

合金元素对镍基粉末高温合金 FGH97 的强化作用

谭黎明^{1,2}, 贾建^{1,2}, 张义文^{1,2}

(1. 钢铁研究总院, 北京 100081)

(2. 高温合金新材料北京市重点实验室, 北京 100081)

摘要: 运用高温合金强化机理, 在 FGH97 合金标准成分的基础上, 调整 Co、Cr、Mo、W 4 种合金化元素的含量, 设计制备了 3 种合金, 以研究合金元素对合金的强化作用。结果表明: 调整合金元素含量后, FGH97 合金中 γ 晶格常数获得提高, 起到了固溶强化的效果, 同时 γ/γ' 相错配度绝对值的提高增强了共格应变强化的效果; 调整合金元素含量对显微组织、 γ' 相和碳化物等相的析出没有明显影响, 没有增强晶界强化和沉淀强化的效果; 固溶强化对强度增量的贡献值最高。

关键词: FGH97; 合金化; 抗拉强度; 固溶强化; 共格应变强化

中图分类号: TG132.3⁺2; TG113.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)06-1578-06

由于具备晶粒细小、组织均匀、力学性能和热加工性能优异等特点, 粉末高温合金解决了传统铸锻高温合金由于高度合金化带来的偏析严重、热加工性能差等问题, 是先进航空发动机涡轮盘等高温承力转动部件的首选材料^[1-3]。镍基粉末高温合金 FGH97 在 650~750 °C 范围内具备优异的综合性能, 目前已获得广泛使用^[4]。对比 FGH95 和 FGH96 合金, FGH97 合金的抗蠕变性能十分突出, 但是抗拉强度偏低^[5]。

就 FGH97 而言, γ' 相含量高达 60%, 进一步提高 γ' 相含量不仅难以达到 γ' 相沉淀强化的效果, 还会增加其热加工的难度^[6]。作者希望通过合金化手段, 在 FGH97 中添加 Co、Cr、Mo、W 元素, 提高 γ 相点阵常数, 增强固溶强化的效果; 同时, 由于 Co、Cr、Mo、W 主要进入到 γ 相中, 使得 γ/γ' 相错配度的绝对值增大, 起到共格应变强化的效果^[7, 8]。但是, 过量 Co、Cr、Mo、W 元素的加入, 会使得有害相在合金中析出^[9, 10], 严重破坏 FGH97 合金的力学性能, 因此 Co、Cr、Mo、W 元素的添加量存在一个合理范围。

本研究依据以上思路, 调整 FGH97 合金中 Co、Cr、Mo、W 元素的含量, 设计制备了 3 种合金, 在很大程度上, 达到了预期的强化效果。

1 实验

在粉末高温合金 FGH97(Alloy-0)标准成分的基础

上, 调整 Co、Cr、W、Mo 的含量, 其它元素不变, 设计制备了 3 种成分的合金, 如表 1 所示。

采用同样的热等静压、热处理等工艺获得 4 种合金。切取 $\Phi 5 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ 规格的圆片, 用砂纸磨至 2000#。在室温下进行 XRD 试验, 用 origin 8.6 中 PFM 模块对所得 γ 、 γ' 重叠峰进行分峰操作, 运用布拉格公式得出晶格常数, 随后算出 γ/γ' 相错配度。用光学显微镜(OM)和扫描电子显微镜 JSM 6480LV(SEM, EDS)观察合金显微组织和析出相, 分析晶粒度, 用场发射电镜(JEOL-FEM)观察 γ' 相。

对各合金进行室温拉伸、650 °C 拉伸、750 °C 拉伸试验。运用相关计算公式, 结合室温拉伸数据在 MATLAB R2014a 计算程序下进行最小二乘法拟合, 计算各强化因素对室温抗拉强度增量的贡献值。

2 实验结果

2.1 晶格常数和错配度

γ 和 γ' 的晶格常数相近, 两相的衍射峰重叠在一起, 通过软件进行分峰操作(如图 1)。由于 γ' 相含量高, 因此 γ' 相的衍射峰强度高。运用 Braggs 公式计算出两相的晶格常数, 算出 γ/γ' 相错配度 δ (如表 2), 错配度计算公式如下:

$$\delta = \frac{2(a_{\gamma'} - a_{\gamma})}{a_{\gamma'} + a_{\gamma}} \quad (1)$$

