

含La钴基合金真空感应电极裂纹形成机制研究

蒋世川^{1,2} 周扬^{1,2} 唐平梅^{1,2} 夏长林³ 裴丙红³ 王福³

(1. 成都先进金属材料产业技术研究院股份有限公司, 成都 610303; 2. 海洋装备用金属材料及其应用国家重点实验室, 鞍山 114009; 3. 攀钢集团江油长城特殊钢有限公司, 江油 621704)

摘要 通过分析不同开裂程度的含La钴基合金电极的化学成分、形貌、析出相、二次枝晶间距以及裂纹形成机制, 揭示了La元素在合金凝固过程中的作用, 并控制铸造开裂。结果表明, 含La钴基合金电极裂纹为内热裂纹, 其形成与凝固条件和元素偏析有关。La含量在0.35%以上时, 非平衡凝固路径及元素的再分配规律发生改变, 枝晶间或晶界上形成富La的(Ni, Co)_xLa析出相, 具有较高的显微硬度, 容易在受到拉应力时成为裂纹的优先扩展通道。随着La含量增加, 二次枝晶间距增大, 降低抵抗裂纹扩展的能力, 从而增加了热裂倾向。控制La含量和固-液两相区、减小二次枝晶间距, 可以有效防止含La钴基合金真空感应电极的开裂。

关键词 含La钴基合金; 电极裂纹; 凝固路径; (Ni, Co)_xLa析出相; 二次枝晶间距

中图分类号 TG146.1+6

文献标志码 A

DOI:10.15980/j.tzzz.T20240401

Formation Mechanism of Vacuum Induction Electrode Crack in La-containing Cobalt-based Alloy

JIANG Shichuan^{1,2}, ZHOU Yang^{1,2}, TANG Pingmei^{1,2}, XIA Changlin³, PEI Binghong³, WANG Fu³

(1. Chengdu Institute of Advanced Metallic Material Technology and Industry Co., Ltd., Chengdu 610303; 2. State Key Laboratory of Metal Material for Marine Equipment and Application, Anshan 114009; 3. Pangang Group Jiangyou Changcheng Special Steel Co., Ltd., Jiangyou 621704)

Abstract: The chemical composition, morphology, precipitated phase, secondary dendrite arm spacing and crack formation mechanism of La-containing cobalt-based superalloy electrode with various cracking degree were analyzed. The role of La element during the solidification process was revealed to control casting cracks. The results indicate that cracks in La-containing cobalt-based superalloy electrode are characterized by internal thermal cracks, which are related with solidification conditions and element segregation. With La content exceeding 0.35%, the non-equilibrium solidification path and redistribution patterns of elements are changed, and La-riched La (Ni, Co)_xLa precipitates with high microhardness are generated between dendrites or grain boundaries, which is prone to preferred channel for crack propagation under tensile stress. With the increase of La content, the spacing between secondary dendrites is increased, and the ability to resist crack propagation is weakened, thus increasing the tendency towards hot cracking. Vacuum induction electrode crack in La-containing cobalt-based alloy can be effectively prevented by controlling La content, solid-liquid two-phase region, and reducing the secondary dendrite spacing.

Key Words: La-containing Cobalt-based Alloy, Electrode Cracks, Solidification Path, (Ni, Co)_xLa Precipitate Phase, Secondary Dendrite Arm Spacing

含La钴基合金是Co-Ni-Cr基固溶强化型变形高温合金, 具有良好的综合性能, 尤其是在高温环境下的应用表现突出。该合金的使用温度可达1 100℃, 加入的W元素进行固溶强化, 以及较高含量的Cr和微量La, 使得合金在高温下具有优良的性能。含La钴基合金广泛应用于制造燃气涡轮、导弹的高温部件以及核

能工业中的热交换器等关键零部件。然而, 在含La钴基合金真空感应生产过程中, 特别是在铸造浇注阶段经常出现电极开裂的问题, 直接导致产品报废或者合金后续二次电渣重熔过程中的工艺参数大幅度波动, 最终使材料出现宏观凝固缺陷导致铸锭产品判废。电极裂纹的存在严重影响产品质量、经济效益和生产效

收稿日期: 2024-10-08; 修订日期: 2024-11-07

第一作者简介: 蒋世川, 男, 1984年出生, 高级工程师, E-mail: jsc8410@163.com。

引用格式: 蒋世川, 周扬, 唐平梅, 等. 含La钴基合金真空感应电极裂纹形成机制研究[J]. 特种铸造及有色合金, 2025, 45(11): 1 678-1 684.

