



一种基于镍基高温合金成分的雀斑预测模型

包超君¹, 李振锋², 刘 锋¹, 江 亮¹

(1. 中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083; 2. 株洲中航动力精密铸造有限公司, 株洲 412000)

摘 要: 针对当前雀斑判据在合金成分上存在的不足, 构建一个基于高温合金成分的雀斑预测模型并对其进行了验证。通过对合金各元素的密度溶质膨胀系数 β 和密度温度膨胀系数 β_T 的计算, 定量分析其在凝固过程中对糊状区液相密度的影响。通过定义一个雀斑形成倾向因子 P , 量化各个元素对雀斑形成的影响大小。并在此基础上, 构建一个考虑合金成分的雀斑预测模型, 该模型可以预测不同组分的合金和雀斑形成之间影响规律。3 种不同来源的 k 值(如实验值、二元合金相图和 Thermo-Calc 计算的平衡分配系数)被代入该模型计算, 验证哪种 k 值能更好地预测雀斑形成。结果表明: 基于二元合金相图的 k 值, 预测结果与实验结果拟合较差, 其线性拟合优度 R^2 最大时仅为 0.4; 而采用实验和 Thermo-Calc 的 k 值, 拟合较好, v^2 最大值分别达到 0.87 和 0.95。最后, 计算 SX 系列合金的 P 值, 结果显示: 单位含量的 Hf 元素对雀斑有最强的抑制作用, Ta 元素的抑制作用次之; Al、Re 元素对雀斑有较强的促进作用, W 元素的促进作用次之。

关键词: 雀斑; 高温合金; 成分; 雀斑形成倾向因子; 平衡分配系数; 预测模型

文章编号: 1004-0609(2019)-05-0998-10

中图分类号: TG146.1

文献标志码: A

雀斑是铸造高温合金一种常见的宏观偏析缺陷, 严重影响铸件的性能, 而且在后续均匀化及热处理中又难以消除, 有雀斑的铸件必须要废弃, 造成极大的经济损失。为了有效预测和控制雀斑缺陷的产生, 许多研究者针对雀斑的预测模型展开研究, 并建立了一系列相关判据^[1-2]。其中, 瑞利数(Rayleigh number)判据综合考虑了合金成分及凝固参数等因素的影响, 得到广泛应用^[3-8]。

瑞利数(Ra)最初是为了研究流体力学失稳现象而提出的一个无量纲参数, 它表征了形成对流时的驱动力与粘滞阻力之间的比值, 其表达式如下^[5]:

$$Ra = \frac{g \frac{\Delta \rho}{\rho_0} \Pi h}{\alpha \nu} \quad (1)$$

式中: $\Delta \rho / \rho_0$ 为糊状区液相密度差; Π 为液相渗透率; h 为糊状区高度; α 为热扩散系数; ν 为运动黏度。当对流驱动力大到足以克服液相间的粘滞阻力时, 就会有对流形成, 这里存在一个临界的转变点, 记为临界瑞利数 Ra_{crit} 。研究者可以通过比较体系中 Ra 与 Ra_{crit} 大小来判定凝固过程中是否有对流出现, 进而推测有无雀斑形成。

忽略合金成分的影响, 则式(1)可以简化为

$$Ra_{rel} = G^a v^b < Ra_{crit_1} \quad (2)$$

式中: G 为温度梯度; v 为凝固速率; Ra_{crit_1} 为只考虑凝固参数时的临界瑞利数值。这里 a 和 b 的数值跟研究者选取的瑞利数判据及研究对象有关, 比如针对某单晶高温合金 SX-1, BECKERMANN 等^[5]的 $G^{-2/3} v^{-5/3} < 0.25$ 和 POLLCOCK^[8]的 $G^{-1/2} v^{-1/4} < 0.949$ 。通过式(2)可知合金在何种工艺条件下才会有雀斑生成。

在只考虑合金成分时, 瑞利数判据可以得到另一个简单的形式(Ra_{crit_2} 为只考虑合金成分时的临界瑞利数值):

$$Ra_{rel} = \frac{\Delta \rho}{\rho_0} < Ra_{crit_2} \quad (2)$$

式中: Ra_{crit_2} 为只考虑合金成分时的临界瑞利数值。

LONG 等^[9]和王玲等^[10]等通过计算 $\Delta \rho / \rho_0$ 的大小来比较了几种不同系列高温合金在凝固过程中产生雀斑的能力。但是, 他们研究的是合金体系整体的液相密度变化, 并未就单个元素对液相密度及雀斑形成可能性大小进行计算, 因此并不能明确指出什么样成分构成的合金容易形成雀斑。当前已有相关研究者就合金元素对糊状区液相密度及雀斑形成展开研究, 封少波等^[11]研究了元素偏析对 DZ483 合金糊状区液相密

度的影响, 而 TIN 等^[12]的研究表明, W、Re 元素对雀斑有促进作用, 而增加 Ta 的含量有利于抑制雀斑的产生。但是这些多是定性分析, 并没有把这种元素对形成雀斑的抑制或促进作用量化。有必要定量分析高温合金各个元素对糊状区液相密度的影响大小, 这对合理设计合金成分和选择适当的工艺条件来避免雀斑的出现, 乃至建立完备的雀斑预判机制都具有重要意义。

因此, 本文作者在当前瑞利数判据的基础上, 通过量化各元素对液相密度及雀斑形成的影响大小, 构建了一个基于高温合金成分的雀斑预测模型。该模型可以预测不同合金组分与雀斑形成之间的影响规律, 并展示该模型所需变量的计算及建模过程, 并就文献中的实验数据, 对模型进行了验证。

1 基于合金成分的雀斑预测模型建立

为了明确各个合金元素对雀斑形成的影响, 定义一个新的因子 P , 称为元素的雀斑形成倾向因子, 用来表征各元素含量 C_i 对雀斑形成的影响大小。则式(2)可以变换为

$$Ra_{rel} = \frac{\Delta\rho}{\rho_0} = \sum P_i \cdot c_{i,0} < Ra_{crit_2} \quad (3)$$

显然, 若 $P_i > 0$, 则说明添加该元素会使得糊状区液相密度增加, 抑制雀斑的形成; 若 $P_i < 0$, 则添加该元素会使得糊状区液相密度减少, 促进雀斑的形成。这里 P_i 的绝对值大小, 反映了单位含量下该元素对雀斑形成的抑制或促进作用大小。

