

# Hf 对一种镍基高硼铸造高温合金凝固行为及疏松情况的影响

侯杰, 李尚平, 韩少丽, 郝志博, 杜梦, 骆合力

(北京钢研高纳科技股份有限公司, 北京 100081)

**摘要:** 研究了 Hf 的添加对一种镍基高硼铸造高温合金显微组织、凝固行为、疏松情况的影响。显微组织分析、差热分析 (DSC)、等温凝固淬火试验结果显示, Hf 在合金的凝固过程中强烈偏析于枝晶间区域, 并在凝固末期以  $Ni_5Hf$  相的形式从残余液相中析出; Hf 的加入降低了合金的液/固相线温度、 $\gamma/\gamma'$ 共晶相和硼化物析出温度, 延缓了合金的凝固过程, 加宽了凝固温度范围, 显著增大了  $\gamma/\gamma'$ 共晶相的含量。自主设计并浇铸一种薄壁管铸件, 渗透检验结果显示 Hf 的加入使得薄壁管的疏松明显减少, 合金的疏松倾向性显著降低。

**关键词:** 铸造高温合金; 高硼; 钪; 凝固行为; 疏松

中图分类号: TG132.3\*3

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2023)12-4147-08

在先进航空装备中广泛采用熔模精密铸造技术成型复杂整体铸件, 可有效提高装备的整体结构性、可靠性, 并减轻结构质量。机匣是航空发动机的重要部件之一。发动机推重比的不断提高使得机匣的服役温度随之升高, 并要求越来越多地采用高结构效率的整体化、轻量化、空心薄壁化和精密化等复杂结构<sup>[1]</sup>。近几十年以来国内外在机匣材料的研发上不断进步, 相继开发出了 IN718 (K4169)、CM939、K4750 等镍基铸造高温合金<sup>[2-4]</sup>, 但已不能满足新一代航空发动机对机匣材料更高承温能力的迫切需求。在传统的铸造高温合金中, Al、Ti 是沉淀强化相  $\gamma'$  相的重要形成元素。为了进一步提高合金的高温力学性能, 需要通过提高 Al、Ti 含量而增加  $\gamma'$  相含量。然而高 Al、Ti 合金在凝固过程中  $\gamma/\gamma'$  共晶相的析出温度一般较高, 共晶相的过早形成削弱了枝晶臂之间的连接作用, 减弱液池之间的补缩, 导致合金的疏松和热裂倾向性增大, 这势必会降低合金的铸造工艺性<sup>[5-8]</sup>。尤其对于机匣这类结构复杂的大型薄壁铸件, 更容易产生疏松、热裂等铸造缺陷, 严重影响铸件的冶金质量及成品率<sup>[9]</sup>。

国内外诸多研究显示, 向镍基高温合金中适量添加 B 能够改善合金的铸造工艺性。B 的加入能够降低合金的固/液相线温度, 加宽凝固温度范围, 使得熔体的流动性更好, 在凝固后期枝晶间区域依然能够有足够的连通, 显著降低合金的疏松倾向性和热裂敏感性<sup>[10-12]</sup>。此

外, B 以形成硼化物的方式固结了 Cr、Mo、W 等元素, 硼化物相比碳化物在高温下更加稳定, 也抑制了合金中 tcp 相的析出, 从而提高合金的高温组织稳定性<sup>[13-14]</sup>。本研究团队曾设计出一种镍基高硼铸造合金<sup>[15]</sup>, 其 800 °C 抗拉强度能够达到 1030 MPa, 高温力学性能十分优异。然而即使采用优化工艺, 使用该合金浇铸出的机匣铸件疏松问题仍较为严重。如何在降低合金力学性能的前提下, 有效提高镍基高硼合金的铸造工艺性, 是亟待解决的问题, 更是突破点。

相关研究指出, Hf 在镍基合金中的适量添加也能够通过改变合金的凝固特征, 降低合金的疏松和热裂倾向性<sup>[16-19]</sup>, 改善铸造工艺性。同时, Hf 作为  $\gamma'$  相形成元素提高  $\gamma'$  相和  $\gamma/\gamma'$  共晶的体积分数, 增加  $\gamma'$  相的强化作用, 从而提高合金的中温强韧性<sup>[17,20]</sup>。然而, 对于 Hf 在高硼镍基合金中的作用, 特别是对铸造工艺性的影响, 目前尚无系统而深入的研究。

为此, 本工作以一种镍基高硼合金为研究对象, 开展 Hf 元素对合金显微组织、凝固行为、疏松情况的影响及机制研究, 为开发具有优异综合性能的新型机匣材料提供理论依据。

## 1 实验

使用真空感应炉熔炼实验用母合金, 主要化学成分如表 1 所示, 其中试验合金 2 是在试验合金 1 的基础上

收稿日期: 2023-01-02

基金项目: 国家科技重大专项 (J2019-VI-0018-0133)

作者简介: 侯杰, 男, 1990 年生, 博士, 北京钢研高纳科技股份有限公司, 北京 100081, E-mail: houjiezhwei@163.com

表 1 试验合金的主要化学成分

Table 1 Main chemical composition of the test alloys ( $\omega/\%$ )

Alloy	Al	Ti	B	Cr	Mo	W	Hf	Ni
1	5.0-6.5	3.0-5.0	0.1	8.0-10.0	2.0-4.0	2.0-4.0	0	Bal.
2	5.0-6.5	3.0-5.0	0.1	8.0-10.0	2.0-4.0	2.0-4.0	1.5	Bal.

