

· 冶炼与凝固 ·



S 对铸造高温合金 K417G 凝固行为的影响

杨亚倩^{1,2}, 邢炜伟^{1,2}, 丁磊磊^{1,2}, 马颖澈^{1,2}

(1 中国科学院金属研究所 师昌绪先进材料创新中心, 沈阳 110016;

2 中国科学院 核用材料与安全评价重点实验室, 沈阳 110016)

摘 要:在 1 340~1 230 °C 采用等温凝固实验, 研究了 $w[S]$ 分别为 0.000 1%、0.001 8% 和 0.003 7% 对 K417G 合金凝固特性的影响。结果表明, S 降低合金的固相线温度, 扩大固液两相区, 当 $w[S]$ 从 0.000 1% 增加到 0.003 7% 时, 合金的固相线温度由 1 255 °C 降低至 1 245 °C。在凝固过程中 S 元素偏析于液相, 并在终凝区析出 Y 相, 且 S 促进 Al、Cr 元素在固液界面处的富集。在相同等温温度下, S 元素对 MC 碳化物和 $\gamma+\gamma'$ 共晶的析出温度与形貌无明显影响, 但 S 含量的增加促使 MC 碳化物、 $\gamma+\gamma'$ 共晶和 Y 相数量的增加, 且 Y 相的析出温度从 1 230 °C 提升至 1 240 °C。

关键词:S; 等温凝固; K417G; 元素偏析; Y 相

DOI:10.20057/j.1003-8620.2023-00217 **中图分类号:**TG146

Effect of S on Solidification Behavior of Cast Superalloy K417G

Yang Yaqian^{1,2}, Xing Weiwei^{1,2}, Ding Leilei^{1,2}, Ma Yingche^{1,2}

(1 Shichang Xu Advanced Material Innovation Center, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China; 2 Key Laboratory of Nuclear Materials and Safety Evaluation, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

Abstract: The effects of 0.000 1%, 0.001 8% and 0.003 7% S content on the solidification characteristics of K417G alloy were studied by isothermal solidification experiment in the temperature range of 1 340~1 230 °C. The results show that S can reduce the solidus temperature of the alloy and enlarge the solid-liquid two phase region. When the S content increases from 0.000 1% to 0.003 7%, the solidus temperature of the alloy decreases from 1 255 °C to 1 245 °C. During the solidification process, the S element segregates in the liquid phase and precipitates out as the Y phase in the final solidification zone. And S promotes the enrichment of Al and Cr elements at the solid-liquid interface. At the same isothermal temperature, the increase of S content promotes the increase of the volume fraction of MC carbide, $\gamma+\gamma'$ eutectic and Y phase, and has little effect on the morphology and precipitation temperature of MC carbide and $\gamma+\gamma'$ eutectic, but the precipitation temperature of the Y phase is increased from 1 230 °C to 1 240 °C.

Key Words: S; Isothermal Solidification; K417G; Element Segregation; Y Phase

S 在高温合金中是一种非常有害的杂质元素^[1-3], 它偏析于晶界和相界, 如在 IN718 合金中 S 偏聚于碳化物和基体界面^[4], 在其它的一些铸造和定向凝固高温合金也发现 S 偏析于晶界^[5-6]。S 在界面偏聚导致晶界或相界弱化^[7-8], 理论计算显示 S 降低晶界结合强度^[9], 这种弱化主要是改变了原子的结合能力^[10]。而高温变形时晶界已是薄弱环节, 因此, S 弱化晶界对高温合金力学性能更加不利。S 还会形成低熔点化合物, 促进有害相析出。S 在基体中的溶解度非常低, 在凝固后期会形成低熔点相, 如 Ni-Ni₃S₂ 共晶。低熔点相或共晶组织在晶界分布会降低晶界强度, 引起热脆, 使材料的热加工性能

变差, 导致高温强度下降。此外, S 还促进有害相 Y 相 (M₂₃Si₆) 析出, 使合金韧性降低, 裂纹易沿 Y 相边缘产生或扩展。S 的加入显著降低合金的终凝温度, 使固液相线温差增大, 促进元素偏析, 降低合金组织稳定性。如 S 促进 K4169 合金中 Laves 相的形成元素 Nb 的偏析, 从而促进 Laves 相析出^[11]。Laves 相是一种脆性的有害相, 它消耗了 Nb 的含量, 降低了合金的强度, Laves 相和基体界面也是裂纹形核的主要位置以及扩展的主要路径。

目前, 关于 S 对铸造多晶高温合金凝固过程和相析出行为影响的研究, 多为较高的 S 含量, $w[S]$ 低至 0.000 1% 的研究鲜有报道。故本文选取国内用

作者简介: 杨亚倩 (1991—), 女, 硕士, 工程师; **E-mail:** yangyq@imr.ac.cn; **收稿日期:** 2023-10-27

通信作者: 马颖澈 (1976—), 男, 博士, 研究员, 博士生导师; **E-mail:** ycma@imr.ac.cn

量较大的K417G合金为研究对象,通过等温凝固淬火法,研究 $w[S]$ 在0.000 1%、0.001 8%、0.003 7%时,对K417G合金凝固行为、析出相以及凝固元素偏析的影响。

1 实验材料及方法

使用MgO材质的热等静压成型坩埚真空感应熔炼50 kg母合金,分析化学成分(质量分数)为9.3% Cr, 9.65% Co, 3.00% Mo, 5.20% Al, 4.56% Ti, 0.71% V, 0.10% C, 0.023% B, 0.086% Zr和Ni基体,母合金中杂质 $w[O]$ 为0.000 5%, $w[N]$ 为0.000 6%, $w[S]$ 为0.000 1%,其中S含量检测采用辉光放电质谱仪(GDMS),O和N含量检测采用ONH863分析仪。

将母合金重熔并浇注成3组具有不同S含量的试样。其中一组不添加S重熔浇注,命名为S1,其余两组重熔时,分别添加高纯的FeS,浇注获得 $w[S]$ 分别为0.001 8%和0.003 7%的试样,分别命名为S18和S37。浇注工艺如下:将10 kg母合金重熔,待全部熔化后升温至1 420 °C,加入FeS,约2 min后浇注,并在10 s内浇注完。待合金冷却至 ≤ 100 °C出炉。S18样品中S的收得率为90%,S37样品中S的收得率为74%。

