

微量元素对 K418B 合金显微组织和力学性能的影响

张楚博, 郭丰伟, 陈金宾, 张丽辉

(中国航发北京航空材料研究院, 北京 100095)

摘要: 研究了微量元素Mg对K418B合金铸态组织以及力学性能的影响。采用热力学计算软件JMatPro对K418B合金中相的稳定性及体积百分比进行计算。借助附带的能谱仪(EDS)的扫描电镜(SEM)对两种合金的显微组织及其成分进行分析。使用Image-Pro Plus软件对碳化物、 γ' 相和共晶相的尺寸以及体积分数进行统计分析。拉伸性能测试分别按照HB 5143和HB 5195的规定在23 °C(室温)和750 °C(中温)下进行。760 °C/530 MPa和982 °C/152 MPa持久测试按照HB 5150进行。结果表明加Mg后对K418B合金的力学性能有所提升。

关键词: 镍基高温合金; K418B; 微量元素; 显微组织; 力学性能

K418B合金铸造性能良好, 900 °C以下具有较高的抗蠕变强度、热疲劳和抗氧化性, 主要用于900 °C以下工作的燃气涡轮导向叶片和转子叶片及整体涡轮^[1-2]。

在不改变既定合金的主成分前提下, 微量元素合金化是高温合金提升性能的重要途径。高温合金发展历程上已经通过B、Zr、Hf、Ce、Y、Ca、Mg、P等元素的微合金化在不同牌号的高温合金上提升了部分力学性能或高温抗氧化性能, 同时不显著影响合金其他性能^[3-5]。而对微量元素Mg的影响研究较少, 目前能够确定的是微量元素Mg的添加能够显著提升部分高温合金的抗蠕变性能、持久性能, 并改变合金断裂行为^[6-10]。而Mg对铸造镍基高温合金性能的影响研究目前仍较少。Mg的添加在业界被公认为吸氧剂、固硫剂, 其有益影响最终体现在合金的力学性能上^[11]。因此, 需要更多的研究来了解微量元素Mg对K418B合金性能的影响以及在组织的变化。本文重点讨论了微量元素Mg对K418B合金铸态力学性能与组织的影响, 为微量元素Mg元素在K418B合金中的应用提供理论依据。

1 试验材料及方法

试验用K418B母体合金在1 000 kg真空感应炉中熔炼(VIM), 然后将熔炼的液态合金浇注成 $\phi 90$ mm的合金锭, 化学成分见表1。再将合金锭在真空感应炉中重熔后浇入表面细化壳型内获得等轴晶试棒。重熔K418B合金在浇注前加入镍-镁中间合金, 成分如表2, 同时充入氩气保护。壳型预热温度为950 °C, 浇注温度同为1 460 °C。浇注后将试棒加工成性能试样。

为了预测合金中相的稳定性以及体积百分比, 使用热力学计算软件JMatPro进行模拟。

为了更精确地研究显微组织的变化, 使用扫描电子显微镜(SEM)对样品进行

表1 K418B合金的化学成分

Table 1 Chemical composition of K418B alloy

w_B /%

C	Cr	Mo	Nb	Ti	Al	B	Zr	Ni
0.05	12.0	4.5	2.0	0.7	6.0	0.01	0.1	余量

作者简介:

张楚博(1991-), 男, 硕士, 工程师, 主要从事高温合金铸造工艺的研究。电话: 010-62498318, E-mail: 1720011577@qq.com

中图分类号: TG132.32

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2024)

02-0160-07

收稿日期:

2023-04-03 收到初稿,
2023-12-10 收到修订稿。

表2 K418B合金（加Mg）的化学成分
Table 2 Chemical composition of K418B (including Mg) alloy

	C	Cr	Mo	Nb	Ti	Al	B	Zr	Mg	Ni
$w_B / \%$	0.05	12.0	4.5	2.0	0.7	6.0	0.01	0.1	0.006	余量

观察。SEM配备了能量色散X射线光谱仪（EDS）对所观察的显微组织进行成分分析。使用Image-Pro Plus软件对碳化物、 γ' 相和共晶相的尺寸以及体积分数，进行统计分析。