添加了 1.5% 的 Hf。母合金经 2 次重熔后，采用相同的浇铸工艺参数浇铸成试棒，除两端的余料用于铸态组织分析、差示扫描量热分析 (DSC)、等温淬火试验，试棒的主要部分经热处理后机加工制成标准拉伸和持久试样，委托国家钢铁材料测试中心开展 800 °C 拉伸和持久试验。热处理制度为 1120 °C/4 h，空冷+900 °C/10 h，空冷。在 NETZCH STA449C 型综合热分析仪上进行 DSC 测量，采用 10 °C/min 的升温速率加热到 1440 °C，随后以 10 °C/min 的降温速率降至室温。采用高纯氧化铝坩埚在高纯氩气保护气氛下进行试验。等温淬试样为  $\Phi 10 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$  的磨光试样，封装入抽真空的石英玻璃管中，放入箱式电阻炉中，随炉升温至 1440 °C 保温 20 min，然后以 10 °C/min 的降温速率降至不同的淬火温度并保温 30 min，迅速淬入 10% 的盐水中急冷以保留该温度下的凝固组织。组织观察试样经抛光和电解腐蚀后，在 OLYMPUS-GX71 型光学显微镜和 JSM-7800F 型场发射扫描电镜下进行分析。为考察合金的疏松倾向性，设计并浇注了一种薄壁管铸件，浇注工艺为 1460 °C 浇注、950 °C 造型。按照 HB/Z 61-1998 对铸件做渗透检验。选

用 ZY31 型自乳化水洗三级高灵敏度渗透液。将薄壁管切割下来，清除表面残留模壳并经吹砂处理后，完全浸入渗透液中 30 min。取出后使用 30~35 °C 的温水喷洗去除表面渗透液，在热空气中循环烘干 10 min，完成后放置在暗房内的黑光灯下进行渗透检验并拍照记录。

## 2 结果与分析

### 2.1 合金的典型铸态组织

试验合金 1 的典型铸态组织如图 1a 所示，可以看到在背散射电子像模式下，灰色状相为  $\gamma/\gamma'$  共晶相，分布于枝晶间区域，其中共晶  $\gamma'$  相被大量的网格状共晶  $\gamma$  相分隔开，整体呈放射状；白色骨架状相为硼化物，分布于共晶相前沿，高倍形貌如图 1c 所示，能谱分析结果见图 2a 和表 2，可见其主要富 Cr、Mo、W 元素，根据原子比推算属于  $M_3B_2$  型硼化物。此外，图 1a 中少量的白色块状相也属于  $M_3B_2$  型硼化物。相关研究显示，硼在镍基高温合金中一般以  $M_3B_2$  型硼化物的形式于枝晶间区域析出，且主要分布在共晶相周围<sup>[21-23]</sup>；枝晶干区域实际是  $\gamma$  和  $\gamma'$  两相区， $\gamma'$  相弥散分布于  $\gamma$  基体中。