1.1 雀斑形成倾向因子 P 的计算

各元素的 P 值与其对糊状区液相密度的影响有关, 而高温合金液相密度是各元素偏析和温度梯度共同作用的结果, 则式(3)可变换为^[13]

$$\frac{\Delta\rho}{\rho_0} = \beta_T(T - T_0) + \sum \beta_i(c_i - c_{i,0}) \quad (4)$$

$$\beta_T = \sum \beta_{i_T} = \frac{1}{\rho_0} \frac{\partial \rho}{\partial T}, \quad \beta = \frac{1}{\rho_0} \frac{\partial \rho}{\partial c} \quad (4a)$$

式中: β_{i_T} 为元素 i 的密度温度膨胀系数(K^{-1}); β_T 为体系的密度温度膨胀系数(K^{-1}); β_i 为元素 i 的密度溶质膨胀系数。式(4)中右侧第一项为各元素由于温度变化导致的相对密度变化, 第二项为各元素偏析作用导致的相对密度变化。

由液相斜率 $m = dT/dC$, 代入式(4)中, 则:

$$\frac{\Delta\rho}{\rho_0} = \sum (\beta_i + m_i \beta_{i_T})(c_i - c_{i,0}) \quad (5)$$

假设合金凝固过程遵循 Scheil 或 Lever 模型, 则在某一凝固时刻 f_s 时, 各元素的液相浓度 c_i 为

$$c_i = \begin{cases} c_0(1 - f_s)^{k_i - 1} & \text{(Scheil)} \\ \frac{c_0}{1 - (1 - k_i)f_s} & \text{(Lever)} \end{cases} \quad (6)$$

代入式(5), 则

$$\frac{\Delta\rho}{\rho_0} = \begin{cases} \sum (\beta_i + m_i \beta_{i_T})[(1 - f_s)^{k_i - 1} - 1]c_{i,0} & \text{(Scheil)} \\ \sum (\beta_i + m_i \beta_{i_T}) \frac{(1 - k_i)f_s}{1 - (1 - k_i)f_s} c_{i,0} & \text{(Lever)} \end{cases} \quad (7)$$

则各元素雀斑形成倾向因子 P_i 为:

$$P_i = \begin{cases} \sum (\beta_i + m_i \beta_{i_T})[(1 - f_s)^{k_i - 1} - 1] & \text{(Scheil)} \\ \sum (\beta_i + m_i \beta_{i_T}) \frac{(1 - k_i)f_s}{1 - (1 - k_i)f_s} & \text{(Lever)} \end{cases} \quad (8)$$

从式(8)上看, P 的值除与所选的凝固模型有关外, 主要与各元素的液相线斜率 m , 平衡分配系数 k , β 和 β_T 有关。

1.2 密度温度膨胀系数 β_T 和密度溶质膨胀系数 β 的计算

对于高温合金来说, 其固相线温度一般在 $1300^\circ C$ 以上, 在这种高温下, 普通的实验方法难以对其糊状区液相密度进行测量。根据摩尔分数法^[14-15]对液相密度 ρ 进行计算:

$$\rho = \frac{\sum x_i M_i}{\sum x_i V_i} \quad (9)$$

$$x_i = \frac{c_i / M_i}{\sum c_i / M_i} \quad (10)$$

$$V_i = V_m [1 + (T - T_m) \alpha_i] \quad (11)$$

$$\rho_i = \rho_{i,m} + A_i (T - T_{i,m}) \quad (12)$$

式中: x_i 、 M_i 、 V_i 分别为元素 i 的摩尔分数, 摩尔质量和摩尔体积; V_m 为元素 i 在其熔点 T_m 时的摩尔体积; α_i 为元素 i 体积膨胀系数; A_i 为元素 i 的密度温度系数, 并有 $A = -\alpha \rho_m$ 。

以二元合金 Ni-A 为例, 若其某一凝固时刻两元素的浓度分别为 c_{Ni} 和 c_A , 则

$$\rho = \frac{c_{Ni} + c_A}{c_{Ni} / \rho_{Ni} + c_A / \rho_A} \quad (13)$$

这里, 对于任意凝固时刻有 $c_{\text{Ni}}+c_{\text{A}}=100$ 。

对式(13)求微分, 得:

$$\beta_{\text{A}} = \frac{\frac{1}{\rho_{\text{Ni}}} - \frac{1}{\rho_{\text{A}}}}{\frac{c_{\text{Ni}}}{\rho_{\text{Ni}}} + \frac{c_{\text{A}}}{\rho_{\text{A}}}} \quad (13\text{a})$$

$$\beta_{\text{A}_T} = -\frac{\frac{c_{\text{A}}\alpha_{\text{A}}}{\rho_{\text{A}}}}{\frac{c_i}{\rho_{\text{Ni}}} + \frac{c_{\text{A}}}{\rho_{\text{A}}}} \quad (13\text{b})$$

$$\beta_{\text{Ni}_T} = -\frac{\frac{c_{\text{Ni}}\alpha_{\text{Ni}}}{\rho_{\text{Ni}}}}{\frac{c_i}{\rho_{\text{Ni}}} + \frac{c_{\text{A}}}{\rho_{\text{A}}}} \quad (13\text{c})$$

推广到多元合金体系, 则

$$\beta_i = \frac{\frac{1}{\rho_{\text{Ni}}} - \frac{1}{\rho_i}}{\sum \frac{c_i}{\rho_i}}, \quad \beta_{i_T} = -\frac{\frac{c_i}{\rho_i}\alpha_i}{\sum \frac{c_i}{\rho_i}} \quad (13\text{d})$$

为简化计算, 以各元素熔点时的密度值 ρ_m 代替 ρ , 则

$$\beta_i = \frac{\frac{1}{\rho_{\text{Ni},m}} - \frac{1}{\rho_{i,m}}}{\sum \frac{c_i}{\rho_{i,m}}}, \quad \beta_{i_T} = -\frac{\frac{c_i}{\rho_{i,m}}\alpha_i}{\sum \frac{c_i}{\rho_{i,m}}} \quad (14)$$

1.3 模型建立

根据式(8)和式(14), 便可以求得各元素的 P 值大

小。再通过式(3)计算各元素初始成分 c_0 与 P 值的乘积之和, 便可以求得不同组分的合金在凝固过程中糊状区液相相对密度差 $\Delta\rho/\rho_0$, 并以此来预测合金在凝固过程中有无雀斑生成。当其值小于某个临界值时, 该合金将有雀斑产生。

