

一种新型 Fe-Ni-Cr 基高温合金组织特征及平衡相析出热力学研究

石照夏¹, 颜晓峰¹, 裴丙红², 段春华¹, 赵明汉¹, 何云华²

(1. 钢铁研究总院, 北京 100081)

(2. 攀钢集团江油长城特殊钢有限公司, 四川 江油 621700)

摘要: 采用超高分辨场发射扫描电镜对一种新型 Fe-Ni-Cr 基合金进行了组织特征观察, 并利用热力学计算软件 Thermo-Calc 对合金中可能析出的平衡相及元素含量变化对合金熔点及各相析出行为影响进行了计算分析。结果表明, C 含量的增加可以明显提高 MC 及 $M_{23}C_6$ 的析出量和析出温度; Ti 作为 MC 的主要形成元素, 其含量增加对 MC 析出量基本无影响, 但可显著扩大 MC 的析出温度范围; Al、Ti 含量的增加均可提高 γ' 相的析出量和析出温度, Al 的影响尤为显著; 降低 Al 或提高 Ti 含量均会显著提高 η 相的析出量和析出温度; W 作为参与 MC 形成的元素, 其含量增加对于促进 MC 形成的作用不明显; 合金元素 Al、Ti、W 含量的增加均会降低初熔点, Al 和 Ti 的影响更为明显。

关键词: Fe-Ni-Cr 基高温合金; 组织特征; 析出行为; 热力学相计算

中图分类号: TG111.5

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)06-1539-06

Fe-Ni-Cr 基合金是高温合金的一个重要分支, 由于其成本较低、中低温屈服强度较高且塑性较好, 并兼具优良的抗腐蚀性能和易加工成形等特点, 在核电、燃气发动机、石化等领域得到了广泛的应用^[1,2]。Fe-Ni-Cr 基高温合金在单相奥氏体组织基础上, 从合金化角度出发, 通过加入 Cr、W 等元素产生固溶强化, 加入 C、Al 和 Ti 等元素产生沉淀强化, 进而形成固溶强化、析出强化及晶界强化的综合作用, 成为提高该类合金使用性能的重要途径。由于高温合金中主要合金元素的含量变化对显微组织特征、组织稳定性及最终性能具有显著影响^[3,4], 在实际生产过程中, 因不同炉次的合金中 γ' 相和碳化物等析出强化相形成元素的含量有所不同, 析出相的析出量、析出和回溶温度也会发生变化。因此, 后续生产工艺的选择和热处理制度的制定与合金元素的含量密切相关。而要实现合金组织和性能的精确控制, 首先需要研究并掌握合金析出相的种类、组成、数量及合金成分对析出相的影响规律。

本实验采用冶金和材料热力学数据库相图计算软件 Thermo-Calc^[5], 并结合显微组织特征观察, 分析一种新型 Fe-Ni-Cr 基合金中可能析出的平衡相及主要合金元素含量变化对各相析出行为, 特别是对与合金性能密切相关的碳化物、 γ' 相和 η 相的影响。此外, 考虑到合金的初熔点是确定热加工工艺及热处理制度的一个

重要参量, 其变化会直接影响均匀化退火温度的确定^[6], 而元素的添加会不同程度地影响合金熔点, 因此同时研究合金成分改变对熔点的影响规律。本研究结果可为 Fe-Ni-Cr 基高温合金在成分优化设计、热加工工艺的优选和热处理制度的合理制定奠定理论基础。

1 实验

试验合金经真空感应炉熔炼后浇铸成 5 kg 铸锭, 合金锭经均匀化后锻造成 $\Phi 15$ mm 圆棒, 成分如表 1 所示。显微组织观察试样取自锻造后经热处理 (1100 °C, 10 h 空冷+780 °C, 20 h 空冷) 的合金棒材。对金相表面首先采用机械研磨和机械抛光, 随后在 20% H_2SO_4 +80% CH_3OH 溶液中进行电解抛光, 操作电压为 20~30 V, 抛光时间约为 20 s, 之后在 150 mL H_3PO_4 +10 mL H_2SO_4 +15 g CrO_3 溶液中进行电解浸蚀, 操作电压为 3~5 V, 电解时间 5 s 左右。采用 OLYMPUS GX71 金相显微镜、JEOL JSM 7800F 超高分辨率场发射扫描电子显微镜和附带能谱仪观察合金显微组织特征。

表 1 试验合金的化学成分

Table 1 Chemical composition of the tested alloy ($\omega/\%$)						
C	Cr	Ni	W	Al	Ti	Fe
0.06	15.20	35.85	3.18	1.12	2.85	Bal.

