

镍基高温合金中的初生碳化物及其强化作用

杨金侠, 魏 薇, 刘 路, 唐 杰, 孙晓峰, 胡壮麒

(中国科学院金属研究所, 辽宁 沈阳 110016)

摘 要:对 K465 和 K492 合金进行室温拉伸、高周疲劳和差热分析实验,使用扫描电镜和透射电镜观察和分析铸态 K465 和 K492 合金中初生碳化物的形态、类型及分布。研究铸态 K465 和 K492 合金中初生碳化物对合金强度的影响。结果表明,在 K465 合金中形成 MC 型初生碳化物,呈骨架状,对合金室温强度有利;在 K492 合金中也形成 MC 型初生碳化物,当碳化物呈尺寸较大的块状时,降低合金的高周疲劳强度;为弥散分布的细小颗粒时,提高合金的高周疲劳强度。

关键词:高温合金;初生碳化物;高周疲劳强度

中图分类号: TG146.1+5

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)04-0975-04

在镍基高温合金中,除了主要强化相 γ 以外,初生碳化物的强化作用也比较显著。在不同化学成分的高温合金中,初生碳化物的类型和形态不同。在 IN792 合金中,初生碳化物主要为 MC 型,呈弥散分布的颗粒状,对合金的强化作用比较明显^[1,2];在 K465^[3,4]、Mar-M247^[5]、Mar-M200^[6]合金中,初生碳化物主要为 MC 型,呈骨架形状,对合金的强化作用也较为明显;当浇注工艺不合理或成分控制不当时,合金中会产生一些形态不利于合金性能的初生碳化物^[7-9],如在 IN792 合金中,会产生顺着晶界生长的膜状初生碳化物以及大块状的初生碳化物^[2];在 K465 合金中,会产生类似针状的初生碳化物^[4],这些形态的碳化物对合金性能造成灾难性的影响。此外,在单晶 CMSX-4^[10]、单晶 PWA1483^[11]和定向合金^[12]中,也会产生微量的初生碳化物。这些微量的碳化物对单晶的力学性能不利。因此,初生碳化物对合金性能的影响不容忽视。

本工作研究了 2 种最近几年应用的多晶铸造镍基高温合金 K492 和 K465 中初生碳化物的形态、分布、类型及其对合金强度的影响。K492 是一种普通铸造镍基高温合金,含有 W, Mo, Ta, Al, Ti, Cr 等金属元素,平均 C 含量为 0.15%(质量分数),主要在中、高温范围内使用,初生碳化物在后续热处理、服役过程中,对合金组织和性能影响较大。K465 也是一种普通铸造镍基高温合金,含有较高的高熔点元素 W, Mo, Nb 等,平均 C 含量为 0.18%(质量分数),主要在高温范围内使用,凝固过程中产生比 K492 合金更多的初生碳化物,对合金强度影响

较大。初生碳化物是这 2 种合金中主要形成相之一,是影响高温合金部件使用寿命的重要因素之一。至今关于 K492 和 K465 合金中初生碳化物的特征、形态及作用方面的报道并不全面与系统。本工作研究 K492 和 K465 合金中初生碳化物的形成条件、形态、成分及其强化作用,对合金应用具有重要的指导意义。

1 实 验

实验合金 K492 的实测化学成分为(质量分数, %): 13.5Cr, 9.2Co, 3.0Mo, 7.1W, 5.6Ta, 4.3Al, 3.5Ti, 0.15C, 余量为 Ni。K465 合金的实测化学成分为(质量分数, %): 9.5Cr, 9.1Co, 2.2Mo, 11.3W, 1.0Nb, 5.9Al, 2.1Ti, 0.18C, 余量为 Ni。

采用真空感应熔炼母合金,并用精密铸造工艺制备成型试样,将母合金在真空感应炉中重熔后,在 1500 °C 下浇注,获得有效尺寸为 $\Phi 7$ mm \times 70 mm 试样。用线切割切成尺寸为 $\Phi 7$ mm \times 8 mm 的半圆形试样,制备金相试样;并将 $\Phi 7$ mm \times 70 mm 试样加工成室温拉伸和高周疲劳试样。

