

碳含量对 FG4169 合金组织的影响

孟 烁¹ 吕宏军¹ 姚草根^{1,2} 赵 丰¹ 逢锦程¹

(1 航天材料及工艺研究所,北京 100076)

(2 中南大学材料科学与工程学院,长沙 410083)

文 摘 通过组织观察及图像测量或统计计算分析了两种碳含量(0.022wt%、0.078wt%)对 FG4169 合金的影响。结果表明,高碳含量的 FG4169 合金平均晶粒尺寸较小,晶粒尺寸差异明显;碳含量对 FG4169 合金中碳化物种类及形貌没有明显影响,但改变碳化物的尺寸,高碳含量的 FG4169 合金更易形成 PPB;低碳含量的 FG4169 合金中强化相增多,强化相平均尺寸增大,强化相平均间隙减小,这有利于合金强度的提高。

关键词 FG4169,碳含量,PPB,组织,强化相

中图分类号:TG14

DOI:10.3969/j.issn.1007-2330.2016.06.012

Effect of Carbon Content on Microstructure of FG4169 Alloy

MENG Shuo¹ LV Hongjun¹ YAO Caogen^{1,2} ZHAO Feng¹ PANG Jincheng¹

(1 Aerospace Research Institute of Material & Processing Technology, Beijing 100076)

(2 School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083)

Abstract Two kinds of FG4169 alloys with different carbon contents(0.022%、0.078%) were analysed by structure observation and image measurement or statistical calculation. The effect of carbon content on structures of FG4169 alloy were investigated. The results showed that the average grain size of FG4169 alloy with high carbon content decreased while the grain size had obvious differences. The type and morphology of carbides did not depend on carbon content. But the carbide size was affected strongly and the FG4169 alloy with high carbon content formed PPB easily. In FG4169 alloy with low carbon content, the increased number of strengthen phase, the large average size of strengthen phase grew and the reduce average gap of strengthen phase are beneficial to the improvement of strength.

Key words FG4169, Carbon content, PPB, Microstructure, Strengthen phase

0 引言

粉末高温合金克服了传统铸锻高温合金铸锭偏析、组织不均匀、热加工性能差等问题^[1],同时能实现近净成形,大大降低成本。GH4169 合金是目前产量最大、使用面最宽的一个镍基高温合金,广泛应用于航空航天、核能和石油化工等领域^[2-4]。利用热等静压粉末冶金技术生产 FG4169 合金能融合两者之间的优势,可用于制造高性能低成本的复杂结构镍基高温合金构件。

碳在高温合金中主要作用是晶界强化元素。而针对粉末高温合金,碳化物的数量、分布、形态以及颗粒尺寸等会严重影响合金的力学性能^[5-6]。尤其是碳化物在热等静压过程中在晶界处连续呈网状析出,

勾勒出粉末的边界,形成缺陷组织-原始颗粒边界(PPB),成为合金潜在的裂纹源,使合金表现出较差的塑性和持久性能^[7-9]。有报道指出,降低合金中的碳含量,能够有效减弱或消除 PPB^[10],但实际的工艺和应用中则不允许碳含量过低,过低的碳含量对合金的强度及高温性能十分不利。鉴于此,本文研究了碳含量与 FG4169 合金组织的关系,明确碳含量对晶粒、碳化物及强化相的影响,为控制和减轻 PPB,提高我国 FG4169 合金的质量提供理论依据。

1 实验

1.1 材料及制备

采用真空感应+电渣重熔法熔炼,经机加工得到 GH4169 合金棒材。通过等离子旋转电极法将合金

收稿日期:2016-03-29;修回日期:2016-08-01

作者简介:孟烁,1991 年出生,硕士,主要从事粉末高温合金及工艺的研究工作。E-mail:ms_yhzz@163.com

棒材制成粉末。筛分后选取 45~150 μm 粉末分别填充到不锈钢包套中,经过封焊、真空高温除气和预热处理后,采用热等静压(HIP)工艺成形。热等静压制度为 1 200 $^{\circ}\text{C}$ /140 MPa/3 h。合金的化学成分及其碳含量列于表 1 中。

