DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2019.07.003

硼对大型高温合金铸件高温拉伸性能的影响

冯　微,张华霞,田国利,孟　宇
(北京航空材料研究院 熔铸中心,北京 100095)

摘　要:研究了含 0.020%B、1 100 ℃高温抗拉强度大于 360 MPa、直径为 ϕ1 120 mm 的镍基高温合金铸件。对铸件本体进行解剖,并在横截面不同部位取样进行化学成分分析和力学性能测试,研究了 B 元素在铸件内部的分布和对性能的影响。结果表明,B 元素偏析于铸件上部(靠近冒口),含量为 0.029%。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,造成铸件上部 1 100 ℃高温拉伸性能显著下降至 300 MPa。因此,建议对于质量大于 1 000 kg 的大型铸件而言,需要兼顾铸造性和硼元素的偏析,为了确保性能,需将硼元素含量做相应调整。

关键词:硼化物;抗拉强度;铸件;高温合金

中图分类号:TG132.3;TG113　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1000-8365(2019)07-0642-05

Effect of Boron on High Temperature Tensile Properties of Nickel-Base Superalloy Large Casting

FENG Wei, ZHANG Huaxia, TIAN Guoli, MENG Yu
(Melting & Casting Center, Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

Abstract: The nickel-based superalloy castings containing 0.020% B, 1 100 ℃ high temperature tensile strength greater than 360 MPa, with 1 120 mm in diameter was studied. The body of the casting was dissected, and the chemical composition and mechanical properties of different parts of the cross section were analyzed to study the distribution of B element in the casting and its influence on the mechanical properties. The results show that the B element is separated from the upper part of the casting (near the riser), and the content is 0.029%. The skeletal M_3B_2 phases distribute in eutectic γ' phase, it may be the path of the crack initiation and propagation, and 1 100 ℃ high temperature tensile properties on the top of casting significantly dropped to 300 MPa. Therefore, it is suggested that for large castings with a mass greater than 1 000 kg, both castability and segregation of boron elements should be considered. In order to ensure the performance, boron element content should be adjusted accordingly.

Key words: boride; tensile strength; casting foundry; superalloy

随着航空发动机等温锻造技术的发展以及锻造温度的提高,具有高抗拉强度的镍基高温合金被用来制造等温锻造用大型模具铸件[1,2]。通常铸件质量高达 1 000~3 000 kg,直径大于 1 000 mm,壁厚大于 150 mm。等温锻造的温度通常在 900 ℃以上,因此对模具的高温拉伸性能具有较高要求。

硼(B)元素是镍基高温合金中的常用添加元素。镍基高温合金中加入 B 元素,一方面降低了合金的固液相线温度,增强合金的流动性,利于铸件充型[3,4],另一方面可形成硼化物,用于固结一定数量的 Cr,Mo,W,Nb 等元素,使基体的电子空位数下降,从而使合金组织更加稳定[5]。

收稿日期:2019-02-19

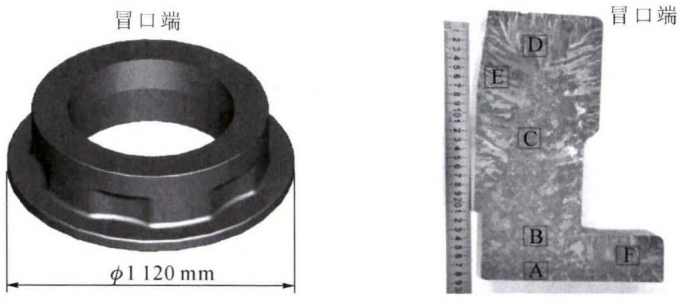
作者简介:冯　微(1982-),女,辽宁开原人,硕士,工程师.研究方向:高温合金铸造工艺及显微组织.
电话:010-62498324,E-mail:fengwei620@163.com

