



VIM+ESR 双联冶炼 GH5188 合金的铸态组织及凝固偏析行为

周 运¹, 孙文儒², 赵广迪¹, 曾令荣², 杜 磊¹

(1 辽宁科技大学材料与冶金学院, 鞍山 114051; 2 松山湖材料实验室, 东莞 523000)

摘 要: GH5188 是一种固溶强化型钴基高温合金, 广泛用于航空发动机前涡流板和燃气轮机导向叶片等热端部件, 采用 VIM+ESR 双联工艺有利于提高其高温力学性能。通过热力学计算、差热分析和 SEM-EDS 检测等方法研究了 VIM+ESR 双联工艺冶炼 GH5188 合金铸锭边缘至心部的组织演变和凝固偏析特征, 以为铸锭后续的均匀化工工艺制定提供理论指导。结果表明, 铸锭由细晶区和粗大柱状晶区构成, 其中细晶区位于距铸锭表面 (0~2.9±0.76) mm 的区域内。从铸锭边缘至心部, 细晶区和柱状晶区的晶粒尺寸和枝晶间距均先大幅增大后小幅增大。在枝晶间和晶界处析出了初生 M_6C 、 $(M_6C+M_{23}C_6)$ 碳化物和菊花状 $(M_6C+M_{23}C_6+\gamma)$ 三元共晶, 并且围绕初生碳化物析出了团簇状 $M_{23}C_6$ 二次碳化物。从铸锭边缘至心部, 初生碳化物的尺寸和数量逐渐增加。Cr、W 为正偏析元素, Co、Ni 为负偏析元素, 且元素偏析程度由铸锭边缘至心部逐渐增大。在凝固过程中 Cr 和 W 不断向液相中富集, 导致在凝固末期剩余液相中形成了初生碳化物和三元共晶。研究表明, GH5188 合金的凝固和析出顺序是 γ 枝晶、初生 M_6C 、初生 $(M_6C+M_{23}C_6)$ 、 $(M_6C+M_{23}C_6+\gamma)$ 三元共晶、二次 $M_{23}C_6$ 。

关键词: GH5188 合金; VIM+ESR 双联冶炼; 铸态组织; 凝固偏析; 碳化物

DOI: 10.20057/j.1003-8620.2025-00036 **中图分类号:** TG113.1

The As-Cast Microstructure and Solidification Segregation Behavior of GH5188 Alloy Produced by VIM+ESR Dual Melting Process

Zhou Yun¹, Sun Wenru², Zhao Guangdi¹, Zeng Lingrong², Du Lei¹

(1 School of Materials and Metallurgy, University of Science and Technology Liaoning, Anshan 114051, China; 2 Songshan Lake Materials Laboratory, Dongguan 523000, China)

Abstract: GH5188 is a solid solution strengthened cobalt-based superalloy, which is widely used in hot components such as front vortex board of aeroengines and guide blades of gas turbines. The use of VIM+ESR duplex melting process is beneficial for improving its high-temperature mechanical properties. The microstructure evolution and solidification segregation characteristics from the edge to the center of GH5188 alloy ingot produced by VIM+ESR duplex melting process have been investigated through thermodynamic calculations, differential thermal analysis, and SEM-EDS detection so as to provide theoretical guidance for the subsequent homogenization treatment design of ingot. The results showed that the ingot consisted of fine grain region and coarse columnar grain region, with the fine grain region located within a range of (0~2.9±0.76) mm from the surface. The grain size and dendrite arm spacing first significantly increased and then slightly increased from the edge to center of the ingot. Primary M_6C , $(M_6C+M_{23}C_6)$ carbides, and ternary eutectic $(M_6C+M_{23}C_6+\gamma)$ were precipitated in the interdendritic region and along the grain boundaries. Moreover, clusters like secondary carbides $M_{23}C_6$ were precipitated around the primary carbides. From the edge to center of the ingot, the average size and number of primary carbides gradually increase. Cr and W are positive segregation elements, while Co and Ni are negative segregation elements. The solidification segregation degree increases obviously from the edge to center of the ingot. During the solidification process, Cr and W were continuously accumulated in the liquid, which led to the precipitation of primary carbides and ternary eutectic in the remaining liquids. The solidification and precipitation sequence of GH5188 alloy is assumed as follows: γ dendrites, primary M_6C , primary $(M_6C+M_{23}C_6)$, ternary eutectic $(M_6C+M_{23}C_6+\gamma)$ and secondary $M_{23}C_6$.

Key Words: GH5188 Alloy; VIM+ESR Dual Melting; As-cast Microstructure; Solidification Segregation; Carbide

相比于镍基高温合金, 钴基高温合金的抗高温蠕变性能、耐腐蚀性能以及耐磨性更加优异, 且熔

基金项目: 辽宁省教育厅高校基本科研项目-面上项目(JYTMS20230943)

作者简介: 周 运(1996—), 男, 硕士; E-mail: alexchou1011@163.com; 收稿日期: 2025-02-15

通信作者: 赵广迪(1989—), 男, 博士, 副教授; E-mail: gdzhao12s@alum.imr.ac.cn

Editorial Office of Special Steel. OA under CC BY-NC-ND 4.0

点更高,在航空航天、船舶和核工业等众多领域有着极为广阔的应用前景^[1-2]。GH5188 是一种 Co-Ni-Cr 基固溶强化型钴基高温合金,被广泛应用于航空发动机前涡流板和燃气轮机的导向叶片等高温部件^[3-5]。该合金添加了 22% 的 Ni 来稳定奥氏体,抑制密排六方结构转变,同时降低变形抗力,改善热加工性能;添加了大量的难熔金属元素 W 来提高固溶强化程度,溶入 γ 基体的 W 原子可降低堆垛层错能和扩散系数,提高弹性模量,从而提升高温蠕变抗力,高 W 含量也将促进 M_6C 碳化物的析出;此外,合金中添加了大量的 Cr,以形成稳定的 Cr_2O_3 氧化膜,改善合金的抗氧化性和抗热腐蚀性能,同时产生一定的固溶强化效果^[6-7]。

夹杂物的存在对高温合金的力学性能严重不利,当应力集中达到夹杂物的强度或夹杂物与基体的界面结合强度时,夹杂物就会断裂或从界面处脱落,导致裂纹萌生并降低疲劳寿命^[8],恶化高温力学性能^[9]。通过真空感应熔炼(VIM)+电渣重熔(ESR)双联工艺能够显著提高合金的洁净度,减少夹杂物的种类及数量^[10-11]。为了获得质量优异的高温合金铸锭,VIM+ESR 双联冶炼技术已在国内外得到了广泛应用^[12-13]。显然,采用 VIM+ESR 双联工艺冶炼 GH5188 合金有利于提高其高温力学性能。

明确 VIM+ESR 双联工艺冶炼 GH5188 合金铸锭边缘至心部的显微组织和凝固偏析特征可为铸锭后续的均匀化处理工艺制定提供理论指导,但此类研究目前鲜有直接报道。关于 VIM+ESR 双联冶炼 GH5188 合金的研究,主要围绕 La 元素对其抗氧化性能的影响和镧化物的析出行为^[14-16]。而关于 VIM 冶炼 GH5188 合金的凝固偏析行为已有一些研究。王中原等^[17]发现 VIM 冶炼 GH5188 合金铸锭中的析出相主要为 $M_{23}C_6$ 和 M_6C 碳化物,Cr、W 为正偏析元素(向枝晶间偏析),Fe、Ni 为负偏析元素(向枝晶干偏析)。王福等^[18]发现在 VIM 冶炼的 GH5188 合金铸锭中,随着 La 含量的增加,枝晶特征减弱,且晶粒组织逐渐向等轴晶转变。蒋世川等^[19-20]研究表明对于 VIM 冶炼 GH5188 合金铸锭,当 $w[La]$ 达到