在结合凝固参数的影响之后, 则有

$$Ra = G^a v^b \sum P_i \cdot c_{i,0} < Ra_{\text{crit}} \quad (15)$$

2 模型验证

2.1 雀斑实验数据^[7]

Pollcok 统计了在同一凝固参数下, 10 组 SX 系列合金产生的雀斑数量, 10 组合金成分如表 1 所列, 雀斑数量(95%置信区间)如图 1 所示。

这里以这 10 组合金为计算对象, 利用本实验中介绍的方法得到各组合金的 $\Delta\rho/\rho_0$ 的值, 并与它们实际的雀斑数量进行比较。若不同合金的 $\Delta\rho/\rho_0$ 值与其雀斑数量存在某种联系, 本文作者认为该模型可以用来预测雀斑。

2.2 模型参数计算

2.2.1 SX 系列合金的 β 和 β_T 的计算

对 SX 系列合金计算 β 和 β_T 的结果如图 2(a)和(b)所示, 采用的各元素物理性质如表 2^[15]所示。

从图 2 可以得知, 元素含量的改变对其溶质膨胀系数影响很小, 基本可以认为是一个恒定值, 而对温

表 1 实验所用单晶合金成分

Table 1 Compositions of experiment single-crystal alloys

Alloy No.	Mass fraction/%								
	Ni	Al	Cr	Co	Re	Ta	Hf	W	Mo
SX-1	57.74	6	4.5	12.5	6.3	7	0.16	5.8	0
SX-2	55.45	6.1	4.5	12.5	6.5	9	0.15	5.8	0
SX-3	62.68	5.7	4	11.5	5	6	0.12	5	0
SX-4	58.18	5.7	5	13.5	5	6	0.12	6.5	0.5
SX-5	58.52	6.3	4	13.5	6.5	6	0.18	5	0
SX-6	58.02	6.3	5	11.5	6.5	6	0.18	6.5	0.5
SX-7	58.08	6.3	5	11.5	5	9	0.12	5	0
SX-8	55.58	6.3	4	13.5	5	9	0.12	6.5	0.5
SX-9	55.12	5.7	5	13.5	6.5	9	0.18	5	0
SX-10	56.62	5.7	4	11.5	6.5	9	0.18	6.5	0.5

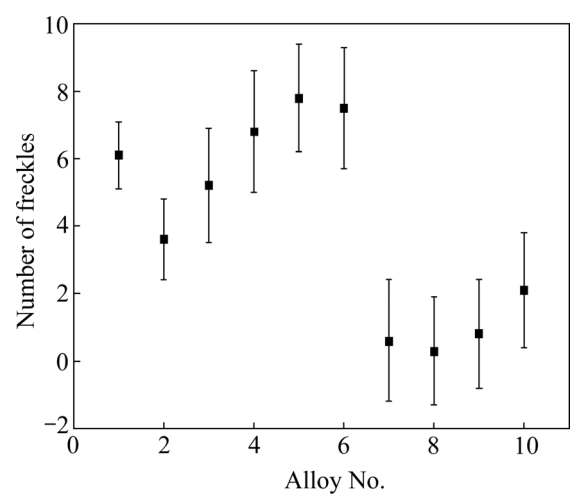


图 1 各组合金 95%置信区间下产生雀斑的平均数量

Fig. 1 Mean number of freckles in each alloy associated 95% confidence intervals

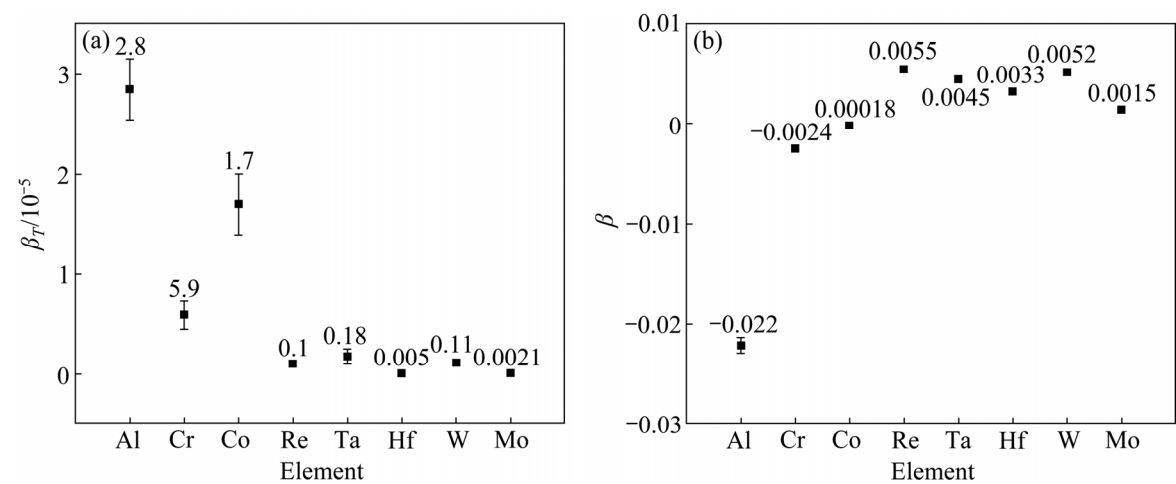


图 2 SX 系列合金中各元素密度的热膨胀系数和溶质膨胀系数

Fig. 2 Thermal expansion coefficient (a) and solutal expansion coefficient (b) of density for each element in SX alloys

表 2 液态金属单质的物理性能

Table 2 Physical properties of liquid metals

Element	$\rho_m/(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$	$A/(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{K}^{-1})$	T_m/K	$\alpha/10^{-5}\text{K}^{-1}$	$V_m/(10^{-6}\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1})$	$M/(\text{g}\cdot\text{mol}^{-1})$
Ni	7900	-1.19	1728.15	15.1	7.43	58.7
Al	2380	-0.35	933.35	15.0	11.3	26.98154
Cr	6290	-0.72	2178.15	11.0	8.27	51.996
Co	7750	-1.09	1765.15	1.40	76.0	58.9332
Re	18700	-0.82	3440.15	4.40	9.96	186.207
Ta	15000	-0.69	3123.15	4.60	12.1	180.947
Hf	12000	-0.63	2480.15	5.30	14.9	178.4
W	17500	-0.79	3655.15	4.50	10.5	183.8
Mo	9350	-0.50	2895.15	5.30	10.3	95.94