由于镍基高温合金大型铸件体积远大于试验合金,在生产中凝固过程较复杂,因此对合金本身的一些研究未必完全适用于实际生产过程。铸件不同部位由于生产工艺、凝固条件等因素的影响导致形成的组织状态具有较大差异。只有对铸件本体完整的截面进行解剖和研究,才能了解实际生产过程对组织和性能的影响,从而达到改进工艺,改善产品品质的目的。

1　试验材料与方法

1.1　试验材料

本实验用大型镍基高温合金铸件采用真空感应熔炼法熔炼,质量为 1 500 kg,直径为 ϕ1 120 mm(见图 1(a))。铸件合金的主要组成元素为 Ni-10Co-3Cr-15W-3Mo-6Al-2Ti-Nb-2Ta-C,以及微量的 B 元素。熔炼用每个母合金锭质量为 40 kg,在母合金锭上取样进行化学成分分析,确保成分合格后再熔炼浇注



(a)立体图　　(b)截面宏观腐蚀形貌

图 1 铸件宏观形貌图

Fig.1 The macro morphology of casting

铸件。为了确定铸件中 B 元素分布情况，铸件浇注成型后，在其横截面不同部位再次取样进行化学成分分析，并对 B 元素含量异常部位进行显微组织分析和 1 100 ℃拉伸性能测试。

1.2 试验方法

铸件截面试样切割后经吹砂、打磨，对整体截面进行宏观腐蚀，腐蚀试剂采用 $HCl:H_2O_2=1:2$。在母合金锭中部和铸件截面不同部位分别取样 30 g，采用 ICP-AES 法测定各部位主元素的质量百分比。在截面上必要部位取金相试样作显微组织分析，每个部位取 3~5 根力学性能试样进行 1 100 ℃拉伸性能测试。使用 4XC 型光学显微镜(OM)进行低倍组织观察，使用 Nova Nano SEM 450 场发射扫描电镜(SEM)对硼化物、共晶 γ′和碳化物等进行观察，并通过能谱仪(EDS)测定不同相的化学成分。

2 试验结果与讨论

2.1 铸件截面宏观形貌及元素分布

图 1 (a) 为某大型镍基高温合金铸件立体图。图 1(b)为铸件截面宏观腐蚀后的组织形貌，浇注的冒口端位于图 1 上部。结果表明：铸件内部截面无目视可见的疏松、裂纹、冷隔等缺陷，不同部位的组织具有不同特征。依据组织形貌特点可分为表层激冷晶区(A 处)，等轴晶区(B 处)，中心细晶区(C 处)和柱状晶区(D、E 处)。F 处具有等轴晶和柱状晶双重特征。

为了对母合金锭的化学成分和铸件截面不同区域进行比较，本研究在母合金锭中部和铸件截面 A、B、C、D 处分别取样 30 g，采用 ICP-AES 法测定各部位主元素的质量百分比，测试结果如表 1。结果表明：大部分元素在铸件内部分布较均匀，质量分数偏析超过 10%的元素为硼(B)和钼(Mo)。其中，铸件下部 A 区和 B 区域硼元素质量分数比熔炼用母合金中的含量下降了 30%，铸件冒口端附近的柱状晶区(D 区)硼元素含量则升高了 45%左右。

