

新型高B铸造镍基高温合金的相析出行为

王 良^{1,2}, 胡议文³, 周培山², 王 斌², 郑华林¹

(1. 西南石油大学 机电工程学院, 四川 成都 610500)

(2. 西南石油大学 新能源与材料学院, 四川 成都 610500)

(3. 国家知识产权局专利局专利审查协作四川中心, 四川 成都 610213)

摘 要: 利用JMatPro热力学软件, 研究了合金元素对新型高B镍基高温合金的物相析出行为的影响, 并与实际铸造组织进行对比。结果表明, 新型高B镍基高温合金的铸态组织为典型的铸态枝晶形貌, 主要由 γ 、 γ' 、碳化物、硼化物和 $(\gamma+\gamma')$ 共晶组织(体积分数约15.5%)等组成, 凝固过程中Hf和Ta元素的偏析较明显。热力学计算表明, 对合金熔化温度影响较大的元素为Ti、Ta、Hf、Al、B元素。 γ' 相的开始析出温度及其在900℃析出量随Al含量增加而升高, 而Ti元素的影响相对较小。此外, Ta和Hf合金元素将促进MC型碳化物析出, Cr元素对 $M_{23}C_6$ 碳化物析出量的影响大于对 M_6C 碳化物。硼化物的析出主要受Cr和W元素的影响, 而Mo元素对 M_3B_2 硼化物的析出温度影响显著。随着Co、Cr、W和Mo元素含量增加, μ 相析出量和析出温度均呈现增加的趋势。

关键词: 高B镍基高温合金; 热力学计算; 相析出行为; 硼化物; 碳化物

中图分类号: TG132.3⁺3

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2025)04-1015-11

1 引言

镍基高温合金是应用于飞机发动机和燃气轮机热端部件的最常用高温材料^[1]。提高高温合金的服役稳定性一直是提高发动机推力和燃烧效率的追求。硼(B)作为镍基高温合金中的一种常见元素,一方面可以缩小合金的凝固温度区间,增强合金的流动性,利于铸件充型^[2],另一方面可以形成硼化物,显著影响其力学性能^[3-4]。由于B原子半径较小,在能量上有利于在晶界等松散堆积区域中作为间隙原子发挥作用,而将增加晶界缺陷并抑制高温合金的塑性变形。

尽管已知B充当微合金化晶界强化元素,但根据B的原子尺寸和电子性质,沿晶界偏析的B原子可以作为固溶体或硼化物存在,其作用与存在形式紧密相关^[5-9]。然而,B存在于晶界区域的形式,无论是作为固溶体还是选择性地分配成第二相颗粒,都会显著影响高温合金的服役性能。相关研究表明,B不仅可以强化高温合金的晶界,而且可以通过影响基体 γ 相和沉淀强化相 γ' 之间的错配度以强化合金基体,从而提高合金服役性能^[10-12]。B元素的添加还会影响其他物相的形成。B将降低基体 γ 相的析出温度,抑制 γ 相的形核,并阻碍 γ 相生长,有利于等轴晶镍基铸造高温合金制备^[13]。B不仅影响基体 γ 相,还对其他析出相产生

影响,如碳化物和拓扑密排(TCP)相等。Yang等^[10]发现B添加将抑制 $M_{23}C_6$ 碳化物沿晶界团聚,从而优化晶界碳化物分布,提升合金的服役性能。此外,B元素加入将增加共晶含量及Co、Cr和Mo元素在枝晶间的偏聚程度,进而促进TCP相析出^[14]。

但是,过高的B含量将显著影响硼化物形貌,高含量的B将导致骨架状 M_3B_2 分布于共晶 γ' 相周围,可能成为裂纹萌生和扩展的路径^[15]。刘巧沐等^[13]也发现当K417G合金中B含量达到0.060wt%时,共晶态硼化物在 $(\gamma+\gamma')$ 前沿析出,导致共晶态硼化物与 $(\gamma+\gamma')$ 的界面显著弱化,拉伸和持久性能显著降低。

镍基高温合金涉及多种化学成分,包括Cr、Co、W、Mo、Al、Ti、Ta、Nb及其他微量元素^[16-17]。因此,研究合金成分对物相析出的影响及成分合理化设计是开发一种新型镍基合金的主要任务。目前,通过热力学方法计算是合金成分设计及其物相析出规律研究的重要途径^[18-22]。本研究针对一种较高温度下使用的富B铸造镍基高温合金,利用JMatPro软件计算其热力学相图,计算富B镍基高温合金的主要物相组成及重要析出相的析出规律,分析合金元素对析出相析出规律的影响,并通过与实际冶炼合金对比验证计算的准确性,为高温合金的富B化设计提供理论依据。

收稿日期: 2024-04-02

基金项目: 南充市-西南石油大学市校科技战略合作专项(23XNSYSX0003); 西南石油大学课外开放实验项目(2022KSZ05023)

作者简介: 王 良,男,1989年生,硕士,西南石油大学,四川 成都 610500, E-mail: swpu2017wl@swpu.edu.cn

2 实验

实验用高B新型镍基高温合金的基础化学成分如表1所示。采用KGPS100/2.5真空感应熔炼设备对新型高B镍基高温合金进行熔炼。浇注温度为1480℃,模具预热温度为800℃。

将浇铸后的铸锭切割为标准试样后,研磨抛光,使用2.5 g CuCl₂+30 mL HCl+70 mL CH₃CH₂OH溶液侵蚀后,在XJG-05光学显微镜和ZESSEVO18 SEM扫描电子显微镜下观察微观组织形貌。使用5 mL HNO₃+95 mL CH₃OH溶液在6 V工作电压下对试样进行电解腐蚀,通过SEM观察 γ' 相和其他析出相,利用EDS测试各区域成分并确定主要物相。使用AL-2700B型X射线衍射仪对物相进一步确定,步进角度为0.05°,扫描角度20°~90°,工作电压40 kV,工作电流30 mA。

采用热力学软件JMatPro与相应的镍基数据库进行热力学模拟计算,在恒压平衡条件下,根据吉布斯自由能最小原理确定合金体系中存在的平衡相及其元素组成。通过改变合金中主要析出相的形成元素含量,分析合金元素变化对主要析出的影响规律。当变化某一元素时,其他元素含量采用表1所示。

3 结果与分析

3.1 热力学平衡相图

试验用高B新型镍基高温合金的热力学平衡相图如图1所示,合金的主要平衡析出相为 γ' 相、碳化物(MC、M₆C、M₂₃C₆)、硼化物(MB₂、M₃B₂)及TCP(μ 和 σ)相。随着温度升高, γ' 相体积分数减少, γ 相体积分数增加。另

外,约1360℃时,合金中 γ 相和MC型碳化物几乎同时析出,证明发生了L $\rightarrow$ γ +MC反应。图1b为局部放大图,MC型碳化物非常稳定,在较大温度范围内都没有分解,而M₆C和M₂₃C₆型碳化物只在特定的温度范围内存在。此外,根据热力学计算结果可知,脆性有害 μ 相在720℃以下析出,而 σ 相在400℃以下析出。

在对应于物相的析出峰值温度(T)下,主要相的组成如表2所示。 γ' 相主要富集Ni和Al,Co、Cr、W、Ta和Ti元素具有较高的溶解度。W、Ta和其他元素的固溶体可以增加 γ' 与基体的失配,以提高强化效果^[23-24]。MC型碳化物主要富含Ta、Hf和Ti元素,M₆C型碳化物主要富集Cr、Mo和W元素,M₆C型碳化物中W的含量约34.87wt%。M₂₃C₆型碳化物的主要元素为Cr,含量约76.63wt%。MB₂型硼化物主要富集Ti元素,M₃B₂型硼化物则主要富集Cr、Mo和W元素。此外,有害TCP相(σ 和 μ 相)主要含有Co、W、Cr等元素。