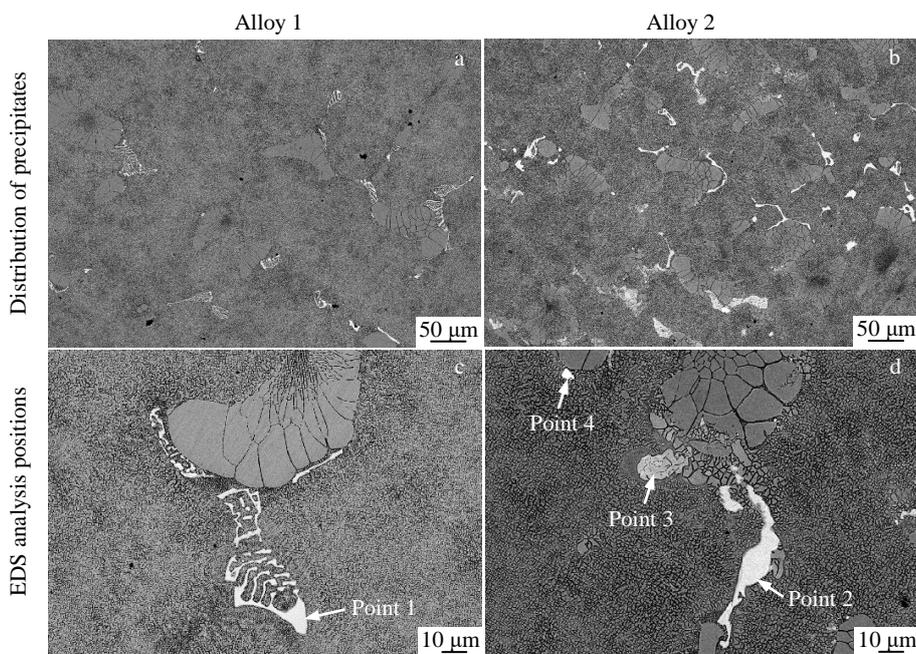


图 1 不同 Hf 含量合金的典型铸态组织

Fig.1 Typical microstructures of the as-cast alloys with different Hf contents

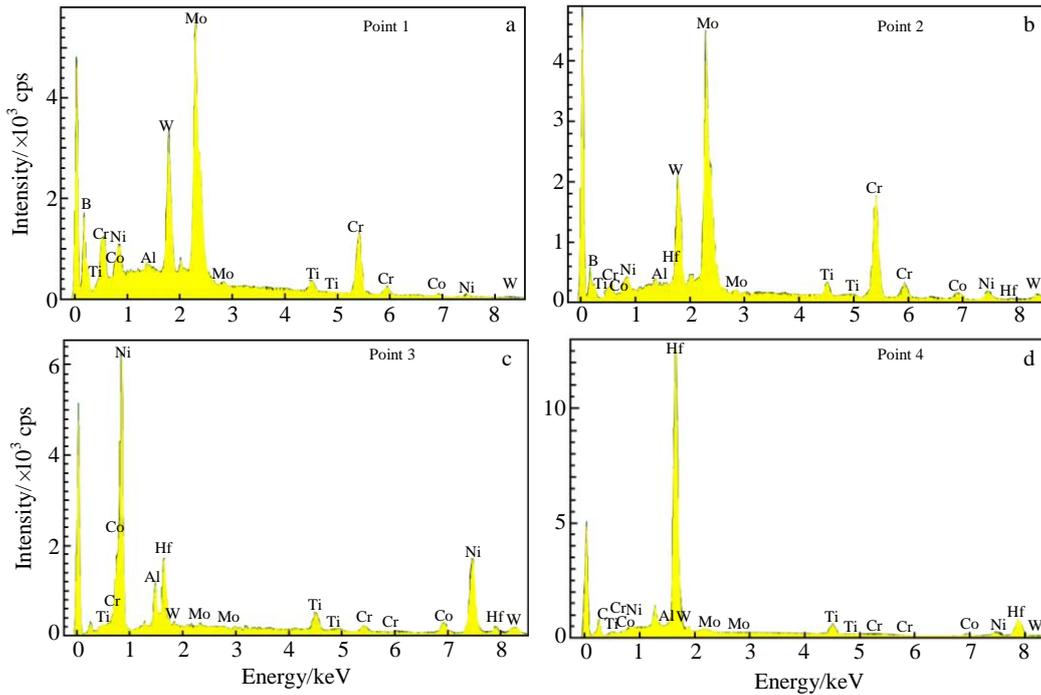


图 2 图 1c 和 1d 中不同位置析出相的 EDS 能谱

Fig.2 EDS spectra of precipitated phase of different points in Fig.1c and Fig.1d

表 2 图 1c 和 1d 中不同点析出相的 EDS 能谱分析结果

Table 2 EDS analysis results of precipitated phase of different points in Fig.1c and Fig.1d (at%)

Point	Precipitate	C	Al	Ti	B	Cr	Mo	W	Hf	Co	Ni
1	Boride	0	0.1	2.3	45.6	23.4	17.2	3.9	0	3.1	4.5
2	Boride	0	0	2.0	49.6	20.6	17.9	4.1	0	2.4	3.3
3	Ni <sub>5</sub> Hf	0	11.2	5.2	0	2.2	0.3	0	7.3	7.0	66.9
4	HfC	58.5	0.4	4.6	0	0.5	0.2	0	30.6	0.8	4.5

试验合金 2 的典型铸态组织如图 1b 所示,  $\gamma/\gamma'$ 共晶相也呈放射状, 与试验合金 1 无明显差异; 硼化物分布于共晶相周围, 也主要富 Cr、Mo、W (见图 2b 和表 2), 外形呈不规则块状; 从图 1d 所示的高倍照片可以看出, 共晶相周围还分布着灰色块状相, 能谱分析结果显示主要成分为 Ni 和 Hf (见图 2c), 结合相关研究结果可推测为 Ni<sub>5</sub>Hf 相<sup>[17,24-25]</sup>。此外还观察到极微量的尺寸仅数微米的白色块状 HfC 相, 由 Hf 与冶炼时加入的坩埚碳反应生成 (见图 2d)。使用 ImagePro-Plus 软件统计各相的体积分数, 其结果列于表 3, 加入 Hf 后, 除生成 Ni<sub>5</sub>Hf 相,  $\gamma/\gamma'$ 共晶相的体积分数明显增大, 硼化物的变化不大。

2.2 凝固路径

通过 DSC 试验分别测得不同 Hf 含量合金的冷却曲线如图 3 所示, 其中特征温度点在图中用字母表示。可以看到, 试验合金 1 存在 3 个明显的放热峰 (B、D、F),

表 3 2 种合金析出相的体积分数统计结果

Table 3 Volume fraction of precipitates in the two alloys

Alloy	Volume fraction of precipitates/%	
	$\gamma/\gamma'$	M <sub>3</sub> B <sub>2</sub>
1	6.8	0.6
2	12.1	0.7

分别代表了冷却过程中的 3 个主要相变, 其中 A 表示合金凝固时  $\gamma$  相首先从液相中析出 (液相线), 并在 B 点达到析出峰值; C 表示随着温度的降低,  $\gamma/\gamma'$ 共晶相从残余液相中析出, 在 D 点达到析出峰值; E 表示凝固末期硼化物从残余液相中析出, 在 F 点达到析出峰值。与之相对应, 在试验合金 2 的冷却曲线上也能够分辨出几个的特征温度点 A'~F', 分别对应  $\gamma$  相、 $\gamma/\gamma'$ 共晶相、硼化物析出。 $\gamma'$ 相的析出是在很宽的温度范围内持续进行, 在降温曲线上并未显示出明显的析出峰。与试验合金 1