拉伸测试按照HB 5143和HB 5195的规定在25 °C（室温）和750 °C（中温）进行测试。持久测试按照HB 5150规范进行，分别进行760 °C/530 MPa以及980 °C/152 MPa下的测试。拉伸以及持久数据均为3根试样的平均值。

2 试验结果及分析

2.1 热力学计算

图1a为温度范围在600~1400 °C之间预测的平衡相及其体积分数。图1表明，在高于1350 °C的温度下，仅存在液相。 γ 和液相在1298~1350 °C之间共存。在

1317 °C时会析出 M_3B_2 化物，在1307 °C析出MC碳化物，在1194 °C时析出 γ' 相，在1162 °C析出 $M_{23}C_6$ 碳化物，在620 °C会有微量TCP（ μ 相）生成。

图1b是图1a的局部放大图。该图表明在低于1162 °C的条件下，MC型碳化物有消失的趋势，逐渐被 M_3B_2 型硼化物以及 $M_{23}C_6$ 型碳化物取代。在低于620 °C的条件下， μ 相逐渐析出。

2.2 微量元素对 γ' 的影响

K418合金中的 γ' 相主要呈粗大的立方形颗粒弥散分布在白色 γ 基体相中，而 γ' 相以及 γ 相都为面心立方的结构， γ' 相总在 γ 相上共格析出，在合金中起到第二相强化的作用。 γ' 相呈较规则立方形形貌（图2a）， γ' 相平均尺寸约为0.54 μm ，体积分数为54%。