JIANG S C, ZHOU Y, TANG P M, et al. Formation mechanism of vacuum induction electrode crack in La-containing cobalt-based alloy[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2025, 45(11): 1 678-1 684.

率。目前关于含La钴基合金的研究主要集中在合金凝固过程的动态原位观察^[1]、均匀化与组织性能^[2]、冷热加工及组织演变^[3-6]、热处理与组织性能^[7-8]、高温抗氧化性能^[9-10]、3D打印^[11]和焊接^[12]组织性能等方面。WU Y等^[13]研究了GH5188合金3D打印开裂的机理；马士平等^[14]研究了Re对Al-Zn-Mg-Cu系铝合金的热裂倾向的影响；黄胜等^[15]研究了Al-Zn-Mg-Cu合金的热裂机理，但对含La钴基合金真空感应电极开裂形成机制的研究报道很少。

了解含La钴基合金真空感应电极开裂机理，对控制合金铸造开裂具有积极意义。本研究通过对含La钴基合金真空感应电极裂纹形成机制研究，揭示La在钴基合金凝固过程中的作用机理，获取合金真空感应电极棒开裂原因及工艺优化方向，旨在为相关研究提供参考。

1 试验材料与方法

选取(不同开裂程度的)宽裂纹、窄裂纹和无裂纹含La钴基合金真空感应电极作为研究对象，其化学成分见表1。试样经过研磨抛光后进行腐蚀前后分析研究；采用FeCl₃、HCL、HNO₃配比为5 g:20 mL:6 mL的腐蚀液进行化学腐蚀；使用相机、Zeiss Imager.A1m光学显微镜和Thermo Fisher Scientific Quattro S环境扫描电镜表征合金的裂纹宏观形貌、铸态组织及析出相形貌和微区成分；使用G200 nano-indenter纳米压痕

表1 含La钴基合金真空感应电极化学成分

名称	w _B							
	C	Si	Mn	Cr	Ni	W	La	Co
宽裂纹	0.088	0.43	0.84	23.20	21.45	14.71	0.40	余量
窄裂纹	0.085	0.44	0.84	23.22	21.86	14.70	0.35	余量
无裂纹	0.091	0.41	0.83	23.31	21.59	14.63	0.25	余量