式中, $a_{\gamma'}$ 和 a_{γ} 分别指 γ' 和 γ 相的晶格常数。

收稿日期: 2016-05-17

基金项目: 国家国际科技合作专项 (2014DFR50330)

作者简介: 谭黎明, 男, 1990 年生, 硕士生, 钢铁研究总院高温材料研究所, 北京 100081, 电话: 010-62182144, E-mail: 18500239925@126.com

表 1 4 种高温合金中各元素的名义成分

Table 1 Nominal compositions of 4 kinds of superalloys (wt%)

Alloy	C	Co	Cr	Mo	W	Al	Ti	Nb	Zr	B	Hf	Ni
Alloy-0	0.04	15.75	9.0	3.85	5.55	5.05	1.8	2.6	0.015	0.012	0.3	Bal.
Alloy-1	0.04	15.75	9.0	4.2	5.9	5.05	1.8	2.6	0.015	0.012	0.3	Bal.
Alloy-2	0.04	15.75	10.0	4.2	5.9	5.05	1.8	2.6	0.015	0.012	0.3	Bal.
Alloy-3	0.04	16.5	10.0	4.2	5.9	5.05	1.8	2.6	0.015	0.012	0.3	Bal.

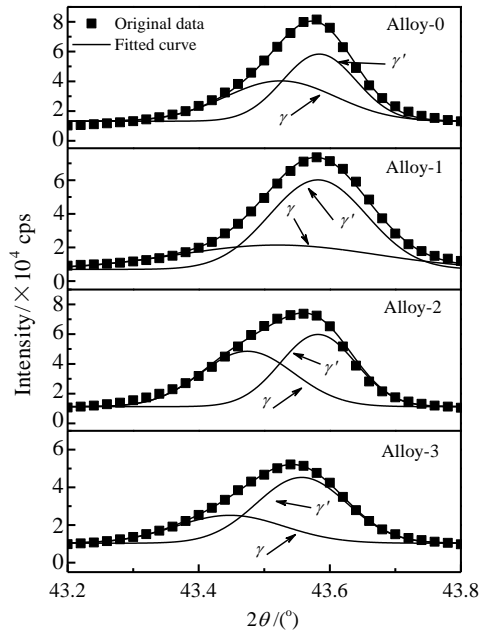


图 1 4 种高温合金 X 射线衍射图谱对比
Fig.1 XRD patterns of 4 kinds of superalloys

表 2 γ 和 γ' 的晶格常数和 γ/γ' 相错配度

Table 2 γ/γ' misfit and lattice parameters of γ and γ'

Alloy	a_γ/nm	$a_{\gamma'}/\text{nm}$	Misfit, $\delta/\%$
Alloy-0	0.35938	0.35985	-0.129
Alloy-1	0.35939	0.35989	-0.139
Alloy-2	0.35945	0.36017	-0.200
Alloy-3	0.35947	0.36034	-0.243

Co、Cr、Mo、W 元素加入后,合金 γ' 相的晶格常数变化不大, γ 相的晶格常数增加, γ/γ' 相错配度的绝对值进一步增加。

2.2 显微组织和析出相

2.2.1 γ' 相

4 种合金中,一次 γ' 呈不规则形态分布于晶界处,大部分二次 γ' 相已分裂成八重立方体,平均尺寸在 500 nm 左右,三次 γ' 呈球形分布,尺寸细小(图 2)。4 种合金的 γ' 相含量、形态、尺寸、分布没有明显差异。

2.2.2 显微组织和其他相

调整合金元素的 3 种合金晶界析出相形态与 Alloy-0 合金没有明显差别(图 3),平均晶粒度为 6~7 级。晶界处主要析出长条形的 M_6C 或 $M_{23}C_6$ 型碳化物,而晶内块状析出相主要为 MC 型碳化物(图 4)。同时,没有观察到 μ 相等有害相的析出。