利用JMatPro软件中的Schell-Gullive模型,模拟计算试验镍基合金在凝固过程中合金元素再分配规律,如图2所示。计算结果表明随着凝固过程的进行,固相的质量分数逐渐增加,到凝固末期,Hf、Mo、Ta元素含量增加,主要偏聚于枝晶间,而Cr、Co、W和Al等元素偏聚于枝晶干,对新型高B合金铸锭枝晶间成分的能谱分析也有同样规律。因此在制定均匀化扩散退火和其他热处理制度时应重点考虑Hf、Mo和Ta的偏析问题。

3.2 铸态组织与凝固行为

图3为高B铸造镍基高温合金经真空感应熔炼制备后的微观组织,表3为铸态组织中不同位置的EDS成分分析结果。由图3a可知,合金的铸态组织为典型的铸态

表1 高B镍基高温合金化学成分

Table 1 Chemical composition of high-boron Ni-based superalloy (wt%)

C	Cr	Co	W	Mo	Al	Ti	Ta	Zr	Hf	B	Ni
0.15	8.2	10	10	0.7	5.5	1.04	2.9	0.027	1.26	0.15	Bal.

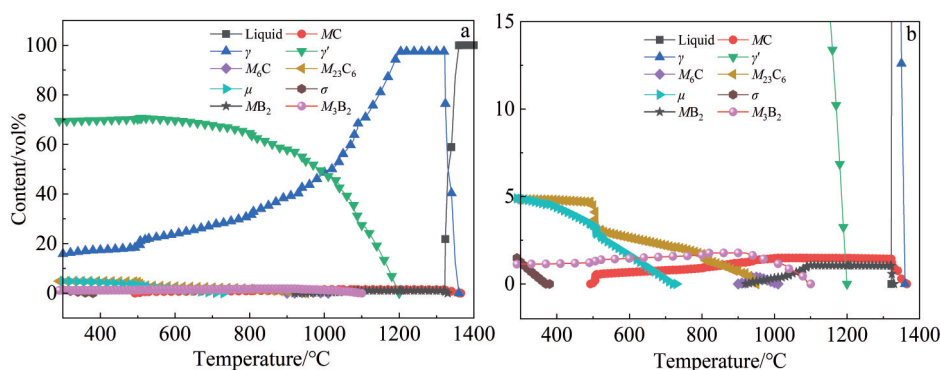


图1 镍基高温合金的平衡相图及局部放大图

Fig.1 Equilibrium phase diagram (a) and partial magnification (b) of Ni-based superalloy

表2 新型高B镍基高温合金主要平衡相在峰值沉淀温度下的成分

Table 2 Composition of main equilibrium phases of new high-boron Ni-based superalloy at peak precipitation temperature (wt%)													
Phase	<i>T</i> /°C	Ni	Al	Co	Cr	Hf	Mo	Ta	Ti	W	Zr	B	C
γ	1323.1	62.25	12.39	10.32	9.58	0.06	0.44	0.71	0.91	3.27	0.004	0.02	0.04
γ′	504.4	70.28	16.99	4.69	2.15	0.13	0.02	1.35	1.83	2.56	0.003	-	-
MC	998.4	-	-	-	0.37	25.56	0.19	17.43	4.077	2.30	0.99	-	49.08
<i>M</i> ₆ C	944.7	25.11	-	5.02	19.45	-	1.27	-	-	34.87	-	-	14.29
<i>M</i> ₂₃ C ₆	465	0.53	-	2.46	76.63	-	0.01	Trace	Trace	0.01	-	4.84	15.84
MB ₂	1106.1	-	Trace	-	0.01	1.35	0.003	Trace	31.84	-	0.12	66.67	-
<i>M</i> ₃ B ₂	910.8	1.01	-	0.72	21.92	-	25.43	0.03	-	10.89	-	40	-
μ	240	22.03	-	45.05	0.86	-	0.67	Trace	-	31.39	-	-	-
σ	249.5	2.42	Trace	33.39	64.15	-	0.01	-	-	0.02	-	-	-

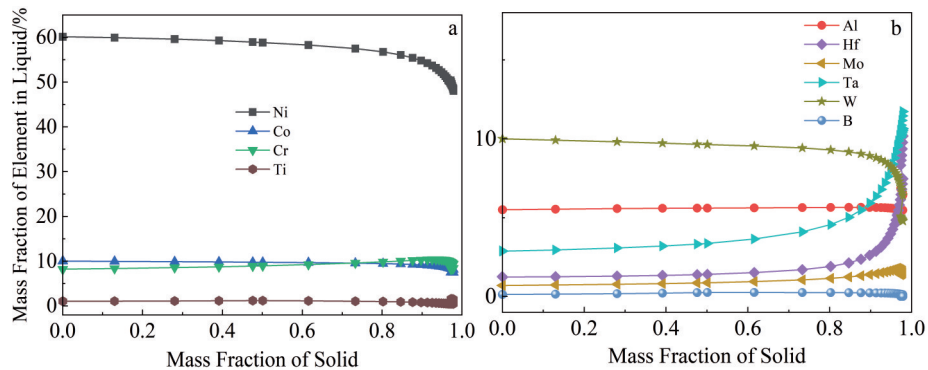


图2 镍基高温合金凝固过程中元素的再分配行为计算曲线
Fig.2 Calculated curves of element redistribution of Ni-based superalloy during solidification

枝晶组织,高温合金在凝固时会形成粗大的组织,其中一次枝晶间距为268.3 μm,二次枝晶间距为54.1 μm。枝晶间的暗色区域为(γ+γ′)共晶组织,经定量分析得出体积分数约15.5%。(γ+γ′)共晶在扫描电镜下观察呈现出典型的葵花状,如图3b所示。硼化物尺寸较小,在晶界和(γ+γ′)共晶前沿呈颗粒状或棒状析出,如图3c所示。当硼化物以颗粒状在晶界析出,可对晶界产生强化作用^[25]。此外,微观组织中还伴随形状不规则的析出相(*M*₆C碳化物),如图3d所示。胡亮等^[21]认为Mo和W元素为*M*₆C碳化物的主要元素,结合表2热力学软件计算和表3中EDS分析结果可知,高B镍基高温合金的*M*₆C碳化物为富Cr和W元素。

图3e为MC型碳化物,主要在凝固过程中形成,*M*为Ta、Hf、Zr、Nb和V等合金元素。大多数MC碳化物与TiC具有相同的晶体结构。根据热力学计算可知,富含Ta和Hf的MC型碳化物析出温度较高(1450 ℃),高于合金的熔点温度,为液析碳化物,通常呈块状或草书状。MC碳化物常分布于凝固枝晶间,MC碳化物中较高的Hf元素会在MC/基体界面产生较高的晶格失配,并且碳化