与氢、氧、碳、氮这些典型的间隙元素相比，硼的原子半径最大，具有强烈的微观和宏观偏析倾向。在高温合金中，硼以间隙固溶体或 M_3B_2 的化合态存在。在真空感应熔炼过程中，硼不挥发，也难以被氧化，因而损耗很小[6]。对于高温合金铸锭中硼元素的偏析行为，前人的研究表明[6-8]：在铸锭尺度的宏观范围内，硼具有明显向结构密度较低的晶区偏聚的倾向，另外，硼在高温下扩散系数较大[3]，因此在铸件均匀化处理时，随着 M_3B_2 的溶解，间隙固溶态的硼数量急剧增加，硼明显表现出从外层细晶区在内层柱状晶区的偏聚。本研究中 A 区最为贴近模壳壁，作为激冷晶区具有最大过冷度，是凝固过程最早开始的部位，硼化物来不及生成，大部分硼元素以间隙固溶体存在，因此该区域硼含量低于熔炼用合金锭的含量。柱状晶区(区域 D)与激冷晶区相比，柱状晶沿着垂直于模壳壁的方向生长，凝固过程相对较长，硼化物的形成具有足够的时间和温度条件，因此硼含量相对较高。C 区为中心细晶区，该区域的形成位于 A 区和 B 区之后，同时受到柱状晶区 E 区的挤压，在凝固前期未凝固的元素全部富集在剩余的钢液中，造成成分过冷，上述两条件为硼化物的形成提供了良好的凝固条件和元素条件。

表1 母合金与铸件截面不同部位试样的化学成分对比 w(%)

Tab.1 The chemical component comparison between master alloy and samples from casting

区域	B	Co	Cr	W	Mo	Al	Ti	Nb	Ta	Ni
母合金	0.020	10.00	3.00	14.10	3.00	5.90	2.11	1.02	1.98	余量
A	0.014	10.24	3.16	14.50	2.89	5.85	2.14	1.00	1.89	余量
B	0.015	10.07	3.02	14.10	2.85	5.87	2.14	1.00	1.85	余量
C	0.020	10.02	3.06	13.83	3.10	5.86	2.18	1.01	2.00	余量
D	0.029	9.66	2.96	13.80	3.50	5.87	2.10	1.03	2.01	余量

对于不同部位宏观形貌的形成原因，在前期的研究中已有表述[9,10]。针对前期截面部位的疏松问题以及大块状 M_6C 碳化物的偏析，通过元素调整和浇注系统的改进，在本铸件中已基本消除。本文重点关注大型铸件内部的硼元素和硼化物分布及其对高温拉伸性能的影响。针对此问题，对铸件截面不同区域进行显微组织和力学性能取样分析，深入研究铸件内部硼化物的分布及其对铸件性能的影响。

2.2 铸件截面的低倍组织

图 2(a)~(d)依次为图 1(b)中铸件截面 B、C、D、E 四处未腐蚀状态下的显微组织形貌。由图 2 可见，铸件截面不同部位的硼化物(M_3B_2)形貌和数量具有明显差别。随着凝固过程的进行，M_3B_2 的形貌依次表现为不连续的条块状(图 2(a) 和 2(d))、半连续的颗粒状(图 2(b))和聚集为成片的骨架状(图 2(c))3 种。

在高温合金中，硼是微量的添加元素，硼化物主要以 M_3B_2 的类型存在，一般呈薄片状或枝晶薄片状，其形貌与合金中硼元素含量有关[11]，该元素在镍基合金中溶解度极低，主要集中在晶界和枝晶间，起到强化作用。前人在研究中发现[12,13]，初生 M_3B_2 很稳定，一般呈骨架状或大块状形态，尺寸在几微米到几十微米之间，1 100 ℃以下热处理时没有明显变化。B 处(图 2(a))位于铸件等轴晶区，该区域中 M_3B_2 很少见，在放大 50 倍的视场中可见呈不连续的条状分布在共晶 γ' 周围，结合表 1 中结果可见，B 处硼元素该区域质量分数为 0.015%，低于所用母合金中的含量，硼化物呈不连续的条块状分布。由于 B 处距离模壳表面较近，具有较大温度梯度，凝固过程中形成的化合态硼化物极为有限。W、Cr、Mo 为合金中 M_3B_2 的形成元素，其中 Mo 元素与硼元素具有很强的化学亲和力，在 B 处的 Mo 含量明显低于合金锭中的含量，这一原因也影响 B 处硼化物的形成。C 处(图 2(b))位于铸件中心细晶区，此处 M_3B_2 的形貌与等轴晶区有明显差别，呈半连续的颗粒状分布于晶界上，与共晶 γ' 相连。C 处为中心细晶区，在凝固顺序中靠后，同时该处 Mo 元素含量高于 A 处和 B 处，从凝固条件上和元素分配上更具备硼化物的形成条件，因此该处硼化物呈现出颗粒状形貌。D 处(图 2(c))靠近浇注的冒口端，晶粒以柱状晶为主。在铸件冷却至 900~1 000 ℃时[14]，硼在奥氏体中溶解度降低而析出 M_3B_2 型硼化物，另外，硼具有向枝晶间偏聚的倾向，这也导致柱状晶区硼元素含量升高。该处 Mo 元素含量高于铸件截面其它区域，为硼化物的形成提供了条件。基于上述原因，图 2(c)中 D 处试样的硼化物数量高于其它部位，且形貌聚集成片。E 处(图 2(d))的硼化物图 2(a)类似，但数量有所增加。由于该处为典型柱状晶结构，硼元素在此处容易偏聚，但该部位本身靠近外壁，相对于冒口端具有更良好的冷却条件和更快的冷却速度，因此并未形成聚集成片的形态。