从试样中切取尺寸为 $\phi 10$ mm $\times 8$ mm的样品进行等温凝固实验。具体实验过程为:将柱状试样表面氧化皮打磨干净后,置于 $\phi 16$ mm $\times 27$ mm的柱状氧化铝坩埚中,并采用石英管充Ar以保护样品不被氧化,如图1所示。将样品在箱式电阻炉中加热至1 450 °C,保温15 min,使样品均匀熔化,然后以10 °C/min的速度冷却至设定温度,在1 340~1 230 °C进行等温实验,保温10 min后取出,立刻淬入10%

氯化钠溶液并打碎石英管,样品快速淬火降温。将淬火样品打磨、机械抛光和浸泡腐蚀后,进行显微组织观察及微观偏析测定。浸泡腐蚀用的腐蚀液为20 g $CuSO_4$ +150 mL HCl +80 mL H_2O ,通过ZEISS Observer.Z1m金相显微镜观察凝固组织,采用Sisc IAS图像分析系统测量固相、残余液相、MC和 $\gamma+\gamma'$ 共晶的面积分数,统计结果为10张照片的平均值。采用JEOL JXA-8530F电子探针分析固相和液相微区成分及元素偏析情况。通过双喷电解减薄制备TEM样品,双喷溶液为10%高氯酸酒精,温度为-20 °C,电压为18V,采用FEI G² 20透射电镜观察。采用JMatPro软件和镍基高温合金数据库计算K417G合金平衡态的固液相线温度。



图1 样品的放置方式

Fig. 1 The placement method of the samples

2 实验结果与讨论

2.1 固液相线温度

采用JMatPro软件计算K417G合金在平衡条件下各相的质量分数随温度的变化关系,如图2所示。

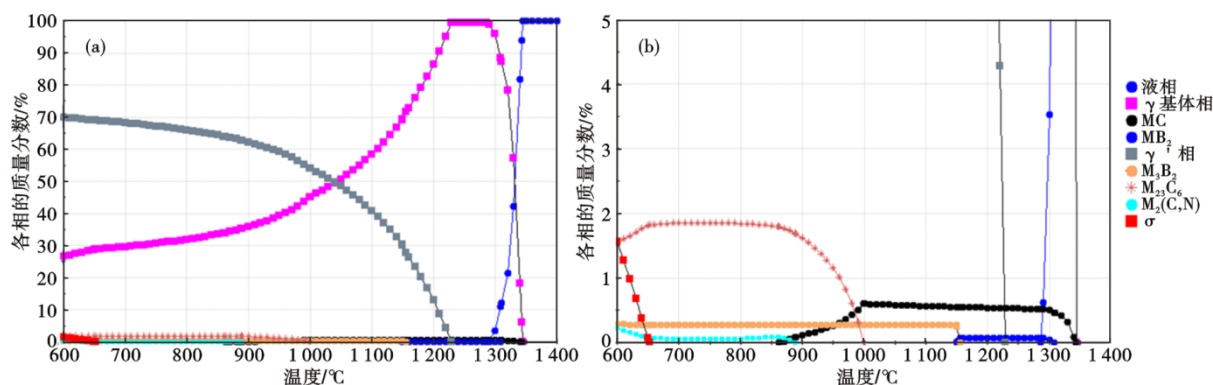


图2 K417G合金在平衡条件下(a)各相的质量分数随温度的变化关系图和(b)局部放大图

Fig. 2 Alloy K417G under the equilibrium conditions, (a) the relationship between the mass fraction of each phase and temperature (b) the partial enlarged detail

平衡模拟计算结果显示,合金中包含 γ 基体相、 γ' 相、MC型碳化物、 $M_{23}C_6$ 型碳化物、 MB_2 型硼化物、 M_3B_2 型硼化物、 $M_2(C, N)$ 型碳氮化物、 σ 相。合金的液相线温度为 $1\,344\,^{\circ}\text{C}$,固相线温度为 $1\,286\,^{\circ}\text{C}$,MC析出温度为 $1\,342\,^{\circ}\text{C}$ 。

在介于固相线和液相线之间的温度进行等温凝固实验时,样品中存在固相和液相,随着淬火的进行,液相快速凝固为细小枝晶,这些细小枝晶称之为残余液相。不同等温温度下的S1、S18和S37试样的凝固组织如图3所示。由液相直接淬火,如