物往往呈块状,而大尺寸块状MC碳化物不利于高温合金的韧性和疲劳性能^[26]。此外,基体上析出大量的γ′相,且γ′相形状以方形分布为主,如图3f所示。

对表3所示的铸态组织枝晶干和枝晶间组织EDS结果分析可知,最先凝固的枝晶干含Co、W等负偏析元素,而最后凝固的枝晶富Hf、Ti、Mo等正偏析元素。与图2所示的理论计算结果相一致。结合计算结果和实验结果可知,当合金开始凝固时,将释放大量热量,使得γ相在熔融金属中形核,以枝晶的方式生长。随着温度降低,MC型碳化物开始析出,消耗一定量Hf、Ti、Ta元素,而其他元素在残余液相中富集。当偏析元素达到共晶点时,将发生共晶反应,析出葵花状(γ+γ′)共晶^[21]。随着温度继续降低,元素继续在枝晶间富集将进一步析出碳化物,发生MC+γ-基体→*M*₆C+γ′转变,使得MC型碳化物边缘溶解为不规则形状,并析出*M*₆C碳化物。

此外,铸态组织中并未观察到计算结果中的*M*₂₃C₆型碳化物。主要是因为*M*₂₃C₆型碳化物通常需要一定时间时效才在晶界析出,由MC型碳化物转变(MC+γ-基体→*M*₂₃C₆+η)而来^[27]。XRD分析结果检测到样品存在γ′、

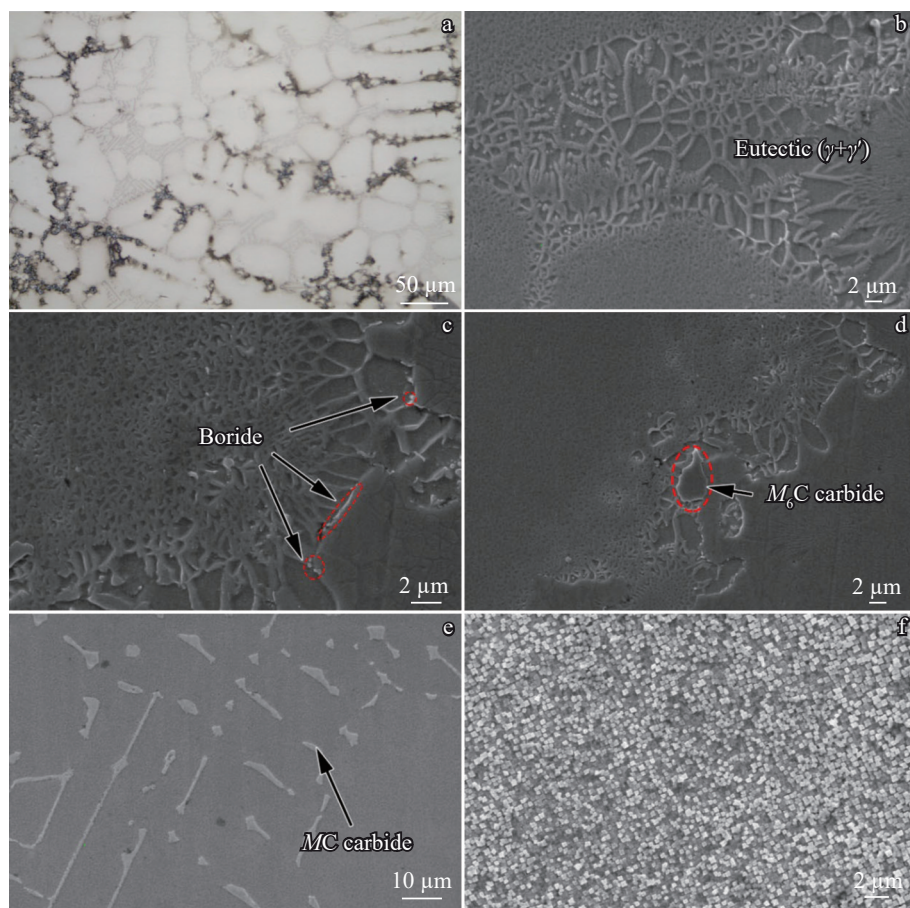


图3 新型高B镍基高温合金铸态组织形貌

Fig.3 Morphologies of as-cast microstructure of new high-boron Ni-based supralloy: (a) optical microstructure; (b) eutectic ($\gamma+\gamma'$); (c) boride; (d) M_6C carbide; (e) MC carbide; (f) γ' phase

MC 和 M_6C 3种析出相,如图4所示,硼化物因含量太少未能通过XRD观察得到。综上可知,新型高B镍基铸造高温合金的铸态组织由 γ (基体)、 γ' 、碳化物(主要为 MC 、 M_6C)、硼化物和($\gamma+\gamma'$)共晶组织组成。

3.3 合金元素对析出相的影响及成分设计

3.3.1 合金元素对初熔点和终熔点的影响

熔点是制定均匀化和固溶处理的重要指标,而合金的宽凝固区间会引起严重偏析,进而导致浇注热裂、性能不均匀等问题^[28-29]。利用JMatPro软件计算Al、Ta、Cr、Co、Hf、Ti、Mo和B元素对初熔点 T_s 、终熔点 T_f 及凝固温

度范围(ΔT)的影响如图5所示。根据图5可知,除B以外的7种合金元素均会导致合金的初熔点和终熔点降低,但是对 ΔT 的影响却存在差异。Mo、Cr和Co元素对合金的凝固温度范围影响较小。Hf含量在低于1.0wt%时对凝固区间的影响不大,但继续添加Hf元素将显著增加合金的凝固温度范围,增加偏析和热裂倾向风险。Al、Ta和Ti对合金的凝固温度范围的影响相似,均为先降低后增加,如图5c、5b。Al含量小于6.0wt%,Ta含量小于2.0wt%,Ti含量小于1.0wt%时,凝固温度范围呈降低趋势。此外,B含量增加将显著降低凝固温度范围,有利于

表3 铸态组织中不同位置的EDS成分分析结果

Table 3 EDS analysis results at different positions of as-cast microstructure (wt%)

Precipitation	Ni	Al	Co	Cr	Hf	Mo	Ta	Ti	W	C	B
$\gamma+\gamma'$	56.03	4.70	8.90	8.08	3.64	0.60	1.94	1.06	7.97	7.09	-
MC	-	-	-	0.25	37.69	-	25.56	8.12	2.30	26.08	-
M_6C	9.4	-	-	29.36	-	7.27	-	-	39.68	14.29	-
Boride	12.39	2.325	0.43	15.19	-	1.78	0.079	-	1.72	24.68	41.40
Interdendrite	55.05	4.22	9.78	7.335	0.80	1.64	1.73	1.59	11.38	4.88	1.58
Dendrite	54.89	4.554	10.26	7.76	0.36	0.69	2.74	0.60	12.18	4.77	1.21

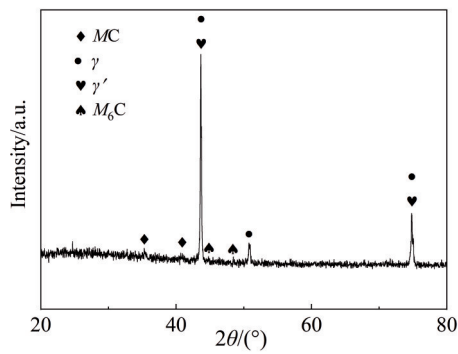


图4 新型高B镍基高温合金 XRD 图谱

Fig.4 XRD pattern of new high-boron Ni-based superalloy

合金热裂倾向性降低^[29],这也证实合金富B化设计的可能性。

3.3.2 合金元素对 γ' 相析出的影响

γ' 相($\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$)为高温合金的主要强化相,显著影响合金的高温性能。图6为Al、Ti和B元素对 γ' 相的析出行为影响曲线。图6a为Al元素含量从4wt%~8wt%变化时, γ' 相析出曲线,随着Al含量的增加, γ' 相的析出温度逐渐增加,析出温度增幅随Al元素含量增加逐渐减缓。 γ' 相在900℃的析出量随Al含量增加而逐渐增加,如图6b