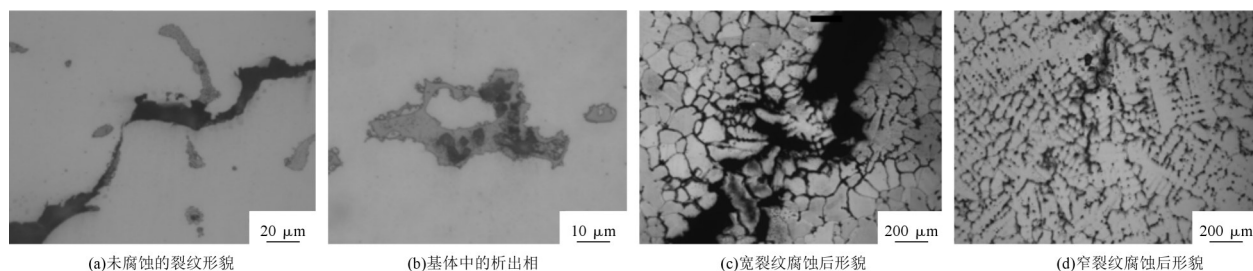


图2 电极裂纹铸态组织及析出相形貌

Fig.2 As-cast microstructure and precipitates of electrode cracks

利用环境扫描电镜对电极宽裂纹试样裂纹缺陷和析出相进行面扫描表征分析，见图3和图4。从图3可

以看出，裂纹沿晶界开裂，残留在晶界上的析出相中La、Ni、W、Cr元素为正偏析元素在析出相上富集，La、

2 试验结果与讨论

2.1 含La钴基合金电极裂纹缺陷特征

图1为含La钴基合金电极裂纹宏观形貌。可以看出，电极裂纹为内裂纹，裂纹形状曲折，从中心向四周延伸，裂纹中间宽四周细。

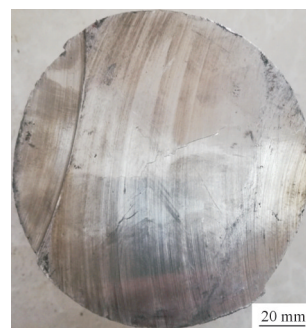


图1 电极棒裂纹宏观形貌

Fig.1 Macro morphology of electrode rod cracks

图2为光学显微镜观察有裂纹的含La钴基合金电极裂纹铸态组织及析出相。从图2a可以看出，裂纹形状弯曲不连续，裂纹边上无非金属夹杂物，在裂纹附近有大小不一，形状不规则的长条状、块状的浅灰色析出相，裂纹的扩展使得合金在析出相处开裂，破碎的析出相与基体发生剥离。从图2b可以看出，析出相由大量块状深灰色和少量颗粒状浅灰色相组成且块状析出相中还有黑色颗粒物。从图2c和图2d可以看出，裂纹沿枝晶开裂，大量析出相主要分布在枝晶间和晶界上，铸态组织均为树枝晶和等轴晶的混合组织，其中图2c中枝晶组织较图2d的枝晶组织更粗大。综合判断含La钴基合金电极裂纹为热裂纹。

Ni元素偏聚严重;Co元素为负偏析元素在析出相上贫化,主要为富La的 $(\text{Ni},\text{Co})_x\text{La}$ 析出相,在其表面再析出少量颗粒状的碳化物。从图4可以看出,大量析出相

在晶界和晶内析出,主要为富La的 $(\text{Ni},\text{Co})_x\text{La}$ 析出相和少量碳化物,与图3电极裂纹缺陷上的析出相类型相同。