图2b为添加Mg元素的K418B合金的显微组织照

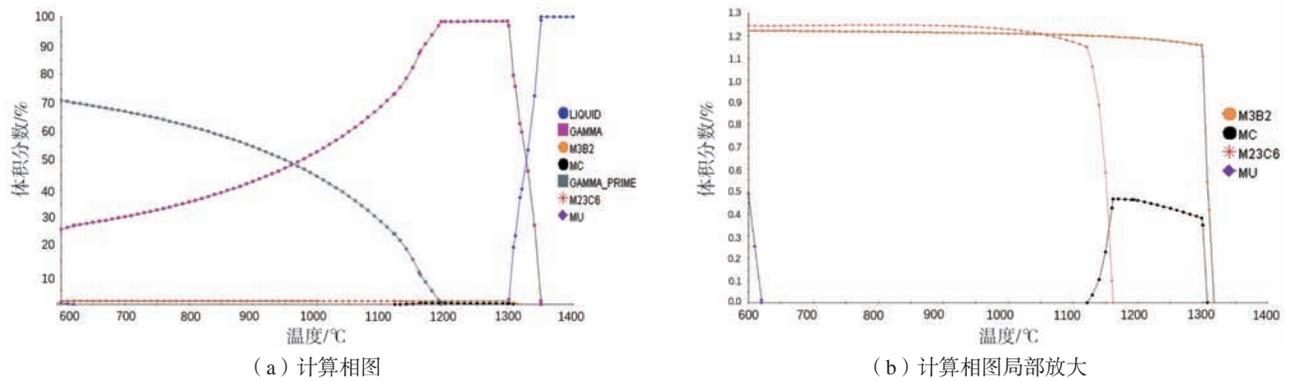


图1 热力学计算相图
Fig. 1 Thermodynamic calculation phase diagram

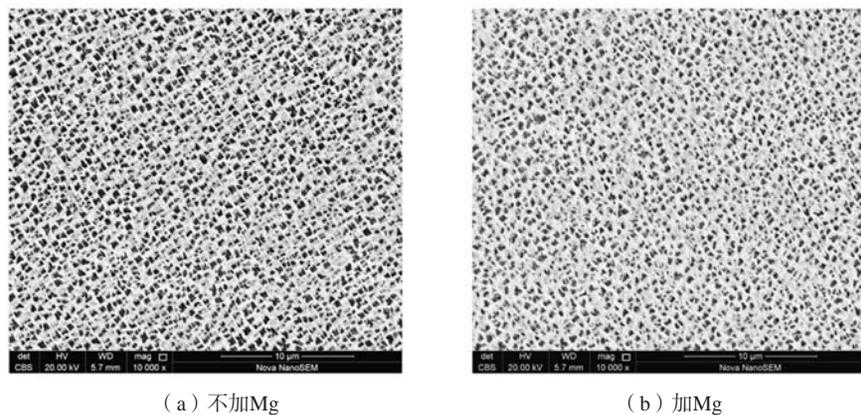


图2 Mg元素对K418B合金 γ' 形貌的影响
Fig. 2 Effect of Mg on γ' phase of K418B alloy

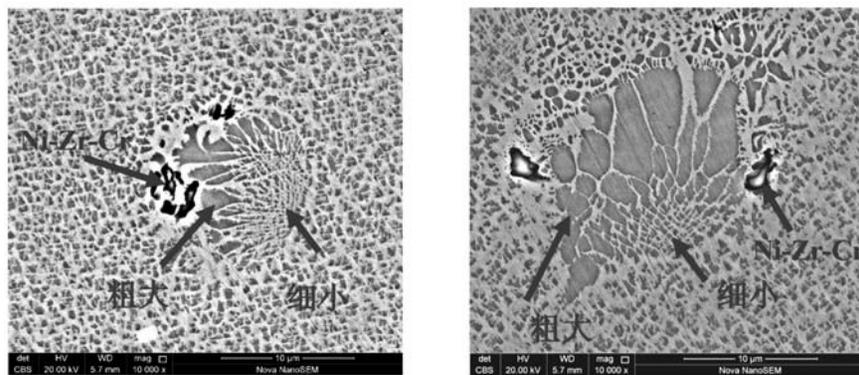
片, γ' 相呈不规则的立方形形貌, 弥散分布在 γ 基体中, γ' 相平均尺寸约为 $0.37 \mu\text{m}$, 体积分数为52%。与 K418B相比, γ' 相尺寸明显变小, 数量相对变少。可见, 微量元素Mg的添加能显著改变合金中 γ' 相的尺寸和分布, 使合金中 γ' 相尺寸变得细小, 体积分数略微减少。

加入Mg元素的合金中, γ' 相的形态和尺寸发生了明显的变化。一般认为 γ' 相形态变化受错配度影响, 方形 γ' 与 γ 基体的相界面为位错型或部分位错型, 球形 γ' 与 γ 基体的相界面则为共格型, 且共格应力随错配度增大而增高^[12-13], 所以当合金中错配度小时, γ' 相就为球形, 当错配度大时, γ' 相就呈方形。在合金中加入微量元素, 在一定程度上会影响合金中元素在 γ 和 γ' 两相中的分配比, 进而影响合金性能。Mg元素具有较大的原子半径, 加入后主要溶入 γ 基体中, 使 γ 基体相的晶格常数增加。同时Mg元素的加入也减少了Nb、Zr等其他半径较大原子在 γ 基体中的含量, 使

其在 γ 和 γ' 两相中的分配系数发生变化, 并使其排斥的原子及部分Mg原子溶入 γ' 相, 从而使 γ' 相晶格常数增加, 导致 γ 与 γ' 两相的错配度减小。而 γ' 相的数量直接影响合金性能, 加入Mg元素后 γ' 相数量略微减少, 合金强度略微下降。

2.3 微量元素对 ($\gamma+\gamma'$) 共晶的影响

K418B合金中的 ($\gamma+\gamma'$) 共晶存在于最后凝固的枝晶间区域, 共晶组织的数量能显著影响合金性能, 如图3a, 图中葵花状组织为 ($\gamma+\gamma'$) 共晶相, 它主要分布在枝晶间区域。葵花状 ($\gamma+\gamma'$) 共晶的中心区域部分由细小量多的共晶组织组成, 细小的共晶外则为粗大的 γ' 相组成。此处 γ' 相之间的间隙也较大且不均匀, 在粗大的 γ' 相边缘一般则存在一些不连续的金属间化合物 (Ni-Zr-Cr), 葵花状 ($\gamma+\gamma'$) 共晶相平均尺寸为 $10\sim 11 \mu\text{m}$ 。