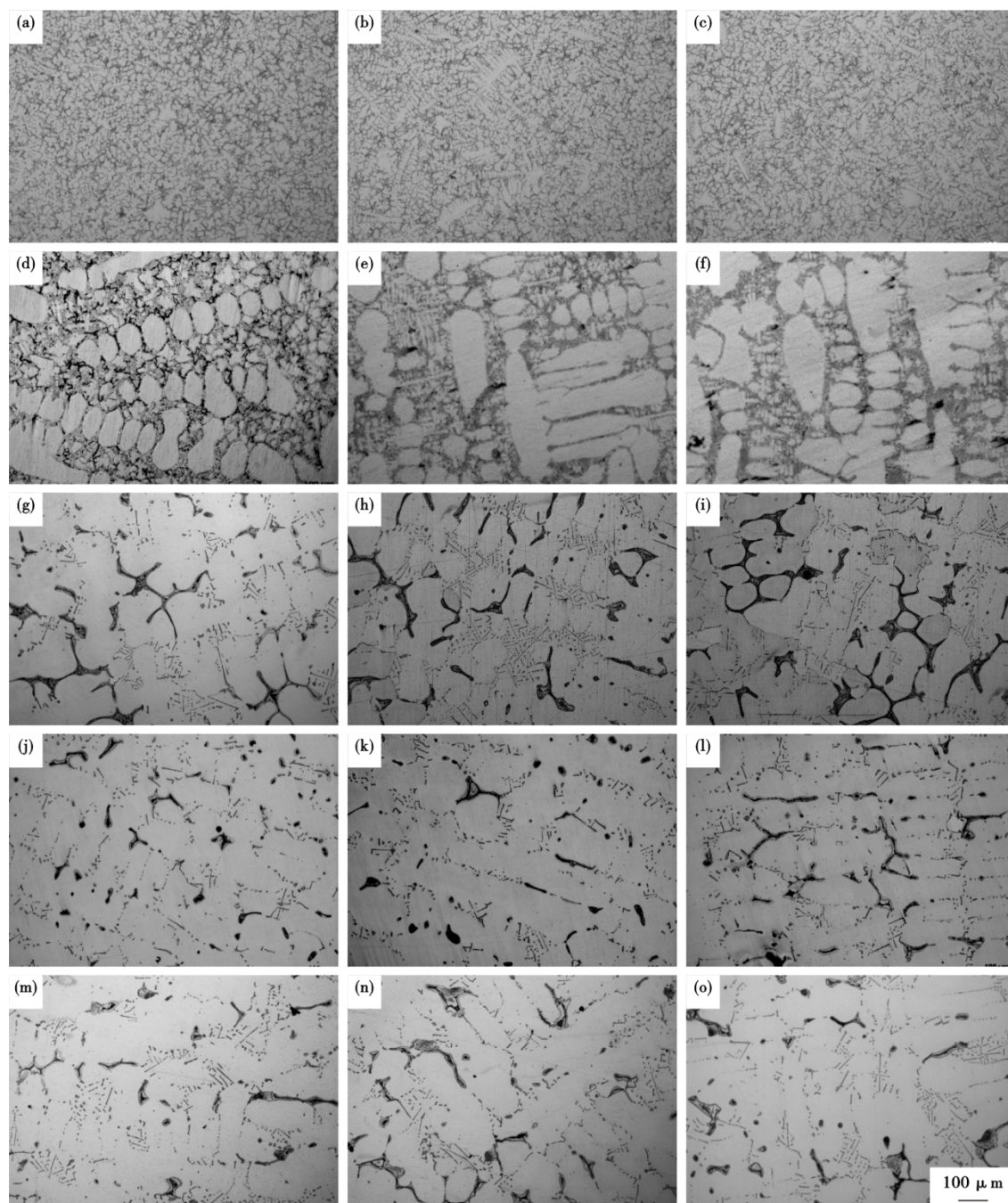


图3 不同S含量的K417G合金在不同等温凝固温度下的凝固金相图:(a) S1/1 330 $^{\circ}\text{C}$, (b) S18/1 330 $^{\circ}\text{C}$, (c) S37/1 330 $^{\circ}\text{C}$, (d) S1/1 320 $^{\circ}\text{C}$, (e) S18/1 320 $^{\circ}\text{C}$, (f) S37/1 320 $^{\circ}\text{C}$, (g) S1/1 270 $^{\circ}\text{C}$, (h) S18/1 270 $^{\circ}\text{C}$, (i) S37/1 270 $^{\circ}\text{C}$, (j) S1/1 250 $^{\circ}\text{C}$, (k) S18/1 250 $^{\circ}\text{C}$, (l) S37/1 250 $^{\circ}\text{C}$, (m) S1/1 240 $^{\circ}\text{C}$, (n) S18/1 240 $^{\circ}\text{C}$, (o) S37/1 240 $^{\circ}\text{C}$

Fig. 3 OM of K417G alloy with different content of S and different isothermal temperature : (a) S1/1 330 $^{\circ}\text{C}$, (b) S18/1 330 $^{\circ}\text{C}$, (c) S37/1 330 $^{\circ}\text{C}$, (d) S1/1 320 $^{\circ}\text{C}$, (e) S18/1 320 $^{\circ}\text{C}$, (f) S37/1 320 $^{\circ}\text{C}$, (g) S1/1 270 $^{\circ}\text{C}$, (h) S18/1 270 $^{\circ}\text{C}$, (i) S37/1 270 $^{\circ}\text{C}$, (j) S1/1 250 $^{\circ}\text{C}$, (k) S18/1 250 $^{\circ}\text{C}$, (l) S37/1 250 $^{\circ}\text{C}$, (m) S1/1 240 $^{\circ}\text{C}$, (n) S18/1 240 $^{\circ}\text{C}$, (o) S37/1 240 $^{\circ}\text{C}$

1 330 °C淬火样品组织表现为细小枝晶,如图3(a)、3(b)和图3(c)所示,淬火过程液体样品中心冷速不足以形成非晶,故凝固组织表现为细小枝晶。从1 320 °C保温后淬火,三种合金中均出现面积分数近50%的初生 γ 固相,如图3(d)、3(e)和图3(f)中的白色大块枝晶。说明1 330~1 320 °C,初生固相开始从液相析出,合金开始凝固,判断合金的液相线温度为1 330~1 320 °C。

随着凝固的进行,枝晶长大并逐渐连接,残余液相被排挤到枝晶间。在凝固的后期,残余液相以液膜状态存在于部分枝晶间^[12-13],最后完全凝固。一般认为,当残余液相面积分数低于3%,此时温度为固相线^[14]。在1 260 °C时,S1、S18、S37样品中残余液相面积分数分别为3.81%、4.51%和6.58%;在1 250 °C时,分别为1.95%、2.87%和3.41%;在1 240 °C时,分别为1.41%、1.94%和2.32%。所以S1和S18样品固相线均介于1 260~1 250 °C,而S37样品的固相线介于1 250~1 240 °C。

统计不同温度下凝固样品中残余液相的面积分数,如图4所示。可以看出,在凝固初期,固相析出并迅速长大,液相面积分数下降很快;而在凝固的最终阶段,液相会存在很长时间,残余液相凝固速度缓慢。

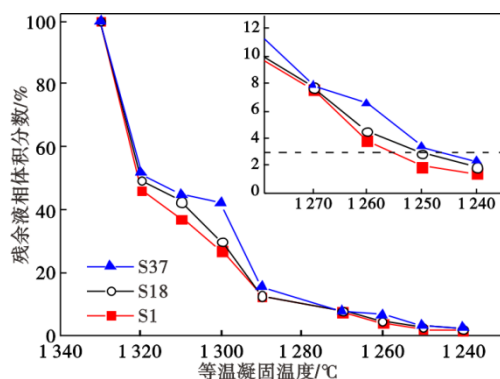


图4 不同S含量样品的等温温度与剩余液相面积分数关系图

Fig. 4 Plot of the isothermal temperature and the remaining liquid phase area fraction of samples with different S content