按国家标准 GB/T228-2002 进行室温拉伸试验,按国家标准 GB3075-2008 进行高周疲劳试验,从 500 MPa 开始卸载,循环次数接近 1×10^7 时,每点取样品 3 个。室温拉伸试验在 SANS-CMT5205 型电子万能试验机上进行,横梁位移速率 0.45 mm/min;差热分析在 SETSYS Evolution 18 差热分析仪上进行,升温速率 5 °C/min;高周疲劳试验在 PLG-17C 疲劳机上进

收稿日期: 2015-04-20

基金项目: 国家重点基础研究发展计划 (“973” 计划) (2010CB631200, 2010CB631206)

作者简介: 杨金侠, 女, 1970 年生, 博士, 副教授, 中国科学院金属研究所, 辽宁 沈阳 110016, 电话: 024-23971787, E-mail: jxyang@imr.ac.cn

行, 温度 550 °C, 应力比 $R=-1$, 频率 120~130 Hz, 实验期间温度波动在 ± 3 °C; 在 LICA 金相分析图像软件上进行初生碳化物的面积百分数测定。采用 CuSO_4 腐蚀液对金相试样进行腐蚀, 腐蚀液组分及其体积分数为 44% CuSO_4 +33% HCl +23% H_2O 。显微组织观察和分析分别在 MF-3 型光学显微镜 (OM) 和配有能谱 (EDS) 的 Cambridge-S360 型扫描电子显微镜 (SEM) 上进行。

用双喷电解减薄法制成 TEM 样品, 双喷电解液为 8% 高氯酸乙醇溶液, 冷却剂为液氮, 减薄条件为: 温度低于零下 20 °C, 电压为 60 V, 电流为 40 mA。在配有能谱分析系统 (EDS) 的 PhilipEM420 的透射电子显微镜 (TEM) 上观察合金的微观结构。

2 结果与讨论

图 1a 为 K465 合金的差热分析曲线。合金在 1246 °C 时开始熔化, 为合金的初熔点; 在 1286 °C 时, 初生碳化物开始溶解; 至 1305 °C 时, γ 开始熔化, 到 1345 °C 时, 完全熔化。可见, K465 合金中初生碳化物是在合金凝固之后形成的, 温度为 1286 °C, 为富 W 和 Cr 的 MC 型碳化物。图 1b 为 K492 合金的差热分析曲线。在 1285 °C 时, γ 开始熔化, 到 1334 °C 时, 完全熔化。在 1319 °C 时, 碳化物生成。可见, K492 合金中的初生碳化物形成在合金凝固之前, 为 1319 °C, 为富 Ta 的 MC 型碳化物。

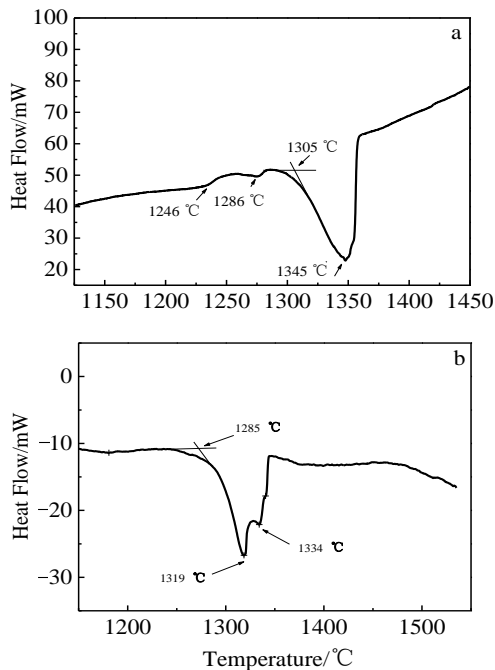


图 1 2 种实验合金的差热分析

Fig.1 DSC curves of the tested alloys: (a) K465 and (b) K492

初生碳化物又称一次碳化物, 是合金中第 1 次形成的碳化物。已经报道的初生碳化物有 4 种形态: 第 1 种是在接近平衡状态下凝固时形成的, 呈规则几何形状, 尺寸较大, 为多面体结构。这种初生碳化物在 MarM247LC 合金中容易形成^[5]; 第 2 种呈长杆状或针状, 在一种定向合金中存在这种形态^[11]; 第 3 种形态是弥散分布的小颗粒状, 在 IN792 合金中易形成^[1, 2]; 第 4 种是呈中国汉字形貌的初生碳化物, 又称骨架状, 出现在 IN100^[13]、IN738LC^[14]、Mar-M200^[6]、IN792^[1]、K465^[3, 4]和一些单晶合金中^[7, 15, 16]。在高温合金中, 后 2 种形态的初生碳化物比较常见, 对性能影响显著。