收稿日期: 2015-06-20

作者简介: 石照夏, 女, 1985 年生, 博士, 钢铁研究总院高温材料研究所, 北京 100081, 电话: 010-62183360, E-mail: zxshiustb@163.com

采用冶金和材料热力学计算软件 Thermo-Calc 及相应的材料数据库对合金中平衡相的析出规律进行了热力学模拟计算。将合金典型成分 (见表 1) 和温度参数作为 Thermo-Calc 软件的输入条件, 计算得到可能的平衡析出相, 并在合金典型化学成分附近改变合金中主要析出相形成元素的含量, 揭示元素含量改变对各相析出行为的影响规律。在改变一个元素含量时, 其它元素的含量均采用典型成分值。

2 结果与讨论

2.1 合金的组织特征和平衡相析出行为

图 1 显示了典型成分 Fe-Ni-Cr 基高温合金经锻造及热处理后的显微组织形貌。由图 1a 可见, 经热处理后合金晶粒尺寸约为 135 μm , 析出相弥散分布于奥氏体基体上。图 1b 为合金析出相的高倍形貌, 能谱结果表明弥散分布于晶内和晶界的块状析出相为富 Ti 和 W 的 MC 型碳化物, 而呈链状分布在晶界上的析出相为富 Cr 的 $M_{23}C_6$ 型碳化物。MC 的尺寸在 3~5 μm 范围内, $M_{23}C_6$ 的尺寸比 MC 小得多。图 1c 给出了合金中分布于 γ 基体上的 γ' 相微观形貌。可以看出, 合金经过热处理后析出大量 γ' 相, 与基体共格析出, 在基体内均匀密集分布, 呈圆形颗粒状, 平均尺寸为 20~30 nm。由此可知, 该 Fe-Ni-Cr 基合金的显微组织除 γ 基体外, 主要强化相为 γ' 相, 还有少量 MC 型碳化物 (M 主要为 Ti 和 W) 及 $M_{23}C_6$ 型碳化物 (富 Cr)。 γ' 相作为 Fe-Ni-Cr 基高温合金中最主要的强化相, 其形态、数量与分布直接影响合金的力学性能。由于经过形变, MC 的形态和分布与铸造状态的不同。经过锻造后它们被破碎成尺寸相对较小的块状, 均匀地分布于晶内。此外, MC 型碳化物除了从液相中形成外, 也可能在热处理过程中以细小、弥散的颗粒析出于基体上, 起到时效硬化的作用, 成为 Fe-Ni-Cr 基合金中的强化相之一。由此可知, γ' 相与碳化物的复合强化成为该合金除固溶强化外又一主要强化方式, 而组织和性能的获得在很大程度上取决

于合金化程度及元素含量。

为了系统研究该合金的平衡相析出规律, 进一步就合金成分对合金平衡相析出规律的影响进行了分析。经热力学平衡相计算, 得出典型成分合金各相析出量与析出温度的关系, 如图 2 所示。可以看出, 该 Fe-Ni-Cr 基合金对应的初熔和终熔温度分别为 1294 和 1385 $^{\circ}\text{C}$; 合金的主要平衡相为 γ 、 γ' 、碳化物 MC 及 $M_{23}C_6$ 等, 这与显微组织观察结果是一致的, 其中主要析出相 γ' 开始析出温度为 968 $^{\circ}\text{C}$; MC 型碳化物在 1331~587 $^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内析出; 在低温时效时析出的碳化物主要为 $M_{23}C_6$ 。除此之外, 还有 Laves 相、 σ 相、 η 相和 α -Cr 相存在。由于热力学计算结果为稳定的平衡相, 因此这些相可能会在长期使用或时效过程中逐渐析出。

表 2 所列为各析出相析出量达到最大时对应的温度和平衡成分。可以看出, Ti 为 MC 型碳化物的主要形成元素, MC 中还含有一定量的 W, 这与显微组织观察结果基本相符; Al、Ti 的添加促进 $\text{Ni}_3(\text{Al,Ti})$ 型 γ' 相的形成; Ti 会促进低温时效过程中 η 相的析出; W 除参与 MC 型碳化物的形成外, 还会促进金属间化合物 Laves 相的析出。