(a) 不加Mg

(b) 加Mg

图3 Mg元素对K418B合金 ($\gamma+\gamma'$) 形貌的影响

Fig. 3 Effect of Mg on ($\gamma+\gamma'$) phase of K418B alloy

图3b中为合金加Mg后的 ($\gamma+\gamma'$) 共晶相, ($\gamma+\gamma'$) 共晶相同样为葵花状, 主要分布在枝晶间区域。加Mg后葵花状 ($\gamma+\gamma'$) 共晶的中心区域部分由细小量多的共晶组织组成, 细小的共晶外则为粗大的 γ' 相组成。此处 γ' 相之间的间隙也较大且不均匀, 在粗大的 γ' 相边缘一般则存在一些不连续的金属间化合物 (Ni-Zr-Cr), 葵花状 ($\gamma+\gamma'$) 共晶相平均尺寸为 $18\sim 20 \mu\text{m}$ 。

加Mg后葵花状 ($\gamma+\gamma'$) 共晶中心区域部分 γ' 明显减少, 外侧粗大 γ' 明显增多, 且平均尺寸明显变大。

Mg元素原子半径较大, 很难存在于合金的晶格点阵中, 故它在合金中的固溶度极低, 随凝固过程的进行, Mg元素原子被排斥到凝固前沿液相中, 增加了固-液界面前沿液相中的溶质原子的浓度梯度, 使固液前沿出现成分过冷, 导致凝固温度上升、固液两相区变窄, 使多余的溶质原子被推到固-液界面前沿形成溶质的边界层。越来越靠近溶质的边界层内, 溶

质浓度越高, 形成一种从界面到内部浓度逐步降低的梯度分布的特征, 进而促使 γ' 相的形成元素Al、Nb等在剩余液相中的含量提高。当剩余液相达到共晶成分时, 液相中的Ti、Al等原子来不及扩散, 容易达到形成 ($\gamma+\gamma'$) 共晶形核和长大所需要的含量, 促进 ($\gamma+\gamma'$) 共晶数量的增加。另外, Mg元素加入影响促进共晶合金形成元素的溶质再分配系数, 它的有效溶质分配系数与平衡分配系数之间的关系可以表示为:

$$k_E = \frac{k_0}{k_0 + (1-k_0)e^{-\frac{R}{D_L \delta}}} \quad (1)$$

式中: k_E 表示有效溶质分配系数, k_0 表示平衡分配系数, R 是凝固速度, D_L 代表溶质原子在液相中的扩散速度, δ 为边界层厚度。

因铸造条件相同, 所以对于添加元素后的合金假定其 k_0 、 R 、 δ 是相同的, D_L 不同。从公式 (1) 还可得出, D_L 越小, k_E 越大。凝固时, 当液相达到共晶点 C_E 时的剩余液相体积 f_L 可用公式 (2) 来计算:

$$f_L = (K_E + 1) \sqrt{\frac{C_E}{C_0}} \quad (2)$$

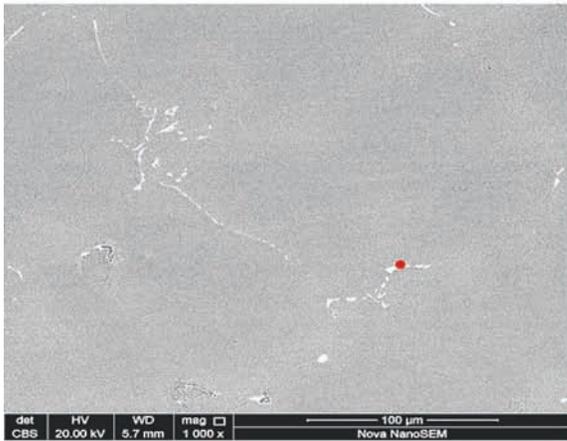
式中： f_L 表示达到共晶的体积分数， C_E 代表共晶的成分， C_0 代表合金的原始溶质含量。

由于液相部分混合，故 $k_0 < k_E < 1$ 。由公式(2)知， k_E 越大， f_L 也就越大，即共晶体积分数也就越多。因此，加入Mg元素会促进($\gamma + \gamma'$)共晶数量的轻微增