2.3 铸件截面不同区域的高温拉伸性能和试样断口处组织形貌

由于该铸件用于 1 100 ℃的等温锻造过程，因此针对不同区域分别取 3~5 根试样进行 1 100 ℃高温拉伸性能测试。图 3 为各处高温抗拉强度的平均值。结果表明：B 处与 C 处表现出较高的高温抗拉强度，

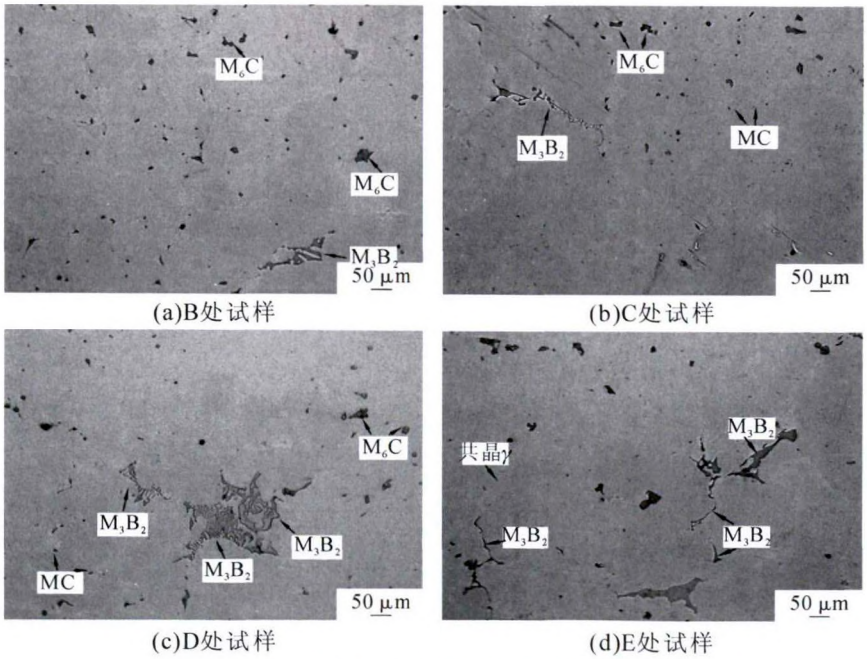


图 2 铸件截面区域的低倍典型形貌

Fig.2 Typical morphology in casting cross section at low magnification

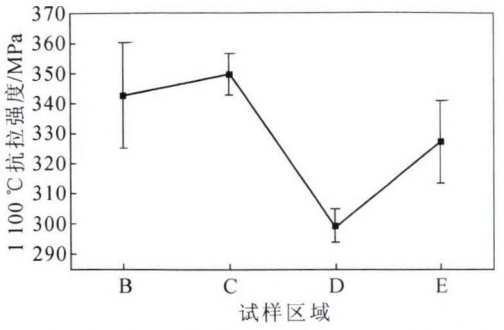


图 3 铸件不同部位试样 1 100 ℃高温抗拉强度

Fig.3 Tensile strength results at 1 100 ℃ of samples from different parts of casting