根据图4残余液相面积分数与温度的关系,可判断S含量对合金凝固影响。S含量的增加对合金的液相线几乎没有影响,但是在0.000 1%~0.003 7%,S含量增加导致合金的固相线温度降低约10 °C,扩大了固液两相区,从而加剧合金的偏析程度。

2.2 凝固偏析与析出相

2.2.1 凝固偏析

平衡凝固过程中,溶质元素按照杠杆定律重新分配进入固液相,导致了显微偏析。实际的凝固过程则复杂很多,但通过等温凝固淬火实验可将合金的固相和液相很好的保存下来^[15]。采用电子探针测量S37样品在1 270 °C终凝区处元素的分布情况(样品形貌图为电子探针背散射图片),如图5所示。图中白色虚线以外为固相区,白色虚线以内为残余液相区,而白色虚线位置为凝固时的固液界面,此界面处富Al、Ti贫Cr、Co、Mo元素。这是因为在凝固阶段,固相生长使得正偏析元素Al和Ti在固液界面前沿富集,淬火时固液界面前沿迅速凝固,富集于此的元素来不及扩散或者扩散的很少,保留了淬火前的富集状态。但是此处液相凝固会放出热量,降低了残余液相的凝固速率,使得液相里仍存在元素扩散,从而形成了较多的析出相。

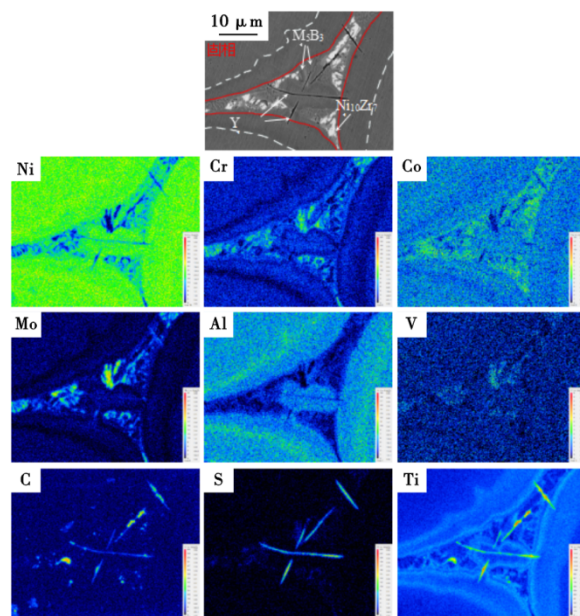


图5 1 270 °C等温凝固的S37样品电子探针(EPMA)分析
Fig. 5 EPMA analysis of the S37 sample isothermally solidified at 1 270 °C

红色实线包围的区域内存有较多的析出相,包括白色块状相、深灰色块状相和黑色针状相。使用电子探针设备上的能谱对三种析出相和红色实线与白色虚线之间区域进行定量分析,结果列于表1中。白色块状相富含Zr和Ni元素;深灰色块状相富含Cr和Mo元素;黑色针状相富含Ti、Ni、Zr、S和C元素,Ni元素含量较高,是因为针状相尺寸太小,EDS

结果扫到了基体上。对白、灰、黑三种相进行 TEM 分析,其形貌、选区电子衍射花样和成分如图 6 所示。白色块状的富 Ni、Zr、Co 相为 $\text{Ni}_{10}(\text{Zr}, \text{Co})_7$ 型金属间化合物,属正交点阵结构,晶格常数 $a=1.182 \text{ nm}$, $b=0.797 \text{ nm}$, $c=0.983 \text{ nm}$;深灰色块状的富 Cr、Mo 相为 $(\text{Cr}, \text{Mo})_5\text{B}_3$ 型硼化物,属四方点阵结构,晶格常数 $a=0.560 \text{ nm}$, $c=1.052 \text{ nm}$;黑色针状的富 Zr、Ti、S、C 相为 $(\text{Ti}, \text{Zr})_2\text{SC}$ 型 Y 相,属六方点阵结构,晶格常数 $a=0.335 \text{ nm}$, $c=0.935 \text{ nm}$ 。此三种析出相的形成分别主要取决于 Zr、B 和 S 元素的浓度。此现象表明 Zr、B 和 S 元素偏析于残余液相,在终凝区富集。

在实际的填砂浇注熔模铸造过程中, K417G 合金的凝固速度为 $50\sim 85^\circ\text{C}/\text{min}^{[16]}$,而本实验中等温凝固合金的凝固速度为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$,较慢的冷却速率导致更加严重的偏析,但是不同凝固速度下元素的偏析趋势是一致的。即实际熔模铸造过程中 Zr、B 和 S 元素也必然会偏析于终凝区,甚至形成析出相。如经填砂浇注熔模铸造的 K417G 合金在 $950^\circ\text{C}/235 \text{ MPa}$ 持久过程中,会在晶界和 $\gamma+\gamma'$ 共晶(在终凝

区析出)内部析出 $(\text{Cr}, \text{Mo})_5\text{B}_3$ 型硼化物^[17]。这是因为 B 元素偏析于液相中,在终凝区富集,为高温持久硼化物的析出提供物质基础。S 元素在残余液相显著富集, 0.001 8% S 含量的 K417G 合金的铸造力学试棒中也可观察到 Ti_2SC 型 Y 相。

凝固过程中, S 除了自身偏析外,还会显著影响主合金元素的偏析。使用电子探针设备测量了不同 S 含量样品 1270°C 等温温度中固液界面处的元素含量,见表 2。在 1270°C 固液界面处, S 含量越高, Al、Cr 的含量增加,而界面的 Ti 含量会降低。表观显示 S 元素的存在减轻了 Al 和 Cr 元素的负偏析,减轻了 Ti 元素的正偏析。实际上, Ti 含量的减少存在两种可能性:第一种是 S 元素的确抑制了 Ti 向液相偏析;第二种则是 S 元素影响 C 的偏析,并间接影响 Ti 的偏析。即 S 元素的增加扩大了固液两相区,促进了 C 元素的偏析,而 Ti 是强碳化物形成元素,凝固过程中, C 元素在残余液相偏析必然加剧 Ti 元素的偏析,并形成 MC 型碳化物被消耗掉。这可以通过下节 2.2.2 中较高 S 含量的样品中具有较多碳化

表 1 与图 5 对应的析出相 EPMA/EDS 分析(质量分数)