0.40% 时,析出相由 $M_6C+M_{23}C_6$ 转变为 $(Ni, Co)_xLa+M_{23}C_6$,而当 La 含量低于 0.40% 时,没有镧化物的析出。然而,VIM+ESR 双联工艺获得的铸锭凝固特征与 VIM 铸锭存在显著差异,前者更倾向于形成粗大柱状晶,而后者更多形成等轴晶,这也导致两者的枝晶组织和析出相特征存在明显差异。另外,在 ESR 过程中还会出现 La 等活泼元素的烧损问题,也会对最终的凝固组织造成影响。所以,仅凭 VIM 冶炼 GH5188 合金的凝固偏析研究结果并不能准确反映出其 VIM+ESR 双联冶炼铸锭的组织演变和凝固偏析特征。

本文以 VIM+ESR 双联工艺制备的 GH5188 合金铸锭为研究对象,结合热力学计算和大量实验检测,从宏观到微观研究了铸锭边缘至心部的组织演变和凝固偏析行为,为铸锭后续的均匀化工艺制定提供一定理论指导。

1 实验材料及方法

实验材料是由宝武特种冶金有限公司提供的采用 VIM+ESR 双联冶炼工艺制备的 GH5188 合金铸锭,渣系选择高温合金电渣重熔常用三元渣系,重熔温度 1 600~1 700 °C,平均熔速 2.8 kg/min。其中,VIM 电极的直径为 $\phi 407$ mm,重量约为 650 kg,制备电极的 VIM 炉容量约为 1.5 t。切去电极冒口并对其表面打磨去除氧化皮后称重约为 560 kg。ESR 铸锭的直径为 $\phi 466$ mm,重量约 552 kg,所用 ESR 炉的容量约为 2.0 t。采用 iCAP 7200 电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)测定该铸锭 1/2 半径处的化学成分,取样高度距离铸锭底部 100 mm,结果见表 1。

用热力学计算软件 JMatPro 计算了 GH5188 合金的平衡相图和非平衡凝固过程,分析了该合金在平衡态下的析出相特征,以及在非平衡态下的元素偏析和析出规律,为 VIM+ESR 双联冶炼 GH5188 合金的铸态组织和凝固偏析行为分析提供依据。

利用线切割沿铸锭轴线方向将铸锭纵切成两半,然后在其中一半上切取 466 mm×350 mm×10 mm 的纵向低倍试样,在另一半距铸锭底部 100 mm 处垂

表 1 VIM+ESR 双联冶炼 GH5188 合金铸锭的化学成分(质量分数)

Table 1 Chemical composition of GH5188 alloy ingot prepared by VIM+ESR dual melting							%
Cr	Ni	W	Co	La	Mn	C	Si
22.31	22.01	14.51	39.50	0.04	0.80	0.09	0.40
Fe	Cu	B	Pb	S	P	Bi	Ag
0.24	0.01	0.003	0.001	0.001	0.005	0.000 1	0.000 5

直于轴线切取半径为 233 mm 厚度为 10 mm 的半圆柱状低倍试样。使用磨床对切好的低倍试样表面进行打磨,使其表面粗糙度达到 Ra0.8。将打磨好的低倍试样进行化学腐蚀,腐蚀剂为 40 mL HCl+20 mL C₂H₅OH+1.5 g Cu₂SO₄,腐蚀时间为 30 min。观察低倍组织,并使用高清数码相机进行拍照。用 Nano Measurer 软件定量统计铸锭边缘、1/2 半径和心部的平均晶粒尺寸。

使用线切割分别从横向低倍试样的边缘、1/2 半径、心部取 15 mm×15 mm×10 mm 的小试样。先采用 150[#]、600[#]、1000[#]、1500[#]、2000[#] 水磨砂纸对样品开展机械研磨,随后使用 W0.5 的金刚石研磨膏实施机械抛光。将抛光好的试样进行电解腐蚀,腐蚀剂为 8 mL H₃PO₄+45 mL HNO₃+45 mL HCl,腐蚀电压为 5 V,腐蚀时间为 2~3 s。使用 ZEISS- Axio-Vert.A1 金相显微镜(OM)、ZEISS-EVO-18 钨灯丝扫描电镜(SEM)观察试样的显微组织,并使用 SEM 所配备的能谱仪(EDS),对枝晶间的元素分布状况以及析出相的化学成分展开分析。用 Image-Pro Plus 及 Nano Measurer 软件定量统计铸锭边缘、1/2 半径和心部的一次枝晶间距、二次枝晶间距、析出相尺寸和数量密度。为了保障测量结果的准确,每个位置各选取 5 张 100 倍的金相照片进行统计并取平均值。

利用线切割从横向低倍试样的心部切取 ϕ 3.2 mm×2.2 mm 的圆柱状试样,用 150[#]、600[#]、1000[#] 水磨砂纸对样品进行机械研磨,去除试样表面的油污,并使其表面平整、具有金属光泽。将研磨后的试样清洗干净并烘干后,放入高纯氧化铝坩埚中,利用 SETSYS-18 型综合热分析仪在氩气保护下进行差热分析(DTA)。测试温度为 900~1 500 °C,升温

和降温速度均为 10 °C/min。

为了分析 GH5188 合金铸锭边缘至心部元素偏析程度的变化,用 EDS 分别测定了边缘至心部的枝晶间和枝晶干区域的成分,并通过公式(1)计算了偏析系数 K ^[21]。为了保证测定结果的准确性,每个区域随机选取 5 个位置进行测定,并求平均值。 $K > 1$ 表示该元素向枝晶间偏析,为正偏析元素; $K < 1$ 则表示该元素向枝晶干偏析,为负偏析元素。

$$K = \frac{\overline{C_1}}{\overline{C_2}} \quad (1)$$

式中, $\overline{C_1}$ 、 $\overline{C_2}$ 分别为枝晶间和枝晶干处的溶质元素平均浓度。

2 结果与讨论

2.1 热力学计算

图 1 是 GH5188 合金中的平衡析出相质量分数与温度的关系。可见该合金的液相线温度约为 1 377 °C,固相线温度约为 1 271 °C,凝固温度区间约为 106 °C。GH5188 合金的基体为 γ 相,平衡析出相主要有 M₆C、M₂₃C₆ 和 Laves 相。降温至 1 377 °C 时, γ 相开始从液相中形成,其质量分数随着温度的降低不断增多;降温至 1 270 °C 时,M₆C 开始析出;降温至 1 150 °C 时,M₂₃C₆ 开始析出;降温至 778 °C 时,Laves 相开始析出。显然,GH5188 合金在平衡态下的凝固和析出顺序为: γ 相→M₆C→M₂₃C₆→Laves 相。而根据文献^[17,22],该合金只有经过长时间时效处理后才析出 Laves 相。

图 2 和图 3 分别展示了 GH5188 合金在非平衡凝固过程中的溶质再分配和析出规律。需要指出的是,JMatPro 是基于 Sheil-Gulliver 模型进行非平衡

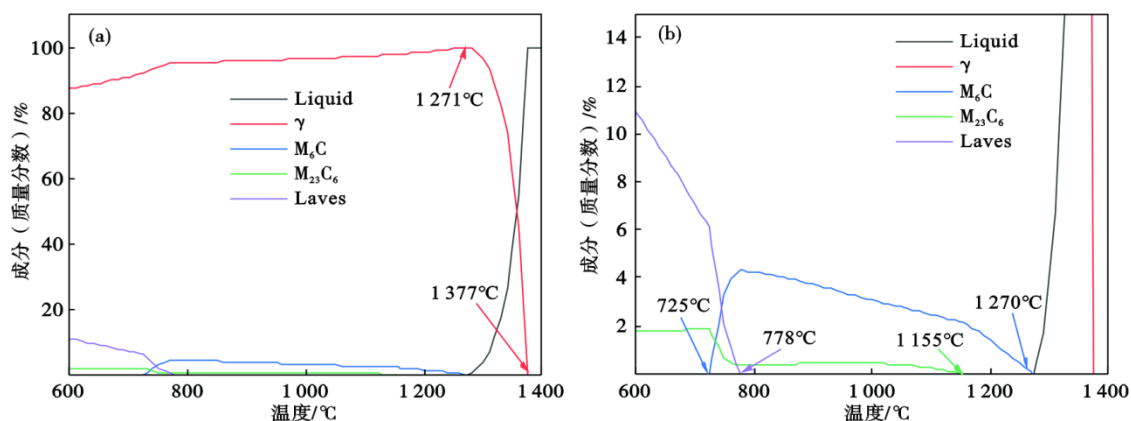


图 1 GH5188 合金中平衡析出相质量分数与温度的关系:(a)整体图,(b)局部放大图

Fig. 1 The relationship between the mass fraction of equilibrium precipitates in GH5188 alloy and the temperature:(a) overall view and(b) partial enlarged view