其平均值为 343 MPa 和 352 MPa，E 处试样下降至 325 MPa，D 处试样显著下降，平均值为 300 MPa。

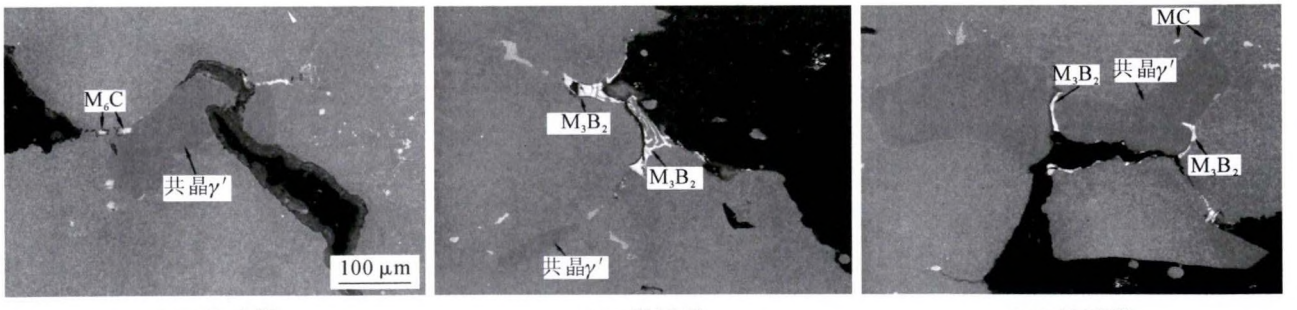
选取高温拉伸断后的试样进行显微组织和裂纹源分析。图 4(a)~ (c)为图 1 中 B、D、E 3 处试样经 1 100 ℃高温拉伸测试后，断口附近的显微组织形貌。图 4(a)中可见，B 处(等轴晶区)试样的断口部位既无大块状碳化物，也没有骨架状或条块状硼化物存在，一次裂纹处分布有少量的尺寸小于 30 μm 的块状 M_6C，裂纹沿着共晶相与基体的接合处扩展。D 处共晶相周围析出大量骨架状硼化物，该相已经碎裂并成为裂纹扩展的路径。E 处试样硼化物呈条块状分布于共晶相周围，裂纹起源并扩展于硼化物与共晶相的接合处，MC 对此没有明显影响。

在扫描电镜 SEM 下可清晰分辨出 M_3B_2 硼化物，共晶 γ′和 M_6C 碳化物 (图 4)，利用能谱分析(EDS)对试样中各相进行化学成分分析，结果如表 2 所示。可见 M_3B_2 的化学成分稳定，在不同试样中元素含量基本一致，除了 45%左右的硼元素外，Mo、W 和 Cr 3 种元素总质量分数在 40%以上，因此该相的形成占据了合金基体中的难溶元素，使合金的电子空位数降低，组织更加稳定。硼化物硬度高，脆性大且难溶，是强晶界强化元素，当以固溶态存在时，能显著提高合金的拉伸和持久性能。然而，当硼含量过高时，合金中会出现大量长片状、针状的 M_3B_2 相[15]，这种相是造成合金过早断裂的裂纹起源，对合金的高温性能产生不利影响。本研究中图 4(b)正是由于硼含量过高，尽管固溶了一部分基体的难溶元素，但是生成骨架状大量分布的硼化物，此时硼元素的固溶作用并没有明显体现，而这种难溶脆性相的存在导致试样力学性能明显下降。材料的高温拉伸性能通常与晶界强度有关，早期研究认为，硼偏聚于晶界，填充了晶界空位，减缓了元素在晶界的扩散，也有报道认为，硼阻碍了 S 向晶界空位的偏析，阻碍了晶界碳化物的生长，从而减缓了晶界的损坏[16]。本研究中图 4 (c) 中共晶 γ′相周围生成了条块状的 M_3B_2，由于条块体积较大，并未对试样的晶界起到强化作用，相反促成了裂纹萌生并加速扩展，使之高温拉伸性能下降。因此，只有硼化物呈固溶态或分散颗粒存在时，才对晶界起到强化作用。