所示。而Ti元素对 γ' 相的影响相对较小,图6c为Ti元素含量从0.5wt%~2.5wt%变化时, γ' 相析出曲线,随着Ti含量的增加, γ' 相的析出温度逐渐增加,且增幅基本保持稳定。 γ' 相在900℃的析出量随Ti含量增加而逐渐增加,如图6d所示。B元素对 γ' 相析出的影响较小, γ' 相含量和析出温度随B元素增加几乎不发生变化,如图6e所示。图6f为高硼合金在900℃下 γ' 相析出量随Al、Ti变化的等值线图。当Al含量为5.6wt%~6.6wt%,Ti含量为0~2.0wt%时, γ' 相在900℃时析出量范围为42wt%~54wt%。

3.3.3 合金元素对碳化物析出的影响

碳化物是最常见的金属间化合物之一。通常为3种不同的碳化物:一次MC碳化物,二次 M_6C 碳化物和二次 $M_{23}C_6$ 碳化物。图7为Ti、Ta和Hf元素含量对富B高温合金液析倾向的影响,纵坐标 ΔT 为MC碳化物析出温度与合金初熔点的温度差。结果表明,3种元素均会增加 ΔT 从而增加合金液析倾向。其中Ti元素对合金液析倾向的影响最大,当Ti含量从1.5wt%增加至2.5wt%, ΔT 由48.2℃增加至146.5℃。因此在合金成分设计过程中,应尽量减少Ti元素,尽量选择下限。

图8为不同Ti、Ta、Hf和B元素含量对一次MC碳化物析出行为的影响。图8a、8b为Ti元素对MC型碳化物析出行为的影响,碳化物的析出量随Ti含量增加而逐渐

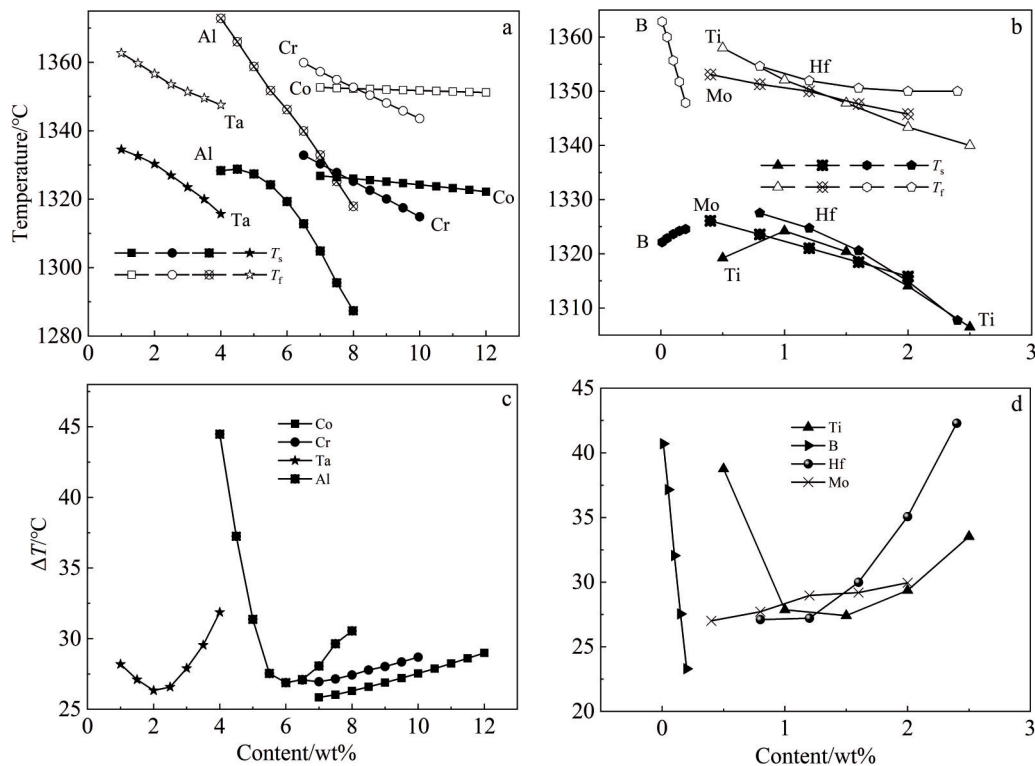


图5 合金成分对初熔点(T_s)、终熔点(T_f)和凝固温度区间(ΔT)的影响

Fig.5 Effect of alloy component on initial melting point (T_s) and final melting point (T_f) (a-b) as well as solidification temperature range (ΔT) (c-d): (a, c) Co, Cr, Ta, and Al; (b, d) Ti, B, Hf, and Mo