凝固过程计算^[23-24],该模型假设溶质元素在液相中的扩散非常快,可实现完全扩散,而在固相中完全不扩散^[25]。可见,随着温度的降低,残余液相中的Cr、W、C元素质量分数呈上升趋势,为正偏析元素,凝固结束后这几种元素将富集在枝晶间区域;而残余液相中的Co、Ni质量分数呈下降趋势,为负偏析元素,凝固结束时Co、Ni在枝晶干富集(如图2所示)。

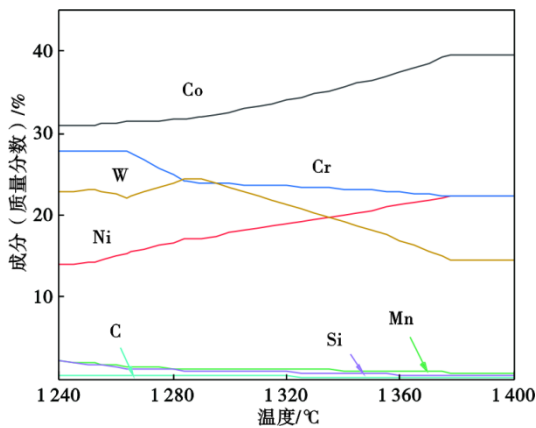


图 2 GH5188 合金在非平衡凝固过程中的溶质再分配规律
Fig. 2 Solute redistribution during non-equilibrium solidification process of GH5188 alloy

GH5188 合金的非平衡凝固温度约为 1377~1240 °C。降温至 1377 °C 时,γ 相开始从液相中析出;温度降至 1283 °C 时, M_6C 开始析出,此时 γ 相的质量分数约为 85%,随后 M_6C 与 γ 同时从液相中析出;当温度降至 1263 °C 时, $M_{23}C_6$ 开始析出,此时 γ 相的质量分数约为 91%,随后 $M_{23}C_6$ 、 M_6C 和 γ 同时在液相中析出(如图 3 所示)。可见 GH5188 合金在非

平衡态下的凝固过程为:γ 相→ M_6C → $M_{23}C_6$ 。由于 $M_{23}C_6$ 和 M_6C 的析出温度较低且有重叠的析出温度区间,在其析出过程中残余液相含量很少,不难推断这 2 种碳化物主要在枝晶间区域析出,且很容易形成共晶组织。由于共晶组织的熔点更低,一旦形成碳化物共晶,GH5188 合金的凝固将以共晶反应的完成而结束。在制定均匀化工艺时,加热温度应该低于 1240 °C,以避免碳化物共晶组织熔化而导致铸锭出现初熔现象。

与平衡相图相比,GH5188 合金在非平衡态的凝固温度区间更宽,且没有 Laves 相析出。平衡相图表明 $M_{23}C_6$ 和 M_6C 碳化物是通过固态相变从 γ 相中析出的(如图 2 所示),而在非平衡凝固过程中这两种碳化物是直接由液相中析出的(如图 3 所示)。显然,非平衡凝固过程与平衡相图的热力学计算结果存在显著差异,但这两种计算结果均对 GH5188 合金的凝固偏析行为分析具有指导作用。

2.2 铸锭的低倍组织

图 4 展示了 VIM+ESR 双联冶炼 GH5188 合金铸锭的低倍组织。由横向低倍照片可以看出,从铸锭边缘至心部,晶粒的横截面尺寸逐渐增大,如图 4(a) 所示。由纵向低倍照片可以看出,铸锭可分为表面细晶区,距表面(2.9±0.76) mm 范围内和内部柱状晶区两部分,如图 4(b) 所示,其面积百分比分别约为 2%、98%,但无明显的中心等轴晶区。晶粒在特定方向上优先生长,大部分柱状晶的生长方向与铸锭轴线呈 30°~45° 夹角,宏观上表现为倒“V”字形。另外,在铸锭顶部中心位置出现了明显的缩孔。

表 2 列出了铸锭心部、1/2 半径和边缘的平均晶

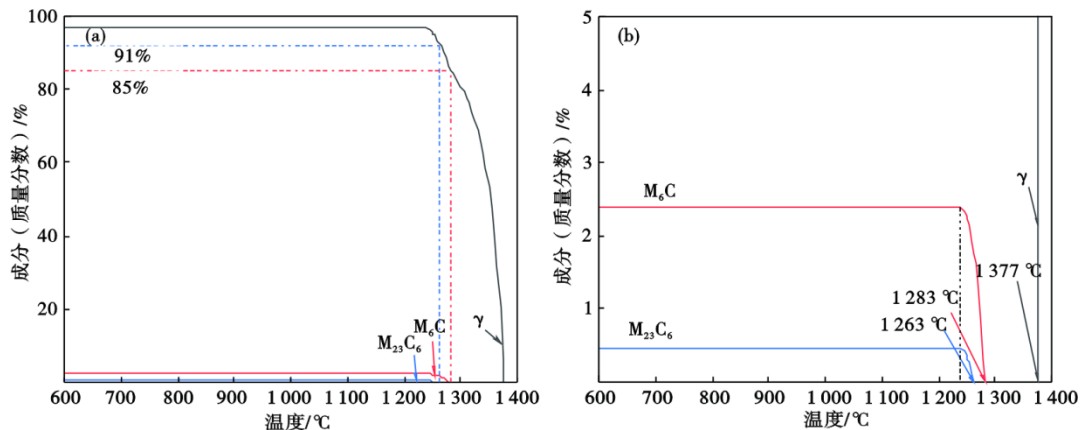


图 3 GH5188 合金在非平衡凝固过程中的析出行为:(a)整体图,(b)局部放大图

Fig. 3 The precipitation behavior of GH5188 alloy during the non-equilibrium solidification process: (a) overall view and (b) partial enlarged view

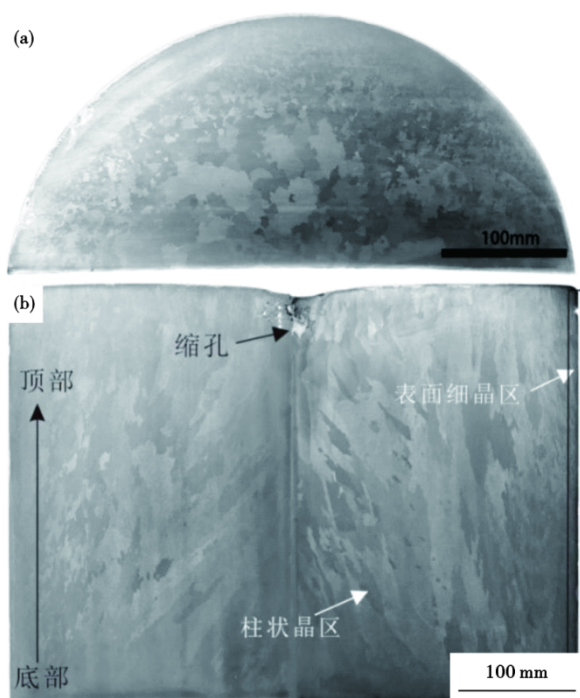


图 4 VIM+ESR 双联冶炼 GH5188 合金铸锭的低倍组织:(a) 横向,(b)纵向

Fig. 4 Macrostructures of the GH5188 alloy ingot prepared by VIM+ESR dual melting process:(a)horizontal and(b)longitudinal