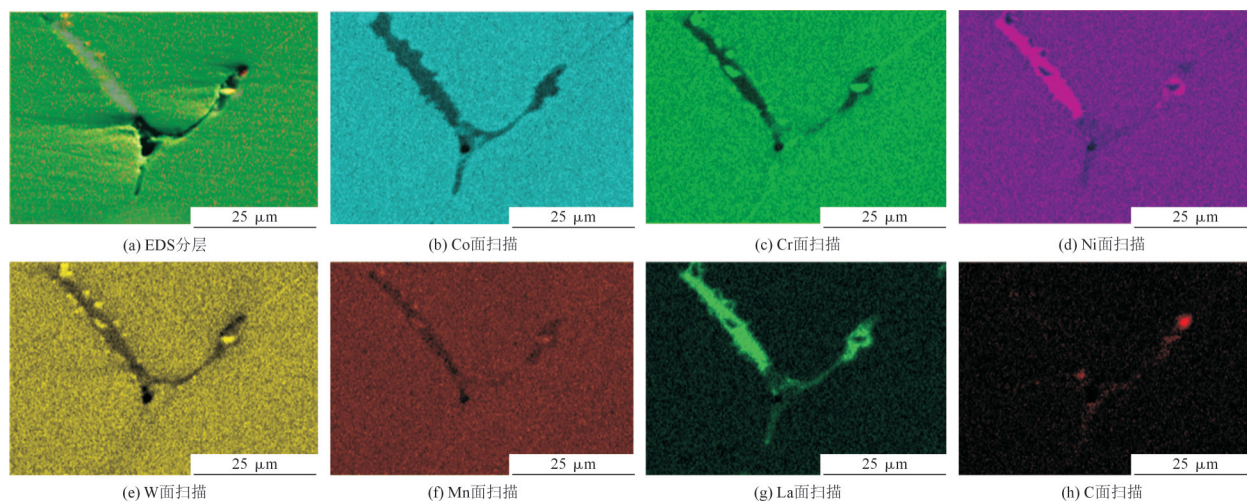


图3 电极裂纹缺陷形貌及元素面扫描

Fig.3 Morphology of electrode cracks and element mapping

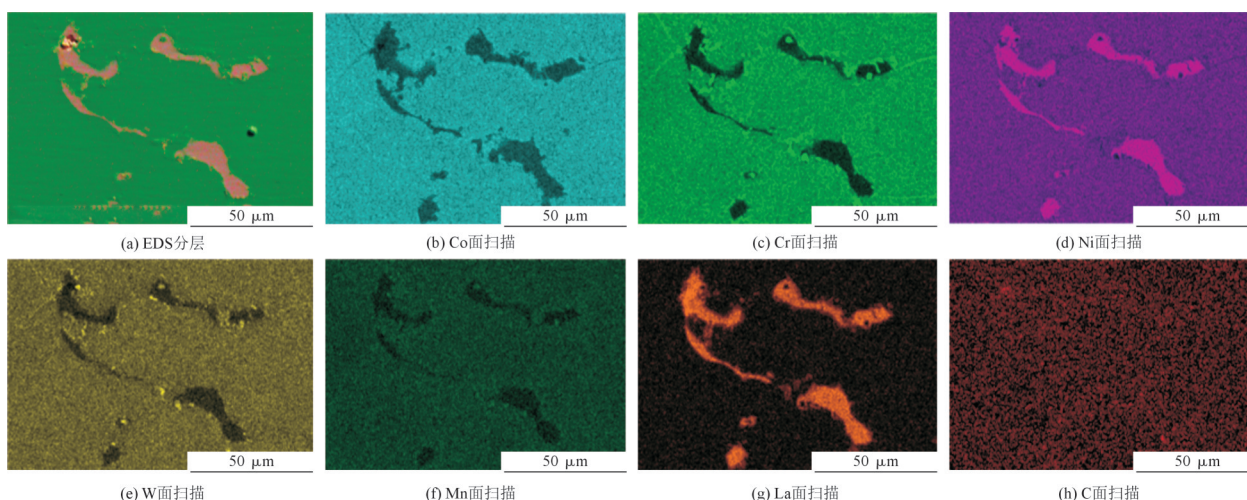


图4 电极析出相形貌及元素面扫描

Fig.4 Morphology of electrode precipitates and element mapping

2.2 析出相对电极开裂的影响

对不同开裂程度的电极芯部附近基体中的析出相不腐蚀,直接在光学显微镜下进行形貌对比分析,见图

5。可以明显看出,宽裂纹的电极析出相数量和面积均较有窄裂纹和无裂纹的电极析出相数量多且大,大量大尺寸析出相容易形成裂纹源,增大合金热裂纹形成的倾向。

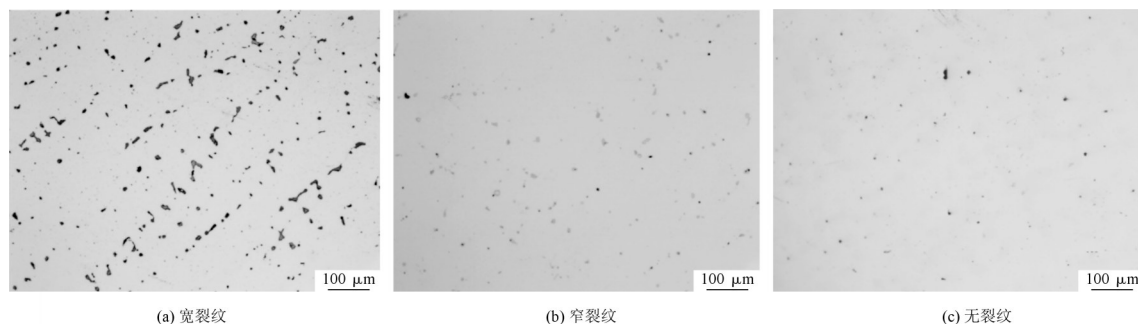


图5 不同开裂程度的电极析出相形貌

Fig.5 Morphologies of electrode precipitates with different cracking degrees

利用Image-Proplus软件对不同开裂程度电极析出相数量及面积进行统计分析。图6为不同开裂程度的电极析出相数量。通过测量计算,在视场范围内宽裂纹电极析出相有683个,单个面积为 $2.6\sim 857\ \mu\text{m}^2$;窄裂纹电极析出相有338个,单个面积为 $2.6\sim 342.9\ \mu\text{m}^2$,无裂纹电极析出相有228个,单个面积为 $2.6\sim 209\ \mu\text{m}^2$;电极中单个大面积的析出相越多,越容易开裂。

图7为不同开裂程度电极析出相在含La钴基合金

中所占的面积分数和不同析出相面积占比。从图7a可以看出,析出相的面积分数越大,电极越容易开裂,宽裂纹电极中的析出相占比达到4.1%,窄裂纹电极析出相占比1.88%,无裂纹的电极析出相占比只有0.41%。从图7b可以看出,在宽裂纹电极中面积 $>250\ \mu\text{m}^2$ 的析出相占总析出相面积的19.68%,而无裂纹电极中不存在面积 $>250\ \mu\text{m}^2$ 的析出相,主要是尺寸 $<50\ \mu\text{m}^2$ 的析出相。

