蛛网 状裂纹区域的N含量进行检测发现,无冶金缺陷区域的 合金N含量约为3×10⁻⁶,而蛛网状裂纹区域的N含量约 为21×10⁻⁶,进一步说明该区域发生了明显的氮化物聚 集。

分析认为,在合金凝固期间,Ni、W、Cr等γ基 体主要构成元素凝固形成枝晶,导致液相中Al、Ti等共 晶及γ'相主要构成元素浓度梯度增加;而当熔体局部 区域存在大量TiN颗粒时,在碳化物长大的驱动力下, 大量MC以TiN颗粒为形核质点析出,促进(L→MC) 反应进行,大量碳化物析出,消耗了液相中的大量Ti 元素,因此Ti元素在蛛网状裂纹附近的浓度分布较为 均匀,而Al元素则被排出至边缘区域,并导致该区域 Al元素浓度增加,如图9b所示。另一方面,由于大量 TiN颗粒的阻碍作用,周围液相的流动性降低^[15],TiN 颗粒聚集区域与周围熔体的浓度交换作用减弱,导致 该区域内高熔点的W元素以容易发生偏聚并形成 α-W相^[16],如图8b所示,并引起边缘位置产生W贫化 现象,如图9c所示。而由于该区域与周围的组织差异 性较大,因此在合金发生凝固及冷却收缩期间,在热 应力的作用下导致该区域发生热裂,形成延晶界分布 的蛛网状裂纹。

通过对原料及生产过程的分析可知,TiN的主要来 源之一为原料本身携带少量N元素,难以通过高温精 炼完全去除,熔体中残余的N元素与Ti反应形成TiN; 另一主要原因为冶炼用的真空炉存在一定的漏气率, 导致冶炼期间空气进入炉体,又被真空机组抽出形成 "过堂风",持续少量供N,导致与熔体中的Ti发生反 应形成TiN颗粒。

表1	K465合金主元素原料对N含量的贡献
Table 1	Contributions of main alloying elements to
	N content in K465 allov

原料	$N/ \times 10^{-6}$	含量/wt.%	N贡献/×10 ⁻⁶
Мо	4	1.8	0.072
Co	2	9.5	0.190
Al	9	5.7	0.513
Cr	45	8.8	3.960
Ni	2	59.1	1.182
Ti	40	2.5	1.000
W	5	10.3	0.515
总含量/×10-6	-	-	7.412

3 结论

通过对大尺寸K465母合金铸锭表面存在的气孔、 细小裂纹及蛛网状裂纹等缺陷进行组织观察和浓度分 布检测,研究了其形成机理,主要结论如下:

(1)金属锭模内壁放气或内壁上附着的少量气体 在高温钢液与内壁接触的瞬间,引起气体体积迅速增 大,并延铸锭薄弱区域向内膨胀,可导致母合金锭表 面产生孔洞。

(2)合金锭浇注期间,锭模在预热期间,内壁形 成的碳层可随钢液卷入合金锭,与熔体中的Ti反应形成 脆性较大的TiC,并在合金锭冷却收缩期间发生断裂, 形成表面细小裂纹;该碳层也可与铸造室中的微量空 气反应,产生CO气体,导致裂纹边缘具有明显的气泡 形貌。

(3)原料中未完全通过精炼处理消除的N元素, 以及冶炼期间的"过堂风"可促进熔体中形成TiN颗 粒,随钢液浇注进入锭模后,TiN颗粒聚集可引起局部 区域液相流动受阻,阻碍与周围区域的浓度交换,导 致形成α-W;TiN颗粒又作为MC的形核质点,促进大 量MC碳化物析出,导致该区域与周围的组织差异性较 大,在凝固及冷却收缩期间,导致该区域发生热裂, 形成蛛网状裂纹。

参考文献:

- [1] 石照夏,颜晓峰,段春华.新型镍基高温合金GH4282的高温氧化行为[J].中国有色金属学报,2019,29(12):45-53.
- [2] 王岩,徐芳泓,曾莉,等.700 ℃(A-USC)锅炉材料617B镍基高温合金热变形及持久行为[J].材料工程,2018,46(7):100-105.
- [3] KONKOVA T, RAHIMI S, MIRONOV S, et al. Effect of strain level on the evolution of microstructure in a recently developed AD730 nickel based superalloy during hot forging [J]. Materials Characterization, 2018, 139: 437–445.
- [4] 唐中杰,郭铁明,寇生中,等.镍基高温合金K4169中夹杂物的特征及形成机理[J].中国有色金属学报,2015,25(9):2403-2413.
- [5] 赵会彬,周同金,冯微. K403镍基高温合金圆形平板铸件热裂倾向分析及解决措施 [J]. 铸造,2017,66(6):554-558.
- [6] 高晨,张立峰,李崇巍,等.真空条件下锭模参数对铁镍合金缩孔分布的影响[J].北京科技大学学报,2014(7):887-894.
- [7] KOLTYGIN A V, BAZHENOV V E. On features of the computation of shrinkage defects in castings with the use of a procast software package [J]. Russian Journal of Non-Ferrous Metals, 2009, 50 (5): 471–473.
- [8] ERDAKOV I N, KARPINSKII A V, NOVOKRESHCHENOV V V. Analysis of pore formation and impeded shrinkage of an alloy in the system ProCast [J]. Metallurgist, 2014, 58 (5-6) : 554–554.
- [9] 杨金侠,郑启,孙晓峰,等. K465合金在冷热循环过程中碳化物的析出行为 [J]. 稀有金属材料与工程,2007,36(1):42-45.
- [10] 丁浩,傅恒志.凝固过程对热裂纹形成的影响[J].铸造技术,1994(5):33-36.
- [11] 孙晓峰,殷凤仕,李金国,等.一种铸造镍基高温合金的凝固行为 [J].金属学报,2003,39 (1):27-29.
- [12] SHU D L, TIAN S G, TIAN N, et al. Thermodynamic analysis of carbide precipitation and effect of its configuration on creep properties of FGH95 powder nickel-based superalloy [J]. Materials Science and Engineering: A, 2017, 700: 152–161.
- [13] 王焕荣,叶以富,闵光辉,等.TiC价电子结构及其性质分析 [J].科学通报,2001,46(3):215-218.
- [14] 刘红利,刘晓红,吉利,等.高温氧化处理前后Inconel 718高温合金摩擦学性能的探究 [J]. 摩擦学学报,2018,38(185):31-39.

[15] 袁超,郭建亭,李谷松,等.铸造高温合金中氮的影响机理与控制 [J].中国有色金属学报,2011,21(4):733-746.

[16] 华涵钰,谢君,舒德龙,等.W含量对一种高W镍基高温合金显微组织的影响[J].金属学报,2020,56(2):161-170.

Formation Mechanisms of Surface Defects in Large-Sized K465 Nickel-Based Superalloy Casting-Ingot

WANG Shu-sen¹, SHU De-long², WANG Zhen-jiang², XIE Jun², LIANG Jun³, XUN Shu-ling², HOU Gui-chen², YU Jin-jiang²

(1. Anshan Military Representative office of Shenyang Military Representative Bureau, Naval Equipment Department of the Chinese People's Liberation Army, Anshan 114001, Liaoning, China; 2. Shi–changxu Innovation Center for Advanced Materials, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, Liaoning, China; 3. Sino–Foundry Refractory (Jiangsu) Co., Ltd., Zhenjiang 212114, Jiangsu, China)

Abstract:

The formation mechanisms of the defects, such as blowhole, fine-cracks and arachnoid cracks, on the surface of K465 nickel-based superalloy casting-ingot with large size have been studied by observing the microstructure and measuring the concentration distributions of elements near the defects. The results show that the volume of small amount of air from or on the inner surface of the ingot mold increases instantly during pouring the melt into the ingot mold, and expands along the weak regions into the ingot, which is the main reason of the blowholes occurrence on the ingot surface. The carbon layer on the inner surface formed during the ingot mold preheating is drawn into the ingot mold by steel melt, and reacts with Ti in the melt to form TiC with high brittleness. Thereforce, the fracture of TiC due to the ingot shrinkage during the cooling should be main reason of the fine-cracks occurrence. The N-element impurities in raw materials that have not been completely eliminated by high-temperature refining, as well as the "overwind" by the leakage of gas from the vacuum furnace, can promote the formation of a large number of TiN particles in the melt. When the melt with TiN particles is poured into the ingot mold, the accumulation of the TiN particles in the local regions hinders the liquid phase flowing and the concentration exchange with the around regions. As a result, α -W phase will precipitate in the region. On another hand, the TiN particles can promote the precipitation of MC. Amounts of the MC precipitation will make a great microstructure difference between the local region and its around, which results in the hot tearing to occur easily and the arachnoid cracks to form during the ingot cooling.

Key words:

K465 nickel-based superalloy; large-sized casting ingot; surface defect; microstructure