粒尺寸统计结果。从铸锭边缘至心部,晶粒尺寸先大幅增大后小幅增大。考虑到柱状晶的形状特点,其平均晶粒尺寸通常需要综合考虑多个维度的参数,通过 $\bar{D} = \sqrt{\bar{D}_l \cdot \bar{D}_s}$ 来大致估算柱状晶的平均晶粒大小 \bar{D} ,其中 \bar{D}_l 为平均长径、 \bar{D}_s 为平均短径,单位为 μm ^[26-27]。

表 2 VIM+ESR 双联冶炼 GH5188 合金铸锭边缘、1/2 半径和心部的平均晶粒尺寸

Table 2 Average grain sizes at the edge, 1/2 radius and center of the GH5188 alloy ingot prepared by VIM+ESR dual melting process

	μm		
边缘	1/2 半径	心部	
466.3±22.1	26 884.1±1 131.7	33 381.6±1 323.6	

2.3 显微组织和元素偏析

图 5 展示了 VIM+ESR 双联冶炼 GH5188 合金铸锭心部至边缘的显微组织。表 3 列出了铸锭边缘、1/2 半径和心部的平均一次枝晶间距、二次枝晶间距、析出相尺寸以及析出相的数量密度(单位面积上析出相的数量)。可见铸锭的枝晶组织十分发达,且越靠近铸锭心部的一次枝晶和二次枝晶,其

枝晶间距越大,其中,边缘处的枝晶间距远小于 1/2 半径处,而 1/2 半径处的仅略小于心部的,如图 5(a~c)和表 3 所示。也就是,从铸锭边缘至心部,枝晶间距先大幅增大,后小幅增大。另外,由于铸锭边缘的晶粒尺寸较 1/2 半径和心部的明显更加细小,在该区域很容易观察到弯曲晶界,如图 5(a)所示。

在铸锭的枝晶间区域和部分晶界(GB)上析出了明显的第二相。从铸锭边缘至心部,析出相的形貌相近,主要呈块状、岛屿状、沿晶界生长的条状,以及围绕块状和岛屿状析出相形成的团簇状相(内部含大量细小颗粒相);析出相的尺寸逐渐增大,且边缘处的尺寸明显更细小;析出相的数量逐渐增多,边缘处的数量明显更少,而 1/2 半径和心部的数量明显更多且相近,如图 5(d,e)和表 3 可知。通过对比分析发现,析出相的尺寸和数量与枝晶间距呈正相关(见表 3)。从而可以推测,析出相的特征与枝晶间距的变化存在密切关联。

图 6 展示了 VIM+ESR 双联冶炼 GH5188 合金铸锭在 SEM 下的显微组织。在 SEM 下能够更清晰地分辨析出相的形貌,除了上述特征的析出相之外,在铸锭边缘至心部还均发现了菊花状相,如图 6(b,e,h)所示。值得一提的是,某些块状相和岛屿状相,以及沿晶界分布的条状相,是由浅灰色相和深灰色相共同组成的。根据 EDS 面扫结果如图 7 所示和 EDS 点分析见表 4 可知,浅灰色相是富 W 而贫 Co、Ni、Cr 的碳化物;深灰色相是富 Cr 而贫 Co、Ni 元素的碳化物。可见浅灰色和深灰色相是两种不同类型的碳化物。结合上述热力学计算结果和文献调研可知富 W 的浅灰色碳化物应为 M_6C ^[17,21];富 Cr 的深灰色碳化物应为 $M_{23}C_6$ ^[17,21];岛屿状碳化物应为 $(M_6C+M_{23}C_6)$,在块状和岛屿状碳化物周围由大量细小颗粒构成的团簇状相也为 $M_{23}C_6$ 。菊花状相中同时富集 Cr 和 W 元素,如图 7(c)所示,说明该相中同时含有 M_6C 和 $M_{23}C_6$,此外 ESD 点分析表明该相中还包含 γ 相,见表 4。因此,该菊花状相应为 $(M_6C+M_{23}C_6+\gamma)$ 三元共晶。上述热力学计算结果也预测了在 GH5188 合金的凝固过程中容易析出这类共晶组织,如图 3 所示。

总之,在铸锭的枝晶间区域析出了块状、岛屿状碳化物,并沿晶界析出了细长条状碳化物,这些碳化物均为 M_6C 或 $(M_6C+M_{23}C_6)$ 。另外,在枝晶间区域还析出了菊花状 $(M_6C+M_{23}C_6+\gamma)$ 三元共晶,并且

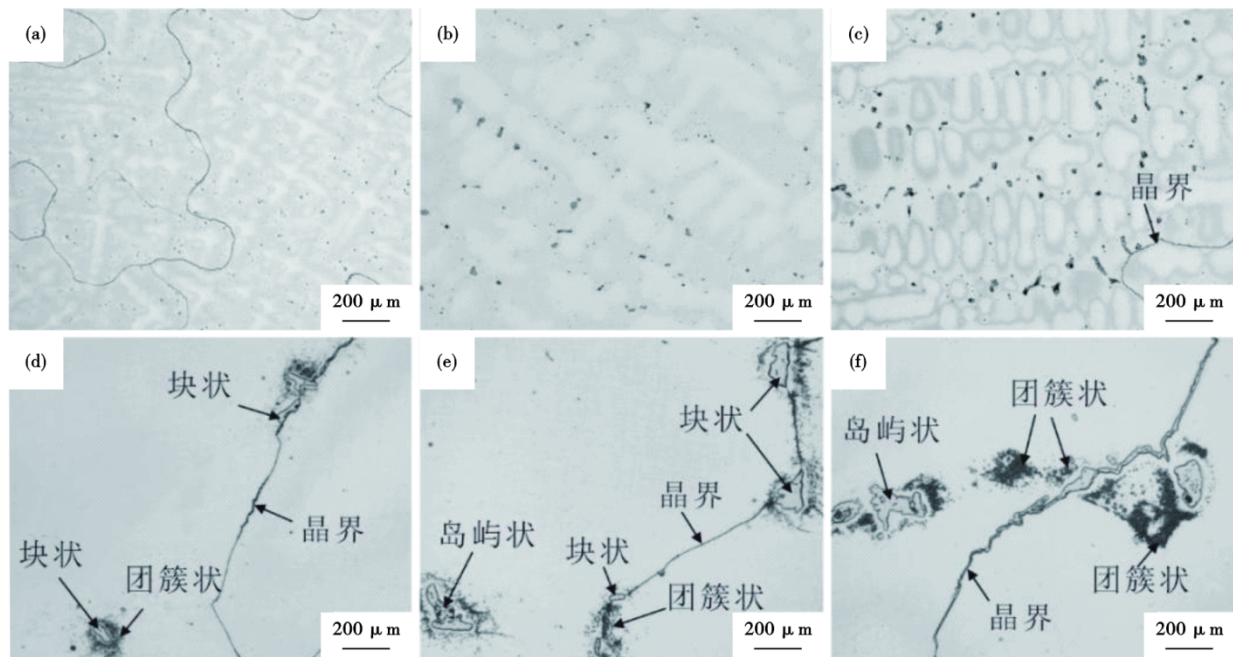


图 5 VIM+ESR 双联冶炼 GH5188 合金铸锭边缘至心部的显微组织:(a)(d)边缘;(b)(e)1/2 半径;(c)(f)心部

Fig. 5 Microstructures from the edge to the center of GH5188 alloy ingot prepared by VIM+ESR dual melting process:(a)(d)edge, (b)(e)1/2 radius, (c)(f)center region