Table 1 EPMA/EDS analysis of precipitation phase corresponding to Fig. 5

析出相	Ti	Cr	Co	Ni	Mo	Al	V	Zr	C	S
白色块状相	3.59	2.51	7.50	61.87	—	0.21	—	24.33	—	—
深灰色块状相	3.80	50.89	5.48	11.04	27.19	—	1.59	—	—	—
黑色针状相	20.84	7.17	4.59	20.61	9.88	0.24	—	22.73	9.10	4.82
基体	7.46	13.35	12.58	61.69	2.94	1.43	0.55	—	—	—

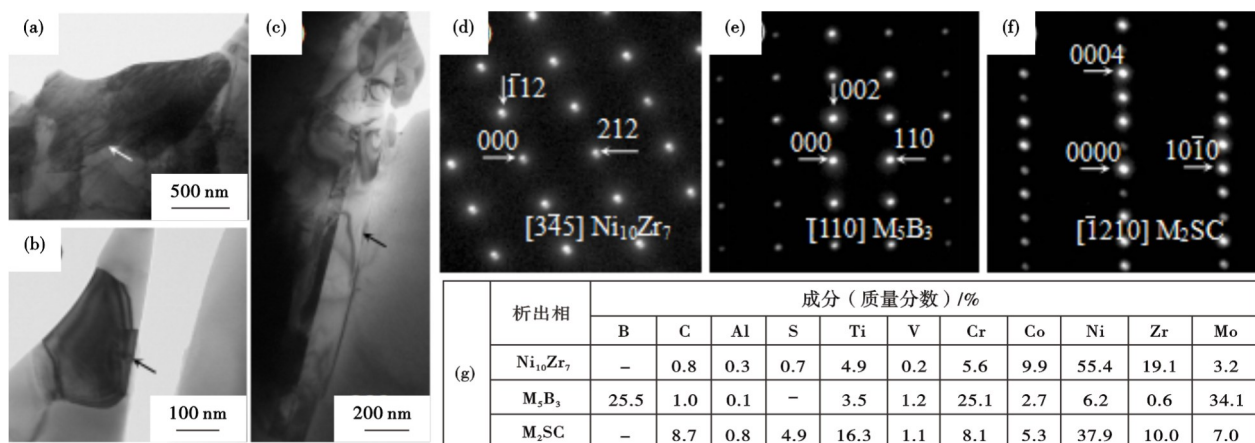


图 6 S37 样品 1270°C 等温凝固下 $\text{Ni}_{10}(\text{Zr}, \text{Co})_7$ 相、 $(\text{Cr}, \text{Mo})_5\text{B}_3$ 型硼化物和 M_2SC 相的形貌、选区电子衍射花样和成分(%): (a) $\text{Ni}_{10}(\text{Zr}, \text{Co})_7$ 相形貌, (b) $(\text{Cr}, \text{Mo})_5\text{B}_3$ 型硼化物形貌, (c) M_2SC 相形貌, (d) $\text{Ni}_{10}(\text{Zr}, \text{Co})_7$ 相选区电子衍射花样, (e) $(\text{Cr}, \text{Mo})_5\text{B}_3$ 型硼化物选区电子衍射花样, (f) M_2SC 相选区电子衍射花样, (g) 析出相的成分

Fig. 6 Morphology, selected area electron diffraction (SAED) pattern and composition of $\text{Ni}_{10}(\text{Zr}, \text{Co})_7$ phase, $(\text{Cr}, \text{Mo})_5\text{B}_3$ -type boride and M_2SC phase in S37 sample: (a) morphology of $\text{Ni}_{10}(\text{Zr}, \text{Co})_7$ phase, (b) morphology of $(\text{Cr}, \text{Mo})_5\text{B}_3$ -type boride, (c) morphology of M_2SC phase, (d) SAED pattern of $\text{Ni}_{10}(\text{Zr}, \text{Co})_7$ phase, (e) SAED pattern of $(\text{Cr}, \text{Mo})_5\text{B}_3$ -type boride, (f) SAED pattern of M_2SC phase, (g) the composition of the precipitation phase

物得到佐证,即较多的碳化物消耗了较多的Ti元素,最终表现出较高的S含量样品中的固液界面前沿具有相对低的Ti含量。

表2 1 270 °C下不同S含量样品中固液界面处元素含量(质量分数)

Table 2 The element content at the solid-liquid interface in samples with different S content at 1 270 °C

样品	Al	Ti	V	Cr	Co	Mo	Ni
S1	3.99	9.04	0.88	6.25	8.29	1.56	69.95
S18	4.84	8.27	0.81	6.32	8.27	1.54	69.77
S37	5.14	7.10	0.83	7.06	8.60	1.58	69.60

2.2.2 MC相

开始凝固时,液相先析出 γ 固相并以枝晶方式长大。随着凝固的进行,正偏析元素不断向枝晶间富集,当基体中C和Ti浓度积超过其溶解度时,则开始析出一次碳化物。

S含量会不同程度影响合金中碳化物的析出温度和析出数量。S元素对碳化物析出温度影响很小,1 320 °C时不同S含量合金样品中已凝固的枝晶

臂位置发现块状的碳化物,其形貌和成分分别见图7和表3。经透射电镜(TEM)分析,此碳化物属面心立方点阵结构,如图8所示,为(Ti, Mo, V)C型碳化物,其晶格常数 $a=0.442$ nm。这表明,MC型碳化物在1 320 °C时开始析出。

S含量对碳化物的析出数量影响相对较大,统计在1 290、1 270、1 240 °C温度下不同S的MC析出量,结果见表4。可以看出,三个温度下,随着S含量增加,合金中MC的面积分数也是增加的。基本可以确定,S含量的增加促进了C、Ti元素的偏析,形成了更多的MC型碳化物,导致更多的Ti元素被消耗,使得固液界面处Ti含量降低。

本实验研究的K417G合金含有较高的Ti含量,其碳化物主要以TiC为主,使用电子探针波谱定量分析TiC型MC中不含S,与文献[18]中S能够固溶NbC型碳化物中稍有不同。

2.2.3 $\gamma+\gamma'$ 共晶

三种不同S含量的合金均在凝固末期析出菊花状 $\gamma+\gamma'$ 共晶组织,如图9(a)-(c)所示的1 240 °C样品。根据 γ 相的形态特征,可以将 $\gamma+\gamma'$ 共晶区分为