3　结论

(1)在大型铸件中，B 元素分布不均匀。最先凝固的激冷晶区最低，为 0.014%，冒口端柱状晶区高达 0.029%。

(2)与母合金相比，大型铸件 B 元素偏低区域的高温抗拉强度没有明显变化，偏高区域的高温抗



(a)B处试样　　(b)D处试样　　(c)E处试样

图 4 试样断口附近典型组织形貌

Fig.4 The typical microstructure of fracture region

表 2 相的化学成分 *w*(%)

Tab.2 The chemical component of phases

区域	相	B	Co	Cr	W	Mo	Nb	Ti	Ta	Al	Ni
D	M_3B_2	47.2	1.6	7.5	26.7	13	5.5	0	0	0	余量
	共晶 γ′	0	10.3	1.7	4.6	0	0	2.2	0	5.6	余量
E	M_3B_2	45.2	1.5	7.3	27.8	11	5.1	0	0	0	余量
	共晶 γ′	0	9.0	1.7	4.7	0	2.2	2.3	0	6.1	余量

(下转第 648 页)

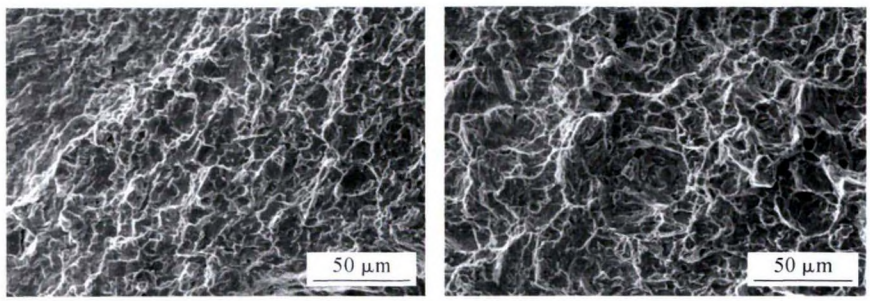


图 5 FSP 裂纹扩展断口 SEM 形貌

Fig.5 SEM images of fracture surfaces of FSP

许多撕裂棱及大量层片状结构，整体表现比较明显的脆性断裂特征。图 5 为 FSP 试样的裂纹扩展断口，韧窝较为明显，还有白色的撕裂棱存在，相比母材，表现一定的塑性，所以经过 FSP 可以提高材料的塑性。

3 结论

(1)经过搅拌摩擦加工，AZ91 镁合金晶粒得到细化，粗大的第二相融入基体。

(2)搅拌摩擦加工之后，材料抵抗裂纹扩展的能力得以提高。

(3)相比母材，搅拌摩擦加工之后裂纹扩展断口出现韧窝表现为明显的塑性。

参考文献：

[1] Baghni I M, 吴荫顺, 李久青, et al. Mechanical properties and potential applications of magnesium alloys [J]. 中国有色金属学报(英文版), 2003, 13(6):1253-1259.

[2] Uematsu Y, Tokaji K, Matsumoto M. Effect of aging treatment on fatigue behaviour in extruded AZ61 and AZ80 magnesium alloys [J]. Materials Science & Engineering A, 2009, 517(1):138-145.

[3] 毛萍莉，王峰，刘正. 镁合金热力学及相图[M]. 北京：机械工业出版社, 2015.