表 3 VIM+ESR 双联冶炼 GH5188 合金铸锭边缘至心部的枝晶间距和析出相数量的统计结果

Table 3 Statistics of dendrite arm spacings and precipitated phase number from the edge to the center of GH5188 alloy ingot produced by VIM+ESR dual melting process

分类	枝晶/析出相类型	边缘	1/2 半径	心部
枝晶间距/ μm	一次枝晶间距	259.6±18.8	474.5±52.3	482.1±34.8
	二次枝晶间距	91.5±11.0	111.0±1.6	116.0±5.0
析出相尺寸/ μm	块状相	8.7±1.0	12.3±3.8	19.5±5.6
	岛屿状相	11.9±0.8	23.8±5.4	33.3±10.4
析出相数量密度/ $(\times 10^{-6} \cdot \mu\text{m}^{-2})$	块状相	10.2±2.2	29.3±4.4	34.3±3.8
	岛屿状相	2.5±0.6	11.5±1.4	14.03±2.2

围绕块状和岛屿状碳化物析出了由大量细小 $M_{23}C_6$ 颗粒构成的团簇状相。从铸锭边缘至心部,这些析出相的尺寸逐渐增大,数量逐渐增多。值得一提的是,本文首次提出了在 GH5188 合金凝固过程中析出了菊花状($M_6C+M_{23}C_6+\gamma$)三元共晶。

图 8 为 GH5188 合金的 DTA 降温曲线。曲线中只存在一个明显的放热峰,其峰值温度为 1 381 °C,起始温度为 1 384 °C。结合热力学计算可知该放热峰对应了 γ 枝晶形成。但由于 GH5188 合金中的碳化物含量过少,在曲线中并未出现相应的明显放热峰。对比可知 DTA 分析得出的液相线温度与热力学计算的结果十分相近,说明通过热力学计算能够

较准确地预测 GH5188 合金中各类碳化物的析出温度。

表 5 列出了 VIM+ESR 双联冶炼 GH5188 合金铸锭边缘、1/2 半径和心部区域的枝晶干和枝晶间的主要合金元素含量及偏析系数 K 值。图 9 展示了铸锭边缘至心部区域的主要合金元素的偏析系数变化。可见, Cr、W 的偏析系数 $K > 1$, 在枝晶间偏析, 为正偏析元素, 且 Cr 的偏析程度更大; Co、Ni 的偏析系数 $K < 1$, 在枝晶干偏析, 为负偏析元素。显然, 该结果与上述热力学计算的结果(如图 2)吻合良好。此外, 越靠近铸锭心部区域, 合金元素的偏析程度越大。

3 讨论

3.1 缩孔和晶粒组织

在电渣重熔过程中,热流呈现出明显的定向特征,在纵向的传热速度要比横向快得多,热流方向自上而下,而结晶生长方向与热流方向相反,与铸锭轴线成 $\leq 45^\circ$ 角,形成倒 V 形结晶^[28-29]。在重熔结束后的降温过程中, GH5188 合金铸锭顶部中心区域的热阻更大,较边缘处的散热更缓慢,最后完成凝固,但由于没有足够的液态金属来补充凝固收缩带来的体积减少,最终在铸锭顶部中心区域就形成了明显缩孔缺陷。

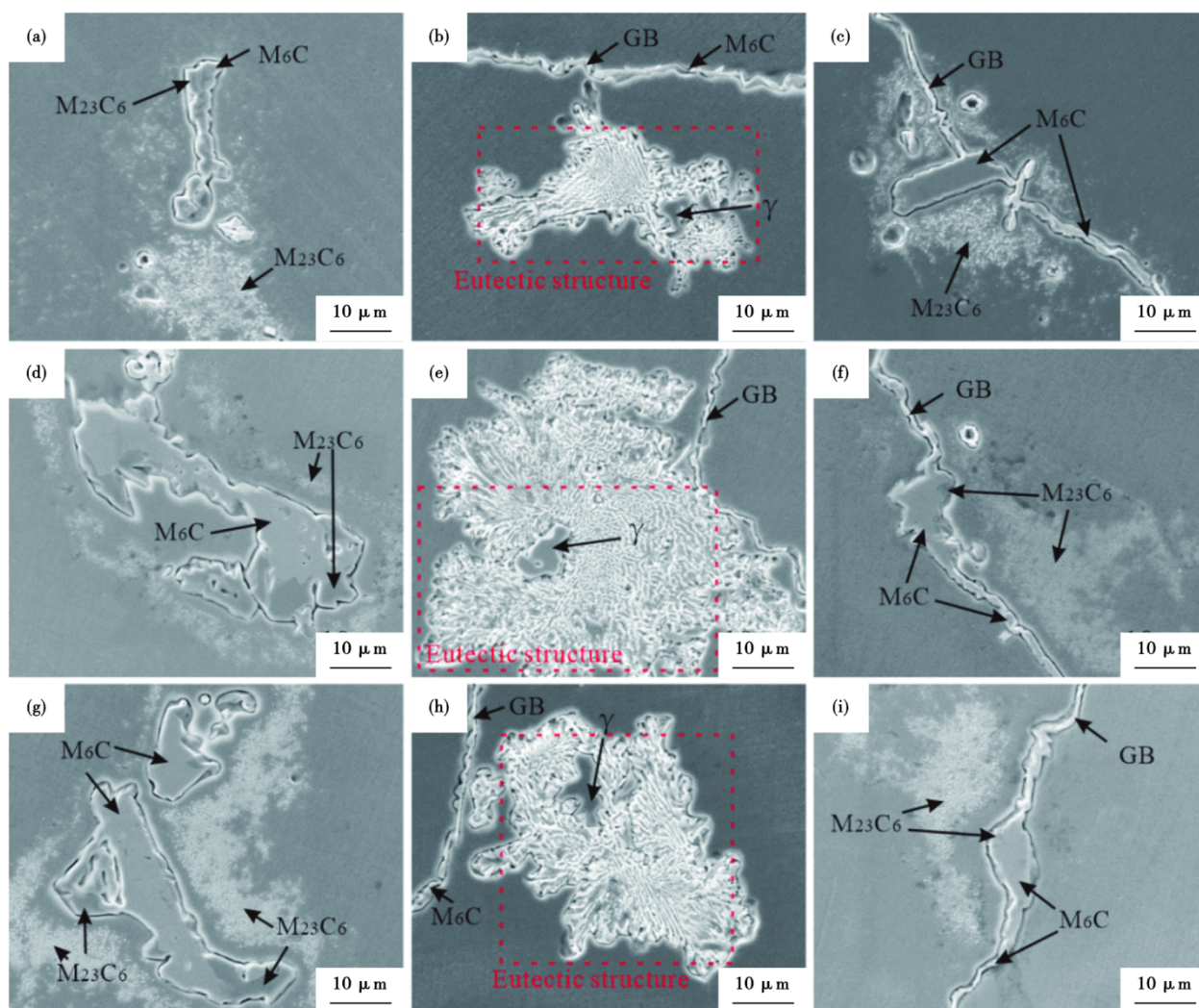


图 6 VIM+ESR 双联冶炼 GH5188 合金铸锭边缘至心部的显微组织(SEM 照片):(a,b,c)边缘,(d,e,f)1/2 半径,(g,h,i)心部
Fig. 6 SEM images showing microstructures from the edge to the center of GH5188 alloy ingot prepared by VIM+ESR dual melting process:(a,b,c)edge,(d,e,f)1/2 radius and(g,h,i)center region

温度较低的结晶器具有很好的散热作用,并且结晶器表面可作为非均匀形核基底^[30]。这使靠近结晶器的熔体中产生极大的过冷度,形核率极高,而且高的冷却速率导致晶粒没有足够的时间长大^[31-33],从而在紧挨结晶器的铸锭表面处形成了一层很薄的细晶区^[34]。表层细晶区的形成增大了熔体侧向散热的热阻。越远离铸锭边缘,熔体的侧向冷却速度越低,凝固前沿液相中的过冷度越小,从而抑制了新的等轴晶晶核的形成。所以,在远离铸锭边缘的区域内,晶粒主要以柱状晶的形式生长,形成较大的柱状晶区^[34-36]。在柱状晶区,由于靠近心部区域的冷却更加缓慢,在高温段停留时间更长,溶质原子的扩散更加充分,柱状晶能够更充分地长大粗化^[37-40]。综上所述,表面细晶区的形成以及柱状晶生长受冷却速度的影响;冷却速度是导致