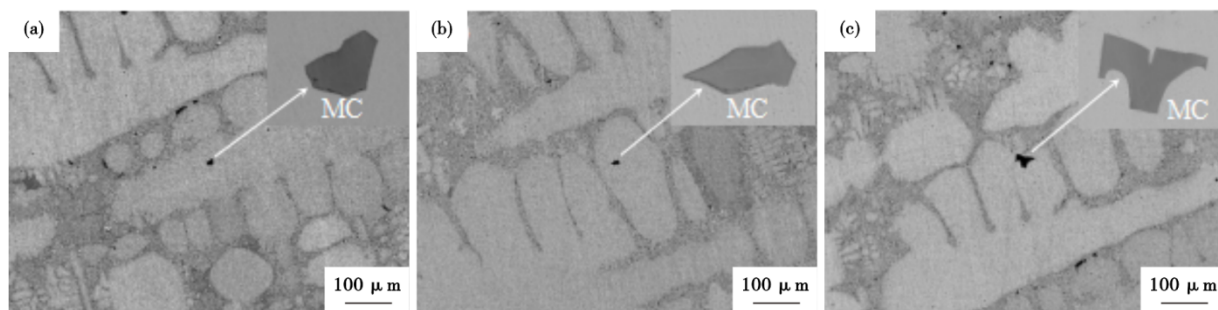


图7 不同S含量1 320 °C等温凝固样品中析出的碳化物形貌 (a) S1, (b) S18和(c) S37

Fig. 7 Morphology of carbides precipitated in isothermal solidified samples with different S content at 1 320 °C (a) S1, (b) S18 and (c) S37

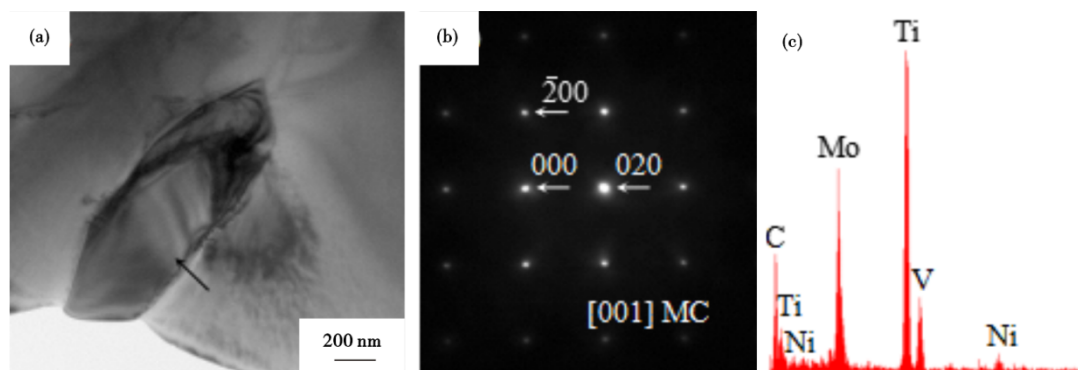


图8 S37样品在1 320 °C等温凝固下MC相:(a)形貌,(b)选区电子衍射花样,(c)成分

Fig. 8 The MC phase of S37 sample isothermal solidification at 1 320 °C : (a) morphology, (b) selected area electron diffraction (SAED) pattern, (c) composition

表 3 图 7 三个位置碳化物的电子探针波普定量分析结果 (质量分数)

Table 3 EPMA results of carbides corresponding to the three positions in Fig. 7 %

样品	C	Ti	V	Ni	Mo
S1	14.29	69.12	3.25	1.73	11.61
S18	15.26	66.34	2.71	1.71	13.97
S37	15.31	66.81	2.98	1.44	13.46

表 4 不同等温温度下不同 S 含量 K417G 样品的 MC 析出量

Table 4 The area fraction of MC of K417G with different content of S and different isothermal temperature %

等温凝固温度/°C	S1	S18	S37
1 290	1.29	1.39	1.69
1 270	2.37	2.78	3.11
1 240	3.19	3.23	3.44

细 γ/γ' 区 (共晶芯) 和粗 γ' 区 (共晶帽)^[19]。S 元素促进合金中形成 $\gamma+\gamma'$ 共晶, 统计 1 240 °C 等温温度 S1、S18 和 S37 样品中 $\gamma+\gamma'$ 共晶的面积分数, 分别为 0.72%、0.91% 和 1.14%。发现 $w[S]$ 由 0.000 1% 增加到 0.003 7% 时 $\gamma+\gamma'$ 共晶面积增加 58%。

S 对 $\gamma+\gamma'$ 共晶形成具有双重影响。首先, S 促进了 $\gamma+\gamma'$ 共晶形成元素 Al、Ti 在残余液相中富集, 使得 $\gamma+\gamma'$ 共晶易于形成; 但另一方面, S 自身在残余液相中的严重富集又会抑制 $\gamma+\gamma'$ 共晶的形成。因为, S

在凝固界面前沿液相中的富集会降低液相的固相线, 使 $\gamma+\gamma'$ 共晶析出反应所需的过冷度下降, $\gamma+\gamma'$ 共晶必须在更低的温度下形核长大。此外, S 元素在 γ 相和 γ' 相中的溶解度很低, 即 $\gamma+\gamma'$ 共晶是一种贫硫相, 它的形核必须把过多的 S 原子从形核区扩散出去。上述两种因素的共同作用影响 $\gamma+\gamma'$ 共晶的析出和长大, 但观察实际样品发现, S 为促进 Al 和 Ti 元素在液相中偏析程度的主导因素, 表现为 S 元素促进有害 $\gamma+\gamma'$ 共晶组织的析出和长大。