表 1 不同碳含量 FGH4169 合金的化学成分

Tab.1 Chemical composition of FGH4169 alloy with different carbon content wt%

alloy	C	Cr	Al	Ti	Nb	Ni	Mo	Co	Fe
1 [#]	0.022	18.74	0.58	1.11	4.98	52.96	3.04	0.009	-
2 [#]	0.078	18.64	0.59	1.10	4.96	53.06	3.06	0.009	-

1.2 试样组织观察及图像分析

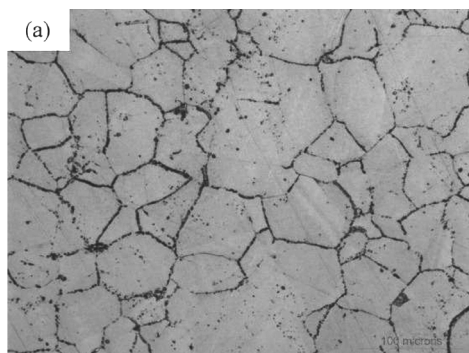
选择两种合金拉伸断裂试样,采用金相显微镜(OM)和 Quanta FEG 650 型扫描电子显微镜(SEM)观察 1[#]和 2[#]合金试样的显微组织,分析了晶粒大小及析出相形貌和分布等。在 SiC 砂纸上减薄至约 100

μm 后用冲压器制得 $\Phi 3$ mm 的样品,用砂纸仔细磨至约 50 μm ,然后用电解双喷的方法制备透射电镜(TEM)样品。通过 Tecnai F30 型透射电镜选区衍射和 EDS 观察分析合金析出相种类、形貌以及位错等。采用截线法、Smile View 软件及 Image pro 图像分析软件对相关图像进行了相应分析研究。

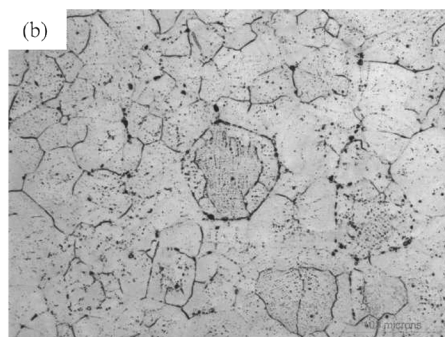
2 分析与讨论

2.1 碳含量对 FGH4169 合金中晶粒的影响

图 1 是 1[#]和 2[#]合金微观组织的金相图片。分别选取两种合金 3 张不同位置的金相组织照片,采用截线法测量了 1[#]和 2[#]合金的晶粒尺寸。对比发现,1[#]合金晶粒大小比较均匀[图 1(a)],但平均晶粒尺寸相对较大,约为 46 μm (晶粒度等级相当于 6.0 级)。2[#]合金的平均晶粒尺寸相对较小,约为 30 μm (晶粒度等级相当于 7.0 级),但晶粒尺寸差异明显[图 1(b)]。相比于 2[#]合金,1[#]合金的晶粒尺寸比较均匀,晶粒平均尺寸较大。