由以上分析可知, 该 Fe-Ni-Cr 基合金中, C、Al、Ti 和 W 等元素都部分溶于奥氏体基体起良好的固溶强化作用, 同时它们还形成 MC、 $M_{23}C_6$ 碳化物及 γ' 相等析出强化相, 其含量直接影响析出相的组成和数量, 对合金的强化效果有显著影响。为了系统研究该合金平衡相的析出规律, 进一步就这 4 种元素含量变化对平衡相析出行为的影响进行了研究。

2.2 碳含量对合金平衡相析出行为的影响

该 Fe-Ni-Cr 基合金中 C 的质量分数仅为 0.06%, 因其为合金析出相 MC 及 $M_{23}C_6$ 型碳化物的主要形成元素, 其含量变化会直接影响碳化物的析出行为。图 3 显示了 C 含量变化对合金熔点、MC 及 $M_{23}C_6$ 型碳化物析出行为的影响规律。从图 3a 可以看出, C 质量分数从 0.02% 增加到 0.10% 时, 合金初熔温度从 1287 $^{\circ}\text{C}$ 显

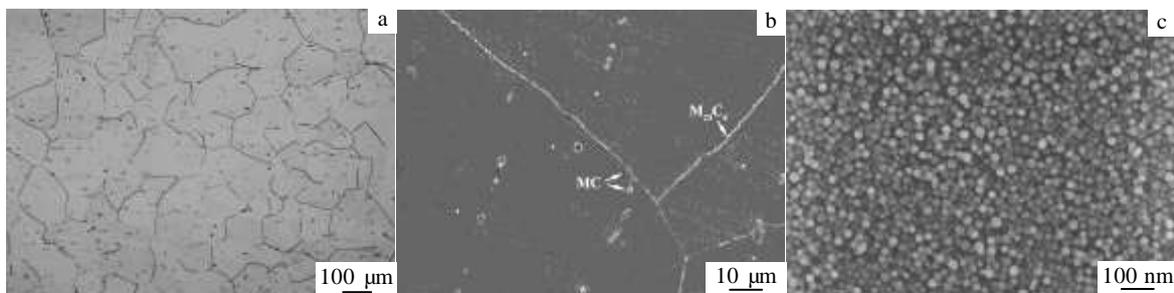


图 1 Fe-Ni-Cr 基合金显微组织照片

Fig.1 Microstructure images of Fe-Ni-Cr based superalloy: (a) grain size, (b) high magnification morphology of precipitated phases, and (c) γ' phase micromorphology

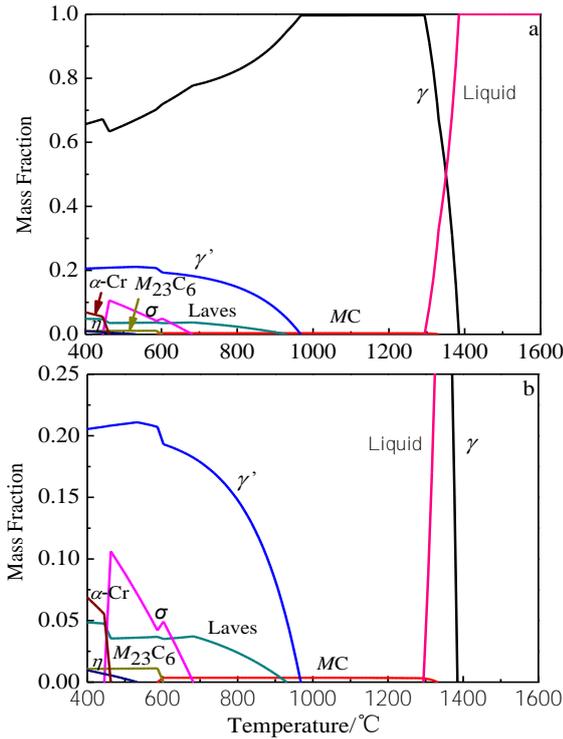


图 2 Fe-Ni-Cr 基合金各相析出量与温度的关系

Fig.2 Relationship between precipitation phase content and temperature (a) and its partial higher magnification (b) for Fe-Ni-Cr based superalloy

著增加至 1301 °C；随着 C 含量的增加，合金终熔温度从 1387 °C 降至 1383 °C，表明 C 含量的增加对终熔温度的影响不明显。从图 3b 可以看出，随着 C 含量的增加，MC 的析出量表现出线性递增的规律；C 含量较低时，MC 析出温度随 C 含量增加显著提高，表现为当 C 质量分数从 0.02% 提高到 0.06% 时，MC 析出温度从 1305 °C 显著增加至 1331 °C；随着 C 含量继续提高，MC 析出温度增加不再明显，当 C 质量分数提高至 0.10% 时，MC 析出温度增至 1344 °C。图 3c 显示了 C 含量对 MC 的另一重要影响，表现为随着 C 含量的增