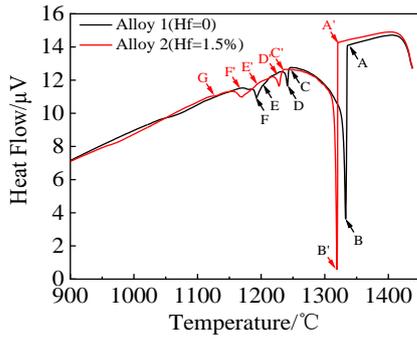


图 3 2 种试验合金的 DSC 降温曲线对比

Fig.3 Comparisons of DSC cooling curves between two alloys

的曲线进行对比,可以看出试验合金 2 的主要放热峰均向低温移动,而且在 1125 °C 还存在 4 个放热峰,实际是由 Ni<sub>5</sub>Hf 相的析出而产生。将 2 种合金降温曲线上的特征温度点列于表 4。以看出 Hf 的添加使得液相线、共晶相析出温度、硼化物析出温度、固相线温度都明显降低,说明 Hf 的加入不仅推迟了凝固过程,还使得合金的凝固温度范围由 166.3 °C 扩大到 200.5 °C。

### 2.3 凝固组织

在 DSC 试验的基础上,通过等温凝固淬火试验确定不同 Hf 含量的合金在凝固过程中各相的析出顺序。图 4 为试验合金 1 在不同温度的等温凝固淬火组织,在

表 4 2 种合金的 DSC 降温曲线特征温度点对比

Table 4 Comparisons of characteristic temperature points of DSC cooling curves of the two alloys

Temperature/°C	Liquidus	$\gamma$ precipitation peak	$\gamma/\gamma'$ precipitation onset	$\gamma/\gamma'$ precipitation peak	$M_3B_2$ precipitation onset	$M_3B_2$ precipitation peak	Ni <sub>5</sub> Hf precipitation	Solidus
Alloy 1	1336.3	1332.7	1245.7	1241.2	1214.6	1192.5	-	1170.0
Alloy 2	1320.5	1319.2	1235.0	1228.0	1197.7	1168.5	1125.0	1120.0
Temperature difference of two alloys	15.8	13.5	10.7	13.2	16.9	24.0	-	50.0

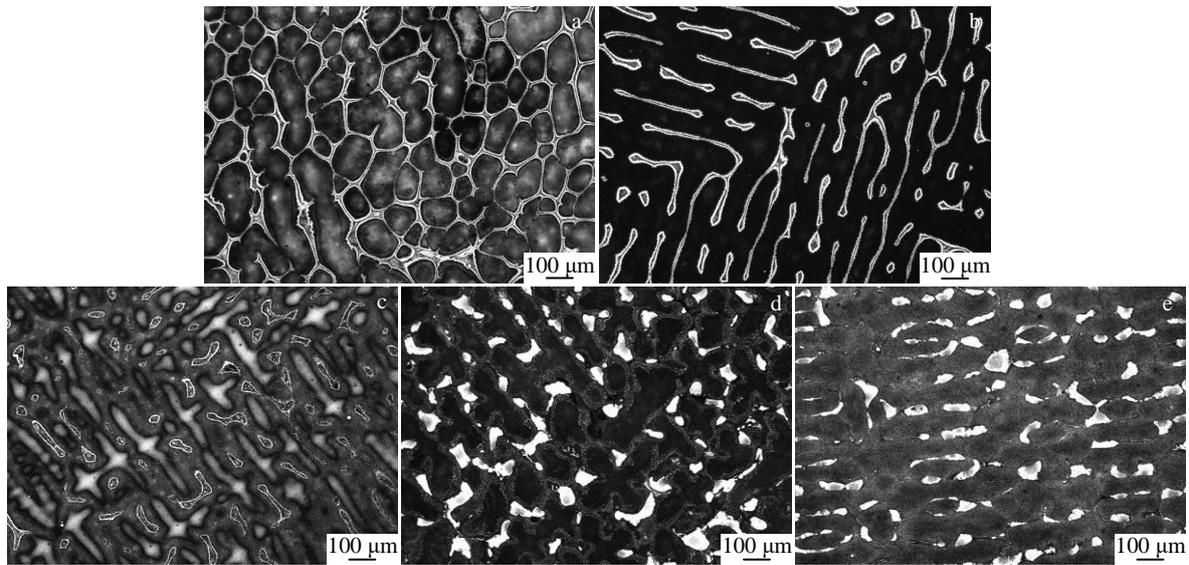


图 4 试验合金 1 在不同温度下的等温凝固淬火金相组织

Fig.4 OM microstructures of test alloy 1 after isothermal solidification quenching at different temperatures: (a) 1310 °C, (b) 1270 °C, (c) 1240 °C, (d) 1210 °C, and (e) 1180 °C

1310 °C 已经出现大量  $\gamma$  相枝晶组织,在枝晶间区域存在互相连通的液相(见图 4a);在 1270 °C 时粗大  $\gamma$  相枝晶已经连接在一起,残余液相明显减少且被粗大枝晶隔断,限制了枝晶间液相的自由流动(图 4b);在 1240 °C 时残余液相已被分隔成孤立液池(图 4c);在 1210 °C 时残余液相处生成了大量  $\gamma/\gamma'$  共晶相,同时仍然残留少

量液相(图 4d);在 1180 °C 时合金已经完全凝固,硼化物已在共晶相周围析出(图 4e)。结合 DSC 曲线可知试验合金 1 的凝固过程为 L→ $\gamma$ → $\gamma/\gamma'$ 共晶相→硼化物。枝晶干  $\gamma'$ 相是在整个凝固过程中由  $\gamma$  相持续析出的,因此在 DSC 降温曲线上并没有明显的放热峰。