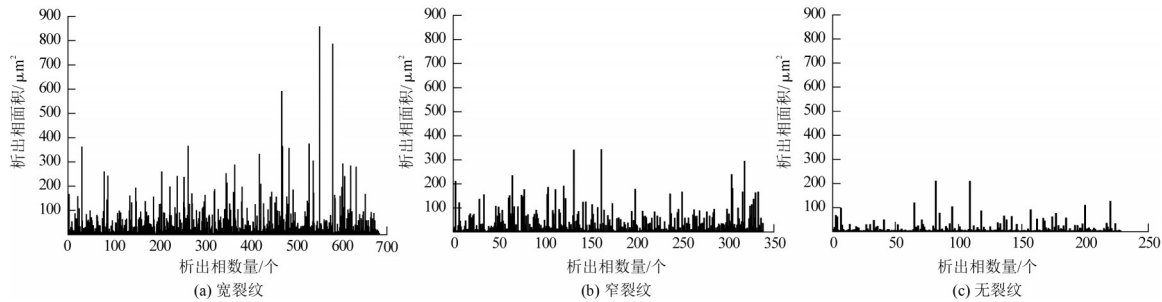


图6 不同开裂程度的电极析出相数量

Fig.6 Quantities of electrode precipitates with different cracking degrees

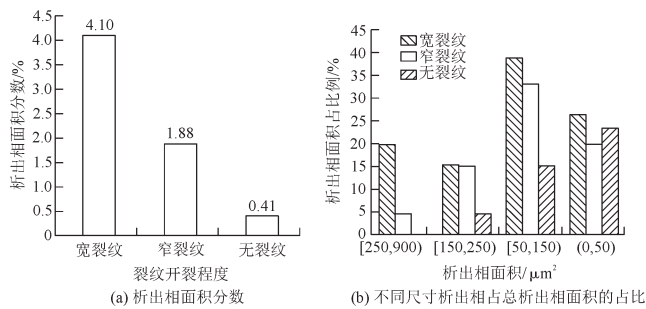


图7 不同开裂程度的电极析出相情况

Fig.7 Electrode precipitate conditions with different cracking degrees

利用环境扫描电镜对不同开裂程度电极析出相分别进行EDS表征,析出相检测含量见表2,析出相形貌见图8。对比EDS分析结果可以看出,开裂的电极主要是由富La的 $(\text{Ni},\text{Co})_x\text{La}$ 析出相、 La_2O_3 和少量 M_6C 碳化物组成,其中主要是富La的 $(\text{Ni},\text{Co})_x\text{La}$ 析出相, La_2O_3 作为形核核心,包裹在 $(\text{Ni},\text{Co})_x\text{La}$ 析出相中,少量 M_6C 碳化物在La的金属间化合物的表面析出,该析

出相与裂纹中残留的物质相同。无裂纹电极析出相种类和开裂的电极析出相明显不同,析出相主要是由 M_6C 和 M_{23}C_6 碳化物的共晶碳化物组成。

表2 不同开裂程度的电极析出相含量

Tab. 2 Electrode precipitate contents with different cracking

谱图 序号	degrees								
	w_B								
	C	O	Cr	Si	Mn	Co	Ni	La	W
1	6.1	0	28.2	0	0.6	16.4	4.3	0.6	43.8
2	3.7	0	1.3	2.0	0.7	19.2	41.3	31.8	0
3	11.0	27.7	1.2	0.2	0	3.1	2.9	53.8	0
4	3.7	0	23.2	0	0.9	37.8	19	0	15.4
5	5.5	0	24.0	0	0.6	17.2	6.3	3.2	43.1
6	3.7	0	1.4	1.9	0.7	19.9	40.4	31.9	0
7	7.5	19.3	14.4	0.3	0	7.6	6.0	39.5	5.4
8	3.7	0	20.9	0	0.7	40.4	20.0	0	14.2
9	5.3	0	16.8	0	0	14.9	6.0	0	57.0
10	6.4	0	49.0	0	0.8	14.9	4.5	0	24.5
11	4.2	0	23.5	0	1.6	34.8	19.4	0	16.6

