

# 氮对 K4169 合金微观组织和力学性能的影响

滕雨均<sup>1,2</sup>, 欧美琼<sup>1</sup>, 邢炜伟<sup>1</sup>, 马颖澈<sup>1</sup>, 刘奎<sup>1</sup>

(1. 中国科学院金属研究所, 辽宁 沈阳 110016)

(2. 中国科学技术大学, 安徽 合肥 230026)

**摘要:** 采用 Thermo-Calc 模拟计算、差热分析和等温凝固淬火试验(ISQ)相结合的方法, 借助 OM、SEM、EPMA 及 TEM 等表征设备, 系统研究了氮含量对 K4169 合金凝固组织演变行为、元素偏析行为以及力学性能的影响规律。结果表明, 氮含量从 17  $\mu\text{g/g}$  增大到 100  $\mu\text{g/g}$ , 合金中碳化物、氮化物的体积分数增大, 氮化物析出温度升高。氮含量会影响碳化物的数量和形貌: 在氮含量 < 50  $\mu\text{g/g}$  的合金中, MC 型碳化物数量较多, 尺寸较大且呈条状形貌; 在氮含量为 70  $\mu\text{g/g}$  和 100  $\mu\text{g/g}$  的合金中大尺寸 MC 型碳化物数量显著减少, 条型 MC 碳化物转变为块状。氮含量对 K4169 合金室温拉伸性能无明显影响, 对高温持久性能影响很大。氮含量由 17  $\mu\text{g/g}$  增大到 100  $\mu\text{g/g}$  时, 合金的高温持久寿命和延伸率分别从 300 h 和 3% 下降到 2.26 h 和 2.34%。当氮含量超过 30  $\mu\text{g/g}$  时, 合金的持久性能发生显著下降, 因此, K4169 合金的氮含量应控制在 30  $\mu\text{g/g}$  以内比较合理。

**关键词:** K4169 合金; 凝固组织; 力学性能; 氮化物; 碳化物

**中图分类号:** TG146.1<sup>+</sup>5

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2019)05-1505-12

近年来, 我国航空事业飞速发展。飞机的速度、机动性和飞行时间是飞机的重要性能, 发动机是飞机的心脏, 其性能直接影响飞机的能力, 所以发动机用结构材料的综合性能显得尤为重要, 将直接制约发动机的性能发挥。K4169 合金是我国发展的时效沉淀强化型镍基铸造高温合金, 与 Inconel718 合金在化学成分上基本相同。该合金在 650  $^{\circ}\text{C}$  以下具有良好的综合性能, 是目前世界上应用范围最广的高温合金<sup>[1]</sup>。

K4169 合金成分复杂, 冶炼过程可引入的杂质元素种类、数量较多, 对合金性能危害较大。相关文献表明, 凝固过程中产生的有害组织和缺陷与合金中的杂质、微量元素含量密切相关<sup>[2-5]</sup>。由于合金中的氧、氮、硫等杂质元素在熔炼中难以高效去除, 导致合金的强度和塑性等性能大幅下降。该合金 Nb 含量较高, 凝固偏析倾向较大, 而微量杂质元素的存在会加重合金元素的偏析程度<sup>[6-11]</sup>。因此研究 K4169 合金中杂质元素对组织性能的影响十分必要。N 一般在 K4169 合金中被认为是有害元素。在合金冶炼过程中可以通过加入 C 元素来进行脱氧、脱氮, 也可以通过选用高纯原材料和提高冶炼真空度等方法来降低合金中的 N 含量<sup>[12]</sup>。由于原材料、设备和冶炼工艺等方面的原因, 目前国内的高温合金与国际先进水平相比, 纯净度仍然存在较大差距, 并且实验数据和理论知识也相对缺

乏。国内对高温合金脱 N 工艺研究较多, 但是对组织和性能研究较少, 铸造高温合金中 N 元素的危害机理和控制限尚不清楚。

本实验以 K4169 合金为研究对象, 系统研究 N 元素对合金凝固行为、凝固组织及力学性能的影响, 获得 N 元素对 K4169 合金组织性能的作用机理, 提出 N 在 K4169 合金中的合理控制限。