图 5 为含 1.5% Hf 的试验合金 2 在不同温度的等温

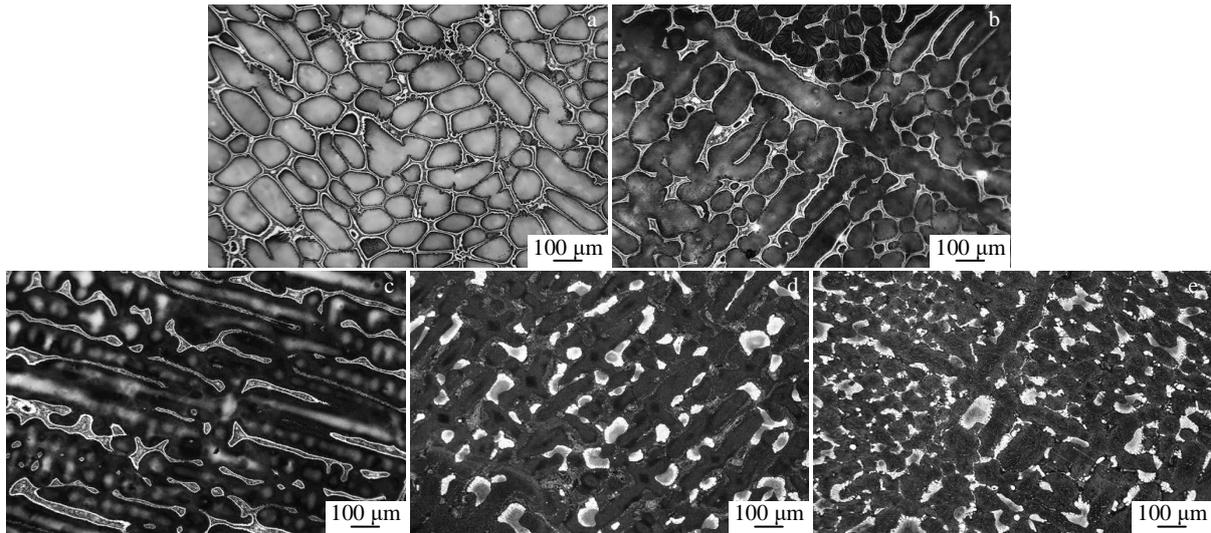


图 5 试验合金 2 不同温度下的等温凝固淬火金相组织

Fig.5 OM microstructures of test alloy 2 after isothermal solidification quenching at different temperatures: (a) 1310 °C, (b) 1270 °C, (c) 1240 °C, (d) 1210 °C, and (e) 1180 °C

凝固淬火组织, 与试验合金 1 相比, 析出规律基本一致 (见图 5a~5c), 但使用图像分析软件统计得到 2 合金在 1310、1270、1240 °C 的液相体积分数 (见表 5), 试验合金 2 的液相体积分数明显高于相同温度下的试验合金 1。尤其在 1240 °C, 试验合金 2 中仍存在相互连通的液池, 而试验合金 1 中液池已被完全孤立。在 1210 °C 时, 两合金的残余液相都非常少, 但仍然能够观察到试验合金 2 的残余液相更多 (图 5d)。在 1180 °C 时, 试验合金 2 的硼化物已经明显析出, 但依然存在残余液相 (图 5e)。试验合金 2 的 DSC 降温曲线在 1125 °C 的小放热峰, 说明 Ni<sub>5</sub>Hf 相的析出温度更低。由此可知试验合金 2 的凝固过程为 L→γ→γ/γ'共晶相→硼化物→Ni<sub>5</sub>Hf 相。

综合 DSC 曲线和等温凝固淬火试验结果, Hf 的加入显著降低了合金的液/固相线、共晶相和硼化物析出温度, 延缓了凝固过程, 加宽了合金的凝固温度范围。一方面使得共晶反应在更大的过冷度下进行, 从而导致 γ/γ' 共晶相含量的显著提高; 另一方面使得在相同温度下合金中的液相更多, 而且枝晶间液相的连通状态更好。

### 2.4 Hf 在凝固过程中的偏析行为及作用

使用 Thermo-Calc 软件中的 Scheil-Gulliver 模型, 计

表 5 2 种合金中的残余液相体积分数统计结果

Temperature/°C	Alloy 1	Alloy 2
1310	20.3	30.6
1270	12.9	18.6
1240	8.0	14.4

算 Hf 在非平衡凝固过程中 Hf 元素随温度和液相含量变化的再分配规律。Scheil-Gulliver 模型是对合金复杂凝固过程的近似模拟, 假设液相中的溶质扩散非常快以至于扩散完全, 而固相中的溶质扩散可以被忽略。图 6 为模拟计算得到的凝固过程中 Hf 在液相中的含量变化情况。可见随凝固过程的进行, 固相体积分数增大, Hf 在残余液相中的含量不断增大。对试验合金 2 在 1310、1270、1180 °C 的等温凝固淬火试样的枝晶间和枝晶干区域分别做能谱分析, 并选取 3 个位置的 Hf 含量取平均值, 其结果如表 6 所示。通常用平衡分配系数  $K$  来表示凝固过程中溶质的偏析程度, 即  $K = \text{固相中的溶质浓度} / \text{液相中的溶质浓度}$ 。可以看到 Hf 的  $K$  值均远低于 1, 说明 Hf 强烈偏析于枝晶间区域; 而且随温度的降低,  $K$  值大幅减少, 说明 Hf 在液相中的偏析程度加剧, 这与热力