度膨胀系数, 某些元素含量的改变对其影响较大, 如 Al、Co 元素。

表 3 列出了同一元素 β 与 $m\beta_T$ 数值上的比较(这里液相线斜率 m 值的来自二元合金相图, 如表 4 所示), 可以看到, 即使是差异最小的 c_0 元素, 两者之间数值大小也相差 20 倍以上, 而对于 Hf 元素来说, 两者的差异达到 3000 倍以上。可见, 同一元素溶质偏析对糊状区液相密度的影响远大于温度梯度对其的影响。基于此, 忽略其温度的影响, 只考虑溶质偏析作用, 则 P 值计算如下:

$$P_i = \begin{cases} \sum \beta_i [(1-f_s)^{k_i-1} - 1] & \text{(Scheil)} \\ \sum \beta_i \cdot \frac{(1-k_i)f_s}{1-(1-k_i)f_s} & \text{(Lever)} \end{cases} \quad (16)$$

对 SX 系列合金来说, 其各元素的溶质膨胀系数如下: $\beta_{\text{Al}}=-0.022$, $\beta_{\text{Cr}}=-0.0024$, $\beta_{\text{Co}}=0.00018$, $\beta_{\text{Re}}=$

表 3 β 与 $m\beta_T$ 的比较

Table 3 Difference between β and $m\beta_T$

Element	Al	Cr	Co	Re	Ta	Hf	W	Mo
$\beta/(m\beta_T)$	215	233	-27	375	-459	-3057	2428	-1605

0.0055, $\beta_{Ta}=0.0045$, $\beta_{Hf}=0.0033$, $\beta_W=0.0052$, $\beta_{Mo}=0.0015$ 。

2.2.2 凝固分数 f_s 的选取

目前研究者对于雀斑的起源位置还有所争议, HUNT 等^[16]认为引起雀斑形成的对流扰动最初起源于糊状区底部;而 MARGIRL 等^[17]和 SARAZIN 等^[3]认为对流扰动是由靠近液相线附近的低密度液相层引起的, 雀斑通道随机的在枝晶尖端前沿形成, 随后蔓延到枝晶深处; AUBURTIN 等^[18]认为雀斑通道形成于 $f_s=0.5$; MA 等^[19]在对 CMSX-4 试样的微观组织观察中发现, 雀斑最初形成处其液相分数要高于 0.5。同时, 不同瑞利数判据取得最大值的位置也不尽相同, 如 BECKERMANN 等^[5]的瑞利数判据最大值在 $f_s=0.1\sim 0.15$;而 YANG 等^[6]的瑞利数判据最大值在 $f_s=0.4\sim 0.6$ 。有鉴于此, 选取了 f_s 为 0.1、0.5 和 0.9 作为 3 个不同的液相密度计算的位置点。

2.2.3 平衡分配系数 k 的计算

从式(14)可以看出, P 值的计算与 k 值密切相关, 为了保证本模型的精确性, 这里 k 值的选取采用 3 种方法: 1) 基于实验测得的 k_1 值; 2) 基于二元镍基合金相图^[20], 作两条从零成分点出发并沿着固、液相线的切线, 计算得到 k_2 值。3) 基于 Thermo-Calc, 计算 SX1~10 这 10 组合金在不同凝固分数 $f_s(0.1、0.5$ 和 $0.9)$ 时的平均 k_3 值。3 种方法计算的 k 值如表 4 所示。

2.3 验证结果与讨论

分别就两种凝固模型 Scheil 和 Lever, 计算了 SX1~10 这 10 组合金在不同凝固时刻($f_s=0.1、0.5$ 和 0.9) 糊状区液相相对密度差 $\Delta\rho/\rho_0$ 。其中 Thermo-Calc 得到的 k 值进行了 Lever 计算。

2.3.1 采用实验测得的 k 值

图 3 和 4 所示分别为在不同凝固模式下基于实验测得的 k 值计算的雀斑数量与液相相对密度差之间的关系。可以发现, 雀斑数量与液相密度差之间存在一定的线性关系, 液相密度差越小, 合金产生的雀斑数量也越少。同时, 拟合优度 R^2 的值也随 f_s 的增加而增加, 而越趋向于 1, 在 $f_s=0.9$ 时, R^2 值在 Scheil 和 Lever

表 4 三种不同方法的合金各元素平衡分配系数 k_i 和液相线斜率 m

Table 4 Equilibrium distribution coefficients(k_i) and liquidus slopes(m) in three different methods for SX alloys

Element	k_1	k_2	$m^{2)}$	k_3		
				$f_s=0.1$	$f_s=0.5$	$f_s=0.9$
Al	0.91	0.71	-3.6	0.88	0.89	0.91
Cr	1.09	0.6	-1.77	0.94	0.99	1.04
Co	1.06	1	0.4	1.11	1.12	1.13
Re	1.47	1.93	14.1	1.70	1.80	1.89
Ta	0.77	0.76	-5.6	0.42	0.46	0.50
Hf	0.1 ¹⁾	0.1	-21.2	0.12	0.13	0.15
W	1.17	1.4	1.93	1.10	1.19	1.29
Mo	1 ¹⁾	1	-4.3	0.89	0.91	0.92

1) Equilibrium distribution coefficients of Ha and Mo elements obtained from Binary Alloy Phase Diagram; 2) Liquidus slopes m obtained from Binary Alloy Phase Diagram.

模式下分别为 0.87 和 0.86。该结果表明, 通过本模型计算合金液相相对密度差能够预测雀斑生成情况。两种凝固模型在拟合实验值的时候, 拟合效果相差不大。

2.3.2 采用二元合金相图的 k 值

图 5 和图 6 所示分别为不同凝固模式下基金镍基二元合金相图的 k 值计算的雀斑数量与液相相对密度差的关系。结果发现, 采用二元合金相图中的 k 值, 拟合效果不好, 其线性拟合优度 R^2 最大时仅为 0.4, 液相相对密度差与雀斑数量之间的线性关系不明显。显然各元素偏析情况在高温合金与二元合金体系中有明显的不同。

2.3.3 采用 Thermo-Calc 计算的 k 值

采用 Thermo-Calc 的 k 值计算基于平衡凝固模式下雀斑数量与液相相对密度差的关系, 因此只对 Lever 模型进行了拟合验证, 结果如图 7 所示。

结果显示, 采用 Thermo-Calc 的 k 值, 计算结果与实验结果拟合较好。在不知道实际的 k 值的情况下, 可以用通过 Thermo-Calc 计算得到 k 值。