从铸锭边缘到心部晶粒尺寸先大幅增大后小幅增大的主要原因。

3.2 凝固偏析行为

根据 Scheil - Gulliver 方程^[35] $C_l=C_0(f_l)^{k-1}$ (C_l 为液相成分, C_0 为合金原始成分, f_l 为液相分数, k 为分配系数)可知,当 $k<1$ 时,随着凝固的进行液相中的溶质浓度会逐渐升高,在凝固后期溶质原子会在剩余液相中明显富集,从而产生显微偏析。当局部液相中的某些元素浓度达到其溶解度极限时就会析出第二相,这种显微偏析导致枝晶间区域成为析出相形成的优先位置。

结合热力学计算、DTA 和凝固组织分析,在 GH5188 合金的凝固过程中,随着温度的下降率先形成 γ 枝晶,同时发生了强烈的溶质再分配。其中 Cr 和 W 原子向剩余液相中富集,而 Ni 和 Co 原子向 γ

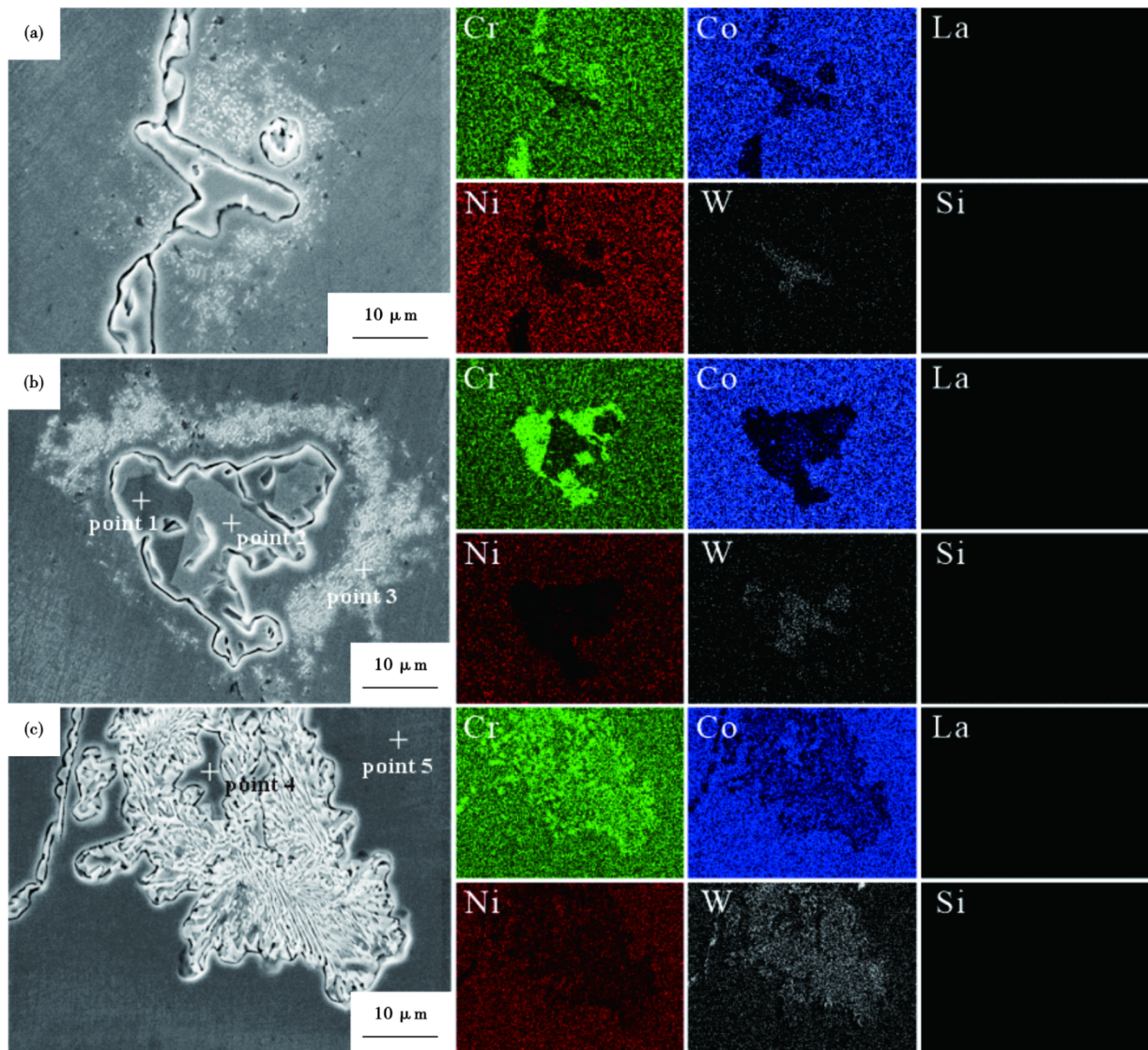


图 7 VIM+ESR 双联冶炼 GH5188 合金铸锭心部枝晶间区域的元素分布(EDS 面扫结果): (a) M_6C , (b) $(M_6C+M_{23}C_6)$, (c) $(M_6C+M_{23}C_6+\gamma)$ 共晶

Fig. 7 EDS maps showing the element distributions in the interdendritic region at the center of GH5188 alloy ingot prepared by VIM+ESR dual melting process: (a) M_6C , (b) $(M_6C+M_{23}C_6)$ and (c) eutectic $(M_6C+M_{23}C_6+\gamma)$

表 4 图 7 中析出相不同位置处的 EDS 点分析结果(质量分数)

Table 4 EDS point analysis results at different locations of the precipitates in Fig. 7

图号	分析点	C	Cr	Co	Ni	W
图 7(b)	1	19.95	48.15	8.37	2.59	20.93
	2	17.55	12.97	12.01	4.57	52.89
	3	11.28	32.51	24.07	18.00	14.14
图 7(c)	4	9.52	19.19	36.28	20.82	14.19
	5	10.74	21.67	33.65	20.21	14.43

枝晶干处明显偏聚。Cr、W 分别是形成 M_6C 和 $M_{23}C_6$ 相的主要溶质元素,这两种元素在枝晶间区域的强烈偏聚导致了这两种碳化物的析出。在凝固过程

中,高熔点的元素倾向于在较早阶段开始形成稳定的化合物,W 的熔点比 Cr 高,使得富 W 的 M_6C 具有更高的热力学稳定性,更容易在高温阶段满足形核和生长的条件,导致 M_6C 较 $M_{23}C_6$ 更早析出^[17]。 M_6C 贫 Cr 元素,在其析出的同时,不断向周围液相中排出 Cr 原子。 $M_{23}C_6$ 的开始析出温度比 M_6C 的低,但两者拥有重叠的析出温度区间(如图 3)。伴随着 M_6C 的长大在其前沿液相中始终存在较高的 Cr 浓度,导致 $M_{23}C_6$ 倾向于依附 M_6C 析出和长大,形成较多 $(M_6C+M_{23}C_6)$ 碳化物。在最后凝固阶段,残余液相中的 Cr 和 W 元素浓度均显著提升,达到了共晶点的成分,同时碳化物的形核过冷度进一步增大,导致