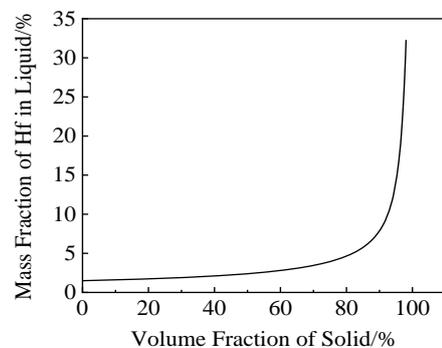


图 6 使用 Thermo-Calc 模拟 Hf 在残余液相中的偏析情况

Fig.6 Segregation of Hf in residual liquid phases simulated by Thermo-Calc

表 6 Hf 在枝晶干和枝晶间区域的 EDS 能谱分析结果

Table 6 EDS analysis results of Hf in dendrites and interdendritic regions

Quenching temperature/ $^{\circ}\text{C}$	Location	Content, $\omega/\%$	Equilibrium partition coefficient, $K$
1310	Dendrites	0.56	0.08
	Interdendritic region	6.89	
1270	Dendrites	0.49	0.05
	Interdendritic region	10.09	
1180	Dendrites	0.60	0.02
	Interdendritic region	39.7	

学计算得到的趋势相符。在凝固的最后阶段，Hf 从最后残留的液相中以块状  $\text{Ni}_5\text{Hf}$  相的形式析出。从图 7 可以看出，硼化物已经形成， $\text{Ni}_5\text{Hf}$  相未形成，但在急冷条件下由残余液相形成的亚稳相主要富集 Ni、Hf 元素，足以说明  $\text{Ni}_5\text{Hf}$  相从液相中的析出顺序晚于硼化物。

除  $\text{Ni}_5\text{Hf}$  相外，Hf 还存在于共晶相、枝晶干  $\gamma'$  相、基体，以及极少量的 HfC 颗粒中。由于 Hf 是  $\gamma'$  相形成元素，因此能够提高  $\gamma/\gamma'$  共晶相体积分数。Hf 在硼化物中的含量非常低，说明不直接参与硼化物的形成，对硼化物的体积分数也几乎没影响。

Hf 元素的添加，促进合金凝固温度范围增大，糊状区变宽，减少合金枝晶间的显微疏松。凝固后期，大面积补缩已不能进行，只能通过枝晶间的毛细管作用进行补缩。在凝固的最后阶段，若毛细管作用不能充分发挥，就会导致补缩能力不足，枝晶间孤立液池不能补缩，最终形成显微疏松。Hf 元素的添加促进糊状区变宽，在相同的工艺条件下，合金在最后凝固阶段将保留更多的液相，并使枝晶间液相保持连通状态，从而改善凝固后期的补缩能力，减小形成疏松的倾向。同时 Hf 元素具有集肤效应，能够在毛细管作用不充分的状态下，对显微

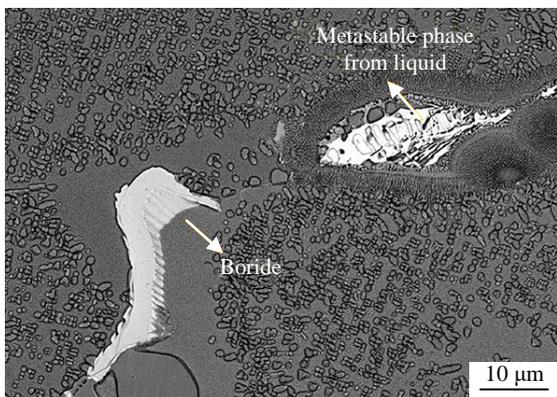


图 7 试验合金 2 在 1180 °C 等温凝固淬火后的相

Fig.7 Phases in alloy 2 quenched by isothermal solidification at 1180 °C

疏松进行补充，进一步降低形成疏松的倾向性。凝固温度范围增大，降低合金液相最终凝固温度，减轻液相凝固收缩能力，对降低疏松倾向性起到积极作用。

### 2.5 Hf 对合金疏松情况的影响

为了验证 Hf 对合金疏松倾向性的影响，设计了一种薄壁管铸件，其结构如图 8 所示，由 6 根薄壁管、6 条横浇道、中间竖浇道及浇冒口组成，薄壁管的长度 160 mm、外径 12 mm、壁厚 1.5 mm。在相同的浇注工艺下，用 2 种试验合金的母合金各浇铸 1 件铸件，待冷却至室温后，切取 6 件薄壁管，对其表面进行清壳处理后进行渗透检验，在黑光灯下显示的荧光点如图 9 所示。可以看出 2 种试验合金的薄壁管充型完整，试验合金 1 的薄壁管中有 3 件表面存在大面积的荧光点，1 件表面存在大量团簇状亮点，表现出典型的疏松特征；试验合金 2 的 6 件薄壁管表面不仅无大面积荧光点和团簇状亮点，而且单独亮点非常少，表明疏松程度明显较低。