[4] Asadi P, Faraji G, Besharati M K. Producing of AZ91/SiC composite by friction stir processing (FSP)[J]. International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2010, 51(1-4):247-260.

[5] 方洪渊. 焊接结构学 [M]. 北京: 机械工业出版社. 2008.

[6] Cavaliere P, Marco P P D. Superplastic behaviour of friction stir processed AZ91 magnesium alloy produced by high pressure die cast[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2007, 184(1): 77-83.

(上接第 645 页)

拉强度下降 20%左右，该区域出现较多以骨架状聚集成片存在于共晶 γ′周围的 M_3B_2，该相已经碎裂并成为裂纹扩展路径。

(3)在针对大型铸件进行合金成分设计时，需兼顾 B 元素偏析行为和合金流动性，其含量需进一步调整。

参考文献：

[1] 赵会彬，吴昌新，郭灵. 1 100 ℃等温锻造用模具材料的研制[J]. 材料工程，2009，增刊(1)：18-21.

[2] Tongjin Zhou, Wei Feng, Huibin Zhao, et al. Coupling effects of tungsten and mlybdenum on microstructure and stress rupture properties of a nickel-base cast superalloy [J]. Progress in Natural Science:Materials International，2018(28)：45-53.

[3] 赵会彬，冯微，周同金. 大型镍基高温合金铸件中初生 M_6C 碳化物的分布规律[J]. 铸造技术，2017，38(6)：1288-1291.

[4] 郑运荣，郑亮，曾强，等. 初生 M_6C 的形成及其对高钨铸造模具高温合金的影响[J]. 金属学报，2004，40(3)：285-290.

[5] 郑运荣. 我国低铬高钨系列铸造镍基高温合金的发展与应用[J]. 航空材料学报, 2003(23):230.

[6] 裴丙红. 论 GH901 合金真空熔炼铸锭中硼的宏观偏析[J]. 特钢技术，2006，12(48)：5-13.

[7] 周静怡，赵文侠，郑真，等. 硼含量对 IC10 高温合金凝固行为的影响[J]. 材料工程, 2014(8):90-96.

[8] 贺信莱，褚动义，柯俊. 硼向奥氏体晶界的非平衡偏聚[J]. 金属学报,1982, 18(2)：1-9.

[9] 冯微，赵会彬，周同金，等. 一种镍基合金铸件高温拉伸性能的研究[J]. 铸造, 2017, 66(12)：1313-1316.

[10] Tongjin Zhou, Hongsheng Ding, Xiuping Ma, et al. Microstructure and sterss-rupture life of high W content cast Ni-based superalloy after 1 000~1 100 ℃ thermal exposures [J]. Materials Science &Engineering A, 2018(725)：299-308.

[11] 李玉清，刘锦岩. 高温合金晶界间隙相[M]. 北京：冶金工业出版社，1990.

[12] 郑亮，肖程波，唐定中. 高 B 低 C 高温合金 K405B 组织及性能研究 // 动力与能源用高温结构材料第十一届中国高温合金年会论文集[C]. 北京：冶金工业出版社，2007，309-312.

[13] 郑运荣，蔡玉林，高平. 微量合金化对 K5 合金凝固过程的影响[J]. 航空材料学报，1983，3(1)：23-29.

[14] 陈国胜，金鑫，周奠华，等. 硼含量对镍基合金 GH4049 晶界析出相和高温性能的影响[J]. 金属学报，2005，41(6)：622-626.

[15] 范映伟，候淑娥，宋尽霞，等. B 含量对 IC6 合金微观组织的影响[J]. 中国有色金属学报, 2005：15(10)：57-61.

[16] 史世凤，胡博炜，范强，等. 合金成分和工艺参数对镍基铸造高温合金 GMR235 组织和性能的影响 [J]. 稀有金属材料与工程，2011，40(11)：2038-2042.