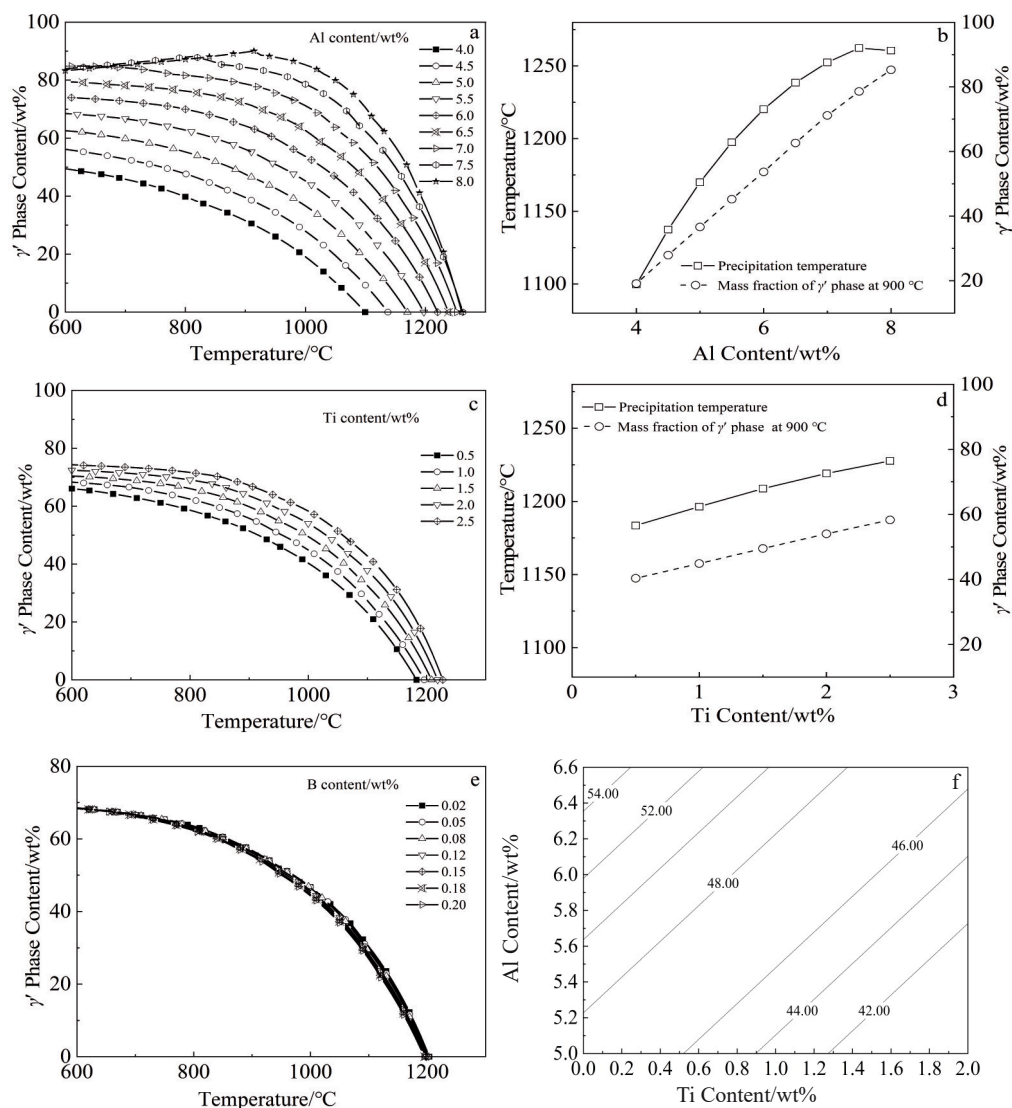


图6 Al、Ti和B元素成分变化对 γ' 相析出行为的影响和 γ' 析出量随Al和Ti比例变化等值线

Fig.6 Effect of Al (a–b), Ti (c–d) and B (e) element component on the precipitation behavior of γ' phase; contour map of γ' precipitation amount at 900 °C as a function of Al and Ti content (f)

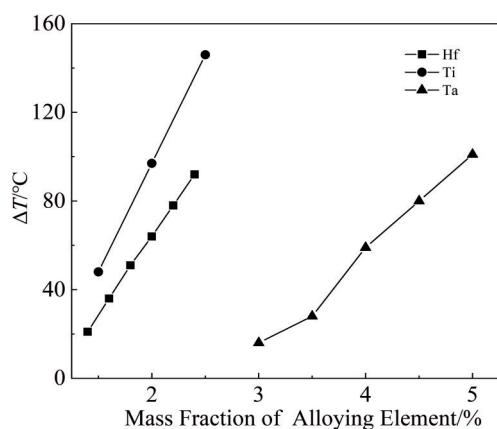


图7 Ti、Ta和Hf元素对一次MC碳化物液析趋势的影响

Fig.7 Effect of Ti, Ta and Hf on the liquid-precipitation tendency of primary MC carbides

降低,而开始析出温度随Ti含量增加而逐渐增加。当Ti元素从0.5wt%增加至2.5wt%时,MC碳化物最大析出量由952.8 °C的2.3wt%降低至1070 °C的2.1wt%(图8a),MC碳化物的开始析出温度由1355.1 °C增加至1463.2 °C(图8b)。图8c、8d为Ta元素对MC型碳化物析出行为的影响,碳化物的析出量随Ta含量增加而逐渐增加。当Ta元素从1.0wt%增加至4.0wt%时,MC碳化物最大析出量由1097.9 °C的2.1wt%增加至965.4 °C的2.3wt%。图8e、8f为Hf元素对MC型碳化物析出行为的影响,趋势基本与Ta元素相似。根据图8d、8f可知,随着Ta和Hf元素含量增加,MC型碳化物的最大析出量先增加后逐渐趋于稳定。随着B元素增加,MC型碳化物析出量和析出温度基本稳定,说明B元素基本不会对MC型碳化物析出行为产生影响,如图8g、8h所示。

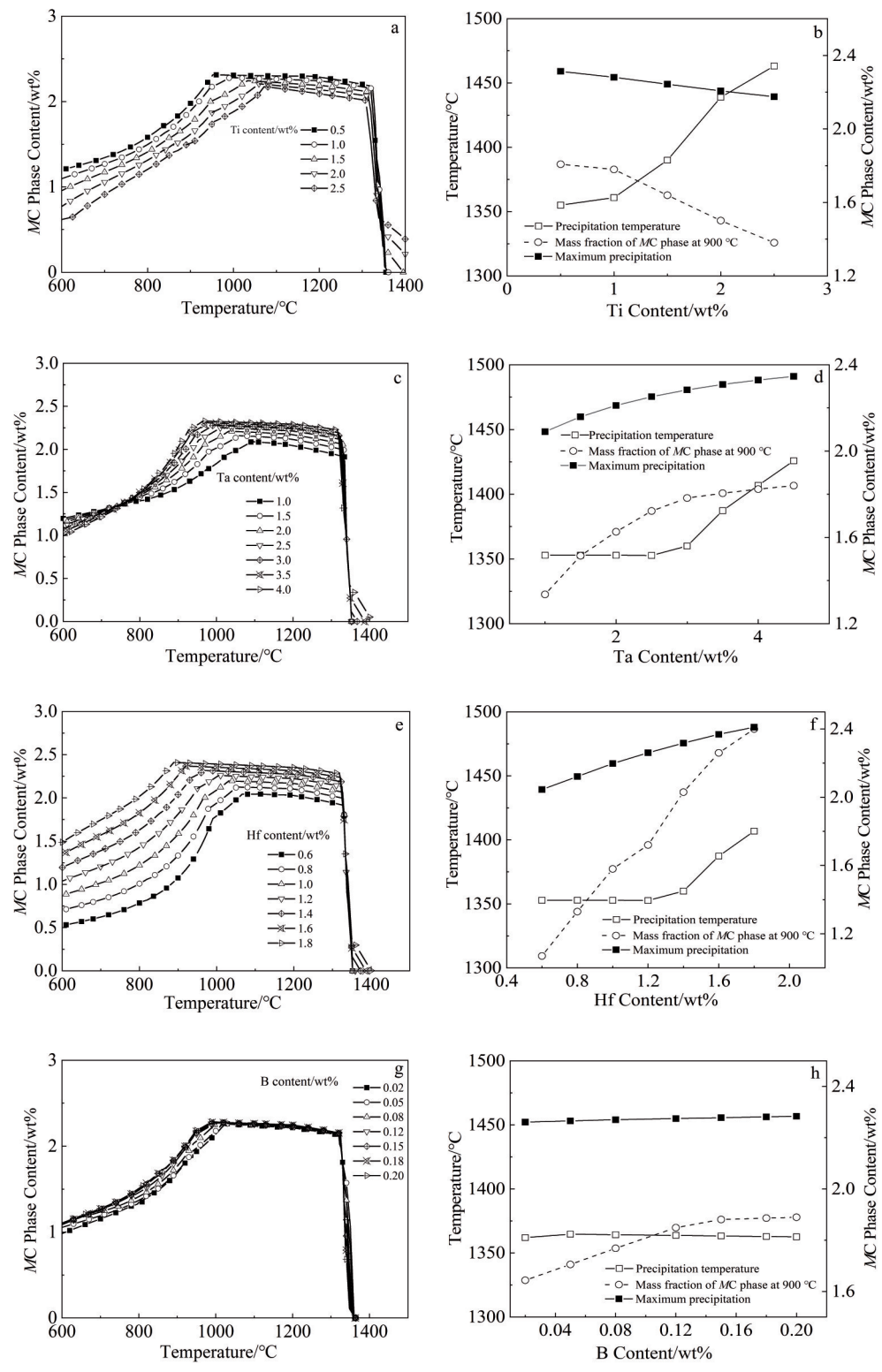


图8 Ti、Ta、Hf和B元素对一次MC碳化物析出行为的影响

Fig.8 Effect of Ti (a-b), Ta (c-d), Hf (e-f) and B (g-h) elements on the precipitation behavior of primary MC carbides

根据表2平衡相成分计算结果和图2微观组织分析可知,富B高温合金中的二次碳化物主要为富W的 M_6C 和富Cr的 $M_{23}C_6$ 碳化物。2种碳化物均有利于合金的高