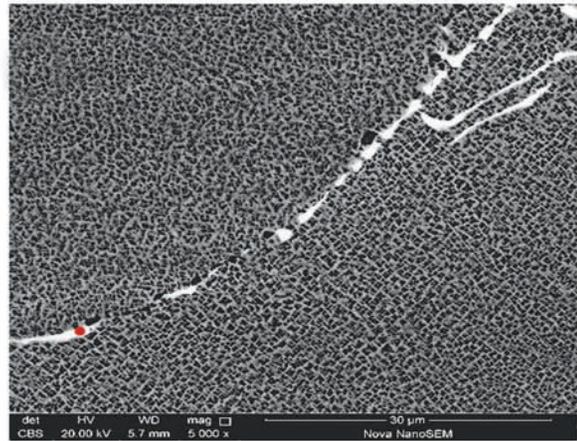
加，进而使合金塑性升高。

2.4 微量元素对碳化物的影响

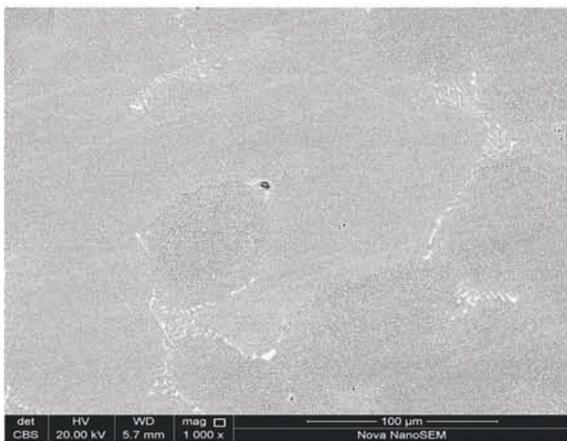
碳化物相的金属原子一般为密排六方或面心立方结构，碳原子一般位于八面体的间隙处，合金中碳元素的含量一般在0.05%~0.2%之间，虽然含量较少，但能显著影响合金的组织稳定性。图4a-b为背散射下