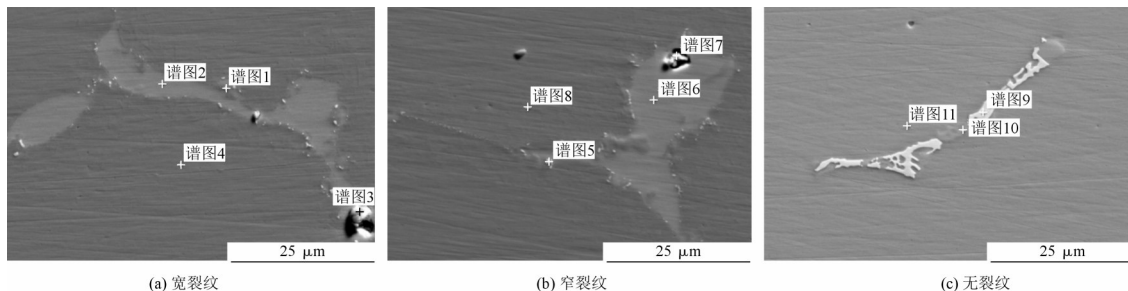


图8 不同开裂程度的电极析出相形貌及EDS分析

Fig.8 EDS analysis of electrode precipitates with different cracking degrees

2.3 二次枝晶间距对电极开裂的影响

为分析二次枝晶间距大小对裂纹的影响,分别对腐蚀后电极宽裂纹、窄裂纹以及无裂纹试样进行电极铸态组织形貌观察,利用 Image-Proplus 软件对二次枝晶间距进行测量。图 9 为不同开裂程度的电极铸态组织形貌,图 10 为测量的平均二次枝晶间距。可以看出,二次枝晶间距越大,裂纹宽度越宽。李庆春等^[16]在 Al-Cu 合金中研究表明,铸件的抗拉强度随着二次枝晶间距的增大而减小。二次枝晶间距大小对电极棒力学性能有显著的影响,因为二次枝晶间距越小,晶界位置处

可塞积的位错数目越小,有研究者提出位错塞积会引起应力集中,因而晶粒越细小在晶界处产生的应力集中越小^[17],因此要使晶界处产生位错就必须施加更大的应力并且二次枝晶间距越小,合金变形越均匀从而减小应力集中,降低产生裂纹的倾向性。从图 10 可以看出,宽裂纹二次枝晶间距为 124.59 μm ,较窄裂纹二次枝晶间距 62.23 μm 明显增大,主要是由于宽裂纹组织为粗大的等轴晶组织,更容易在晶界或枝晶处产生应力集中,导致产生裂纹;图 9c 中无裂纹电极全部为树枝晶组织且二次枝晶间距只有 50.2 μm ,降低了产生裂纹的倾向性。

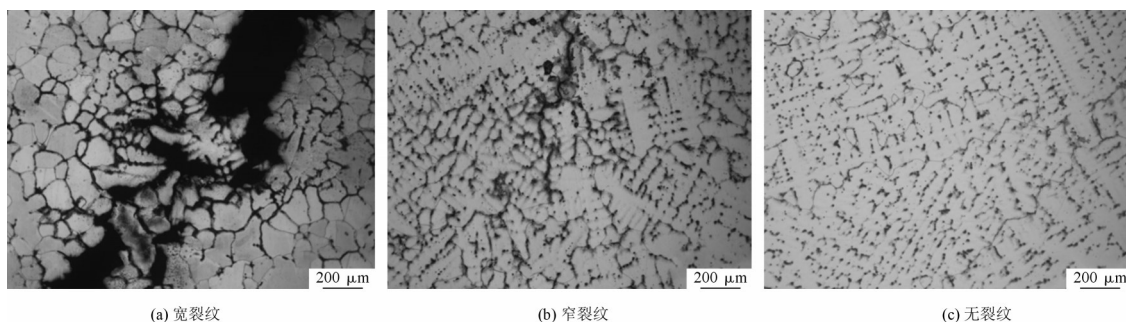


图 9 不同开裂程度的电极铸态组织形貌

Fig.9 As-cast microstructures of electrodes with different cracking degrees

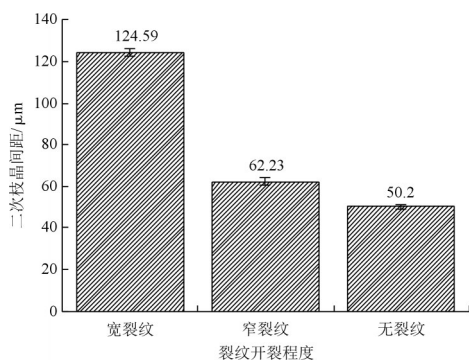


图 10 电极平均二次枝晶间距

Fig.10 Average secondary dendrite arm spacing of electrodes

2.4 含 La 钴基合金电极裂纹形成机理

利用 JMatPro 热力学软件的 Scheil 非平衡凝固模型计算了含 La 钴基合金非平衡凝固路径和元素再分配规律,见图 11。从图 11a 可以看出,合金凝固温度范围为 1 381~1 250 $^{\circ}\text{C}$,从液相开始首先凝固结晶出 γ 相,当温度降低到 1 286 $^{\circ}\text{C}$ 时 $M_6\text{C}$ 和 γ 相一起析出,温度继续降低到 1 265 $^{\circ}\text{C}$ 时 $M_{23}\text{C}_6$ 和 $M_6\text{C}$ 、 γ 相同时析出。从图 11b 可以看出,非平衡凝固过程中先后析出富 W 的 $M_6\text{C}$ 和富 Cr 的 $M_{23}\text{C}_6$ 的碳化物,合金 Cr、W 为正偏析元素,Co、Ni 为负偏析元素。