2.3 拉伸性能

调整合金元素的 FGH97 合金的室温抗拉强度和屈服强度均有所提高,其中 Alloy-2、Alloy-3 合金的强化效果最为明显。但是,合金强化后,伸长率和断面收缩率有不同程度的降低,即合金塑性下降,其中,Alloy-3 合金的塑性损失量最小,室温拉伸性能最好(图 5)。

与室温拉伸的结果相似,调整合金元素的 FGH97 合金 650 和 750 °C 抗拉强度和屈服强度都有一定程度的提高。650 °C 下合金塑性基本保持不变,当温度达到 750 °C 时,除 Alloy-1 合金塑性提高,其他合金塑性呈降低趋势(图 6a、6b)。

3 讨论

3.1 合金元素对晶格常数和错配度的影响

Ni 和 Ni_3Al 都是面心立方结构,二者构成镍基高温合金中最重要的 2 种相— γ 相奥氏体基体和 γ' 相。由于电负性、点阵类型、原子半径等因素的影响,Co、Cr、W、Mo 等元素能够溶入 γ 相,形成置换型固溶体,影响 γ 相的晶格常数,而 Co、Cr、W、Mo 等元素进入到 γ' 相的量很小,对 γ' 相晶格常数的影响很小。

元素单位原子浓度对 Ni-X 二元合金晶格常数的影响按 Co、Cr、W、Mo 的顺序依次增大(图 7a)^[11]。相比 Ni-X 二元系,Co、Cr 对 Ni_3Al 晶格常数的影响明显减弱,单位浓度的 W、Mo 元素对 γ' 相晶格常数的改变量也不及其对 γ 相晶格常数的改变量(图 7b)^[11]。

综合以上分析,Co、Cr、Mo、W 元素对 γ' 相的晶格常数影响不大,但对 γ 相晶格常数的影响明显,在加入这 4 种元素的合金中, γ 相晶格常数增加而 γ' 相晶格常数基本不变,使得 γ/γ' 相错配度的绝对值增加,这与实际合金中 γ 和 γ' 相的晶格常数、 γ/γ' 相错配度的变化

规律吻合得非常好。Co、Cr、Mo、W 元素在 FGH97 合金中各相的分布，需要进一步的试验验证。

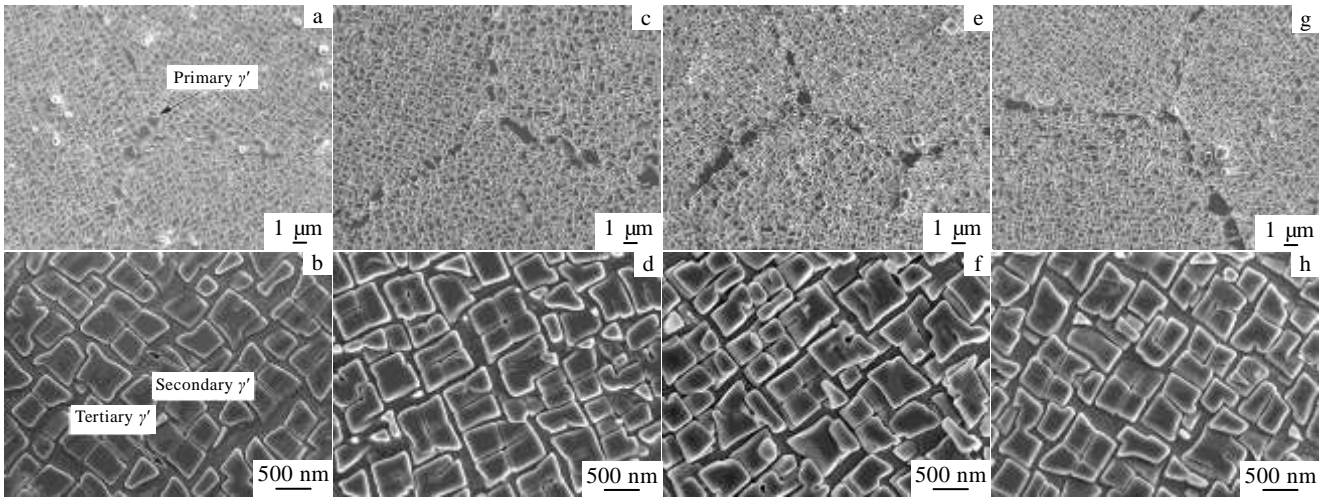


图 2 4 种合金的 γ' 相形貌

Fig.2 Morphologies of γ' phases in the 4 kinds of superalloys: (a, b) Alloy-0, (c, d) Alloy-1, (e, f) Alloy-2, and (g, h) Alloy-3