## 1 实验

通过真空感应熔炼获得 50 kg 低 N 母合金铸锭, 母合金根据最新国家标准检测各元素含量, 实测成分如表 1 所示(质量分数, %)。将母合金铸锭分割为 5 个部分, 每个部分 10 kg, 再次真空感应熔炼, 加热至完全化清后加入 CrN 调整 N 含量, 再冷却至 1420  $^{\circ}\text{C}$  直接浇铸成拉伸试棒(试棒壳型如图 1 所示)。不同样品 N 含量的测定主要通过 TCH600 型氮氧检测机, 使用热导方法检测 N 含量。具体方法为在试样中释放气体通过加热氧化铜催化将 CO 转化成 CO<sub>2</sub>, 同时将氢气转化成 H<sub>2</sub>O 后, 再通过氢氧化钠/无水高氯酸镁将 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O 完全吸收防止进入热导池, 只有氮气进入热导池, 检测出氮的含量。5 种合金的实测 N 含量分别为 17, 30, 50, 70 和 100  $\mu\text{g/g}$ , 分别标号为 17N, 30N, 50N, 70N 和 100N 5 种合金。试棒经标准

收稿日期: 2018-05-22

作者简介: 滕雨均, 男, 1992 年生, 硕士生, 中国科学技术大学材料科学与工程学院, 安徽 合肥 230026, 电话: 024-83970984, E-mail: yjteng15s@imr.ac.cn

表 1 K4169 合金的化学成分

Table 1 Chemical composition of K4169 alloy

Ni	Cr	Fe	Nb	Mo	Al	Ti	C	Si	Ca
52.2	19.05	Bal.	4.86	3.03	0.53	0.99	0.063	0.02	0.01



图 1 铸造试样形状及试棒尺寸

Fig.1 Schematic drawing of tensile test sample (mm)

热处理：1095 °C 均匀化+995 °C 固溶+720~620 °C 时效后，加工成标准试样，使用 Zwick/RoellZ050 拉伸试验机和 SANS 持久试验机进行室温拉伸和 650 °C /620 MPa 高温持久实验。应用 Thermo-Calc 软件计算平衡状态下的合金凝固过程，其原理是随着温度降低，根据吉布斯自由能最小原则来计算析出相。从不同 N 含量铸造试棒上使用线切割取样。取  $\Phi 3 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$  的柱状 DSC 试样，表面打磨去除氧化皮，通过 SETARAM SETSYS EVOLUTION 18 DSC/DTA 测试机，在氧化铝坩埚于氩气状态下进行 DSC 实验。取  $\Phi 16 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$  的柱状等温凝固淬火实验样品，表面经砂纸打磨去除氧化皮，放入 10 mL 氧化铝坩埚中，表面覆盖氧化铝颗粒，防止进一步氧化。不同 N 含量样品装入小坩埚一同放入坩埚方舟中，保证不同 N 含量的样品能够同时淬火，以 10 °C/min 的速度升温至 1450 °C，保温 15 min 完全融化，再以 10 °C/min 的速度降温至等温温度，保温 15 min，温度稳定以后进行淬火，工艺曲线如图 2 所示。淬火样品使用线切割在同一位置切开，制成金相试样。经磨光抛光后在 1:1 王水甘油溶液中，10 V 电解 5 s，使用 Observer.Z1m 光学显微镜，MERLIN Compact 扫描电子显微镜和 JEOL JXA-8530F 电子探针进行观察，获得不同 N 含量样品在不同温度条件下的凝固组织。水淬后的样品由于体积过小，无法重新测量元素含量，所以以重熔前的含