研究表明,当 La 含量大于 0.35% 时,含 La 钴基合金非平衡凝固路径和元素再分配规律发生改变。La 含

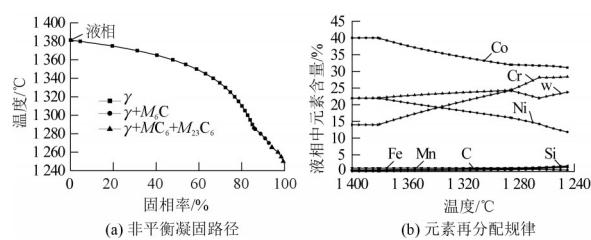


图 11 含 La 钴基合金非平衡凝固路径和元素再分配规律

Fig.11 Non-equilibrium solidification paths and element redistribution patterns of La-containing cobalt-based alloys

量改变合金凝固过程析出相,凝固过程以高熔点的 La_2O_3 作为形核核心,然后随着凝固的继续进行,La 与基体中的 Ni、Co 元素一起形成大量富 La 的 $(\text{Ni},\text{Co})_x\text{La}$ 析出相,限制了 $M_6\text{C}$ 碳化物的形成,只在其表面析出少量 $M_6\text{C}$ 碳化物;合金中 La 为正偏析元素,Ni 由负偏析元素变为正偏析元素。随着 La 含量增加,二次枝晶间距增大。蒋世川等^[18]利用高温共聚焦激光扫描显微镜对不同 La 含量的 GH5188 合金进行研究。发现 La 含量显著影响初凝温度和固-液两相区区间,随着 La 含量的增加初凝温度越高,固-液两相区区间越大;凝固过程形成的显微组织由显著的树枝晶组织向等轴晶组织转变,二次枝晶间距增大。

图 12 为铸锭凝固过程的固相率以及应力分布示意图。从图 12a 和图 12b 可以看出,在浇注过程中铸锭芯部有液穴存在,芯部的液体金属凝固和冷却收缩时,必

将受周边优先凝固金属的阻碍,在铸锭中间位置出现拉伸应力,当拉应力超过所能承受的拉应力时,将导致铸锭裂纹产生。在这种情况下A-A断面上应力分布见图12c,铸锭周边为压应力,中间为拉应力,芯部拉应力最大。

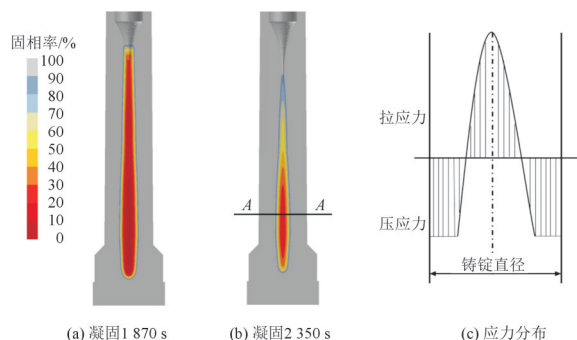


图12 铸锭凝固过程的固相率以及应力分布示意图

Fig.12 Schematic diagram of solid fraction and stress distribution during solidification process

STANGELAND A等^[19]研究发现,导致热裂纹的两个必要因素为凝固收缩导致的熔体补缩不足和应力导致的孔洞变形和发展。因此,当合金中La含量较高时凝固过程形成富La的 $(\text{Ni}, \text{Co})_x\text{La}$ 析出相在枝晶间的偏聚堵塞了液膜补缩的通道,使其他位置的液膜不能对已经产生的裂纹形成补缩。图13为采用纳米压痕仪对不同析出相和基体进行的纳米硬度测试。初始载荷为 $50 \mu\text{N}$,采用 0.05 s^{-1} 的应变速率加载,加载时间为 30 s 。可以看出,析出相中 La_2O_3 和 $(\text{Ni}, \text{Co})_x\text{La}$ 的显微硬度均比基体高,较基体更脆,为脆性相。凝固过程其在枝晶间或晶界析出、长大,在凝固过程芯部拉应力的作用下极易导致析出相开裂或与基体分离,成为裂纹的扩展通道,提高合金的热裂倾向。另外,当合金中La含量较高时,增大固-液两相区区间,二次枝晶间距增大,等轴晶比例更大,裂纹扩展所需要的应力越小,裂纹越容易扩展,使合金在应力集中作用下抵抗裂纹扩展的能力变差,更容易产生内热裂纹,裂纹源沿枝晶或晶界由电极内部向外部延伸。