(a) 1[#]合金



(b) 2[#]合金

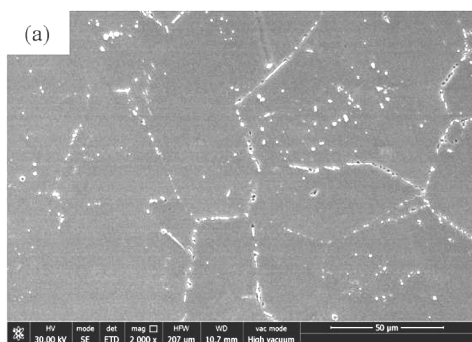
图 1 不同碳含量 FGH4169 合金的金相组织

Fig.1 Optical microstructures of FGH4169 alloy with different carbon contents

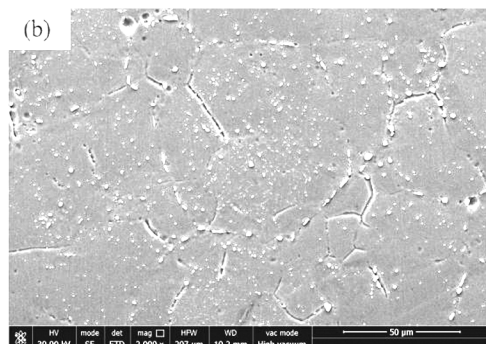
2.2 碳含量对 FGH4169 合金中碳化物的影响

图 2 是 1[#]和 2[#]合金微观组织的扫描电镜照片,可以看出,在 1[#]和 2[#]合金基体和晶界上均有颗粒状析出相。利用透射电镜电子衍射图谱结合 EDS 对晶内和晶界上颗粒状析出相进行分析,如图 3 所示。结果发现合金中这些颗粒状析出相主要为富 Nb 和 Ti

的(Nb, Ti)C。据田素贵、胡本芙等人^[11-13]的研究表明,粉末镍基高温合金中形成的碳化物主要是 MC 及少量 M_{23}C_6 ,这是因为合金中析出 MC 碳化物有较大的形核驱动力。在两种碳含量的 FGH4169 合金中没有发现 M_{23}C_6 型碳化物的存在。这表明碳含量对 FGH4169 合金中碳化物种类及形貌没有明显影响。



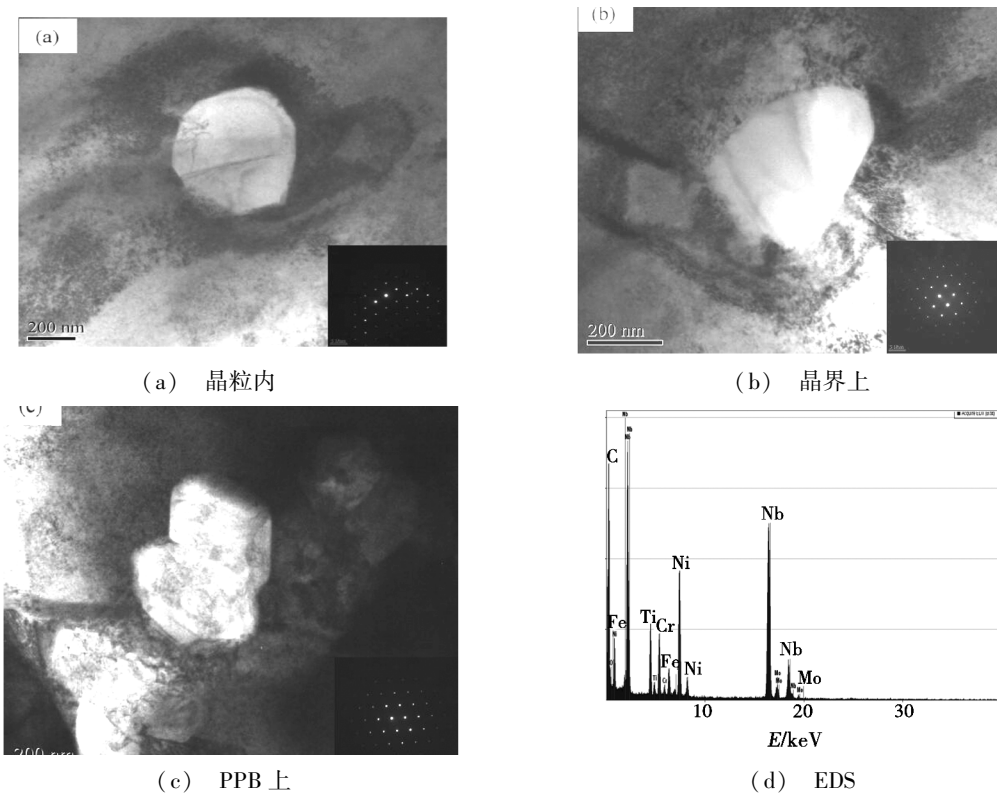
(a) 1[#]合金



(b) 2[#]合金

图 2 不同碳含量 FGH4169 合金的扫描组织

Fig.2 SEM micrographs of FGH4169 alloy with different carbon contents



(a) 晶粒内 (b) 晶界上

(c) PPB上 (d) EDS

图3 FGH4169合金中不同位置颗粒状析出相透射照片及EDS

Fig.3 TEM and EDX analysis of granular precipitates of FGH4169 alloy

分别选取两种合金3张不同位置的SEM照片,利用Smile View软件测量统计了MC碳化物的粒径,绘制了碳化物尺寸百分比柱状图,结果如图4所示。1#合金其碳化物尺寸百分比最大的为100~150nm,85%的碳化物尺寸小于250nm,其加权平均直径为