量为准。透射电镜样品使用 10%高氯酸乙醇溶液进行双喷，在 TECNAI G2 透射电子显微镜进行观察。

## 2 实验结果

### 2.1 K4169 合金的凝固过程

#### 2.1.1 Thermo-Calc 计算

图 3 给出了 Thermo-Calc 模拟计算的结果，从图中可以看出，合金的液相线温度为 1350 °C，固相线温度为 1200 °C，N 含量对合金的固液相线无明显影响。随着 N 含量的升高，氮化物析出温度升高。30N 样品中，氮化物的析出温度为 1440 °C，100 N 样品中氮化物析出温度为 1600 °C。N 含量对碳化物的析出温度无明显影响。其他相的析出温度均在固相线以下，远低于碳、氮化物的析出温度。

#### 2.1.2 DSC 实验

30 N 样品的 DSC 实验结果如图 4 所示，可以看出合金的液相线温度为 1341 °C，固相线温度为 1259 °C，MC 析出峰温度为 1299 °C，Laves 相析出峰为 1163 °C。其它 N 含量样品的 DSC 试验结果如表 2 所列，可以看出，N 含量对合金的固液相线温度和碳化物析出温度无明显影响。

#### 2.1.3 凝固实验

根据 Thermo-Calc 计算和 DSC 实验的结果，K4169 合金的凝固区间确定在 1340 到 1200 °C 之间，因此，等温凝固淬火实验的温度范围设定为 1350 至 1200 °C，温度间隔为 10 °C。

根据淬火实验结果(如表 3 所示)，合金的液相线为 1350 °C，固相线为 1240 °C，N 含量对合金的固液相线无明显影响。

从 1280 °C 凝固实验样品的电子探针照片和面扫描结果分析可知，Ni, Cr, Fe, 偏聚在固相当中，C, Mo, Nb, Ti 偏聚在液相当中，碳化物中富含 Nb 元素，氮化物中富含 Ti 元素，碳、氮化物可以形成连续的析

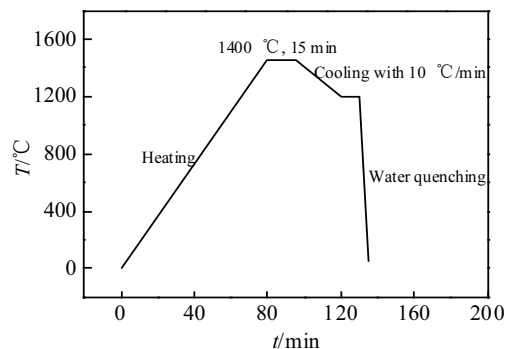


图 2 凝固实验工艺曲线

Fig.2 Temperature curve of the quenching experiment

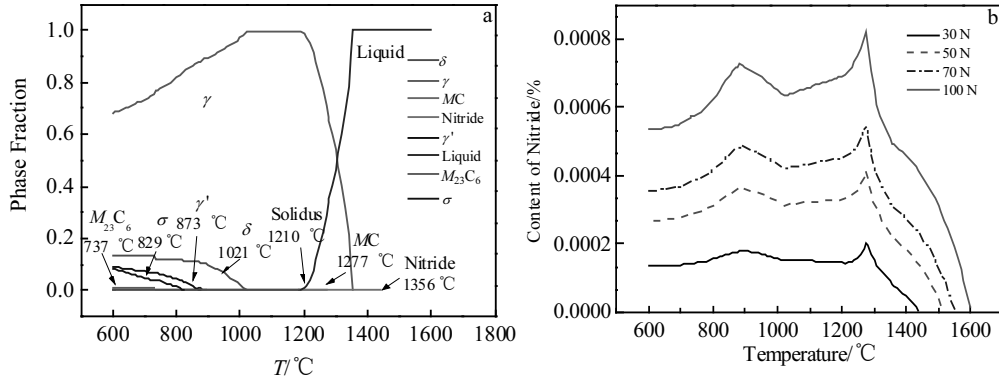


图 3 Thermo-Calc 计算曲线

Fig.3 Thermo-Calc calculation curve of K4169 alloy: (a) equilibrium phase and their mass fraction at each temperature and (b) volume curves of alloys with different nitride contents at different temperatures