为了进一步验证 Hf 对疏松倾向性的影响，在薄壁管铸件中部处截取试样，经磨抛处理后，根据国标 GB/T 14999.7-2010，选用定量法评定疏松，即选取视场下疏松的面积与计算视场面积之比来评定疏松，评定结果用百分数表示。在光镜下使用 50 倍进行观察，典型疏松形貌如图 10 所示。使用 ImagePro-Plus 软件从金相图片统计出疏松面积，并得到疏松所占面积比。在薄壁管铸件中部的相同位置处取样，试验合金 1 的疏松面积为 0.37%，而试验合金 2 的疏松面积为 0.03%。这说明添加 1.5% Hf 后，疏松含量降低了 91.9%，进一步证实 Hf 的添加能够显著降低合金的疏松倾向性，提高铸造工艺性。

### 2.6 Hf 对合金高温力学性能的影响

分别测试了 2 种合金热处理态的 800 °C 拉伸性能和持久性能，其结果列于表 7。可以看到，试验合金 2 在 800 °C 的抗拉强度、屈服强度、断后延伸率和截面收缩率均高于试验合金 1，800 °C/580 MPa 的持久寿命是试验合金 1 的 5 倍，持久断后伸长率也明显高于试验合金 1。从



图 8 薄壁管铸件示意图

Fig.8 Schematic diagram of thin-walled tube cast

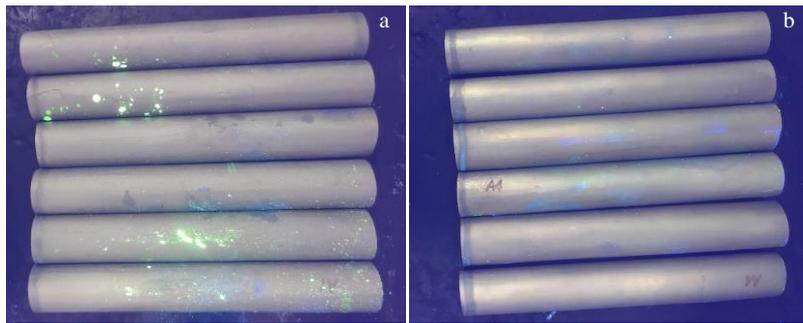


图9 2种合金薄壁管的渗透检验结果

Fig.9 Penetrant inspection results of the thin-walled tubes of alloy 1 (a) and alloy 2 (b)

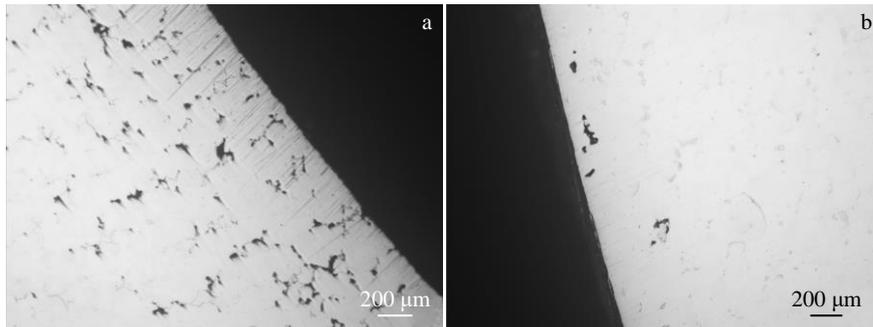


图10 2种合金薄壁管横截面试样的典型疏松形貌

Fig.10 Typical porosity morphologies of the cross section of specimens from the thin-walled tubes of alloy 1 (a) and alloy 2 (b)

表7 2种合金的800℃力学性能

Table 7 Mechanical properties of the two alloys at 800 °C

Alloy	800 °C tensile performance				800 °C/580 MPa stress rupture performance	
	$R_m$ /MPa	$R_{p0.2}$ /MPa	A/%	Z/%	$\tau$ /h	A/%
1	942	757	13.0	13	30	13.0
2	960	797	19.5	17	150	19.5

显微组织上分析, 试验合金 2 的  $\gamma/\gamma'$  共晶相和枝晶干  $\gamma'$  相的体积分数均高于试验合金 1, 使得 800 °C 抗拉强度和屈服强度更高, 而且高的枝晶干  $\gamma'$  相含量也有利于持久寿命。Hf 的添加使得合金中硼化物的形貌由骨架状变为块状, 更有利于合金的持久性能。

综上所述, 向一种镍基高硼合金中加入适量的 Hf, 改变了合金的凝固特征, 延缓了凝固过程, 加宽了凝固温度范围, 使得合金在凝固后期的保留了更多相互连通的液池, 降低了疏松倾向性, 提高了铸造工艺性。进一步试验表明, 在相同的制备工艺条件下, Hf 的加入使得合金的高温力学性能, 特别是持久性能有显著提高。这为开发具有优异综合性能的新型机匣材料打下了良好基础。

### 3 结论

1) 合金在未添加 Hf 时的凝固路径为  $L \rightarrow \gamma \rightarrow \gamma/\gamma'$  共

晶相  $\rightarrow$  硼化物, Hf 加入合金后在凝固过程中强烈偏析于枝晶间区域, 并在凝固末期形成  $Ni_5Hf$  相。

2) Hf 的加入降低了合金的液/固相线温度、 $\gamma/\gamma'$  共晶相和硼化物析出温度, 延缓了合金的凝固过程, 加宽了凝固温度范围, 显著增大了  $\gamma/\gamma'$  共晶相的含量。