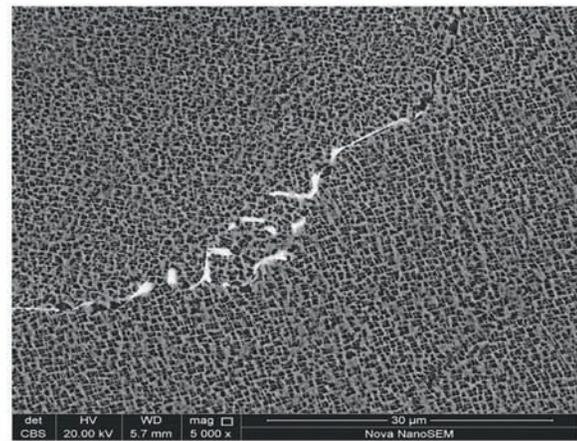
(a) 不加Mg



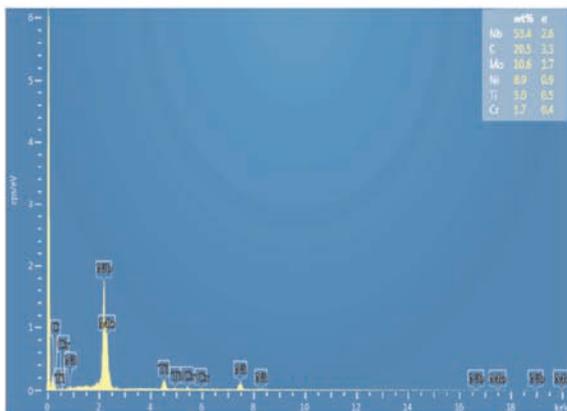
(b) 不加Mg 放大图



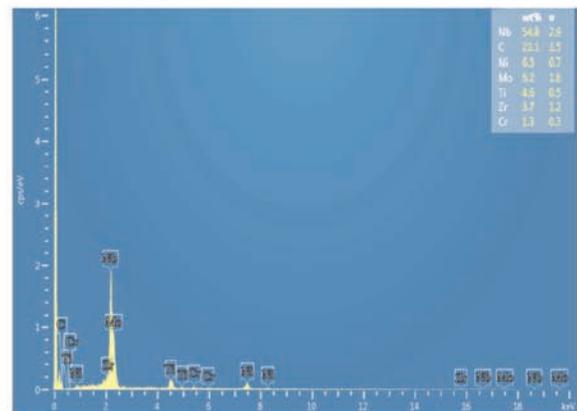
(c) 加Mg



(d) 加Mg放大图



(e) 碳化物能谱1



(f) 碳化物能谱2

图4 Mg元素对K418B合金碳化物形貌的影响
Fig. 4 Effect of Mg on carbides phase of K418B alloy

K418B合金局部枝晶图,经EDS能谱分析知,白色长条以及链状形貌为MC(富含Nb)碳化物如图4e-f,体积分数为1.07%。

图4c-d为添加Mg元素后的合金组织图,与未添加Mg元素的合金组织相比(如图4a-b),加入Mg元素后合金中碳化物的形态发生变化,由原来的长条状变为细小颗粒状,碳化物尺寸变得细小,并且碳化物的边缘也较为圆润,体积分数为1.0%。这说明Mg元素的添加能改变合金中的碳化物形态,并使之细化,从而有益于改善合金性能。

加入合金中的Mg元素偏聚于枝晶间改变了枝晶间的化学成分,因其降低了枝晶间的界面能,也抑制了碳化物的析出。同时加入合金中的Mg元素溶于晶粒内时,因其原子半径较大,引起晶内晶格畸变,增加了碳化物在晶内的形核位置,从而降低了大块状碳化物的析出。因此,加入适量Mg元素不但能提高合金枝晶间的强度,而且会改善枝晶间的塑性^[14],使合金有良好的强度与塑性的配合。

2.5 微量元素对力学性能的影响

室温条件下,添加Mg的K418B合金具有与K418B合金几乎相同的抗拉强度和屈服强度,如表3所示,但塑性略微比K418B合金低。

表3 Mg元素对K418B合金室温拉伸性能的影响
Table 3 Effect of Mg on room temperature tensile properties of K418B alloy

合金状态	抗拉强度 /MPa	屈服强度 /MPa	伸长率/%	断面收缩率/%
加Mg	1 062	812	12.9	14.1
不加Mg	1 079	801	13.5	18.1
合金技术标准要求性能	≥758	≥689	≥5	≥8

但在750℃拉伸条件下,添加Mg的合金具有比未加Mg的合金略高的抗拉强度和屈服强度和更好的伸长率和断面收缩率,如表4所示。可见,Mg对K418B合金的室温性能影响不大,但能提高合金的高温(750℃)塑性。

关于碳化物对高温合金拉伸性能的影响已有大量

表4 Mg元素对K418B合金750℃拉伸性能的影响
Table 4 Effect of Mg on 750℃ tensile properties of K418B alloy

合金状态	抗拉强度 /MPa	屈服强度 /MPa	伸长率/%	断面收缩率/%
加Mg	987	756	18.8	27
不加Mg	985	740	13.4	20.6
合金技术标准要求性能	≥880	≥675	≥10.5	≥18

文献报导, Jarba^[15]研究发现,汉字体网状结构碳化物会降低合金的屈服强度和塑性。Stepanova^[16]指出,分散的碳化物颗粒能略微提高合金的室温屈服和极限抗拉强度。Wasson和Fuchs^[17]发现,微量元素的添加降低了合金在850℃的拉伸性能,其原因在于含碳合金具有较高含量的疏松孔洞,由碳化物和疏松孔洞增加共同导致了拉伸性能的降低。

本研究结果表明,室温下,Mg元素的添加对合金的拉伸强度无明显影响,略微降低了室温塑性。这是因为加Mg后葵花状($\gamma + \gamma'$)共晶中心区域细小的 γ' 明显减少,外侧粗大的 γ 明显增多,共晶平均尺寸明显变大,以及加入Mg元素后 γ' 相数量略微减少, γ' 相形貌不规则所致。

在750℃,Mg元素的添加,提升了塑性以及强度,微量元素的添加改变了合金组织中碳化物的含量以及形貌,对合金的性能起有利作用。碳化物为脆性相,对合金的塑性不利。Mg的添加提高了合金在750℃的强度和塑性,Mg的添加使碳化物呈球块状,块状形貌的碳化物不易发生开裂,因而添加Mg有助于合金在750℃时拉伸性能得到改善。除此之外加Mg的合金组织中 γ' 相,相对减小,有助于提升合金强度。