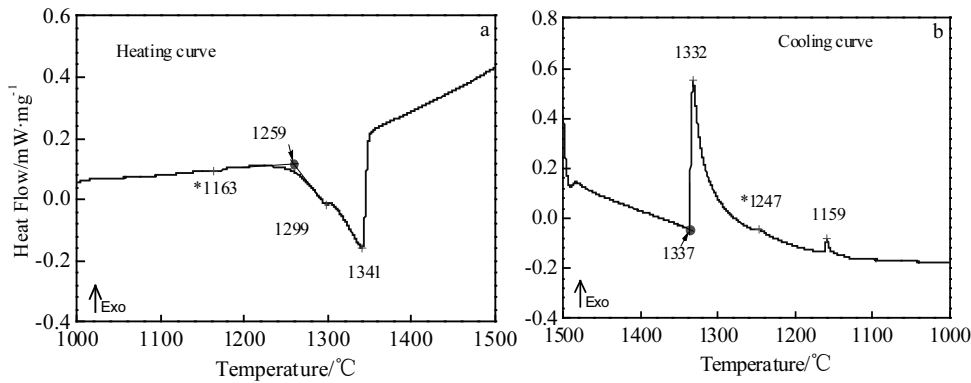


图 4 30 N 样品的 DSC 升降温曲线

Fig.4 Heating (a) and cooling (b) curves of DSC for 30 N alloy sample

表 2 不同 N 含量样品 DSC 实验结果

Table 2 Results of DSC experiment for samples with different N contents (°C)

Alloy	17 N	30 N	50 N	70 N	100 N
Liquidus	1340	1341	1340	1341	1341
Carbide	1300	1299	1301	1298	1297
Solidus	1261	1259	1264	1265	1263

出相，如图 5 所示，不同温度条件下，各元素的偏析规律大致相同。

主要元素在不同温度条件下的偏析情况如表 4 所示，偏析系数  $k$  为：

$$k = C_0 / C_1$$

式中， $C_0$  为合金原始成分的质量分数， $C_1$  为电子探针波普分析测得合金液相中各成分的质量分数。偏析系数取 4 个点的平均值。在凝固初期 1330 °C，Nb 元素的偏析程度最大。不同 N 含量样品中，Ti 元素的偏析程度随 N 含量的增大而减小，其余元素的偏析程度无明显变化。冷却至 1280 °C 时，随着 N 含量的增大，Ti 和 C 的偏析程度有所减轻，其余元素的偏析程度无明显变化。在凝固后期

1220 °C，随着 N 含量的增大，C 的偏析程度明显减轻，但 Ti 元素的偏析程度显著增大，说明液相中 Ti 元素的含量显著降低，其余元素的偏析程度无明显变化。

不同温度条件不同 N 含量的淬火样品的形貌如图 6 所示。在 1330 °C 下淬火的 70N 和 100N 样品中可以观察到氮化物以氧化物为核心，从富含 Ti 元素的液相中开始析出。氮化物为面心立方的 Ti(C, N)，呈规则的块状，主要含有元素 Ti 和 N，也存在少量的元素 C，形貌和成分如图 7 所示。随着 N 含量的增加，氮化物的析出温度升高。在 1300 °C 下淬火的 50 N，70 N 和 100 N 的样品中，碳化物开始以氮化物为核心，以 NbC 的形式，从富 Nb 和 C 的液相中大量析出，随着 N 含量的增大，