加，MC 的析出温度范围明显变宽。从图 3d 可以看出，随 C 含量升高，M₂₃C₆ 的析出量明显增大，析出温度明显增加；当 C 质量分数从 0.02% 提高到 0.10% 时，M₂₃C₆ 的析出量从 0.37% 增加到 1.87%，析出温度从 594 °C 提高到 611 °C。由此可知，C 含量的增加可以促进不同类型碳化物的析出，从而有利于合金强度和耐磨性的提高^[7]。

2.3 铝含量对合金平衡相析出行为的影响

由该合金平衡析出相元素组成 (见表 2) 可知，Al 元素是合金中沉淀强化相中 γ' 相的主要形成元素，此外，在长期时效或使用过程中可能析出的 η 相中也含有极少量的 Al。图 4 为 Al 含量变化对合金熔点、γ' 相及 η 相析出行为的影响。从图 4a 可以看出，随 Al 含量升高，合金初熔点和终熔点均有所降低，初熔点从 Al 质量分数为 0.5% 时的 1299 °C 降至 1.6% 时的 1289 °C，终熔点相应地从 1392 °C 降至 1378 °C。图 4b 表明添加 Al 含量可显著促进 γ' 相的析出。当 Al 质量分数为 0.5% 时，γ' 相析出量仅为 8.31%，当 Al 质量分数提高至 1.6% 时，γ' 相析出量增至 25.32%。Al 含量较低 (质量分数为 0.5%) 时，γ' 相在较低温度才能析出，随 Al 含量提高，γ' 相析出温度显著提高，表明 Al 的添加会显著提高 γ' 相的成核作用。但 Al 含量越高，其对 γ' 相析出温度的提高作用越不明显，可知当 Al 含量进一步提高以后，对 γ' 相的形核的促进作用不再明显。从图 4c 可以看出，η 相的析出量和析出温度随 Al 含量的升高显著降低。值得注意的是，当 Al 含量过低时，会显著促进 η 相的析出。如合金 Al 含量为 0.5% 时，η 相在 964 °C 以下就会析出，其析出量的质量分数大约在 9.22%。当 Al 质量分数提高至 1.05% 时，η 相析出量降至 1.82%，其析出温度相应地降至 592 °C。继续添加 Al 质量分数至 1.325% 时，合金中即不会有 η 相析出。因此，从合金的综合性能出发，Al 含量不宜过低，以抑制 η 相的形成，但也不宜过高，只要能够保证生成足够数量的稳定 γ' 相即可。

2.4 钛含量对合金平衡相析出行为的影响

由该合金平衡析出相元素组成可知 (见表 2)，Ti

表 2 Fe-Ni-Cr 基合金析出相最大析出量对应温度及平衡成分

Table 2 Calculated temperatures and chemical compositions corresponding to the maximum amount of equilibrium precipitation phases in Fe-Ni-Cr based superalloy (ω/%)

Phase	Temperature/°C	C	Cr	Ni	W	Ti	Al	Fe
γ	1294	0.01	15.25	35.96	3.15	2.63	1.12	41.87
MC	931	16.64	0.09	trace	11.35	71.92	Trace	Trace
γ'	532	—	0.27	76.56	0.18	13.43	4.84	4.72
Laves	400	—	9.78	0.49	62.64	Trace	—	27.09
σ	463	—	48.67	3.67	7.10	—	—	40.57
M ₂₃ C ₆	587	5.35	80.34	0.34	7.47	0.004	—	6.49
η	400	—	0.004	77.92	—	21.18	0.13	0.78
α-Cr	400	Trace	92.58	0.01	0.28	Trace	Trace	7.13