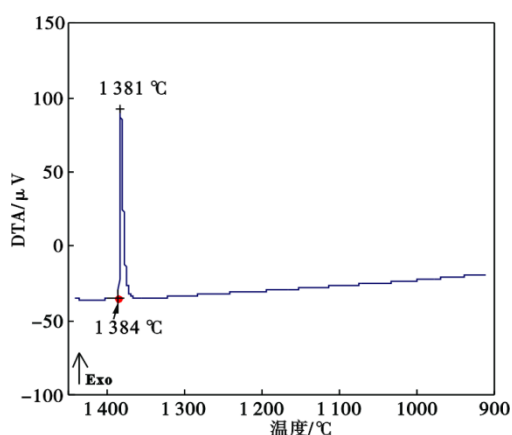


图 8 VIM+ESR 双联冶炼 GH5188 合金的差热分析(DTA)降温曲线

Fig. 8 DTA cooling curve of the GH5188 alloy prepared by VIM+ESR dual melting process

表 5 VIM+ESR 双联冶炼 GH5188 合金铸锭边缘至心部的枝晶干和枝晶间主要合金元素含量(质量分数)

Table 5 Concentrations of the main alloying elements in dendrite cores and interdendritic regions from the edge to center of GH5188 alloy ingot prepared by VIM+ESR dual melting process

元素	边缘			1/2 半径			心部		
	枝晶干	枝晶间	偏析系数	枝晶干	枝晶间	偏析系数	枝晶干	枝晶间	偏析系数
Cr	22.35	24.03	1.08	22.13	24.61	1.11	21.61	24.49	1.13
Co	39.47	37.99	0.96	39.85	37.40	0.94	40.10	37.39	0.93
Ni	23.01	22.47	0.98	22.81	22.01	0.96	23.19	21.87	0.94
W	15.18	15.54	1.02	15.21	15.98	1.05	15.14	16.27	1.07

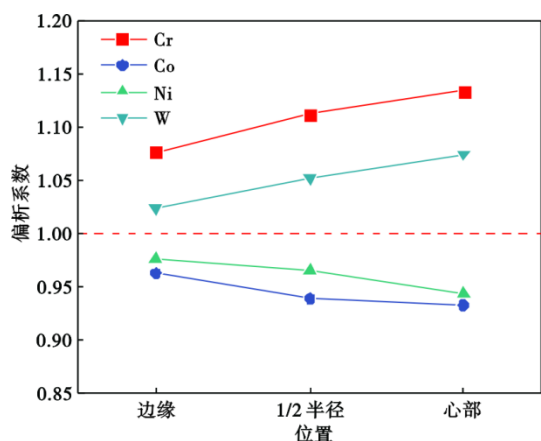


图 9 VIM+ESR 双联冶炼 GH5188 合金铸锭边缘至心部主要合金元素的偏析系数

Fig. 9 Segregation coefficients of the main alloying elements from the edge to the center of GH5188 alloy ingot prepared by VIM+ESR dual melting process

($M_6C+M_{23}C_6+\gamma$)三元共晶组织的形成并完成最终的凝固。随着温度的继续降低,由于在凝固过程析出

的初生 M_6C 和 ($M_6C+M_{23}C_6$) 碳化物周围基体中的 C 过饱和度更高,导致团簇状 $M_{23}C_6$ 二次碳化物容易从上述初生碳化物周围的基体中析出。

总之, GH5188 合金的凝固析出顺序应为: $L \rightarrow L+\gamma \rightarrow L+\gamma+M_6C \rightarrow L+\gamma+M_6C+(M_6C+M_{23}C_6) \rightarrow \gamma+M_6C+(M_6C+M_{23}C_6)+(M_6C+M_{23}C_6+\gamma) \rightarrow \gamma+M_6C+(M_6C+M_{23}C_6)+(M_6C+M_{23}C_6+\gamma)+$ 二次 $M_{23}C_6$ 。图 10 为 VIM+ESR 双联冶炼 GH5188 合金的凝固相变过程示意图。

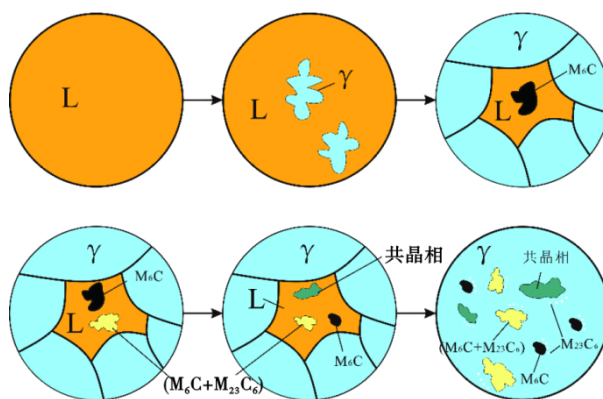


图 10 VIM+ESR 双联冶炼 GH5188 合金铸锭的凝固相变过程示意图

Fig. 10 Schematic of the solidification and phase transition process in GH5188 alloy ingot prepared by the VIM+ESR dual melting process

在 VIM+ESR 双联冶炼 GH5188 合金铸锭的凝固过程中,边缘的冷却速度明显更快,在更短时间内完成凝固,导致溶质再分配不充分,元素偏析程度相对更低。而铸锭心部的冷却速度很慢,溶质再分配更加充分,达到更高的偏析程度。另外,铸锭心部是最后凝固的区域,有更多 Cr 和 W 等正偏析溶质原子被排挤到心部的剩余液相中,这也导致靠近心部区域的偏析程度更大。

铸锭边缘处更快的冷却速度还增大了形核过冷度,抑制元素扩散^[36],从而提高 γ 枝晶的形核率并使 γ 枝晶无法充分长大^[41-42]。这导致从铸锭边缘至心部一次和二次枝晶间距逐渐增大。一方面,铸锭心部的枝晶间距更大为碳化物的长大提供了更充足的空间;另一方面,铸锭心部的偏析程度比边缘更高,使得心部区域的 Cr、W 等碳化物形成元素含量更高,为初生碳化物的形核和长大提供了更充足的溶质原子^[36, 43]。为此,从铸锭边缘至心部初生碳化物的尺寸和数量逐渐增加。

初生碳化物 M_6C 、($M_6C+M_{23}C_6$) 和 ($M_6C+M_{23}C_6+$

γ)三元共晶是 VIM+ESR 双联冶炼 GH5188 合金铸锭中的主要偏析相,需要设计加热温度逐级升高的多段均匀化处理工艺来逐步溶解和消除这些碳化物,以避免开坯锻造过程中发生初熔和开裂。另外,铸锭边缘至心部的晶粒和枝晶组织很不均匀,在制定热加工工艺过程中也需加以考虑,以期提升组织性能均匀性。

4 结论

通过研究 VIM+ESR 双联工艺冶炼 GH5188 合金铸锭边缘至心部的组织演变和凝固偏析特征,得出如下结论。

1)铸锭的显微组织由 γ 枝晶、初生 M_6C 、初生 $(M_6C+M_{23}C_6)$ 、 $(M_6C+M_{23}C_6+\gamma)$ 三元共晶和团簇状二次碳化物 $M_{23}C_6$ 组成。

2)从铸锭边缘至心部,晶粒尺寸、一次枝晶间距和二次枝晶间距均先大幅增大后小幅增大,初生

M_6C 和 $(M_6C+M_{23}C_6)$ 碳化物的尺寸和数量具有相同变化趋势。

3)结合热力学计算和凝固组织分析, GH5188 合金的凝固和相变顺序应为: $L \rightarrow L+\gamma \rightarrow L+\gamma+M_6C \rightarrow L+\gamma+M_6C+(M_6C+M_{23}C_6) \rightarrow \gamma+M_6C+(M_6C+M_{23}C_6)+(M_6C+M_{23}C_6+\gamma) \rightarrow \gamma+M_6C+(M_6C+M_{23}C_6)+(M_6C+M_{23}C_6+\gamma)+$ 二次碳化物 $M_{23}C_6$ 。

4)Cr、W 为正偏析元素,Co、Ni 为负偏析元素,其中,Cr 的偏析最为严重。W 是 M_6C 的主要形成元素,而 Cr 是 $M_{23}C_6$ 的主要形成元素,Cr 和 W 的偏析导致上述碳化物的形成。从铸锭边缘至心部,元素偏析程度逐渐增大,造成了初生碳化物尺寸和数量等特征的变化。