151nm。而2#合金中,碳化物尺寸占比最大的为200~250nm,小于250nm的碳化物占比为65%,加权平均直径为209nm。这表明FGH4169合金中碳含量和碳化物尺寸是成正比关系的,碳含量越高,碳化物平均尺寸越大,大颗粒碳化物的比例越高。

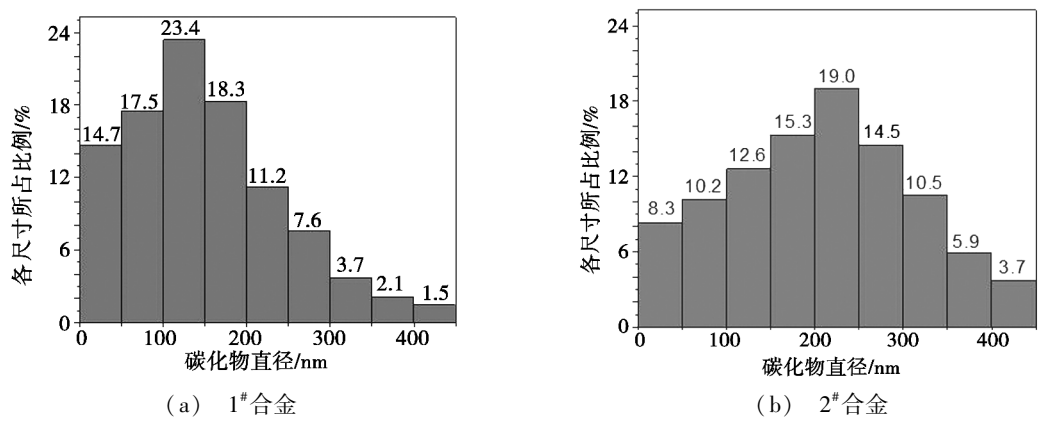


图4 不同碳含量FGH4169合金中碳化物尺寸分布

Fig.4 Carbides size distribution of FGH4169 alloy with different carbon contents

2.3 碳含量对FGH4169合金中PPB的影响

在2#合金中发现有极个别大尺寸晶粒(图1、图2),其晶粒边界轮廓比较圆滑,在晶界上有连续的碳化物析出,是合金中的PPB;而在1#合金中未发现PPB。这说明高碳含量的FGH4169合金更易形成PPB。

颗粒碳化物。在1#合金中没有发现PPB,而在2#合金中存在有PPB。这是由于碳元素在高温合金基体中的固溶度很小,合金中的碳元素大部分是以碳化物的形式存在的,这就导致了合金中碳化物的数量随着碳含量的升高而增多,同时尺寸也增大。在热等静压过程时,碳化物优先在粉末表面及晶界析出^[14-15],消耗了粉末表面及晶界的C以及Nb等碳化物形成元素,粉末内部与表面存在浓度差,造成了C和Nb等元素

结合图1、图2和图4,结果发现2#合金中含有更多的MC碳化物且在晶粒中的分布范围更广,其平均尺寸也较1#合金大,尤其是在晶界处有一些特大颗粒

宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2016年 第6期

在高温 HIP 过程中向粉末表面和晶界处不断迁移,形成了大颗粒碳化物。2#合金在晶界处形成了更多、更大的碳化物,易形成 PPB。晶界处的碳化物能够阻碍晶界的运动,限制晶粒的长大,PPB 则阻碍粉末颗粒在 HIP 过程中的塑性变形,再结晶不完全。因此,2#合金中晶粒平均尺寸较 1#合金小。

2.4 碳含量对 FG4169 合金中强化相的影响

FG4169 合金中强化相有 γ'' (Ni₃Nb) 和 γ' (Al,Ti) 两种,其中 γ'' 相为主要强化相, γ' 相起辅助强化作用。从图 5 可看到,在 1# 和 2# 合金中均有细