图 2 是 K465 合金中初生碳化物的形貌, 为明显的骨架状, 位于晶界和枝晶间区, 富含 W 和 Cr 等元素。图 2a 是低倍照片上的碳化物, 显示了碳化物的骨架分布形态; 图 2b 是横切一排骨架后腐蚀出的形貌; 图 2c 是沿骨架纵向平面上腐蚀出的形貌; 图 2d 是沿骨架状碳化物任意某一角度显露出的形态。这种骨架结构对 γ 基体有加固和支撑作用, 面积百分含量约为 2.72%, 对合金有较大的强化作用。含骨架状初生碳化物的铸态 K465 合金的室温抗拉强度和屈服强度分别为 1000 和 870 MPa; 含块状和针状初生碳化物的铸态 K465 合金的室温抗拉强度和屈服强度分别为 930 和 789 MPa。可见, 骨架状初生碳化物对合金强度有益。据报道, 骨架状碳化物与 γ 基体具有一定的共格关系^[3], 因此与 γ 基体的界面粘合强度较大, 当 γ 基体受力或变形时, 对其有较强的阻碍作用, 如同水泥中钢筋一样加固合金。而块状和针状初生碳化物与基体之间没有共格关系, 二者之间的界面粘合强度较低, 易开裂, 故导致合金强度下降。

图 3 为 K492 合金高周疲劳试验后试样纵剖面的组织结构。碳化物位于晶界和枝晶间区, 呈小颗粒状, 弥散分布 (图 3a), 主要成分为 Ta 元素。图 3b 是断口附近的组织形貌, 裂纹不但容易萌生在大尺寸的块状碳化物处, 且沿其扩展。大尺寸块状碳化物在疲劳试验过程中容易与基体发生界面剥离, 产生裂纹, 且碳化物本身也容易产生裂纹。图 3c 显示了大块初生碳化物与界面发生剥离, 产生空洞; 图 3d 进一步证明这种碳化物不但本身产生裂纹, 而且与基体发生剥离, 成为裂纹源和裂纹快速扩展的通道; 而小尺寸碳化物没有与基体发生界面剥离, 本身也未碎裂。

图 4 为高周疲劳试验后 K492 合金试样的 TEM 照片。在合金受力变形时, 弥散分布的碳化物颗粒与位错发生反应。图 4a 为位错线切割碳化物。图 4b 为碳化物钉扎位错线。位错切割和绕过碳化物颗粒后都会造成应力的增加:

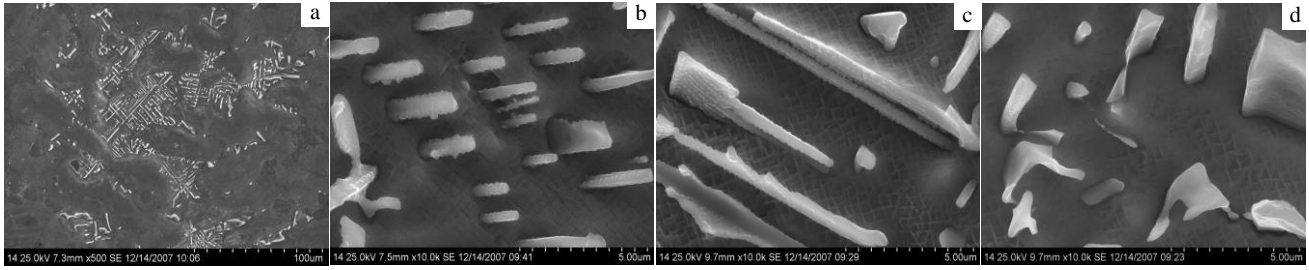


图 2 铸态 K465 合金中初生碳化物的形貌

Fig.2 Morphologies of primary carbide in K465 alloy: (a) script, (b) short rod, (c) bone, and (d) large block