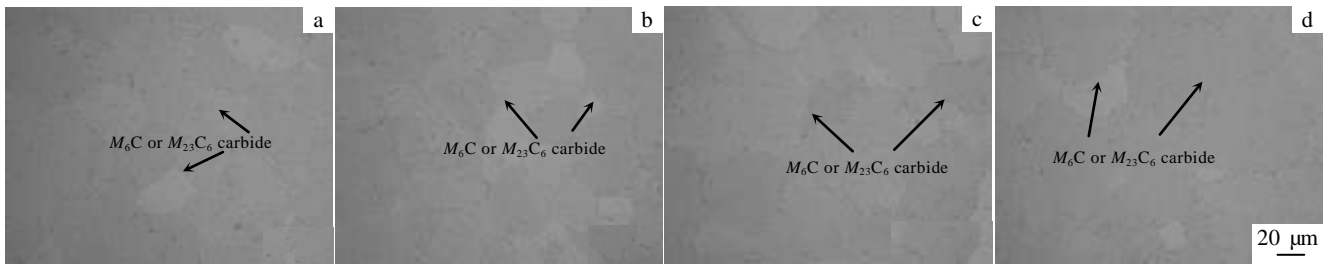


图 3 4 种合金的显微组织

Fig.3 Microstructures of 4 kinds of superalloys: (a) Alloy-0, (b) Alloy-1, (c) Alloy-2, and (d) Alloy-3

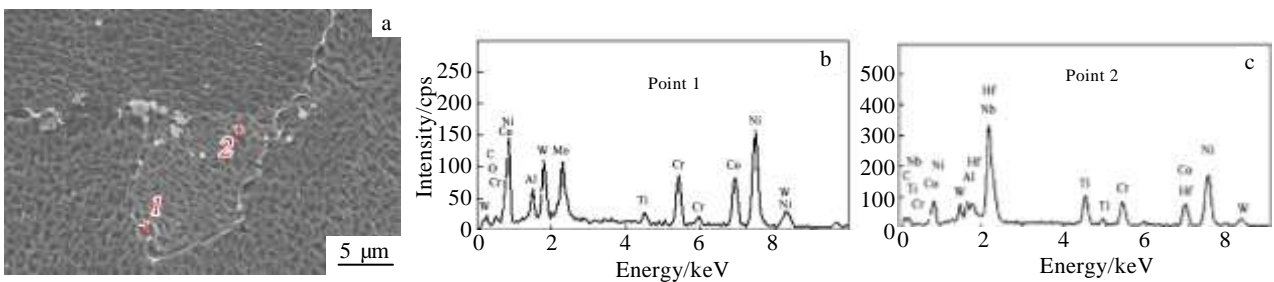


图 4 合金中晶界和晶内的碳化物

Fig.4 Carbides in superalloys: (a) SEM image, (b) EDS result of precipitation in grain, and (c) EDS result of precipitation on grain boundary

3.2 合金元素对合金拉伸性能的影响

固溶元素的加入引起了 γ 相晶格常数的变化，产生长程内应力场。位错克服长程内应力场所需应力 ($\Delta\tau$) 与 γ 相基体晶格常数的关系如下：

$$\Delta\tau = 2G \frac{\Delta a}{a_0} \quad (2)$$

式中， G 是 γ 相基体的剪切模量， a_0 是指 alloy-0 合金 γ 相的晶格常数， Δa 是 γ 相晶格常数的改变量。

可见，在只考虑长程内应力场的情况下，合金屈

服强度是随晶格常数的增量线性增大的。添加 Co、Cr、Mo、W 固溶元素的 4 种合金中, γ 相晶格常数都有所增加, 增强了固溶强化的效果。在本研究中, 式(2)可