小的 γ'' 和 γ' 相弥散析出, γ'' 相呈现类似“枣核”状, γ' 相为球状,与谢锡善等人^[16]的研究一致。两种碳含量 FG4169 合金中, γ'' 和 γ' 相的形貌没有区别。这表明碳含量对 γ'' 和 γ' 相的形貌基本没有影响。通过 Image pro 图像分析软件测算出合金中强化相的体积分数,统计计算了强化相平均尺寸以及强化相之间的平均间隙大小,结果见表 2。1# 合金中强化相的体积分数比 2# 合金高 6% 左右,1# 合金中强化相平均尺寸约为 20 nm,较 2# 合金大 3 nm。1# 合金中强化相平均间隙大小为 8 nm,2# 合金则为 10 nm。

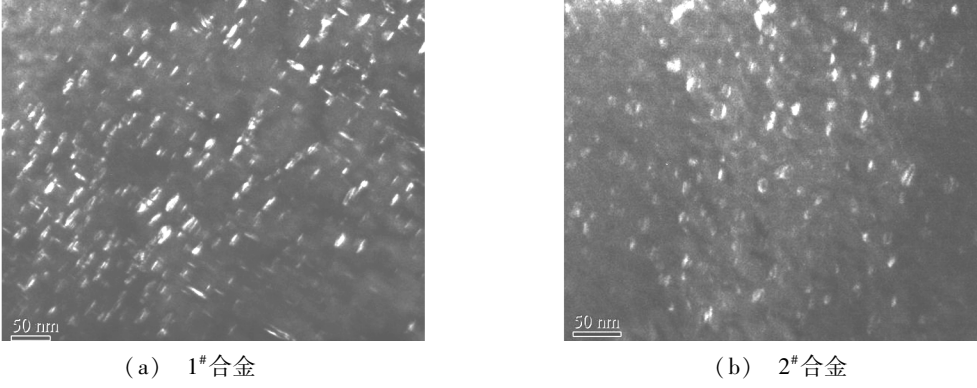


图 5 不同碳含量 FG4169 合金透射暗场像

Fig.5 TEM dark filed image of FG4169 alloy with different carbon contents

表 2 FG4169 合金强化相的体积分数与尺寸

Tab.2 Volume fraction and size of strengthen phase of FG4169 alloy with different carbon contents

样品	强化相体积分数/%	强化相平均尺寸/nm	强化相平均间隙/nm
1#	44.9	20	8
2#	38.8	17	10

1# 合金中强化相增多,其平均尺寸也较 2# 大,强化相平均间隙较小。这是由于 FG4169 合金中碳含量越高,与强碳化物形成元素 Nb、Al、Ti 形成的碳化物就越多,造成形成强化相 γ'' (Ni₃Nb) 和 γ' (Ni₃(Al,Ti)) 的元素减少,基体上析出的强化相数量降低,尺寸也变小。图 6 是 FG4169 合金 TEM 明场像。

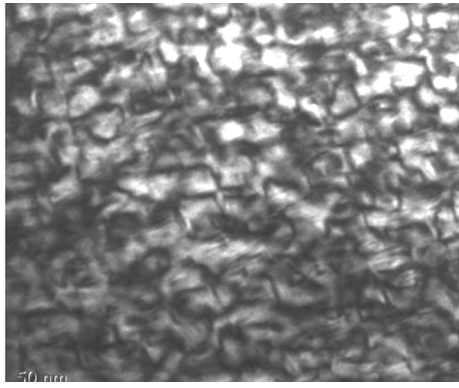


图 6 FG4169 合金透射明场像

Fig.6 TEM bright filed image of FG4169 alloy with different carbon contents

可以看到在 γ'' 和 γ' 相间隙位置有大量位错和位

错环,形成位错缠结。因此低碳含量 FG4169 合金中强化相数量增多,强化相平均间隙相应减小,这有利于合金强度的提高。

3 结论

(1) 相对于低碳含量的 FG4169 合金,高碳含量的 FG4169 合金平均晶粒尺寸变小,但是晶粒尺寸差异明显。

(2) FG4169 合金中碳化物主要为富 Ti 和 Nb 的 MC,碳含量对 FG4169 合金中碳化物种类及形貌没有明显影响。高碳含量的 FG4169 合金中形成更多的碳化物,并且碳化物的平均尺寸更大,大颗粒碳化物的比例更高。