5)需针对双联冶炼 GH5188 合金铸锭制定加热温度逐级升高的多段均匀化处理工艺,且第一阶段的加热温度应低于 1 240 °C,以避免三元共晶 $(M_6C+M_{23}C_6+\gamma)$ 的熔化,防止铸锭发生初熔。

参考文献

- [1] Klein L, Shen Y, Killian M S, et al. Effect of B and Cr on the high temperature oxidation behaviour of novel γ/γ' -strengthened cobase superalloys [J]. Corrosion Science, 2011, 53 (9): 2713-2720.
- [2] 张旭明, 马庆爽, 张海莲, 等. 新型钴基高温合金成分设计的研究进展[J]. 中国材料进展, 2024, 43(3): 230-237.
- [3] 师昌绪, 仲增墉. 中国高温合金 40 年[J]. 金属学报, 1997, 33 (1): 1-8.
- [4] 师昌绪, 仲增墉. 中国高温合金五十年: 1956-2006[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2006: 26.
- [5] Kurt P. Rohrbach. 高温合金的发展与选择[J]. 宇航材料工艺, 2005, 35(1): 61-62.
- [6] 郭建亭. 高温合金材料学-下册-高温合金材料与工程应用[M]. 北京: 科学出版社, 2010.
- [7] 郭建亭. 高温合金材料学-上册-应用基础理论[M]. 北京: 科学出版社, 2008: 124.
- [8] 刘新灵, 陈星, 侯学勤, 等. FGH95 粉末冶金高温合金损伤与断裂特性研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2009, 38(7): 1179-1183.
- [9] Zhang H Y, Zhang S H, Cheng M. Effect of δ phase on the tensile deformation behavior of gh4169 alloy at high temperature[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2013, 49(4): 483.
- [10] 谷雨, 赵朋, 袁艺, 等. 冶炼工艺对 FGH96 合金洁净度的影响[J]. 中国冶金, 2023, 33(3): 62-67.
- [11] Van Den Avyle J A, Brooks J A, Powell A C. Reducing defects in remelting processes for high-performance alloys [J]. JOM, 1998, 50(3): 22-25.
- [12] 张北江, 黄烁, 张文云, 等. 变形高温合金盘材及其制备技术研究进展[J]. 金属学报, 2019, 55(9): 1095-1114.
- [13] 陈希春, 任昊, 付锐, 等. 电渣重熔高温合金凝固组织控制的研究进展[J]. 特钢技术, 2011, 17(3): 1-4+31.
- [14] 曾炳胜, 吴素琴, 张素兰. 碳和钨含量对钴基 GH188 合金组织和性能的影响[J]. 钢铁研究总院学报, 1986(2): 25-31.
- [15] 曾炳胜, 吴素琴, 张素兰. 钨在钴基超合金 GH188 中的作用及分配[J]. 中国稀土学报, 1986, 4(4): 45-52.
- [16] 蒙肇斌, 曾炳胜, 王志刚. 钴基高温合金 GH188 中钨化物类型及元素 Mg 晶界偏聚的研究[J]. 钢铁研究学报, 1999, 11 (3): 30-33.
- [17] 王中原, 张伟强, 信昕, 等. GH188 合金的微观组织和均匀化工艺[J]. 沈阳理工大学学报, 2011, 30(6): 12-16.
- [18] 王福, 贾丹, 裴丙红, 等. La 元素对 GH5188 合金组织性能的影响研究[J]. 特钢技术, 2022, 28(3): 14-17.
- [19] 蒋世川, 王小川, 唐平梅, 等. La 含量对 GH5188 合金凝固过程及铸态组织的影响[J]. 金属热处理, 2024, 49(2): 71-76.
- [20] 蒋世川, 张健, 裴丙红, 等. GH5188 合金凝固过程原位观察研究[J]. 钢铁钒钛, 2023, 44(3): 131-137+164.
- [21] 戚慧琳, 蒋世川, 郭续龙. 均匀化工艺对 GH5188 合金组织及力学性能的影响[J]. 金属热处理, 2023, 48(2): 150-157.
- [22] Sankara Rao K B, Castelli M G, Allen G P, et al. A critical assessment of the mechanistic aspects in HAYNES 188 during low-cycle fatigue in the range 25 °C to 1 000 °C[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 1997, 28(2): 347-361.
- [23] Guo Z, Saunders N, Miodownik A P, et al. Modelling of materials properties and behaviour critical to casting simulation[J]. Materials Science and Engineering: A, 2005, 413: 465-469.
- [24] Saunders N, Guo U K Z, Li X, et al. Using JMatPro to model materials properties and behavior[J]. JOM, 2003, 55(12): 60-65.
- [25] 高亚伟, 董建新, 姚志浩, 等. GH5188 高温合金组织特征及

- 冷热加工过程组织演变[J]. 稀有金属材料与工程, 2017, 46(10): 2922-2928.
- [26] 薛维华. 晶粒组织的三维模型构建与定量表征研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2017.
- [27] 杨明波, 彭晓东, 潘复生, 等. 双辊薄带凝固组织中晶粒三维尺寸的特征[J]. 重庆大学学报(自然科学版), 2001, 24(4): 5-7+30.
- [28] 陈明秋. 电渣重熔钢锭动态温度场及微观组织的研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2010.
- [29] 邢思深, 屈 磊, 姚久军, 等. 电渣重熔凝固过程的数值模拟[J]. 一重技术, 2023, (4): 7-11.
- [30] Liang G F, Ali Y, You G Q, et al. Effect of cooling rate on grain refinement of cast aluminium alloys [J]. *Materialia*, 2018, 3: 113-121.
- [31] Umemoto M, Hai Guo Z, Tamura I. Effect of cooling rate on grain size of ferrite in a carbon steel[J]. *Materials Science and Technology*, 1987, 3(4): 249-255.
- [32] Easton M A, StJohn D H. Improved prediction of the grain size of aluminum alloys that includes the effect of cooling rate[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2008, 486(1-2): 8-13.
- [33] Shao J Y, Yu G, He X L, et al. Grain size evolution under different cooling rate in laser additive manufacturing of superalloy [J]. *Optics & Laser Technology*, 2019, 119: 105662.
- [34] 崔忠圻, 覃耀春. 金属学与热处理[M]. 2版. 北京: 机械工业出版社, 2007: 56.
- [35] 胡汉起. 金属凝固[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1985.
- [36] 大野笃美. 金属凝固学[M]. 北京: 机械工业出版社, 1983: 35.
- [37] Tonks M R, Zhang Y F, Bai X M, et al. Demonstrating the temperature gradient impact on grain growth in UO_2 using the phase field method [J]. *Materials Research Letters*, 2014, 2(1): 23-28.
- [38] Zöllner D. Impact of a strong temperature gradient on grain growth in films [J]. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 2022, 30(2): 025010.
- [39] Fisher D J. Fundamentals of solidification [M]. Laubisrutistr: Trans Tech Publications Ltd, 1986: 85.
- [40] Jackson K A. Kinetic processes: crystal growth, diffusion, and phase transitions in materials [M]. Weinheim: Wiley-VCH, 2005.
- [41] Xiang X M, Jiang H, Dong J X, et al. Thoughts on high performance superalloy design and microstructural characteristics of a newly designed ni-cr-co-w superalloy applied above 850 °C [J]. *Materials Science Forum*, 2019, 944: 13-24.
- [42] Gong L, Chen B, Zhang L, et al. Effect of cooling rate on microstructure, microsegregation and mechanical properties of cast Ni-based superalloy K417G [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2018, 34(5): 811-820.
- [43] Li M, Coakley J, Isheim D, et al. Influence of the initial cooling rate from γ' supersolvus temperatures on microstructure and phase compositions in a nickel superalloy [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 732: 765-776.