温性能,且由一次MC碳化物分解而来,分解反应如式(1)和式(2)所示:





图9为W、Cr和B元素对 M_6C 和 $M_{23}C_6$ 碳化物析出温度和析出量的影响。图9a为W元素含量对二次碳化物析出行为的影响规律。当W含量从10wt%增加至12wt%， M_6C 碳化物的析出温度由995.9℃增加至1130.4℃，而最大析出量由0.58wt%增加至2.78wt%。但是，随着W元素含量增加， $M_{23}C_6$ 碳化物的析出温度降低，而对 $M_{23}C_6$ 碳化物的析出量的影响较小。图9b为Cr元素含量对二次碳化物析出行为的影响规律。当Cr元素从7wt%增加至10wt%， M_6C 和 $M_{23}C_6$ 碳化物析出量逐渐增加，而Cr元素对 $M_{23}C_6$ 碳化物析出量的影响大于 M_6C 碳化物，也印证了 $M_{23}C_6$ 主要为富Cr的 $Cr_{23}C_6$ 。图9c为B元素含量对二次碳化物析出行为的影响规律。随着B元素含量增加， M_6C 碳化物析出量逐渐降低，当B元素含量小于0.12wt%时， M_6C 碳化物最大析出量降低速度较快。此外，B元素对 $M_{23}C_6$ 碳化物析出行为的影响较小。

3.3.4 合金元素对硼化物析出的影响

在镍基高温合金中，硼化物中的金属元素多由Mo、Ti、Cr、Co和Ni等元素组成。硼化物具有吸引力，因为它们的粗化速率较慢，其稳定性可以超过MC型碳化物^[25]。在所有硼化物中， MB_2 是最不受关注的硼化物，可能富含Cr或Mo，具体取决于高温合金成分。Theska等^[30]通过第一性原理计算、热动力学建模和实验观察发现 MB_2 在长期暴露期间是稳定的。当热处理温度为1175℃以上，

B在基体中的溶解度开始降低，稳定硼化物形成。因此， MB_2 要在服役过程中逐渐溶解比较困难，细小分散的 MB_2 可在热变形期间通过Zener-Smith钉扎来抑制再结晶^[31]。

图10为合金元素对硼化物析出的影响，根据热力学分析，合金的硼化物主要为 MB_2 和 M_3B_2 硼化物。图10a为Ti元素对硼化物析出的影响。根据表2可知，Ti元素为 MB_2 硼化物的主要形成元素。因此，随着Ti含量增加， MB_2 硼化物的含量逐渐增加，且析出温度有所降低。根据图10a可知，Ti元素对 M_3B_2 硼化物的影响相对较弱。图10b~10d分别为Cr、W、Mo元素对硼化物析出的影响，硼化物析出量主要受Cr和W元素影响。随着Cr元素从6.5wt%增加至10wt%， M_3B_2 硼化物含量先逐渐增加再趋于稳定，当Cr含量从6.5wt%增加至7.5wt%时， M_3B_2 硼化物含量从2.02wt%增加至2.22wt%。W元素对硼化物的影响与Cr元素有相似的趋势，如图10c所示。图10d为Mo元素对硼化物的影响，Mo元素对 M_3B_2 硼化物的析出温度影响显著，当Mo含量从0.4wt%增加至2.0wt%时， M_3B_2 硼化物的开始析出温度由1051.5℃增加至1258.2℃。图10e为B元素对硼化物析出的影响，B元素对 M_3B_2 硼化物的最大析出量影响较大。随着B含量的增加，对 MB_2 硼化物的形成似乎微不足道，这与文献^[13]的结果一致。

3.3.5 μ 相优化

高B镍基高温合金含有较高含量的难熔元素，如W、

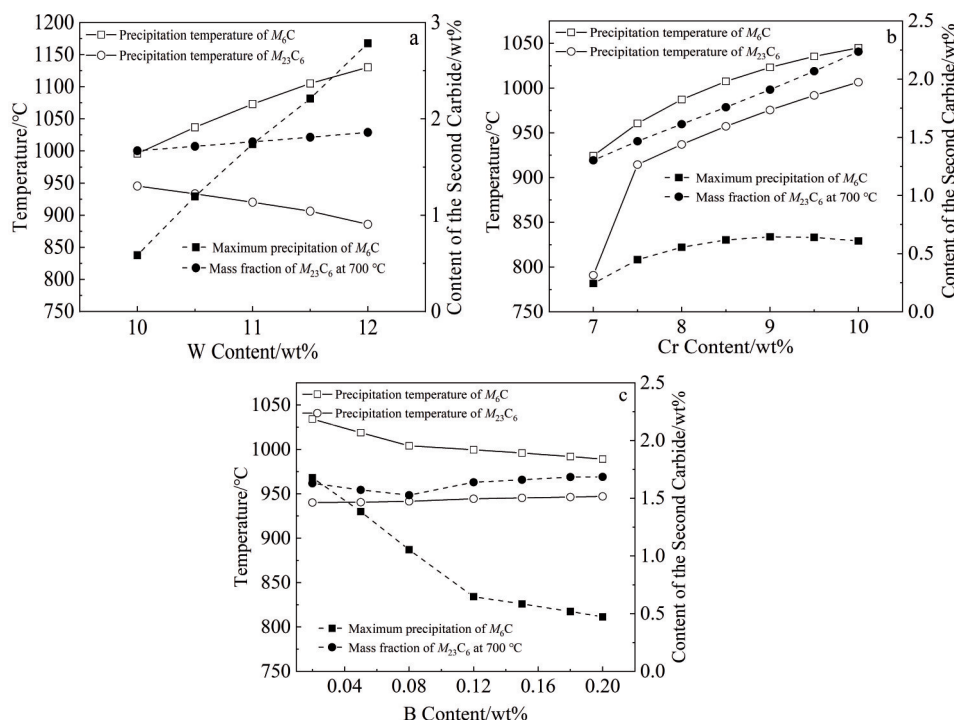


图9 W、Cr和B元素对二次碳化物析出行为的影响

Fig.9 Effect of W (a), Cr (b) and B (c) elements on the precipitation behavior of secondary carbides