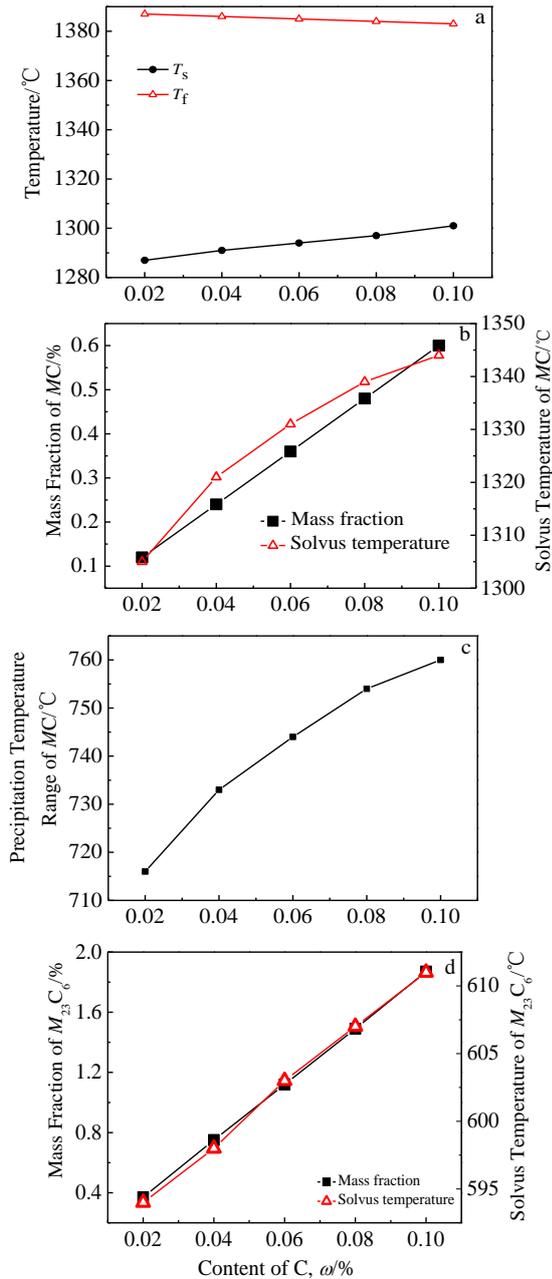


图 3 碳含量对合金熔点、MC 及 $M_{23}C_6$ 碳化物析出行为的影响
Fig.3 Effect of C content on the melting point (a), precipitation behaviors of MC (b, c) and $M_{23}C_6$ carbide (d)

不仅在较高温度下参与 MC 型碳化物的形成，也是 γ' 强化相的主要形成元素之一，并促进较低温度下 η 相的析出。图 5 为 Ti 含量变化对合金熔点、MC 碳化物、 γ' 相及 η 相析出行为的影响。从图 5a 可以看出，合金初熔点和终熔点均随 Ti 含量升高逐渐降低，且初熔点降低更为显著。当 Ti 质量分数从 2.4% 提高至 3.4% 后，合金初熔点从 1313 °C 降至 1270 °C，终熔点相应地从 1394 °C 降至 1373 °C。由图 5b 可知，Ti 含量提高对

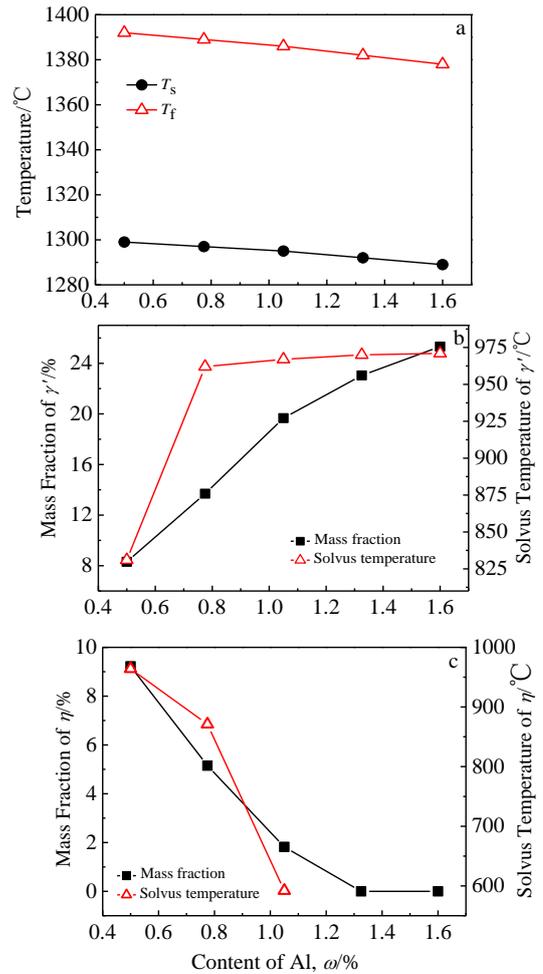


图 4 铝含量对合金熔点、 γ' 相及 η 相析出行为的影响
Fig.4 Effect of Al content on the melting point (a), precipitation behavior of γ' (b) and η phase (c)