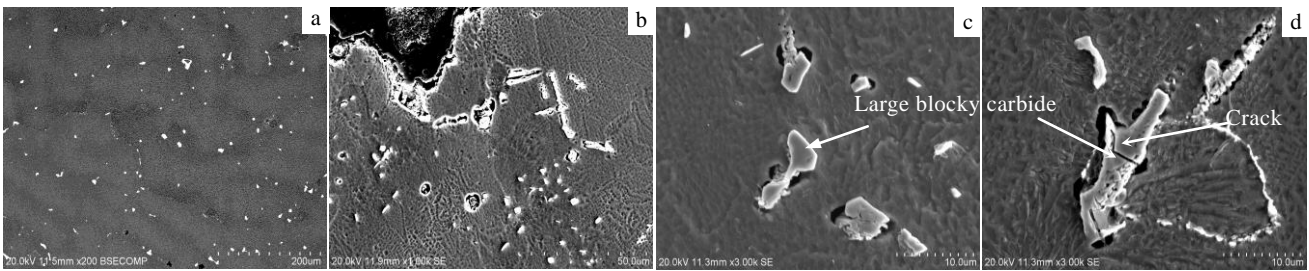


图 3 K492 合金高周疲劳实验后的初生碳化物与疲劳裂纹

Fig.3 Crack and carbide in K492 alloy after the high-cycle fatigue tests: (a) distribution, (b) crack along carbide, (c) crack between the large carbide and matrix, and (d) cracked carbide

$$\Delta\tau = \frac{Gb}{L}$$

式中, $\Delta\tau$ 为屈服应力的增量, G 为剪切模量, b 为柏氏矢量, L 为颗粒平均尺寸。可见, 碳化物颗粒越小, 对合金的强化效果越明显。实验发现 (表 1 和表 2), 含有较大块状的初生碳化物的 K492 合金在 550 °C 时高周疲劳强度 (循环次数达到 1×10^7 时) 为 229 MPa, 而主要含有弥散分布初生碳化物 K492 合金的

表 1 K492 合金高周疲劳实验数据 (含弥散碳化物)

Table 1 Data of high-cycle fatigue of K492 with dispersed carbide

Stress/MPa	Mar load / kN	Min load/ kN	Frequency/ Hz	Lives/ $\times 10^7$ cycles
350	7.980	-7.981	121.3	0.988 114 7
345	7.891	-7.892	121.1	0.877 544 0
340	7.797	-7.799	122.5	0.987 730 9
340	7.795	-7.789	121.9	0.999 740 0
340	7.794	-7.799	121.5	0.978 890 9
338	7.782	-7.781	121.7	0.990 000 0
338	7.783	-7.789	124.0	>1
338	7.788	-7.789	124.0	>1
336	7.783	-7.785	121.6	>1
336	7.784	-7.787	123.3	>1
336	7.654	-7.657	123.3	>1
334	7.581	-7.580	121.6	>1
334	7.591	-7.578	125.5	>1

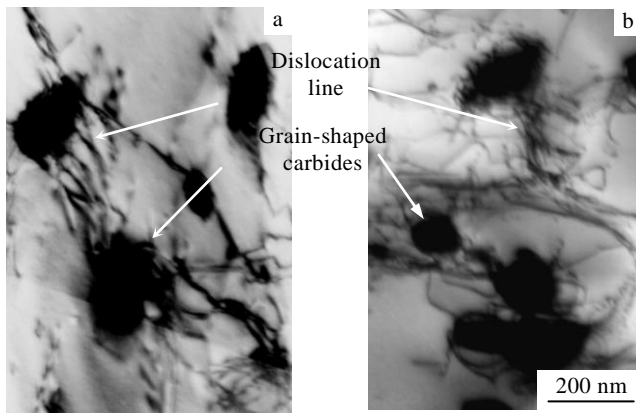


图 4 初生碳化物颗粒与位错的交互作用

Fig.4 Interaction between carbide and dislocation: (a) cutting and (b) pinning

高周疲劳强度为 336 MPa。在高周疲劳过程中, 大尺寸的初生碳化物往往是裂纹的发源地, 导致合金在较低的应力下就已经失稳。可见, 在高温合金中, 初生碳化物的弥散强化作用较为显著。