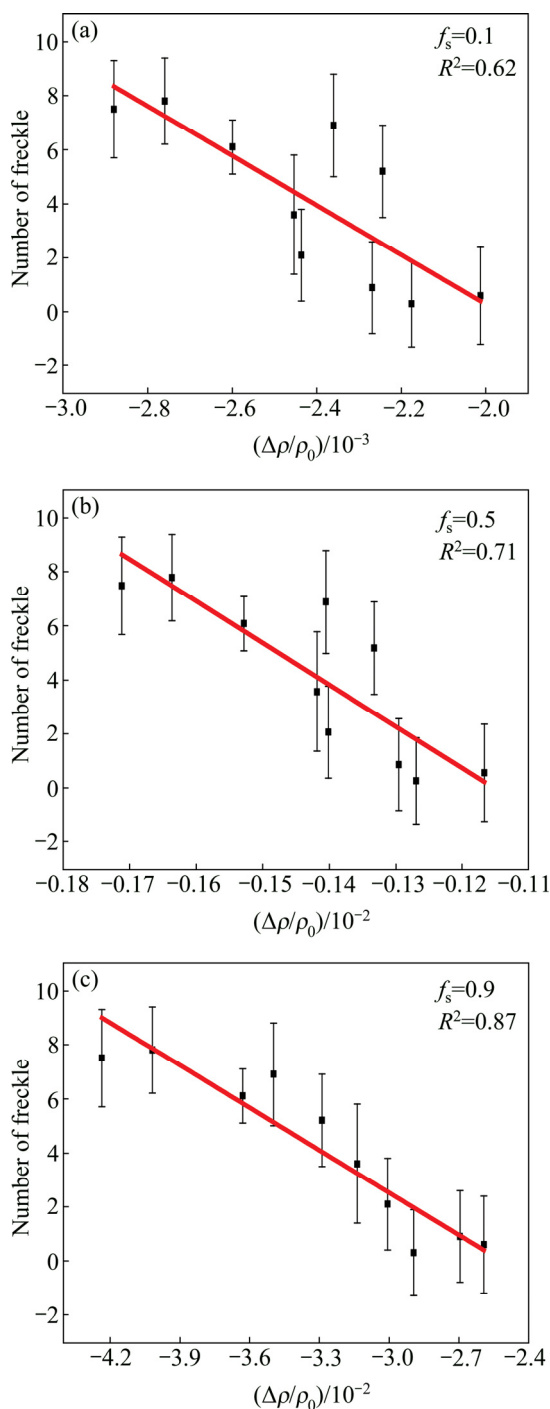


图 3 Scheil 模式下基于实验测得的 k 值计算不同凝固分数下雀斑数量与液相相对密度差的拟合情况

Fig. 3 Fitting curves between number of freckles and relative liquid densities using k values of experiment at different solidification fractions by Scheil model: (a) $f_s=0.1$; (b) $f_s=0.5$; (c) $f_s=0.9$

表 5 所示为采用 Thermo-Calc 计算的 k 值时各元素的 P 值大小。Al、Re、Ta、Hf、W 等元素对雀斑的影响作用较其他元素显著。Al、Re、W 元素的 P 值

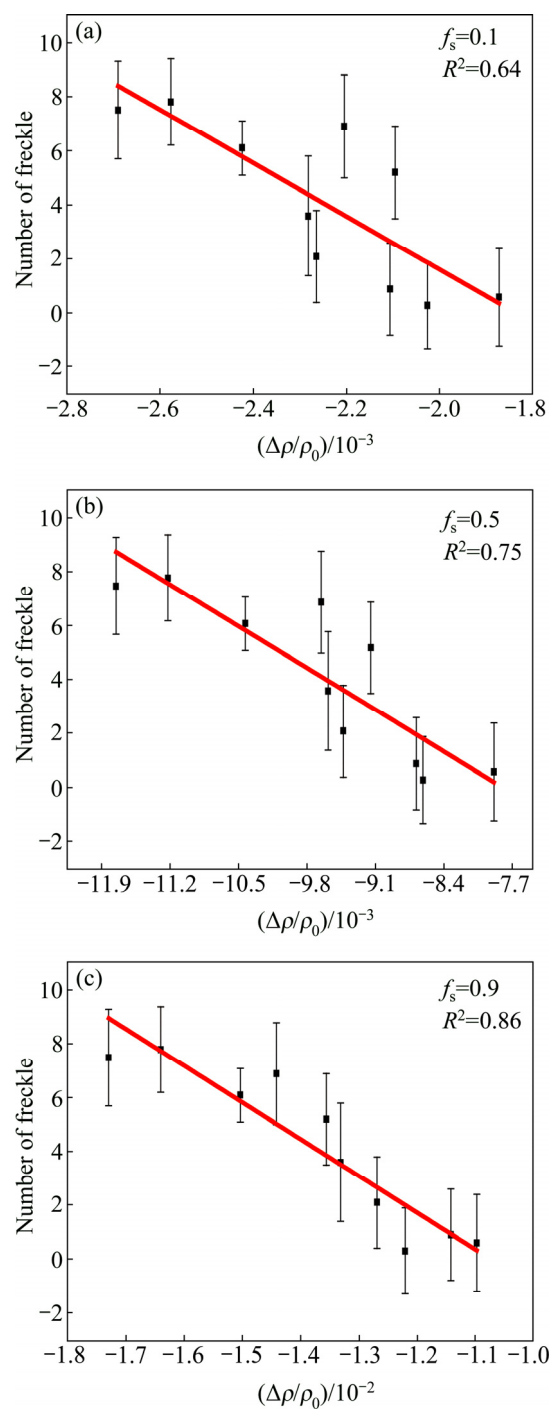


图 4 Lever 模式下基于实验测得的 k 值计算不同凝固分数下雀斑数量与液相相对密度差的拟合情况

Fig. 4 Fitting curves between number of freckles and relative liquid densities using k values of experiment in different solidification fractions by Lever model: (a) $f_s=0.1$; (b) $f_s=0.5$; (c) $f_s=0.9$

为负, 对雀斑产生有促进作用, 而 Ta、Hf 元素的 P 值为正, 对雀斑产生有抑制作用, 其他元素的 P 值接近 0, 抑制或促进作用不显著。同时, 在不同凝固时