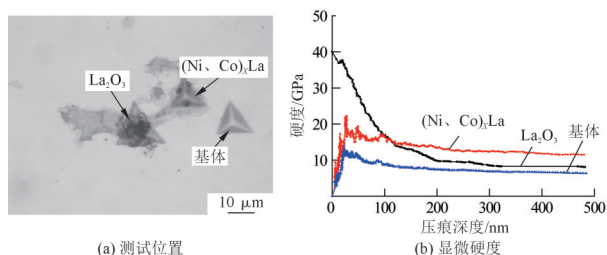


图13 析出相与基体的显微硬度

Fig.13 Microhardness of precipitated phase and matrix

3 结 论

(1)含La钴基合金真空感应电极为内热裂纹,裂纹

形状弯曲不连续,从中心向四周延伸,裂纹中间宽四周细;枝晶间或晶界上析出大量的 $(\text{Ni}, \text{Co})_x\text{La}$ 析出相,在凝固过程中受到拉应力开裂或脱落,成为裂纹的优先扩展通道,导致铸锭沿着枝晶或晶界方向开裂;粗大的二次枝晶间距使合金在应力集中作用下抵抗裂纹扩展的能力变差。

(2)La含量改变钴基合金非平衡凝固路径和元素再分配规律,当La含量大于 0.35% 时,在凝固过程中析出相由 $M_6\text{C} + M_{23}\text{C}_6$ 共晶碳化物变为 $\text{La}_2\text{O}_3 + (\text{Ni}, \text{Co})_x\text{La}$ + 少量 $M_6\text{C}$,La呈现显著的正偏析元素,Ni由负偏析元素变为正偏析元素。

(3)La含量过高,在枝晶间或晶界上析出大量的富La的 $(\text{Ni}, \text{Co})_x\text{La}$ 析出相;La含量增大固-液两相区区间,导致凝固过程形成的显微组织由显著的树枝晶组织向等轴晶组织转变,二次枝晶间距增大,是导致电极开裂的主要因素;通过控制合金中的La含量,避免形成 $(\text{Ni}, \text{Co})_x\text{La}$ 的析出相,减小合金的二次枝晶间距可避免含La钴基合金真空感应电极开裂。

参 考 文 献

- [1] 蒋世川,张健,裴丙红,等.GH5188合金凝固过程动态原位观察研究[J].钢铁钎焊,2023,44(3):131-137,164.
- [2] 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.
- [3] 东赞鹏,王超渊,宋晓俊,等.GH5188合金流变行为研究[J].锻压技术,2013,38(6):116-121.
- [4] 高亚伟,董建新,姚志浩,等.GH5188高温合金组织特征及冷热处理过程组织演变[J].稀有金属材料与工程,2017,46(10):2922-2928.
- [5] 郭续龙,蒋世川,戚慧琳,等.GH5188合金塑性加工过程组织演变规律研究[J].钢铁钎焊,2023,44(4):142-148.
- [6] LIU D, CHEN J, CHAI H, et al. Study of meta-dynamic recrystallization behavior of GH5188 superalloy [J]. Journal of Materials Research and Technology, 2021, 15: 1179-1189.
- [7] SAMIE ZAFARGHANDIM, ABBASIS M, MORAKABATIM. Influence of hot-working and solution annealing on microstructure and mechanical properties of Haynes 188[J]. Journal of Metallurgical and Materials Engineering, 2020, 31(1): 77-88.
- [8] WANG Y, LIU W, HUANG S, et al. Effect of solution heat treatment on the microstructure and mechanical properties of laser melting deposited GH5188 superalloy [J]. Welding in the World, 2024: 1-13.
- [9] 林盼盼.GH5188合金高温氧化性能研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2012.
- [10] 王爽,王资兴,程晓农,等.稀土La对钴基高温合金GH5188在 1100°C 下空气中氧化行为的影响[J].中国腐蚀与防护学报,2024,44(1):221-228.
- [11] 张元伟,苏庆,郎连林,等.激光选区熔化GH5188合金组织和性能研究[J].模具技术,2023(6):61-67.
- [12] LI Z, GUO Z, LI J, et al. Microstructure and mechanical properties of dissimilar diffusion bonded joints of Haynes 230 and Haynes 188 superalloys [J]. Journal of Materials Research and Technology, 2024, 29: 1971-1982.