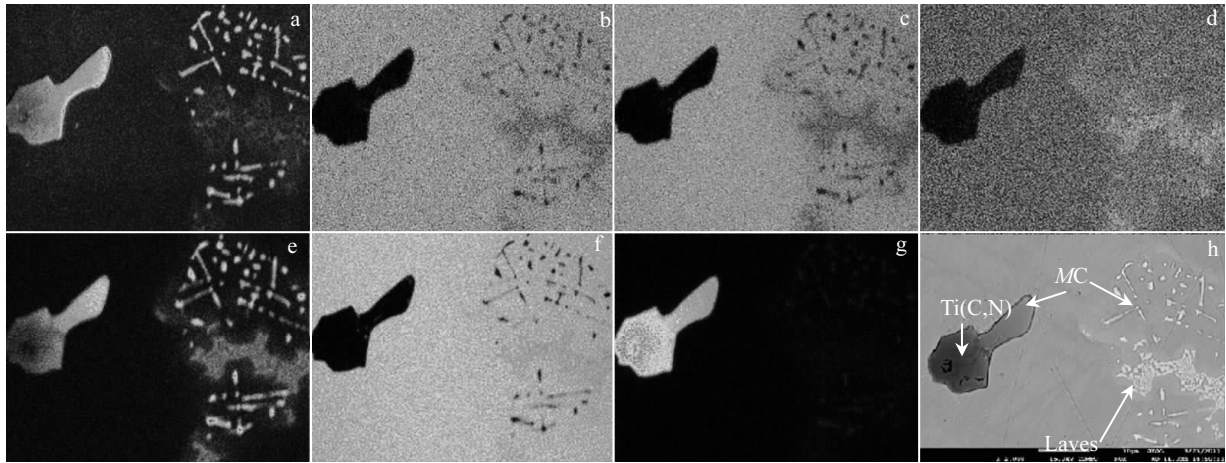


图 5 1280 °C 淬火样品电子探针面扫描分析

Fig.5 EPMA mapping analysis of samples quenched at 1280 °C: (a) C, (b) Cr, (c) Fe, (d) Mo, (e) Nb, (f) Ni, (g) Ti, and (h) microstructure

表 3 不同 N 含量样品淬火实验结果

Table 3 Results of ISQ experiment for samples with different N contents (°C)

Alloy	17 N	30 N	50 N	70 N	100 N
Liquidus	1350	1350	1350	1350	1350
Solidus	1240	1240	1240	124	1240

表 4 不同温度条件的主要元素偏析系数

Table 4 Segregation coefficient of the major elements for K4169 at different temperatures

Temperature/°C	Alloy	Ni	Fe	Cr	Mo	Nb	Ti	C
1330	17 N	1.15	1.48	1.59	0.62	0.16	0.39	0.31
	30 N	1.10	1.54	1.64	0.51	0.20	0.52	0.18
	50 N	1.21	1.78	1.53	0.53	0.18	0.63	0.35
	70 N	1.24	1.77	1.56	0.51	0.16	0.68	0.36
	100 N	1.26	1.76	1.45	0.55	0.17	0.87	0.31
1280	17 N	1.19	1.83	1.47	0.62	0.13	0.27	0.14
	30 N	1.06	2.06	1.80	0.72	0.18	0.32	0.28
	50 N	1.13	1.66	1.39	0.62	0.21	0.50	0.32
	70 N	1.17	1.73	1.41	0.58	0.19	0.76	0.43
	100 N	1.19	1.74	1.41	0.56	0.19	0.99	0.58
1220	17 N	1.04	1.68	1.83	0.48	0.14	1.14	0.30
	30 N	1.28	1.79	1.51	0.49	0.17	1.34	0.38
	50 N	1.22	1.75	1.59	0.52	0.16	5.89	0.45
	70 N	1.19	1.78	1.61	0.52	0.16	6.34	0.56
	100 N	1.20	1.79	1.57	0.51	0.17	6.16	0.64

碳化物的析出温度略有升高。由于 TiN 和 NbC 均为面心立方结构且晶格常数相似，所以可以形成连续互溶的析出相，NbC 形貌和成分如图 8 所示，为面心立方结构，主要含有元素 Nb 和 C，也存在少量的元素 Ti。此时初生碳化物的尺寸较小，在 10 μm 以内，均存在于液相区之内。冷却至 1280 °C，碳化物尺寸显著增大，形状呈块状。随着液相区的减少，γ 相完全包裹已经形成的碳化物，块状碳化物不会再继续生长。冷却至 1220 °C 时，碳化物会直接从富 Nb 的液相中析出，此时由于残余液相体积很小，析出的碳化物会沿