合金中 MC 析出量基本无影响，析出量保持在 0.36%。这主要是由于在合金元素含量较高的情况下，碳化物形成总量主要取决于 C 的添加量。随着 Ti 含量的增加，MC 开始析出温度降低，这与初熔点的降低是一致的。从图 5c 可以看出，随着 Ti 含量的增加，MC 的析出温度范围明显变宽，当 Ti 质量分数从 2.4% 提高至 3.4% 后，MC 析出温度范围从 726 °C 扩大至 758 °C。图 5d 表明当 Ti 含量增加时， γ' 相的析出量有所提高。当 Ti 质量分数从 2.4% 提高至 3.4% 时， γ' 相析出量从 19.32% 略增加至 21.84%，相应的 γ' 相析出温度从 944 °C 显著增加到 993 °C。从图 5e 中可以看出，随着 Ti 含量升高，合金中逐渐析出 η 相，其质量分数和析出温度随着 Ti 含量的提高显著增加。Ti 质量分数为 2.65% 时，合金中无 η 相析出。随着 Ti 含量增加，开始逐渐析出 η 相。当 Ti 质量分数从 2.9% 提高到 3.4% 时， η 相析出量从 1.2% 增至 3.5%，析出温度从 556 °C 提高到 640 °C。

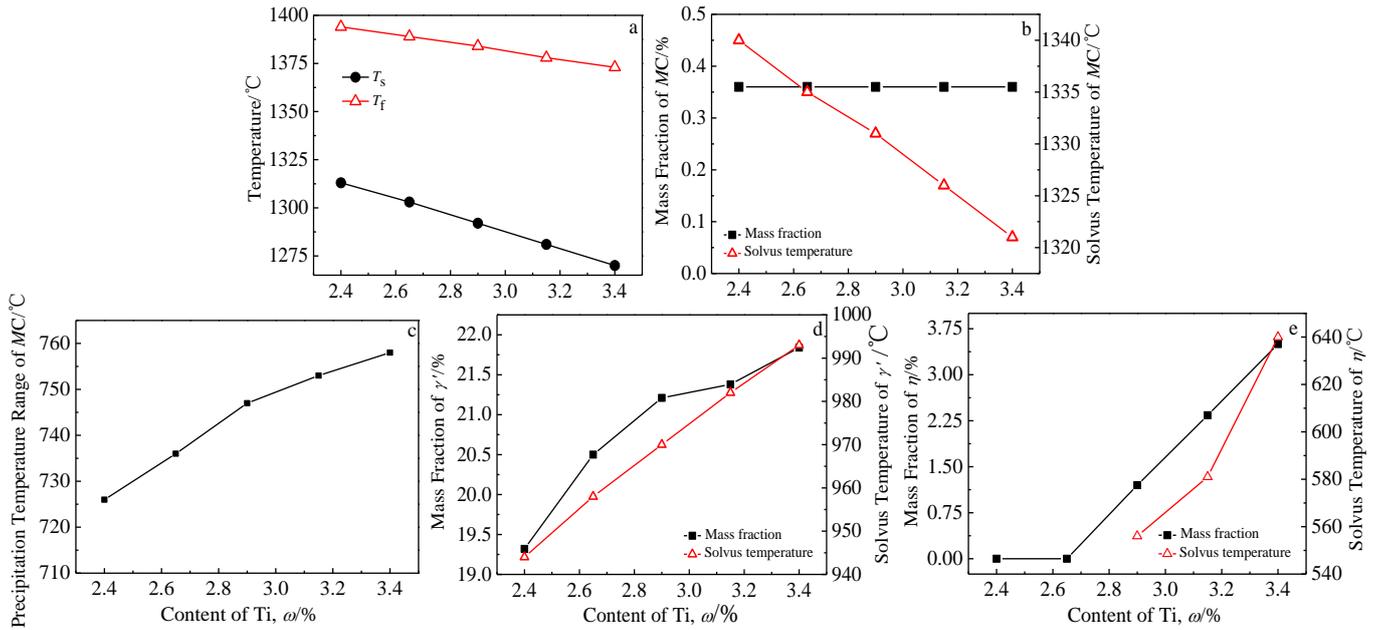


图 5 钛含量对熔点、MC 碳化物、 γ' 相及 η 相析出行为的影响

Fig.5 Effect of Ti content on the melting point (a), precipitation behavior of MC carbide (b, c), γ' phase (d), and η phase (e)