(3) 高碳含量的 FG4169 合金更易形成 PPB,为减弱和消除 PPB,建议控制合金中的碳含量。

(4) 碳含量对 γ'' 和 γ' 相的形貌基本没有影响。相对于高碳含量 FG4169 合金,低碳含量的 FG4169 合金中强化相增多,强化相平均尺寸增大,强化相平均间隙减小,这有利于合金强度的提高。

参考文献

[1] 张义文,上官永恒.粉末高温合金的研究与发展[J].粉末冶金工业,2004,14(6):30-43.
 [2] 庄景云,邓群,杜金辉.变形高温合金 GH4169[M].北京,冶金工业出版社,2006.
 [3] SCHAFFRICK R E, WARD D D, GROH J R, et al. Proceedings of the fifth international symposium on superalloys 718, 625, 706 and various derivatives [M]. TMS, Warrendale, PA, 宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2016 年 第 6 期

[4] PAULONIS D F, SCHIRRA J J, et al. Proceedings of the fifth international symposium on superalloys 718, 625, 706 and various derivatives[M]. TMS, Warrendale, PA, 2001:13-23.

[5] 柴国明, 陈希春, 郭汉杰. FGH96 高温合金中一次碳化物形成规律[J]. 中国有色金属学报, 2012(8):2205-2213.

[6] 马文斌, 刘国权, 胡本芙, 等. 粉末高温合金 FGH96 中的原始粉末颗粒边界及其对合金拉伸断裂行为的影响[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2013(1):1-7.

[7] INGESTEN N G, WARREN R, WINBERG L. The nature and origin of previous particle boundary precipitates in P/M superalloys[M]. High Temperature Alloys for Gas Turbines 1982. Springer Netherlands, 1982:1013-1027.

[8] MARQUEZ C, L'ESPERANCE G, KOUL A K. Prior particle boundary precipitation in Ni-base superalloys[J]. International Journal of Powder Metallurgy, 1986:301-308.

[9] ZHAO J P, TAO Y, YUAN S Q, et al. The problem of prior particle boundary precipitation in p/m superalloys[J]. Powder Metallurgy Industry, 2010.

[10] PRAKASH T L, TEWARI S N, RAMAKRISHNAN P. Prior particle boundary (PPB) precipitates and the fractographic

features of hot isostatically pressed (HIP) Nimonic AP-1 P/M superalloy[A]. Ramakrishnan P Powder Metallurgy and Related High Temperature Materials, Trans Tech Publications, 1985:402-420.

[11] 田素贵, 李晶晶, 谢君, 等. FGH95 镍基合金的相组成及 γ' 相的粒度分布[J]. 沈阳工业大学学报, 2011(6):635-639.

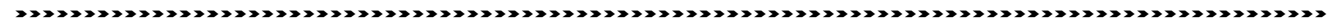
[12] 胡本芙, 陈焕铭, 宋铎, 等. 镍基高温合金快速凝固粉末颗粒中 MC 型碳化物相的研究[J]. 金属学报, 2005, 41(10):1042-1046.

[13] 胡本芙, 陈焕铭, 宋铎, 等. 预热处理对 FGH95 高温合金粉末中碳化物的影响[J]. 金属学报, 2003, 39(5):470-475.

[14] MENZIES R G, BRICKNELL R H, CRAVEN A J. STEM microanalysis of precipitates and their nuclei in a nickel-base superalloy[J]. Philosophical Magazine A, 1980, 41(41):493-508.

[15] 杨万宏, 俞克兰, 颜鸣皋, 等. Rene'95 粉末高温合金原始颗粒边界析出及其形成机理[J]. 航空材料学报, 1990(A09):53-58.

[16] 谢锡善, 董建新, 付书红, 等. γ' 和 γ'' 相强化的 Ni-Fe 基高温合金 GH4169 的研究与发展[J]. 金属学报, 2010(11):1289-1302.