该应力场越强, 位错克服该应力场运动所受阻力越大, 共格应变强化的效果也越显著。在位错的作用下, γ/γ' 相错配度与屈服强度增量的关系如下:

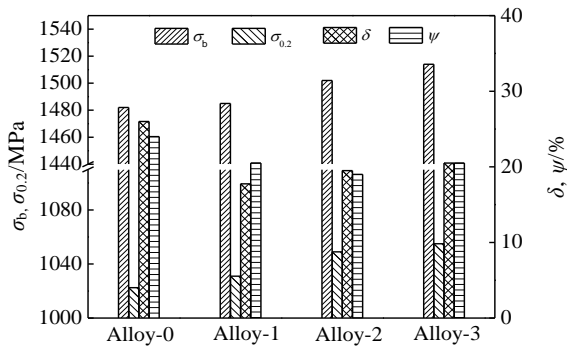


图 5 室温拉伸性能

Fig.5 Tensile properties at room temperature

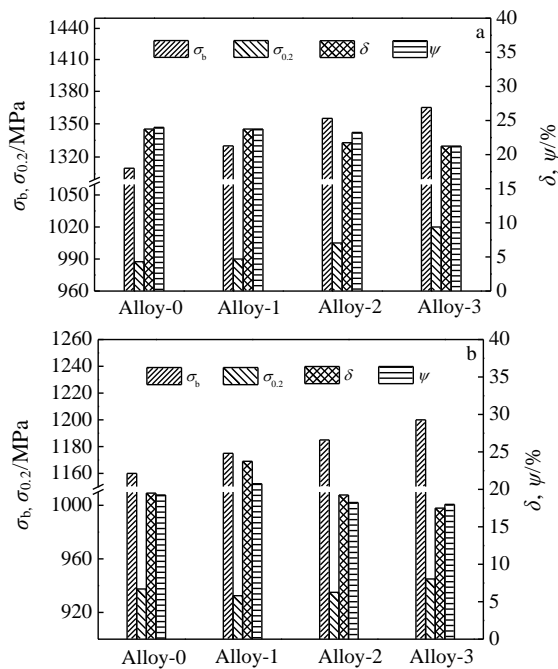


图 6 高温拉伸性能

Fig.6 Tensile properties at high temperatures: (a) 650 °C and (b) 750 °C

简化为:

$$\Delta\tau = K_1 \Delta a \tag{3}$$

式中, K_1 是固溶强化因子, 其值的大小与 Alloy-0 中 γ 相基体的剪切模量 (G)、体积分数 (f_s) 和晶格常数 (a_0) 有关。

γ' 在 γ 相上共格析出后, 在 γ/γ' 界面附近存在应力场, 产生共格应变强化。 γ/γ' 相错配度的绝对值越大,

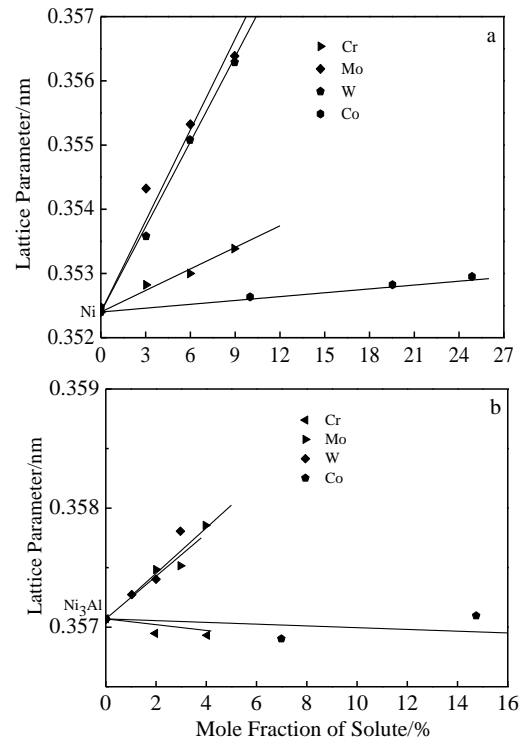


图 7 合金元素对 Ni 和 Ni₃Al 晶格常数的影响

Fig.7 Influence of alloy elements on lattice parameters of Ni (a) and Ni₃Al (b)^[11]