在 γ' 相强化的 Fe-Ni-Cr 基高温合金中, Al 和 Ti 是 γ' 相的主要形成元素, 形成的 $Ni_3(Al,Ti)$ 型 γ' 相在基体内均匀密集分布, 通过影响位错行为来强化合金, 且 Ti 量高于 Al 量^[8], 本研究中的热力学计算结果与此观点吻合。计算结果表明, 提高 Al 和 Ti 含量可增加 γ' 相数量, 促进其析出, 但需严格控制其比例和总量。研究表明^[9], 在高温合金中, Ti 比 Al 在 γ 相中的溶解度更低, 更易以 η 相从 γ 基体中析出。因此增加 Ti 含量或提高 Ti/Al 比时, 由于基体能溶解的 Ti 原子有限, 更多的 Ti 便通过与 Ni 原子结合或者置换 γ' 相中的 Al 原子形成 η 相, 因而 η 相析出量不断增加, 析出温度显著提高。添加 Ti 含量过高或者 Ti/Al 比过大时, 便容易在凝固或后续热处理过程中, 在某些部位, 如偏析区形成块状六

角密堆结构的 η 相。由于 η 相本身既无硬化作用而又要消耗一部分强化相 γ' 相的形成元素, 因此通常认为合金中出现 η 相总是伴随着强度和塑性的下降^[10]。此外, 高 Ti 含量易增加合金偏析, 形成不均匀碳化物分布, 削弱碳化物的析出强化作用。且 Ti 含量过高会使合金初熔点明显下降, 极易导致合金在退火时过烧^[11]。综上所述, 冶炼合金时应严格控制其 Ti 含量, 不宜过高。

2.5 钨含量对合金平衡相析出行为的影响

由该合金平衡析出相元素组成可知 (见表 2), W 主要溶于 γ 基体起固溶强化作用, 此外还少量参与 MC 碳化物的形成。从图 6a 可以看出, W 含量升高对合金初熔点和终熔点的降低作用不明显。图 6b 和图 6c 表明, 因 W 仅少量参与与碳化物的形成, 其含量增加对 MC 的

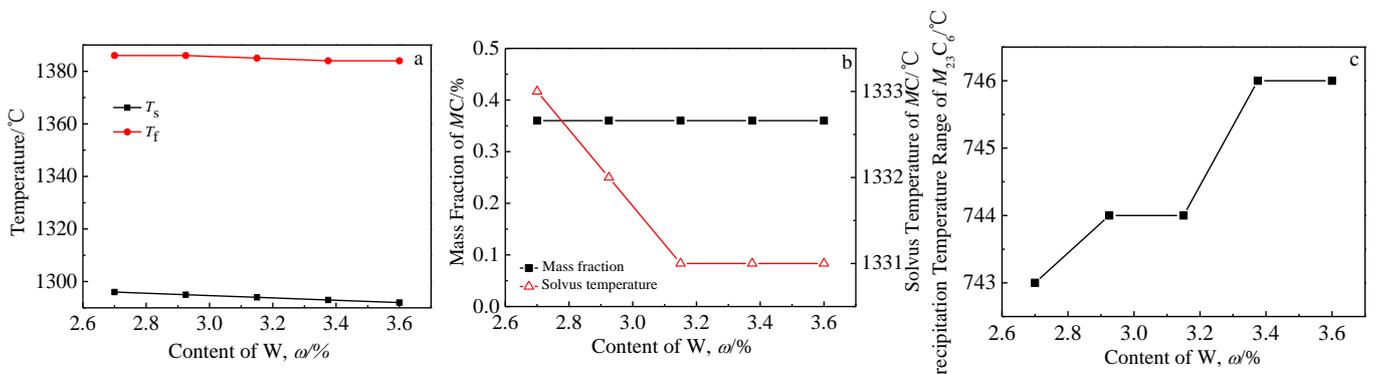


图 6 钨含量对熔点、MC 及 $M_{23}C_6$ 碳化物行为的影响

Fig.6 Effect of W content on the melting point (a), precipitation behavior of MC (b) and $M_{23}C_6$ carbide (c)

影响并不明显。W 质量分数从 2.7% 增加到 3.6% 时, MC 析出量始终保持在 0.36%, 其析出温度的提高和析出温度范围增加也不明显, 表明该合金中 W 主要起固溶强化作用。

3 结 论

1) Fe-Ni-Cr 基高温合金经锻造及热处理后的组织观察表明, 合金组织除 γ 基体外, 主要析出相为 γ' 相, 其颗粒尺寸较小, 呈球形均匀密集地分布于基体中, MC 碳化物弥散地分布于晶界和晶内, 起一定的析出强化作用, $M_{23}C_6$ 碳化物呈链状分布于晶界。