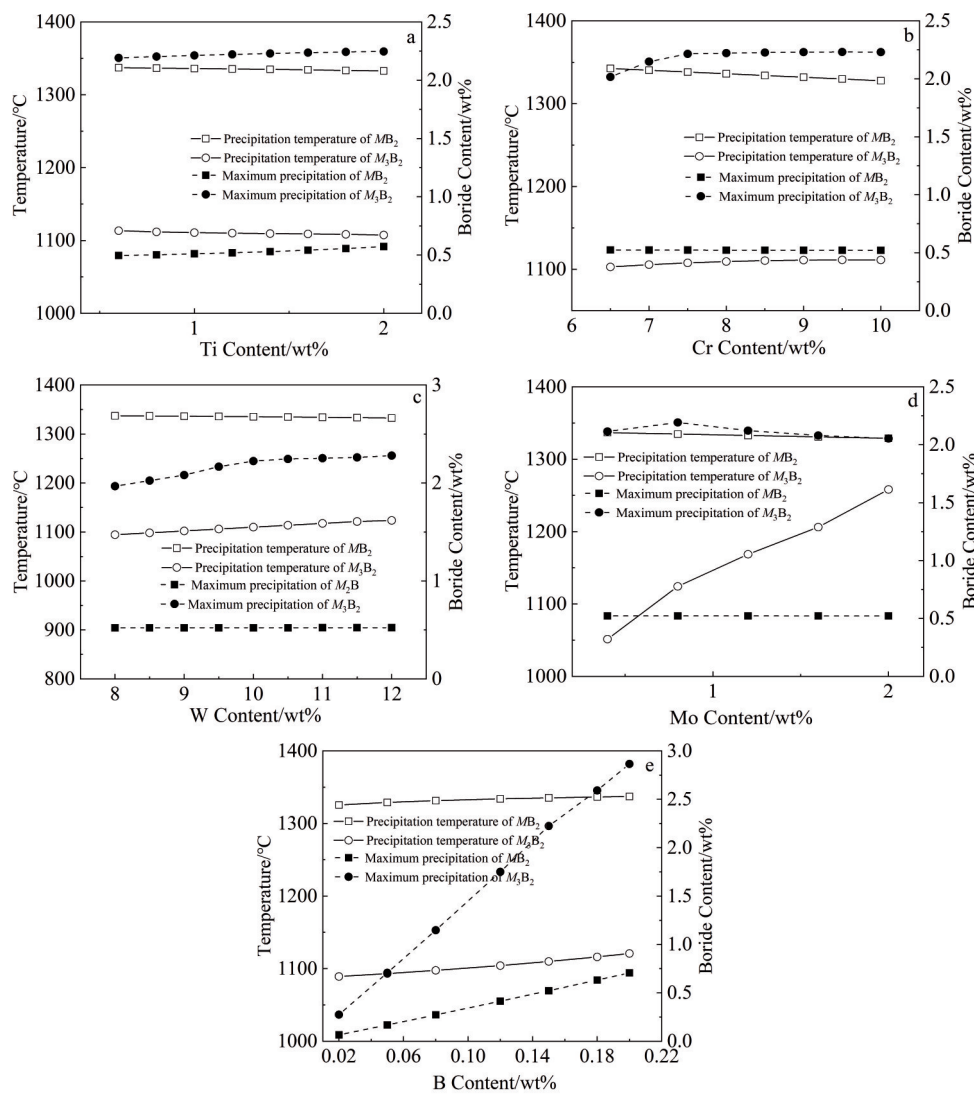


图10 Ti、Cr、W、Mo和B元素对硼化物析出行为的影响

Fig.10 Effect of Ti (a), Cr (b), W (c), Mo (d) and B (e) elements on the precipitation behavior of borides

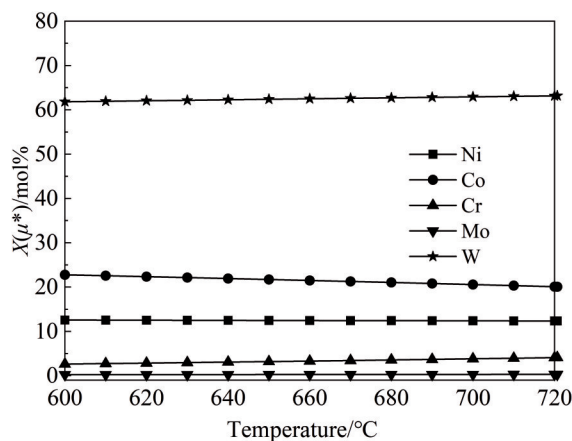
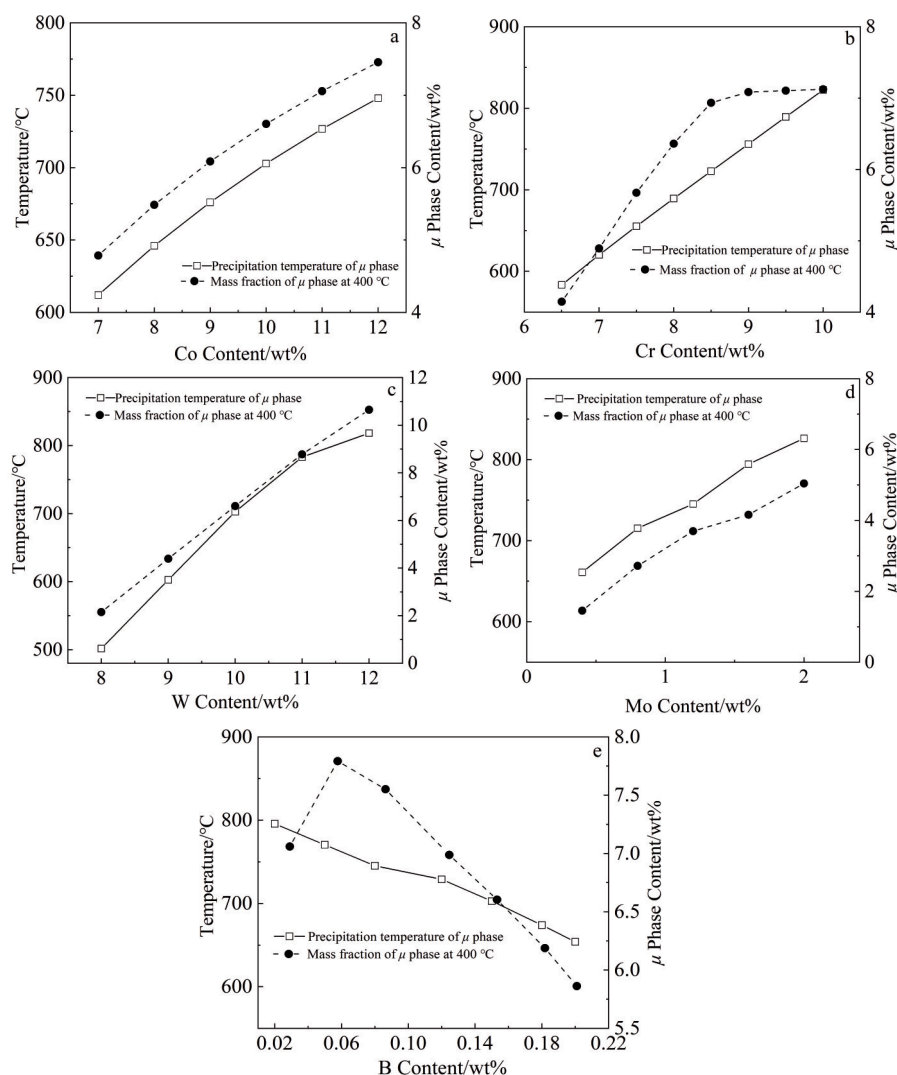


图11 μ 相中各合金元素的摩尔分数随温度的变化

Fig.11 Changes of mole fraction of each alloying element in μ phase along with temperature

Cr等,可能造成合金在长期服役过程中析出有害的TCP相(如 σ 、 μ 和P相等)。根据图1平衡相图可知,高B镍基合金在服役温度范围内存在的为 μ 相。根据表2可知, μ 相中含有W、Cr、Co、Mo和Ni元素等合金元素,图11为600~720 °C区间内合金中 μ 相的主要组成元素随温度变化的趋势,纵坐标表示 μ 相含有的不同的合金元素含量。随着温度升高, μ 相中的W元素含量较高且略有增加,而Co元素略微降低,但合金元素的变化幅度较小。

图12为主要合金元素对 μ 相析出量和析出温度的影响。根据图12可知,随着Co、Cr、W和Mo元素含量增加, μ 相析出量和析出温度均呈现增加的趋势。因此,为了控制 μ 相的析出,这几种元素的含量均不宜过高。因为Cr和Mo元素有利于合金的耐蚀性和强度提高,所以应综合考虑其具体作用。随着B元素增加, μ 相的析出温度逐渐降低,而400 °C时 μ 相析出量先增加后降低,当B元素含量为