(上接第 29 页)

(3) 大尺寸反射镜表面 CVD-SiC 涂层的制备。CVD-SiC 技术已发展了很长时间, 但是采用该工艺进行大批次生产中涉及到的问题特别是针对大尺寸结构仍需进一步研究。

(4) 反射镜镜面镀膜技术、加工工艺技术及在空间环境中应用性能的研究。

[10] KRÖDEL M, KUTTER G S. Cesium engineering material for optical applications. SPIE, 2003, 5179:223-233.

[11] KRÖDEL M, KUTTER G S, DEYERLER M. Short carbon-fiber reinforced ceramic cesium for optomechanical applications [J]. SPIE, 2003, 4837:576-588.

[12] JEFFREY B, MATTHIAS K. CESIC light-weight SiC composite for optics and structures[J]. SPIE, 2005, 5868: 07.

[13] WILLIAM A. Thermo-mechanical performance of precision C/SiC mounts[J]. SPIE, 2001, 4451:468.

[14] 严春雷, 刘荣军, 曹英斌, 等. 超高温陶瓷基复合材料制备工艺研究进展[J]. 宇航材料工艺, 2012, 42(4):7-11.

[15] 唐惠东, 李龙珠, 孙媛媛, 等. SiC 反射镜表面改性研究进展[J]. 江苏陶瓷, 2011, 44(6):8-12.

[16] 蒋芳, 杨勇, 黄政仁. 反射镜用 SiC 陶瓷表面改性涂层的研究进展[J]. 机械工程材料, 2012, 36(12):1-4, 9.

[17] 林栋. Si/SiC 光学涂层的制备与性能研究[D]. 国防科技大学, 2009.

[18] 刘荣军, 曹英斌, 龙宪海, 等. 先驱体浸渍-裂解 SiC 界面改性涂层对气相渗硅 3D-Cf/SiC 复合材料力学性能的影响[J]. 复合材料学报, 2016, 33.

[19] HUANG L M, XIANG Y, CAO F, et al. The degradation behavior of UHTCs based coatings coated PIP-C/SiC composites in thermal cycling environment [J]. Composites Part B, 2016(86):126-134.

[20] 王静, 曹英斌, 刘荣军, 等. C/C-SiC 复合材料的反应烧结法制备及应用进展[J]. 材料导报, 2013, 27(3):29-33.

[21] 邹世钦, 张长瑞, 周新贵, 等. 碳纤维增强陶瓷基复合材料抗氧化涂层研究进展[J]. 宇航材料工艺, 2003, 33(6):16-20

[22] 张玉娣. C/SiC 复合材料反射镜坯体及过渡层的研究[D]. 国防科技大学, 2005.

参考文献

[1] 张长瑞. 轻质 C/SiC 复合材料及其反射镜的设计与制备研究[D]. 武汉理工大学, 2008.

[2] 张长瑞, 周新贵, 曹英斌, 等. SiC 及其复合材料轻型反射镜的研究进展[J]. 航天返回与遥感, 2003, 24(2):14-19.

[3] 张德珂, 曹英斌, 刘荣军, 等. C/SiC 复合材料空间光机结构的研究进展与展望[J]. 材料导报 A: 综述篇, 2012, 26(7):7-11.

[4] 董斌超, 张舸. 超轻量化 SiC 反射镜的制备及性能[J]. 光学精密工程. 2015, 23(8):2185-2191.

[5] 张玉娣, 张长瑞, 周新贵, 等. SiC 基陶瓷卫星反射镜研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2002, 16(9):37-39.

[6] 蔡利辉, 马青松, 刘海韬, 等. 连续纤维增强碳化硅复合材料界面区研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2013, 32(5):878-889.

[7] 赵汝成, 包建勋. 大口径轻质 SiC 反射镜的研究与应用[J]. 中国光学, 2014, 7(4):552-558.

[8] HARNISCH B, KUNKEL B, PAPENBURG U, et al. Ultra-lightweight C/SiC mirrors and structures[J]. ESA Bulletin 95, 1998(8):148-152.

[9] 于坤, 张长瑞, 曹英斌, 等. 蜂窝型 C/SiC 椭圆反射镜坯的优化设计[J]. 光子学报, 2008, 37(10):1978-1981.