表 2 K492 合金高周疲劳实验数据(含大块碳化物)

Table 2 Data of high-cycle fatigue of K492 with large-block carbide

Stress/ MPa	Max load / kN	Min load / kN	Frequency/ Hz	Lives/ $\times 10^7$ cycles
260	7.090	-7.090	121.1	0.777 534 0
254	7.032	-7.041	122.5	0.889 731 2
245	6.995	-6.996	121.6	0.999 740 0
240	6.894	-6.899	121.5	0.910 092 3
240	6.795	-6.796	123.8	0.950 076 0
240	6.794	-6.799	124.0	>1
239	6.795	-6.796	124.0	>1
239	6.794	-6.799	122.6	>1
239	6.795	-6.796	123.8	>1
236	6.683	-6.687	122.3	>1
236	6.685	-6.683	121.6	>1
236	6.684	-6.689	123.5	>1

3 结 论

1) 在铸态 K465 合金中形成富含 W 和 Cr 的 MC 型初生碳化物, 在 γ 基体凝固之前生成, 呈骨架状, 对合金室温抗拉伸强度有利。

2) 在铸态 K492 合金中形成富含 Ta 的 MC 型初生碳化物, 在 γ 基体凝固之后生成。当碳化物呈较大尺寸的块状时, 降低合金的高周疲劳强度; 为弥散分布的细小颗粒时, 提高合金的高周疲劳强度。

参考文献 References

[1] Yang J X, Zheng Q, Zhang H Y *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2010, 527: 1016

- [2] Yang J X, Zheng Q, J M Q *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2011, 528: 1534
- [3] Yang J X, Zheng Q, Sun X F *et al.* *Journal of Materials and Sciences*[J], 2006, 41: 6476
- [4] Yang J X, Zheng Q, Sun X F *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2006, 429: 341
- [5] Chen J, Lee J H, Jo C Y *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 1998, 247: 113
- [6] Starink M J, Coma H, Thomson R C. *Scripta Materialia*[J], 1998, 38: 73
- [7] Song Hongyu, Zhang Shunhu, Lan Liangyun *et al.* *Acta Metallurgica Sinica*[J], 2013, 26(4): 390
- [8] Guo Yan, Wang Bohan, Hou Shufang. *Acta Metallurgica Sinica*[J], 2013, 26(3): 307
- [9] El-Bagourg N, Waly M, Nofal A. *Materials Science and Engineering A*[J], 2008, 487: 152
- [10] Culter E R, Wasson A J, Fuchs G E. *Scripta Materialia*[J], 2008, 58: 146
- [11] Lamm M, Singer R F. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2007, 38: 1177
- [12] Sun W R, Lee J H, Seo S M. *Materials Science and Engineering A*[J], 1999, 271: 143
- [13] Jiang W H, Guan H R, Hu Z Q. *Materials Science and Engineering A*[J], 1999, 271: 143
- [14] Liu L, Sommer F. *Scripta Metallurgica et Materialia*[J], 1994, 30: 587
- [15] Chen Q C, Jones C N, Knowles D M. *Scripta Materialia*[J], 2002, 47: 660
- [16] Tin S, Pollock T M. *Materials Science and Engineering A*[J], 2003, 348: 111

Primary Carbide and Its Strengthening Roles in K465 and K492 Superalloy

Yang Jinxia, Wei Wei, Liu Lu, Tang Jie, Sun Xiaofeng, Hu Zhuangqi

(Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

Abstract: Tensile tests, high cycles fatigue tests and DSC analyses were carried out for K465 and K492 alloy. The morphology, distribution and type of primary carbide were investigated by SEM and TEM. Results show that MC-type carbide is formed as Chinese script morphology in K465 alloy. The tensile strength of as-cast K465 alloy is improved because of strengthening of Chinese script MC-type carbide. Primary MC-type carbide is also produced in as-cast K492 alloy. High-cycle fatigue strength of as-cast K492 alloy is decreased when carbide becomes blocky with the large size, while it is improved when carbide is dispersed and fine particles.

Key words: superalloy; carbide; high-cycles fatigue

Corresponding author: Yang Jinxia, Ph. D., Associate Professor, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, P. R. China, Tel: 0086-24-23971787, E-mail: jxyang@imr.ac.cn