2.2.4 Y 相

Y 相为一种富 S 的 M_2SC 析出相, 其中 M 一般为 Ti、Hf、Nb、V 等金属元素^[20]。而本实验中的 Y 相含有约 10% 的 Zr 元素。X.B. Hu 等^[21]发现 $(Ti, Ta)_2SC$ 在经过 900 °C/1 000 h 的时效后, Y 相中固溶了大量的 Hf 和 Zr 元素。Zr 与 S、C 有很强的亲和力, 在 Zr 和 Ti 元素含量相同条件下, Zr_2SC 优先于 Ti_2SC 形成。凝固样品中发现 Y 相通常出现在两个区域, 一是单独出现在残余液相中, 如图 9(e) 所示, 但更常见的析出位置是贯穿 $\gamma+\gamma'$ 共晶粗 γ' 区 (共晶帽) 和残余液相区, 如图 9(b) ~ (d) 所示。S1 样品在 1 230 °C 析出 Y 相, 而 S18 和 S37 样品在 1 240 °C 就开始析出 Y 相, 如图 9(b) ~ (d) 所示。S 含量的增加使 Y 相的析出温度从 1 230 °C 提高至 1 240 °C。同时, Y 相析出量也随着 S 含量的增加而增加, 只是 Y 相的析出量较少, 未做定量统计。S 含量的增加促进了 Y 相的生

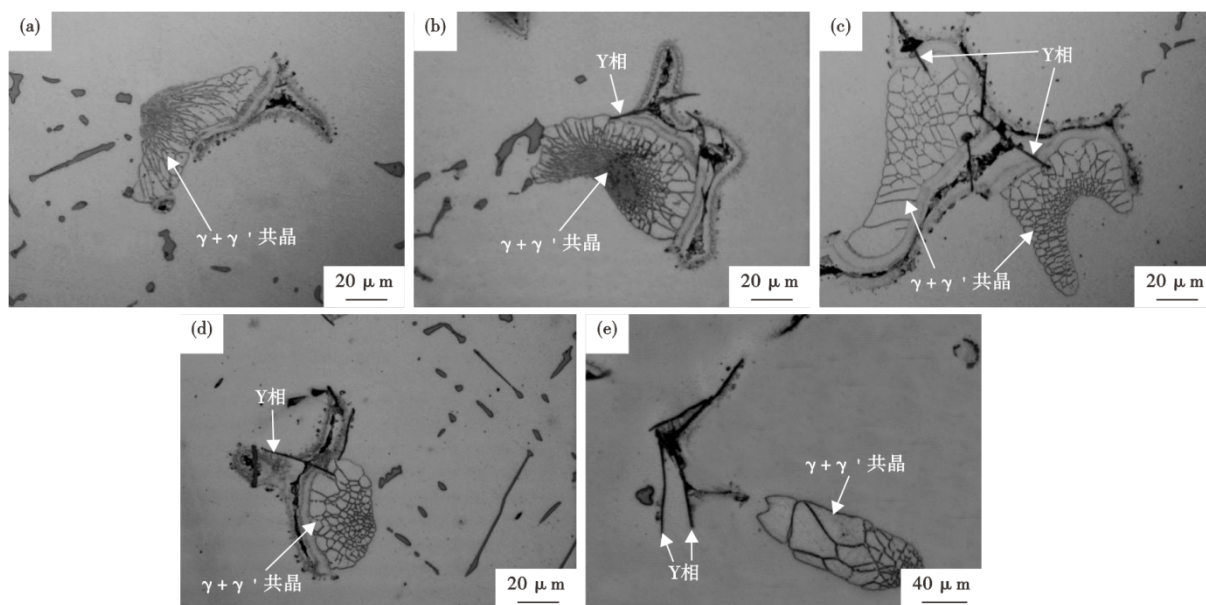


图 9 在 1 230 °C 和 1 240 °C 等温温度中不同 S 含量样品析出的 $\gamma+\gamma'$ 共晶和 Y 相: (a) S1/1 240 °C, (b) S18/1 240 °C, (c) S37/1 240 °C, (d) S1/1 230 °C, (e) S18/1 240 °C

Fig. 9 The $\gamma+\gamma'$ eutectic and Y phase precipitated in isothermal solidified samples with different S content at 1 230 °C and 1 240 °C: (a) S1/1 240 °C, (b) S18/1 240 °C, (c) S37/1 240 °C, (d) S1/1 230 °C, (e) S18/1 240 °C

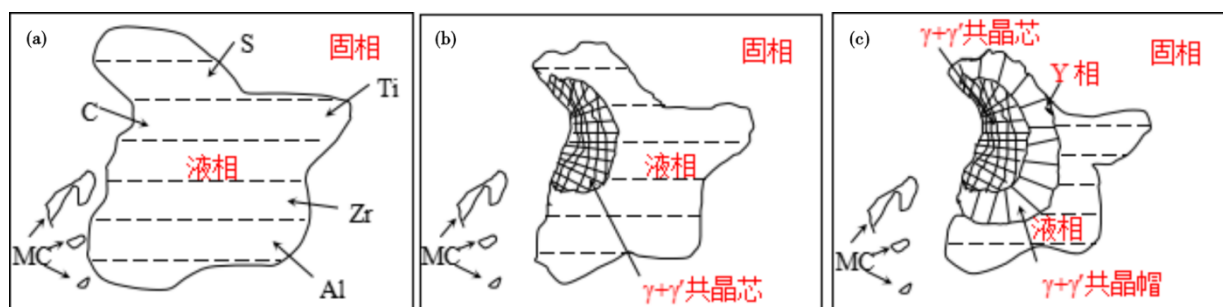


图10 $\gamma+\gamma'$ 共晶和Y相凝固过程示意图:(a)凝固末期,(b) $\gamma+\gamma'$ 共晶芯的形成,(c) $\gamma+\gamma'$ 共晶帽和Y相的形成

Fig. 10 Simulation of the solidification process of $\gamma+\gamma'$ eutectic and Y phase : (a) the end of solidification, (b) formation of $\gamma+\gamma'$ eutectic core, (c) formation of $\gamma+\gamma'$ eutectic cap and Y phase

成,是因为S促进了Ti和Zr及S自身向液相的偏析。

本实验的K417G合金中,可以认为 $\gamma+\gamma'$ 共晶优先于Y相析出,因为 $\gamma+\gamma'$ 共晶是由细 γ/γ' 区(共晶芯)向粗 γ 区(共晶帽)生长的,而观察到的全部Y相均位于粗 γ 区(共晶帽)附近,这就表明 $\gamma+\gamma'$ 共晶生长后期或结束后才开始析出Y相。