$$\Delta\tau = AG|\delta|^{3/2} \left(\frac{r_s f}{b}\right)^{1/2} \tag{4}$$

式中, A 为与位错相关的常数, G 为剪切模量, f 是 γ' 的体积分数, b 是柏氏矢量, r_s 是 γ' 相的平均等效半径。

本研究合金中添加的 4 种元素均不是 γ' 的主要组成元素, 因而对 γ' 相的影响很小, 对 γ' 相体积分数 f 和等效半径 r_s 的影响可以忽略。式(4)可简化为:

$$\Delta\tau = K_2 |\delta|^{3/2} \tag{5}$$

式中, $K_2 = AG\left(\frac{r_s f}{b}\right)^{1/2}$, 是共格应变强化因子。

可见, 不考虑其他因素的影响, 屈服强度随 $|\delta|^{3/2}$ 呈线性变化, 本研究中 γ/γ' 相错配度绝对值的变化十分明显, 是合金强度获得有效提高的另一个重要因素。

C、B 等元素是影响高温合金中晶界析出相的主要元素^[12], 本实验并没有添加此类微量元素, 实际也表明 4 种合金的晶界析出相和晶内碳化物没有明显差别, 合金化元素对合金 γ' 相析出没有影响。合金化元素没有增强 FGH97 合金的沉淀强化效果, 同时, 也没

有起到晶界强化的作用。

综上, 调整合金元素含量的 3 种合金的拉伸性能都得到了改善, 固溶强化和共格应变强化是最主要的 2 个因素。

由于涡轮盘是在高温下长时间工作, 因而合金组织和性能的长期稳定性十分重要, 在服役过程中形成有害相将严重降低合金的持久性能^[13, 14]。进一步对本实验中合金化后的几种合金继续进行长时效热处理, 观察合金组织和性能的长期稳定性很有必要。

3.3 固溶强化和共格应变强化对屈服强度的贡献

结合 3.2 节的分析, 合金元素对 γ' 相的晶格常数影响很小, 几乎没有进入到 γ' 相中, 因而对 γ' 相的含量、尺寸等影响可以忽略, 没有增强 γ' 相沉淀强化的效果。因此, 可以认为晶界强化和沉淀强化等因素对屈服强度的提高没有贡献, 只考虑固溶强化和共格应变强化两个因素对合金屈服强度的影响, 得出以下公式:

$$K_1(\Delta a_{\gamma})_i + K_2(\Delta|\delta|^{3/2})_i = \Delta\tau \quad (6)$$

式中, $i=1, 2, 3$; $(\Delta a_{\gamma})_i$ 是指 Alloy- i 合金中 γ 相与 Alloy-0 合金 γ 相的晶格常数的差值; $(\Delta|\delta|^{3/2})_i$ 是 Alloy- i 与 Alloy-0 合金的 $|\delta|^{3/2}$ 值的差值。

式(6)中, 左边 $K_1(\Delta a_{\gamma})_i$ 是固溶强化对屈服强度增量的贡献值, $K_2(\Delta|\delta|^{3/2})_i$ 是共格应变强化对屈服强度增量的贡献值。

利用室温拉伸试验数据, 得到一个超定方程组:

$$\begin{pmatrix} (\Delta a_{\gamma})_1 & (\Delta|\delta|^{3/2})_1 \\ (\Delta a_{\gamma})_2 & (\Delta|\delta|^{3/2})_2 \\ (\Delta a_{\gamma})_3 & (\Delta|\delta|^{3/2})_3 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} K_1 \\ K_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \Delta\tau_1 \\ \Delta\tau_2 \\ \Delta\tau_3 \end{pmatrix} \quad (7)$$

利用最小二乘法拟合出 K_1 、 K_2 的值, 分别为 5.3×10^4 MPa/nm、 8.3×10^4 MPa。于是, 就可以计算得到式(6)左边的两项, 即 γ 相固溶强化、共格应变强化对室温抗拉强度增量的贡献值(表 3)。固溶强化对室温抗拉强度增量的贡献明显高于共格应变强化, 是引起室温抗拉强度增加的最主要的因素。