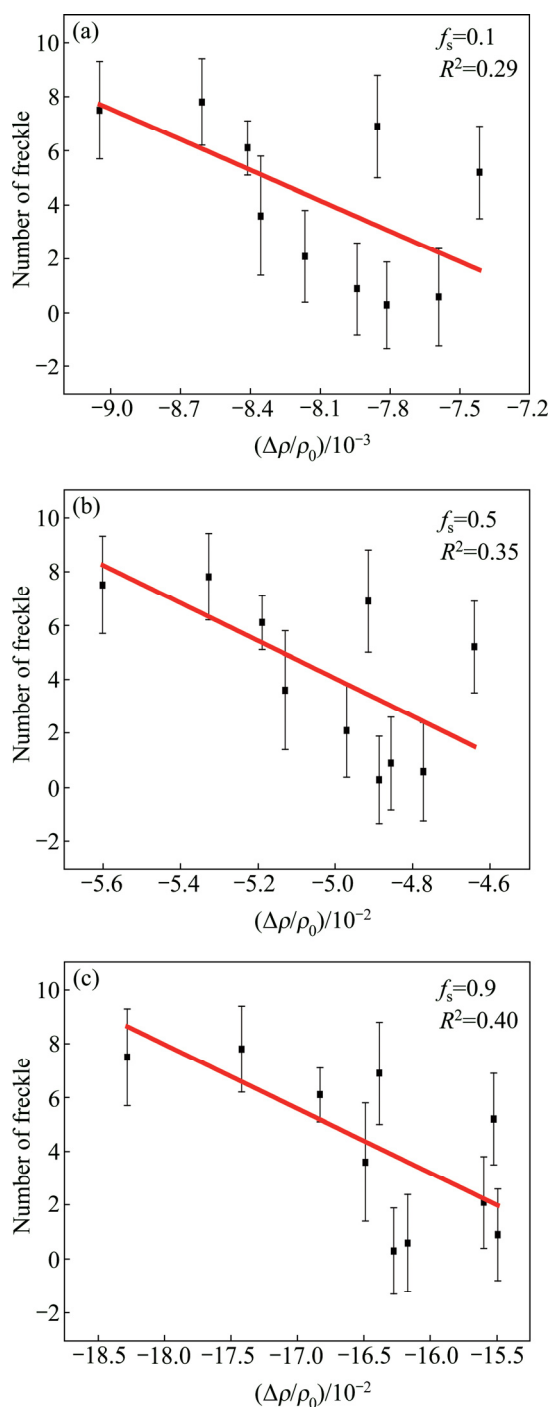


图5 Scheil模式下基于镍基二元合金相图中的 k 值计算不同凝固分数下雀斑数量与液相相对密度差的拟合情况

Fig. 5 Fitting curves between number of freckles and relative liquid densities using k values based on Ni-based binary phase diagram at different solidification fractions by Scheil model: (a) $f_s=0.1$; (b) $f_s=0.5$; (c) $f_s=0.9$

刻, 元素对雀斑的影响力也不同。凝固初期($f_s=0.1$)时, Ta、Hf、Al、Re的 P 值接近, 他们对雀斑的影响作用相差不大; 但是随着 f_s 的增加, Ta、Hf的 P 值显著增

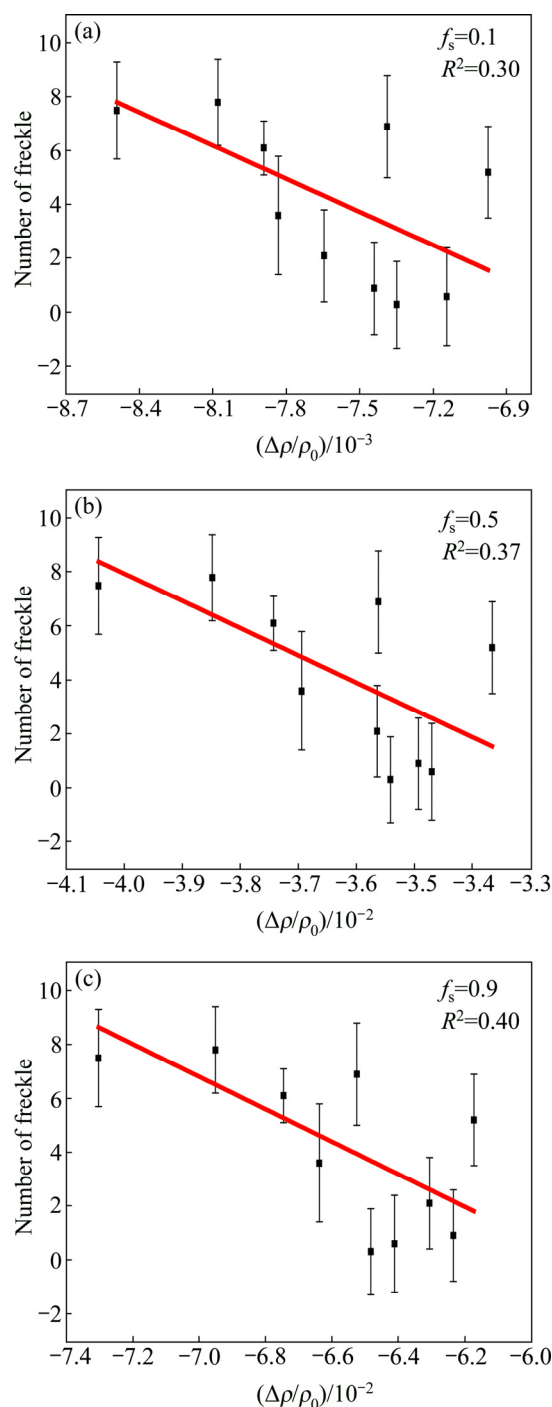


图6 Lever模式下基于镍基二元合金相图中的 k 值计算不同凝固分数下雀斑数量与液相相对密度差的拟合情况

Fig. 6 Fitting between number of freckles and the relative liquid densities using k values based on Ni-based binary phase diagram at different solidification fractions by Lever model: (a) $f_s=0.1$; (b) $f_s=0.5$; (c) $f_s=0.9$

加, 对雀斑的抑制作用大幅度提高。凝固初期各元素对雀斑的影响大小: $\text{Re} > \text{Hf} > \text{Al}$ 、 $\text{Ta} > \text{W}$; 凝固后期各元素对雀斑的影响大小: $\text{Hf} > \text{Ta} > \text{Re}$ 、 Al 、 W 。总体上