图 12 Co、Cr、W、Mo 和 B 元素对 μ 相析出行为的影响Fig.12 Effect of Co (a), Cr (b), W (c), Mo (d), and B (e) elements on the precipitation behavior of μ phase

0.05wt%时,400 °C时 μ 相析出量最高,约7.7wt%,因此,在合金设计时应尽量避免添加该含量的B元素。

4 结 论

1)新型高B镍基铸造高温合金的铸态组织由 γ (基体)、 γ' 、碳化物(主要为 MC 、 M_6C)、硼化物和 $(\gamma+\gamma')$ 共晶组织组成。凝固过程中,Hf和Ta元素偏析较严重,主要偏聚于枝晶间,与热力学软件计算结果基本一致。

2)Ti、Ta、Hf、B、Al元素对合金熔化温度影响较大。 γ' 相的开始析出温度及其在900 °C析出量随Al含量增加而升高,而Ti元素对 γ' 相的影响相对较小。

3)Ta和Hf元素增加将促进 MC 型碳化物析出,Cr元素对 $M_{23}C_6$ 碳化物析出量的影响大于对 M_6C 碳化物。硼化物的析出量主要受Cr和W元素的影响,而Mo元素对 M_3B_2 硼化物的析出温度影响显著。

4)为避免 μ 相析出,应合理控制Co、Cr、W和Mo元素含量。

5)B元素的添加对 γ' 相和 MC 碳化物的析出影响较小,但会使 M_6C 碳化物析出量逐渐降低。当B元素含量为0.05wt%时,400 °C时 μ 相析出量最高。因此,在合金设计时应尽量避免添加该含量的B元素。

参考文献 References

- [1] Liu J, Li J H, Hage F S *et al.* *Acta Materialia*[J], 2017, 131: 169
- [2] Zhou Wei(周 伟), Liu Lin(刘 林), Jie Ziqi(介子奇) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(12): 3082
- [3] Wang H W, Yang J X, Meng J *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2021, 860: 157929
- [4] Ge H L, Yang Y Q, Zheng S J *et al.* *Materials Characterization*[J], 2020, 169: 110569
- [5] Shulga A V. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2007, 436(1-2): 155
- [6] Yan B C, Zhang J, Lou L H. *Materials Science and Engineering A*[J], 2008, 474(1-2): 39
- [7] Zhao M J, Guo Z F, Liang H *et al.* *Materials Science and*

- Engineering A*[J], 2010, 527(21–22): 5844
- [8] Ojo O A, Zhang H R. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2008, 39: 2799
- [9] Huang Z W, Li H Y, Baxter G *et al.* *Journal of Materials Processing Technology*[J], 2011, 211(12): 1927
- [10] Yang F, Hou J S, Gao S *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2018, 715: 126
- [11] Hosseini S A, Abbasi S M, Madar K Z *et al.* *Materials Chemistry and Physics*[J], 2018, 211: 302
- [12] Kontis P, Alabort E, Barba D *et al.* *Acta Materialia*[J], 2017, 124: 489
- [13] Liu Qiaomu(刘巧沐), Huang Shunzhou(黄顺洲), Liu Fang(刘 芳) *et al.* *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2019, 55(6): 720
- [14] Wu Baoping(吴保平), Wu Jiantao(吴剑涛), Li Juntao(李俊涛). *Transactions of Materials and Heat Treatment*(材料热处理学报)[J], 2019, 40(6): 52
- [15] Feng Wei(冯 微), Zhang Huaxia(张华霞), Tian Guoli(田国利) *et al.* *Foundry Technology*(铸造技术)[J], 2019, 40(7): 642
- [16] Reed R C. *The Superalloys: Fundamentals and Applications*[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2008
- [17] Hou Jie(侯 杰), Li Shangping(李尚平), Han Shaolin(韩少丽) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2023, 52(12): 4147
- [18] Meng Fanguo(孟凡国), Kong Shengguo(孔胜国), Li Wei(李维) *et al.* *Journal of Aeronautical Materials*(航空材料学报)[J], 2018, 38(1): 40
- [19] Wang Lu(王 鲁), Yang Gang(杨 钢), Liu Zhengdong(刘正东) *et al.* *Transactions of Materials and Heat Treatment*(材料热处理学报)[J], 2017, 38(4): 193
- [20] An Ning(安 宁), Yuan Xiaofei(袁晓飞), Niu Yongji(牛永吉) *et al.* *Journal of Aeronautical Materials*(航空材料学报)[J], 2018, 38(6): 19
- [21] Hu Liang(胡 亮), Wang Jue(王 珏), Ju Jia(巨 佳) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2022, 51(11): 4219
- [22] Wang C P, Le J P, Chen K Y *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2023, 885: 145633
- [23] Eriş R, Akdeniz M V, Mekhrabov A O. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2023, 936: 167869
- [24] Xu B, Yin H Q, Jiang X *et al.* *Materials Today Communications*[J], 2022, 30: 103164
- [25] Kontis P, Kostka A, Raabe D *et al.* *Acta Materialia*[J], 2019, 166: 158
- [26] Liu R L, Li D Y. *Scripta Materialia*[J], 2021, 204: 114148
- [27] Yu Z H, Liu L, Zhang J. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2014, 24(2): 339
- [28] Yan Xuewei(闫学伟), Tang Ning(唐 宁), Liu Xiaofu(刘孝福) *et al.* *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2015, 51(10): 1288
- [29] Zhou X F, Chen G, Feng Y Y *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2017, 46(5): 1245
- [30] Theska F, Buerstmayr R, Liu H *et al.* *Materials Characterization*[J], 2022, 187: 111881
- [31] Doherty R D, Hughes D A, Humphreys F J *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 1997, 238(2): 219

Phase Precipitation Behavior of New High-Boron Cast Ni-based Superalloy

Wang Liang^{1,2}, Hu Yiwen³, Zhou Peishan², Wang Bin², Zheng Hualin¹

(1. School of Mechatronic Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China)

(2. School of New Energy and Materials, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China)

(3. Patent Examination Cooperation Sichuan Center of the Patent Office, CNIPA, Chengdu 610213, China)

Abstract: The effects of alloying elements on the phase precipitation behavior of a new high-boron Ni-based superalloy were studied using JMatPro thermodynamic software and compared with the actual cast microstructure. The results indicate that the as-cast microstructure of the new high-boron Ni-based superalloy exhibits a typical dendritic morphology, mainly composed of γ , γ' , carbides, borides, and $(\gamma+\gamma')$ eutectic (about 15.5vol%). The segregation of Hf and Ta elements is obvious during the solidification process. Thermodynamic calculations indicate that Ti, Ta, Hf, Al, and B elements have great influence on the melting temperature of alloys. The initial precipitation temperature of γ' phase and its precipitation amount at 900 °C are increased with the increase in Al content, while the influence of Ti element is relatively small. In addition, the Ta and Hf elements will promote the precipitation of MC-type carbide, and the influence of Cr element on the precipitation amount of $M_{23}C_6$ carbide is greater than that of M_6C carbide. The precipitation of borides is mainly influenced by Cr and W elements, while Mo element has a significant impact on the precipitation temperature of M_3B_2 borides. As the content of Co, Cr, W, and Mo elements increases, the precipitation amount and precipitation temperature of μ phase both show an increasing trend.

Key words: high-boron Ni-based superalloy; thermodynamic calculation; precipitation behavior; boride; carbide

Corresponding author: Wang Liang, Master, School of New Energy and Materials, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, P. R. China, E-mail: swpu2017wl@gmail.com