合金在760℃/530 MPa和982℃/182 MPa条件下的持久性能见表5。在982℃/182 MPa以及760℃/530 MPa条件下,加Mg合金具有较高的持久时间。表明Mg的添加增加了合金的持久时间,伸长率以及断面收缩率两者差异不大。

大多数关于微量元素对合金力学性能影响的研究主要集中在变形过程中碳化物的作用上。有研究表明,一次块状MC型碳化物^[18],二次 M_6C 和 $M_{23}C_6$ 型碳化

表5 Mg元素对K418B合金持久性能的影响
Table 5 Effect of Mg on stress rupture properties of K418B alloy

合金状态	760℃/530 MPa			982℃/182 MPa		
	时间/h	伸长率/%	断面收缩率/%	时间/h	伸长率/%	断面收缩率/%
加Mg	328	5.82	6.88	48.7	10.1	5.4
不加Mg	234	5.61	6.15	45.5	7.2	8.4
合金技术标准要求性能	≥50	≥2	-	≥30	≥5	-

物^[19]和纳米尺寸的 $M_{23}C_6$ 型碳化物^[20]通过钉扎位错对合金起强化作用,但碳化物与基体界面结合力较弱,碳化物开裂形成裂纹又对力学性能产生负面影响^[18, 21]。在一定条件下,碳化物对力学性能的影响取决于其有益作用和有害作用综合作用的结果。Kong^[22]研究发现,微量元素的添加提高了合金低温(850 °C/430 MPa)条件下的蠕变性能,但降低了合金高温(950 °C/210 MPa和1 050 °C/165 MPa)条件下的持久性能。低温蠕变性能的提高归因于显微疏松含量的降低,高温下蠕变性能的降低是因为不规则的相和脆的MC碳化物开裂导致合金在蠕变第一阶段和第二阶段具有较高的蠕变速率。

本研究中,在982 °C/182 MPa和760 °C/530 MPa条件下,K418B合金的持久时间均低于加Mg合金的持久时间。这是因为添加Mg元素后,合金中碳化物的形态发生变化,由原来的长条状变为细小颗粒状,碳化物尺寸变得细小,并且碳化物的边缘也较为圆润,长条状碳化物易与基体界面剥离,使得碳化物本身开裂,成为合金组织中的薄弱区域,对持久性能不利。

颗粒状碳化物在枝晶间以及晶界析出能够起到强化合金的作用,提升了枝晶间强度,使持久性能得到提升。

3 结论

(1) 微量元素Mg的添加能显著改变合金中 γ' 相的尺寸和分布,使合金中 γ' 相尺寸变得细小,体积分数略微减少。加Mg后葵花状($\gamma + \gamma'$)共晶中心区域部分细小 γ' 相明显减少,外侧粗大 γ' 相明显增多,平均尺寸明显变大。

(2) Mg元素的添加能改变合金中的碳化物形态,细化碳化物,从而有益于改善合金性能。室温条件下,添加Mg的合金具有与K418B合金几乎相同的抗拉强度和屈服强度,但塑性略微比K418B合金低。

(3) 在750 °C拉伸条件下,Mg元素的添加,提升了合金塑性以及强度。Mg的添加提升了合金的持久时间,伸长率以及断面收缩率两者差异不大。

参考文献:

- [1] GAMBONE M L, SHENDYE S B, ANDREWS P, et al. Properties of RS5 and other superalloys cast using thermally controlled solidification [J]. *Superalloys*, 2000 (7): 161-170.
- [2] FOOTNER P K, RICHARDS B P. Long-term growth of superalloy γ' particles [J]. *Journal of Materials Science*, 1982 (17): 2141-2153.
- [3] 张鹏, 杨凯, 朱强, 等. 微量元素对镍基高温合金微观组织与力学性能的影响 [J]. *精密成形工程*, 2018, 10 (2): 1-6.
- [4] 李玉清, 陈国胜. 高温合金中微量元素对晶界的作用 [J]. *自然科学进展*, 1999 (9): 1173-1182.
- [5] 徐志超, 马培立. 高温合金中微量元素的作用与控制 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1987.
- [6] 金农, 仲增墉. Mg对高温合金蠕变性能及蠕变裂纹扩展的影响 [J]. *钢铁研究学报*, 1990, (s1): 83-90.
- [7] 郭建亭. 几种微量元素在高温合金中的作用与机理 [J]. *中国有色金属学报*, 2011, 21 (3): 465-475.
- [8] 可大年, 仲增墉. Mg在高温合金GH220中的作用 [J]. *钢铁研究学报*, 1982 (00): DOI10.13228.
- [9] 吕桂枝, 赵炳堃, 李树华, 等. Ca, Mg对镍基高温合金力学性能和热塑性的影响 [J]. *钢铁研究学报*, 1992 (2): 63-67.
- [10] 余乾. 微量元素C和Mg对一种镍基高温合金组织和力学性能的影响 [J]. *航空材料学报*, 2006 (4): 11-13.
- [11] BOR H Y, CHAO C G, MA C Y, et al. The effects of Mg microaddition on the mechanical behavior and fracture mechanism of MAR-M247 superalloy at elevated temperatures [J]. *Metallurgical & Materials Transactions A*, 1999, (30A): 551-561.
- [12] 郭建亭. 高温合金材料学: 上册 [M]. 北京: 科学出版社, 2008.
- [13] 王明罡, 田素贵, 于兴福, 等. Re及温度对单晶镍基合金晶格常数及错配度的影响 [J]. *稀有金属材料与工程*, 2010, 39 (2): 268-272.
- [14] 王伟, 李强, 杨维才, 等. 镍基铸造高温合金的热等静压改性研究 [J]. *金属热处理*, 2014, 39 (1): 85-88.
- [15] STEPANOVA N N, RODIONOV D P, SAZONOVA V A, et al. Structure formation in (001) single crystals of a nickel-based superalloy solidified with TiCN powder addition [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2000, 284 (1-2): 88-92.
- [16] JARBA K A A I. Effect of carbon addition on the microstructure and the mechanical properties of model single crystal nickel-base superalloy [D]. United States—Florida: University of Florida, 2003.
- [17] WASSON A J, FUCHS G E. The effect of carbide morphologies on elevated temperature tensile and fatigue behavior of a modified single crystal Ni-base superalloy [C]. Warrendale: Minerals, Metals & Materials Soc., 2008, 489-497.

- [18] CHEN Q Z, JONES N, KNOWLES D M. The microstructures of base/modified RR2072SX superalloys and their effects on creep properties at elevated temperatures [J]. *Acta Materialia*, 2002, 50 (5) : 1095–1112.
- [19] LIU L R, JIN L, ZHAO N R, et al. Formation of carbides and their effects on stress rupture of a Ni—base single crystal superalloy [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2003, 361 (1-2) : 191–197.
- [20] WANG D, ZHANG J, LOU L H. Formation and stability of nano—scaled $M_{23}C_6$ carbide in a directionally solidified Ni—base superalloy [J]. *Materials Characterization*, 2009, 60 (12) : 1517–1521.
- [21] LIU L R, JIN T, ZHAO N R, et al. Effect of carbon addition on the creep properties in a Ni—based single crystal superalloy [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2004, 385 (1-2) : 105–112.
- [22] KONG Y H, CHEN Q Z, KNOWLES D M. Effects of minor additions on microstructure and creep performance of RR2086 SX superalloys [J]. *Journal of Materials Science*, 2004, 39 (23) : 6993–7001.

Effect of Mg on Microstructure and Mechanical Properties of K418B Alloy

ZHANG Chu-bo, GUO Feng-wei, CHENG Jin-bin, ZHANG Li-hui
(AECC Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

Abstract:

The effects of Mg had been investigated on microstructure and mechanical properties of K418B superalloy. The phase stability and volume fraction of the alloy were simulated by JMatPro. The samples were observed by scanning electron microscope (SEM). The microstructure was analyzed by energy dispersive X-ray spectrometer (EDS). The size and volume fraction of carbide, γ' phase and $(\gamma+\gamma')$ phase were statistically analyzed by Image Pro Plus software. The tensile properties were tested at 23 °C (room temperature) and 750 °C (medium temperature) as specified in HB 5 143 and HB 5 195, respectively. The 760 °C /530 MPa and 982 °C /152 MPa endurance tests were performed in accordance with HB 5150. The results showed that the mechanical properties of K418B alloy were improved by adding Mg.

Key words:

nickel super alloy; K418B; microelement; microstructure; mechanical properties