表 5 各元素在不同凝固分数下 P 值大小

Table 5 P value of each element at different solidification fraction

f_s	$P/10^{-6}$							
	Al	Cr	Co	Re	Ta	Hf	W	Mo
0.1	-27.8	-1.4	0.2	-36.0	27.8	32.0	-5.0	1.7
0.5	-146.6	-7.4	0.9	-142.5	184.8	261.5	-24.0	8.9
0.9	-278.8	-13.6	1.6	-212.5	495.4	1285.5	-41.7	16.8

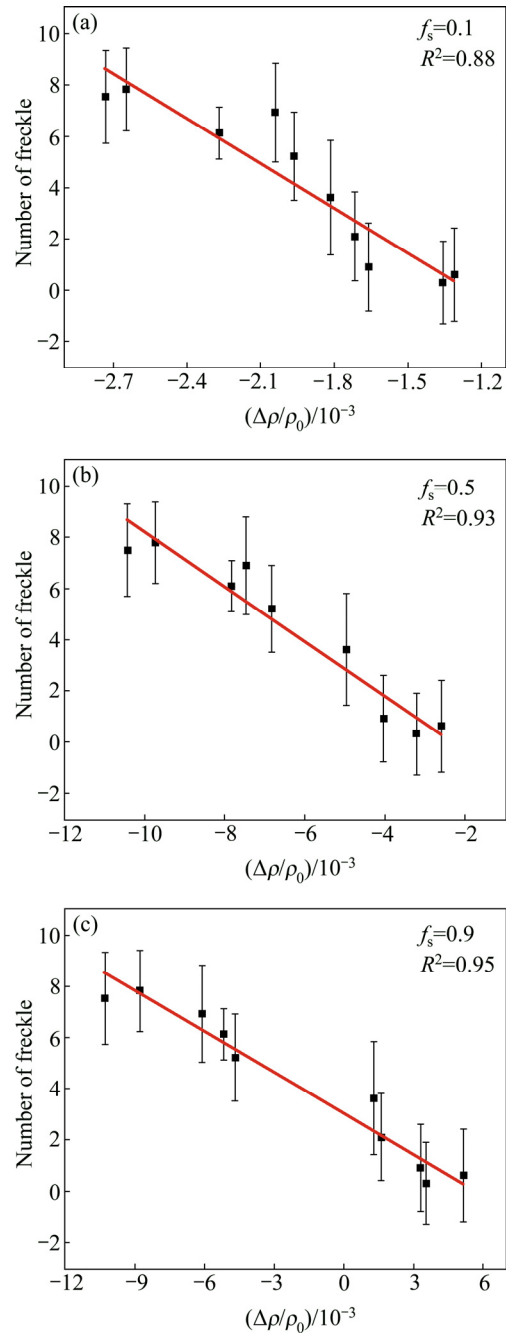


图 7 Lever 模式下采用 Thermo-Calc 计算不同凝固分数下雀斑数量与液相相对密度差的拟合情况

Fig. 7 Fitting curves between number of freckles and relative liquid densities using Thermo-Calc in different solidification fractions: (a) $f_s=0.1$; (b) $f_s=0.5$; (c) $f_s=0.9$

来看,对 SX 系列合金,单位含量的 Hf 元素对雀斑有最强的抑制作用,Ta 元素抑制作用次之;Al、Re 对雀斑有较强的促进作用,W 次之。

3 结论

1) 定义了一个元素的雀斑形成倾向因子 P ,用来表征各单位含量的元素对雀斑形成倾向大小。其值主要与密度溶质膨胀系数 β 、密度温度膨胀系数 β_T 、平衡分配系数 k 、液相线斜率 m 及选取的凝固模型有关。若 $P>0$,则表示该元素的添加会抑制雀斑的形成,反之 $P<0$,则促进雀斑形成。 P 的绝对值大小代表该抑制或促进作用的大小。

2) 给出了 β 和 β_T 的计算公式,对 SX 系列合金的计算结果表明,溶质偏析对液相密度的影响远远大于温度梯度对其的影响,在对 P 值计算的时候,可以略去 $m\beta_T$ 这一项。对 SX 系列合金来说,其各元素的 β 值如下: $\beta_{Al}=-0.022$, $\beta_{Cr}=-0.0024$, $\beta_{Co}=0.00018$, $\beta_{Re}=0.0055$, $\beta_{Ta}=0.0045$, $\beta_{Hf}=0.0033$, $\beta_W=0.0052$, $\beta_{Mo}=0.0015$ 。

3) 3 种不同来源的 k 值被代入该模型计算,验证了模型的准确性。结果表明,基于二元合金相图的 k 值,预测结果与实验结果拟合较差,其线性拟合优度 R^2 最大时仅为 0.4;而采用实验和 Thermo-Calc 的 k 值,拟合较好, R^2 最大值分别达到 0.87 和 0.95。