图10解释了凝固末期 $\gamma+\gamma'$ 共晶和Y相的形成。S元素在 γ 基体和 γ' 相中的溶解度极低^[1],在凝固过程中,S自身偏析于液相中。在凝固末期,固液界面前沿的液相中会形成Al、Ti、Zr、S、C等元素的富集,如图10(a)所示,当局部Al+Ti含量达到或超过共晶成分时, $\gamma+\gamma'$ 共晶开始形核形成共晶芯,如图10(b)所示,在 $\gamma+\gamma'$ 共晶长大过程中会向残余液相排出Cr、Mo、Zr、S、C等非 $\gamma+\gamma'$ 共晶形成元素。最终Y相就在富集Ti、Zr、C和S的位置形核,并可能与 $\gamma+\gamma'$ 共晶帽形成共生现象,如图10(c)所示。

总之,S含量的增加会促进合金中针状的Y相

和菊花状的 $\gamma+\gamma'$ 共晶等有害相的增多,恶化材料性能,应尽可能的控制合金中的S含量,减少对合金组织性能的损害。目前,K417G合金中 $w[S]$ 控制限为 $\leq 0.01\%$,而其实际含量为 $0.0005\% \sim 0.0015\%$,建议 $w[S]$ 控制在 $\leq 0.0005\%$ 。

3 结论

(1) $w[S]$ 由 0.0001% 增加至 0.0037% ,K417G合金的液相线不变,固相线由 $1255\text{ }^{\circ}\text{C}$ 降低至 $1245\text{ }^{\circ}\text{C}$,扩大了固液两相区。

(2)S元素自身偏析于液相,也促进了Ti、Al、Cr元素向残余液相偏析。

(3)S元素促使MC碳化物、 $\gamma+\gamma'$ 共晶和Y相面积分数增加,使Y相的析出温度从 $1230\text{ }^{\circ}\text{C}$ 提升至 $1240\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

(4)S含量的增加促进了K417G合金中有害相的析出,对合金的性能产生不利因素,建议 $w[S]$ 控制在 $\leq 0.0005\%$ 。

参考文献

- [1] Holt R T, Wallace W. Impurities and trace elements in nickel-base superalloys[J]. International Metals Reviews, 1976, 21(1): 1-24.
- [2] Hu Z Q, Sun W R, Guo S R, et al. Effect of P, B and Si on the solidification, microstructure and properties in Fe-Ni base superalloys [J]. Acta Metallurgica Sinica (English Letters), 1996, 9 (6): 443-452.
- [3] Meetham G W. Trace elements in superalloys - an overview[J]. Metals Technology, 1984, 11(1): 414-418.
- [4] Xie X, Liu X, Hu Y, et al. The role of phosphorus and sulfur in inconel 718 [C]. Superalloys 1996 (Eighth International Symposium). 1996: 589-606.
- [5] Walsh J M, Anderson N P. Characterization of nickel-base superalloy fracture surfaces by auger electron spectroscopy [C]. Superalloys 1976 (Third International Symposium). 1976: 127-136.
- [6] Sun C, Huang R F, Guo J T, et al. Sulphur distribution in K24 cast nickel-base superalloy and its influence on mechanical properties [J]. High Temperature Technology, 1988, 6 (3): 145-148.
- [7] Chen K, Zhao L R, Tse J S. Sulfur embrittlement on γ/γ' interface of Ni-base single crystal superalloys [J]. Acta Materialia, 2003, 51(4): 1079-1086.
- [8] 田锦森. 磷和硫在镍基高温合金中的存在形式及其对拉伸性能的影响机理[D]. 北京: 中国科学院, 2014.
- [9] Seah M P. Adsorption-induced interface decohesion [J]. Acta Metallurgica, 1980, 28(7): 955-962.
- [10] Peng L, Peng P, Wen D D, et al. Site preference of S-doping and its influence on the properties of a Ni/Ni₃Al interface [J]. Modeling and Simulation in Materials Science and Engineering, 2011, 19(6): 065002.

- [11] 周兰章, 郭建亭. 微量硫对 K4169 合金组织与性能的影响[J]. 金属学报, 1995, 31(6): A261-A265.
- [12] 于 洵, 王琳琳, 欧美琼, 等. 一种新型高温合金凝固组织和元素偏析行为研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2019, 48(5): 1488-1496.
- [13] 李小亮, 陈 波, 邢炜伟, 等. Si 对铸造高温合金 K4169 的凝固行为和力学性能的影响[J]. 材料研究学报, 2018, 32(12): 936-944.
- [14] Shi Z X, Dong J X, Zhang M C, et al. Solidification characteristics and segregation behavior of Ni-based superalloy K418 for auto turbocharger turbine [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2013, 571: 168-177.
- [15] Li X L, Chen B, Xing W W, et al. Microstructure and Solidification Characteristics and Segregation Behavior of Superalloy K4169 [J]. Chinese Journal of Materials Research, 2018, 32 (12): 936-947.
- [16] Gong L, Chen B, Zhang L, et al. Effect of cooling rate on micro-structure, microsegregation and mechanical properties of cast Ni-based superalloy K417G[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2018, 34(5): 811-820.
- [17] Ge H L, Yang Y Q, Zheng S J, et al. Creep induced precipitation of the $(Cr, Mo)_3B_5$ -type boride in γ/γ' eutectic of a Ni-based superalloy[J]. Materials Characterization, 2020, 169: 110569.
- [18] Sun W R, Guo S R, Lu D Z, et al. Effect of sulfur on the solidification and segregation in Inconel 718 alloy[J]. Materials Letters, 1997, 31(3-6): 195-200.
- [19] Zhu Y X, Xu L Y, Zhao H E, et al. Formation high Al-Ti cast Ni-base superalloy [J]. Acta Metallurgica Sinica, 1986, 22 (2): A93-A103.
- [20] 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: 378-379.
- [21] Hu X B, Xue Y B, Zheng S J, et al. Microstructural characteristics of the microphase Y-Ti₂SC in nickel-based superalloys [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 611: 104-110.

《特殊钢》期刊官方投稿网站

www.specialsteeljournal.com

地址: 湖北省黄石市黄石大道 316 号、大冶特殊钢有限公司《特殊钢》杂志社

邮编: 435001 咨询电话: 15961618632 19371518672 0510-80673212

《特殊钢》编辑部邮箱: E-mail: tsghs@sina.com