2) 平衡相热力学计算结果与组织观察结果基本符合, 表明合金的主要平衡析出相为 γ 相、 γ' 相、一次 MC 碳化物和 $M_{23}C_6$ 碳化物等。

3) C 含量增加显著提高 MC 及 $M_{23}C_6$ 碳化物的析出量和析出温度; Al 和 Ti 对 γ' 相和 η 相的析出影响较大, 其中 Al 含量增加显著提高 γ' 相的析出量和析出温度, 而对 η 相析出起着抑制作用, Ti 含量增加对于促进 γ' 相的析出作用没有 Al 明显, 但其含量升高可明显促进 η 相析出量和析出温度的提高; Ti 含量的提高有利于 MC 的析出; W 含量增加对于 MC 的析出的促进作用不明显; C、Al 和 Ti 对合金熔点影响较大, C 显著提高合金初熔点, 而 Al 和 Ti 均会显著降低合金初熔点。

参考文献 References

[1] Sengupta P. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2011, 411(1-3):

181

[2] Huang Chunbo(黄春波), Lü Zhanpeng(吕战鹏), Yang Wu(杨武). *Corrosion and Protection*(腐蚀与防护)[J], 2002, 23(6): 239

[3] Ma Wenyong(马文有), Han Yafang(韩雅芳), Li Shusuo(李树索) *et al. Acta Metall Sin*(金属学报)[J], 2006, 42(11): 1191

[4] Tsai Y L, Wang S F, Bor H Y *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2013, 571: 155

[5] Andersson J O, Helander T, Höglund L *et al. Calphad*[J], 2002, 26(2): 273

[6] Bi Zhongnan(毕中南), Qu Jinglong(曲敬龙), Du Jinhui(杜金辉) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程) [J], 2013, 42(5): 919

[7] Xu Liujie(徐流杰), Wei Shizhong(魏世忠), Xing Jiandong(邢建东) *et al. Heat Treatment of Metals*(金属热处理)[J], 2006, 31(12): 36

[8] Yang Hongcai(杨洪才). *Journal of Northeast Institute of Technology*(东北工学院学报)[J], 1982(4): 111

[9] Li Xiuyan(李秀艳), Rong Lijian(戎利建), Li Yiyi(李依依). *Acta Metall Sin*(金属学报)[J], 2005, 41(11): 1155

[10] Wang Xiaohui(王晓辉), Zheng Lei(郑磊), Zhang Maicang(张麦仓) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(6): 1005

[11] Guo Jing(郭婧), Geng Zhiyu(耿志宇), Dong Jianxin(董建新) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程) [J], 2012, 41(11): 1929

Microstructural Characteristics and Thermodynamic Calculation on Equilibrium Precipitated Phases of a New-type Fe-Ni-Cr Based Superalloy

Shi Zhaoxia¹, Yan Xiaofeng¹, Pei Binghong², Duan Chunhua¹, Zhao Minghan¹, He Yunhua²

(1. Central Iron and Steel Research Institute, Beijing 100081, China)

(2. Pangang Group Jiangyou Changcheng Special Steel Co., Ltd, Jiangyou 621700, China)

Abstract: The microstructural characteristics of a new-type Fe-Ni-Cr based superalloy were observed by ultra high resolution field emission scanning electron microscopy. The possible equilibrium precipitated phases and the effects of elements on the melting point and the precipitation behaviors of different phases were calculated by Thermo-Calc software. The results show that higher C content can increase quantities of MC and $M_{23}C_6$ carbides and precipitation temperatures. However, with the increase of Ti content, which is the main former of MC, there is no obvious change in precipitation amount of MC, but its precipitation temperature range is significantly extended. More Ti and Al can raise the precipitation amount and precipitation temperature of γ' phase, and the effect of Al is more remarkable. Lower Al content or higher Ti content can dramatically increase the precipitation amount and precipitation temperatures of η phase. The formation of MC is not obviously promoted by higher content of W, which is also a forming element of the MC. Higher Al, Ti and W content can decrease the initial melting point, especially Al and Ti.

Key words: Fe-Ni-Cr based superalloy; microstructural characteristics; precipitation behavior; thermodynamic calculation

Corresponding author: Shi Zhaoxia, Ph. D., High Temperature Materials Research Institute, Central Iron and Steel Research Institute, Beijing 100081, P. R. China, Tel: 0086-10-62183360, E-mail: zxshiustb@163.com