3) Hf 的加入使得合金在相同温度下存在更多相互连通的残余液相, 降低了合金的疏松倾向性。

### 参考文献 References

- [1] He Shuxian(何树先), Wang Jun(王 俊). *Hot Working Technology*(热加工工艺)[J], 2013, 42(21): 5
- [2] Schafrik R E, Ward D D, Groh J R. *Superalloys 718, 625, 706 and Various Derivatives*[C]. Pittsburgh: TMS, 2001: 1
- [3] Harris K, Wahl J B. *Materials Science and Technology*[J], 2009, 25(2): 147

- [4] Ou Meiqiong(欧美琼). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2018
- [5] Lecomte-Beckers J. *Metallurgical Transactions A*[J], 1988, 19A: 2341
- [6] Cui Yusheng(崔雨生), Liu Li(刘 丽), Ren Jianjun(任建军) *et al. Journal of Iron and Steel Research*(钢铁研究学报)[J], 2003, 15(7): 244
- [7] Wang Yanli(王艳丽), Huang Zhaohui(黄朝晖), Zhao Xihong(赵希宏) *et al. Journal of Iron and Steel Research*(钢铁研究学报)[J], 2011, 23(2): 412
- [8] Zhao Z, Dong J X. *Journal of Materials Engineering and Performance*[J], 2019, 28: 4707
- [9] Sun Baode(孙宝德), Wang Jun(王 俊), Shu Da(疏 达) *et al. Precision Forming Technology of Large Superalloy Castings for Aircraft Engine*(航空发动机高温合金大型铸件精密成型技术)[M]. Shanghai: Shanghai Jiaotong University Press, 2016
- [10] Cai Yulin(蔡玉林), Zheng Yunrong(郑运荣). *Metallographic Research of Superalloys*(高温合金的金相研究)[M]. Beijing: National Defence Industry Press, 1986
- [11] Wu Baoping(吴宝平), Wu Jiantao(吴剑涛), Li Juntao(李俊涛). *Transactions of Materials and Heat Treatment*(材料热处理学报)[J], 2018, 39(9): 36
- [12] 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
- [13] Wu Baoping(吴宝平), 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
- [14] Zheng Liang(郑 亮), Xiao Chengbo(肖程波), Tang Dingzhong(唐定中). *The Proceedings of China Eleventh Annual Meeting of Superalloys*(第十届中国高温合金年会)[C]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2007
- [15] Shen Hong(沈 鸿), Ding Jian(丁 剑), Luo Heli(骆合力) *et al. Hot Working Technology*(热加工工艺)[J], 2016, 45(24): 185
- [16] Zheng Yunrong(郑运荣). *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 1986, 22(2): 31
- [17] Zheng Yunrong(郑运荣), Cai Yulin(蔡玉林), Ruan Zhongci(阮中慈) *et al. Journal of Aeronautical Materials*(航空材料学报)[J], 2006, 36(3): 25
- [18] Wang Yanli(王艳丽), Zhao Xihong(赵希宏), Fan Yingwei(范映伟) *et al. Journal of Aeronautical Materials*(航空材料学报)[J], 2012, 32(6): 50
- [19] Shi Z X, Li J R, Liu S Z *et al. Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2010, 39(8): 1334
- [20] Li Jiarong(李嘉荣), Xiong Jichun(熊继春), Tang Dingzhong(唐定中). *Advanced High Temperature Structural Materials and Technology*(先进高温结构材料与技术(上))[M]. Beijing: National Defence Industry Press, 2012
- [21] Shulga A V. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2007, 436: 155
- [22] Matosda A, Costa S, Nunes C A *et al. Journal of Materials Engineering and Performance*[J], 2014, 23(3): 819
- [23] Yu Zhuhuan(余竹焕), Zhang Yang(张 洋), Zhai Yanan(翟娅楠) *et al. Foundry*(铸造)[J], 2017, 66(10): 1076
- [24] Zheng Yunrong(郑运荣), Cai Yulin(蔡玉林). *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 1980, 16(2): 151
- [25] Zhou Jingyi(周静怡), Zhao Wenxia(赵文侠), Zheng Zhen(郑真) *et al. Journal of Materials Engineering*(材料工程)[J], 2014(8): 90

## Effects of Hf on Solidification Behavior and Porosity of Nickel-Based High-Boron Cast Superalloys

Hou Jie, Li Shangping, Han Shaoli, Hao Zhibo, Du Meng, Luo Heli

(Gaona Aero Material Co., Ltd, Beijing 100081, China)

**Abstract:** The effects of Hf addition on the microstructure, solidification behavior and porosity of a nickel-based high-boron cast superalloy were studied. The results of microstructure analysis, differential thermal analysis (DSC) and isothermal solidification quenching test show that Hf segregates in interdendritic regions during the solidification process of the alloy, and precipitates from the residual liquid phase in the form of Ni<sub>5</sub>Hf phase at the end of the solidification process. The addition of Hf reduces the precipitation temperature of liquid/solidus,  $\gamma/\gamma'$  eutectic phase and boride, delays the solidification process of the alloy, widens the solidification temperature range from 166.3 °C to 200.5 °C, and significantly increases the content of  $\gamma/\gamma'$  eutectic phases. A thin-walled tube cast is independently designed by the authors. Penetration test results show that the addition of Hf remarkably reduces the porosity of the thin-walled tube, and the tendency of porosity forming of the alloy is obviously reduced.

**Key words:** cast superalloy; high boron content; hafnium; solidification behavior; porosity

Corresponding author: Li Shangping, Ph. D., Professor, Gaona Aero Material Co., Ltd, Beijing 100081, P. R. China, Tel: 0086-10-62182557, E-mail: lsp505@sina.com