4) 计算了 SX 系列合金的 P 值,结果显示,单位含量下的 Hf 元素雀斑抑制作用最强,Ta 元素次之;Al、Re 对雀斑有较强促进作用,W 次之。

5) 该模型能够预测不同组分合金和雀斑形成之间影响规律,完善了目前雀斑判据在合金成分上的不足,有助于帮助我们合理设计合金成分,提高合金固有的抗雀斑能力。

REFERENCES

[1] 高斯峰,刘 林,胡小武,葛丙明,张 军,傅恒志. 镍基

- 高温合金定向凝固过程中雀斑缺陷研究进展[J]. 材料科学与工程学报, 2010, 28(1): 145–151.
- GAO Si-feng, LIU Lin, HU Xiao-wu, GE Bing-ming, ZHANG Jun, FU Heng-zhi. Review of freckle defects under directional solidification of nickel-based superalloys[J]. Journal of Materials Science & Engineering, 2010, 28(1): 145–151.
- [2] 赵新宝, 刘 林, 杨初斌, 张 军, 李玉龙, 傅恒志. 镍基单晶高温合金凝固缺陷研究进展[J]. 材料工程, 2012(1): 93–98.
- ZHAO Xin-bao, LIU Lin, YANG Chu-bin, ZHANG Jun, LI Yu-long, FU Heng-zhi. Advance in research of casting defects of directionally solidified nickel-based single superalloys[J]. Journal of Materials Engineering, 2012(1): 93–98.
- [3] SARAZIN J R, HELLAWEEL A. Channel formation in Pb-Sn, Pb-Sb, and Pb-Sn-Sb alloy ingots and comparison with the system $\text{NH}_4\text{Cl-H}_2\text{O}$ [J]. Metallurgical & Materials Transactions A, 1988, 19(19): 1861–1871.
- [4] TEWARI S N, SHAH R. Macrosegregation during dendritic arrayed growth of hypoeutectic Pb-Sn alloys: Influence of primary arm spacing and mushy zone length[J]. Metallurgical & Materials Transactions A, 1996, 27(5): 1353–1362.
- [5] BECKERMANN C, GU J P, BOETTINGER W J. Development of a freckle predictor via, rayleigh number method for single-crystal nickel-base superalloy castings[J]. Metallurgical & Materials Transactions A, 2000, 31(10): 2545–2557.
- [6] YANG W, CHANG K M, CHEN W. Freckle criteria for the upward directional solidification of alloys[J]. Metallurgical & Materials Transactions A, 2001, 32(2): 397–406.
- [7] 张麦仓, 曹国鑫, 董建新. 冷却速度对 GH4169 合金凝固过程微观偏析及糊状区稳定性的影响[J]. 中国有色金属学报, 2013, 23(11): 3107–3113.
- ZHANG Mai-cang, CAO Guo-xin, DONG Jian-xin. Effect of cooling rate on microsegregation behaviors and mushy zone stability of GH4169 alloy during solidification process [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2013, 23(11): 3107–3113.
- [8] POLLOCK T M, MURPHY W H. The breakdown of single-crystal solidification in high refractory nickel-base alloys[J]. Metallurgical & Materials Transactions A, 1996, 27(4): 1081–1094.
- [9] LONG Z, LIU X, YANG W. Thermodynamic assessment of liquid composition change during solidification and its effect on freckle formation in superalloys[J]. Materials Science & Engineering A, 2004, 386(1/2): 254–261.
- [10] 王 玲, 蔡文静, 刘 林. In718 合金凝固过程中偏析和二次枝晶角度对糊状区 Rayleigh 数的影响[J]. 铸造技术, 2012, 33(10): 1191–1193.
- WANG Ling, CAI Wenjing, LIU Lin. Effects of segregation of Nb, Mo and orientation of secondary dendrites on Rayleigh number in mushy zone of Ni-base superalloys[J]. Foundry Technology, 2012, 33(10): 1191–1193.
- [11] 封少波, 张楠楠, 罗兴宏. 偏析对 DZ483 镍基高温合金糊状区内液相密度的影响[J]. 金属学报, 2012, 48(5): 541–546.
- FENG Shao-bo, ZHANG Nan-nan, LUO Xing-hong. Influence of segregation on liquid density in the mushy zone of DZ483 Ni-based superalloy[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2012, 48(5): 541–546.
- [12] TIN S, POLLOCK T M. Stabilization of thermosolutal convective instabilities in Ni-based single-crystal superalloys: Carbide precipitation and rayleigh numbers[J]. Metallurgical & Materials Transactions A, 2003, 34(9): 1953–1967.
- [13] YUAN L, LEE P D. A new mechanism for freckle initiation based on microstructural level simulation[J]. Acta Materialia, 2012, 60(12): 4917–4926.
- [14] AMOYAL Y, SEIDMAN D N. The role of hafnium in the formation of misoriented defects in Ni-based superalloys: An atom-probe tomographic study[J]. Acta Materialia, 2011, 59(9): 3321–3333.
- [15] HIDA T, GUTHRIE R I. The physical properties of liquid metals[M]. Oxford: Clarendon Press, 1988.
- [16] MCDONALD R J, HUNT J D. Convective fluid motion within the interdendritic liquid of a casting[J]. Metallurgical Transactions, 1970, 1(6): 1787–1788.
- [17] MAGIRL C S, INCROPERA F P. Flow and morphological conditions associated with unidirectional solidification of aqueous ammonium chloride[J]. Journal of Heat Transfer, 1993, 115(4): 1036–1043.
- [18] AUBURTIN P, COCKCROFT S L, MITCHELL A. Liquid density inversions during the solidification of superalloys and their relationship to freckle formation in castings[J]. Superalloys 1996, 1996: 443–447.
- [19] MA D X, ZHOU B, BÜHRIG-POLACZEK A. Investigation of freckle formation under various solidification conditions [C]//Advanced Materials Research. Trans Tech Publications, 2011, 278: 428–433.
- [20] 戴永年. 二元合金相图集[M]. 北京: 科学出版社, 2009.
- DAI Yong-nian. Binary alloy phase diagrams[M]. Beijing: Science Press, 2009.

Modeling of constituent-based freckle predictor for nickel-base superalloys

BAO Chao-jun¹, LI Zhen-feng², LIU feng¹, JIANG Liang¹

(1. State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China;

2. Zhuzhou AVIC Power Investment Casting Co., Ltd., Zhuzhou 412000, China)

Abstract: Aiming at the currently shortage of the freckle criterion in the alloy constituents, a constituent-based freckle predictor for nickel-base suppalloy was modeled and verified by the experiment data. The effect of each element on the liquid density was quantitatively analyzed by calculating the solutal expansion coefficient β and the thermal expansion coefficient β_T of each element. The impact of each element was quantified by defining a freckle formation tendency factor. Based on calculations of these variables, a constituent-based freckle predictor was modeled, which can predict the influence between different alloy constituents and freckle formation. Three different equilibrium distribution coefficients k were taken into this model and verified which was the best k value to predict freckle. The results show that the fitting of the number of freckles using the k value based on binary phase diagram is poor, and the linear goodness-of-fit (R^2) maximum is only 0.4; while using the k values of experiment and Thermo-Calc the fitting is good, and the maximum R^2 reach 0.87 and 0.95, respectively. Finally, the P values were calculated for the SX alloys, and the results show that the hafnium has the strongest influence on freckle prevention, tantalum also has beneficial effects though not as pronounced as hafnium; aluminum and rhenium have the stronger promoting effect on freckles, and tungsten is the second.

Key words: freckle; superalloy; constituent; freckle formation tendency factor; equilibrium distribution coefficient; prediction model

Foundation item: Project(621020093) supported by the Independent Innovation Project of State Key Laboratory of Powder Metallurgy, China

Received date: 2018-02-20; **Accepted date:** 2018-12-20

Corresponding author: LIU Feng; Tel: +86-18670324887; E-mail: liufengehe@163.com

(编辑 龙怀中)