表 3 2 种强化因素对室温抗拉强度增量的贡献

Table 3 Contributions of two strengthening factors to $\Delta\tau$ at room temperature (MPa)

	Alloy-1	Alloy-2	Alloy-3
$K_1(\Delta a_{\gamma})_i$	2.5	16.8	26.1
$K_2(\Delta \delta ^{3/2})_i$	0.4	3.6	6.1
Fitted $\Delta\tau$	2.9	20.4	31.5
Actual $\Delta\tau$	3	20	32

4 结 论

1) 调整 Co、Cr、Mo、W 元素含量使 FGH97 合金中 γ 相的晶格常数增加, γ/γ' 相错配度提高, 对 γ' 相晶格常数的影响不明显。

2) 添加合金元素的 3 种合金拉伸性能得到了提高, 固溶强化和共格应变强化是最主要的两个因素, 没有增强沉淀强化和晶界强化的效果。固溶强化对提高室温抗拉强度的贡献最大。

参考文献 References

[1] Zhang Yiwen(张义文), Liu Jiantao(刘建涛). *Materials China*(中国材料进展)[J], 2013, 32(1): 1

[2] Wang Pu(王 璞), Dong Jianxin(董建新), Zhang Yiwen(张义文) *et al. Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(1): 157

[3] Kim M T, Kim D S, Oh O Y. *Materials Science and Engineering A*[J], 2008, 480: 218

[4] Liu Jiantao(刘建涛), Zhang Yiwen(张义文), Tao Yu(陶 宇) *et al. Transactions of Materials and Heat Treatment*(材料热处理学报)[J], 2011, 32(3): 47

[5] Zhao Minghan(赵明汉), Zhang Ji(张 继), Feng Di(冯 滢). *Fractographies of High Temperature Alloys*(高温合金断口分析图谱)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2006: 196

[6] Yuan Y, Gu Y F, Osada T *et al. Scripta Materialia*[J], 2012, 66: 884

[7] Laura D, Jonathan G, Alain J *et al. Materials Characterization*[J], 2013, 77: 32

[8] Tian Sugui(田素贵), Xia Dan(夏 丹), Li Tang(李 唐) *et al. Journal of Aeronautical Materials*(航空材料学报)[J], 2008, 28(4): 12

[9] Gui T, Zhang Y S, Guo S W *et al. Acta Metallurgica Sinica*[J], 2004, 17(5): 645

[10] Guo Jianting(郭建亭). *Materials Science and Engineering for Superalloys* (I) (高温合金材料学-上册)[M]. Beijing: Science Press, 2010: 148

[11] Zhang Yiwen(张义文), Wang Fuming(王福明), Hu Benfu(胡本芙). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程) [J], 2012, 41(6): 989

[12] Guo Jianting(郭建亭). *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2011, 21(3): 465

[13] Tin S, Pollock T M. *Materials Science and Engineering A*[J], 2003, 348(1-2): 111

[14] Gilles R, Mukherji D, Töbrens D M *et al. Applied Physics A*[J], 2002, 74: 1446

Strengthening Effect of Alloying Elements on Powder Metallurgical FGH97 Superalloys

Tan Liming^{1,2}, Jia Jian^{1,2}, Zhang Yiwen^{1,2}

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

(2. Beijing Key Laboratory of Advanced High Temperature Materials, Beijing 100081, China)

Abstract: Based on typical FGH97 components, three P/M superalloys were designed and prepared by modifying alloying elements contents of Co, Cr, Mo and W. The strengthening effect of alloying elements on FGH97 was investigated. The results show that after modifying four alloying elements contents, the lattice parameters of γ phases increase which enhances the effect of solid solution strengthening, and absolute values of γ/γ' misfit increase which enhances coherent strain strengthening. However, there is no precipitation strengthening or grain boundary strengthening. Solid solution strengthening makes the largest contribution to the increment of tensile strength at room temperature.

Key words: FGH97; alloying; tensile strength; solid solution strengthening; coherent strain strengthening

Corresponding author: Zhang Yiwen, Professor, High Temperature Material Institute, Central Iron and Steel Research Institute, Beijing 100081, P. R. China, Tel: 0086-10-62186736, E-mail: yiwen64@126.com