着残余液相的形状生长，形成形状不规则的条形碳化物，存在于枝晶间的区域。

## 2.2 N 含量对合金组织的影响

经过统计，随着 N 含量的增大，氮化物的体积分数和数量均明显增大；碳氮化物的体积分数略有增大。N 含量对碳氮化物的数量和形貌也有影响，不同 N 含量的合金组织形貌如图 9 所示，不同 N 含量样品，平均每个视场(288 μm×196 μm)中，不同尺寸和形貌的碳化物个数统计如表 5 所示。N 含量对直径小于 5 μm 的碳氮化物数量无明显影响，随着 N 含量的增大，直径

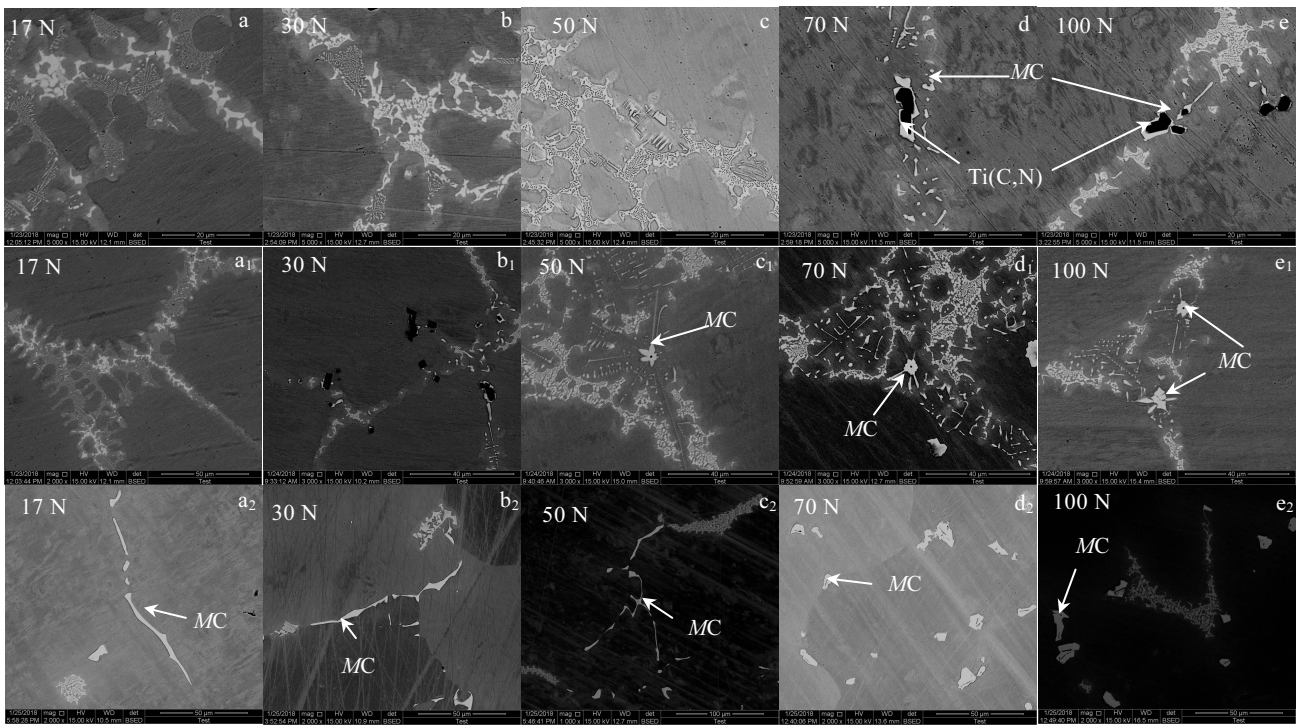


图 6 不同温度淬火样品形貌

Fig.6 Morphologies of samples quenched at different temperatures: (a~e) 1330 °C, (a1~e1) 1300 °C, and (a2~e2) 1220 °C

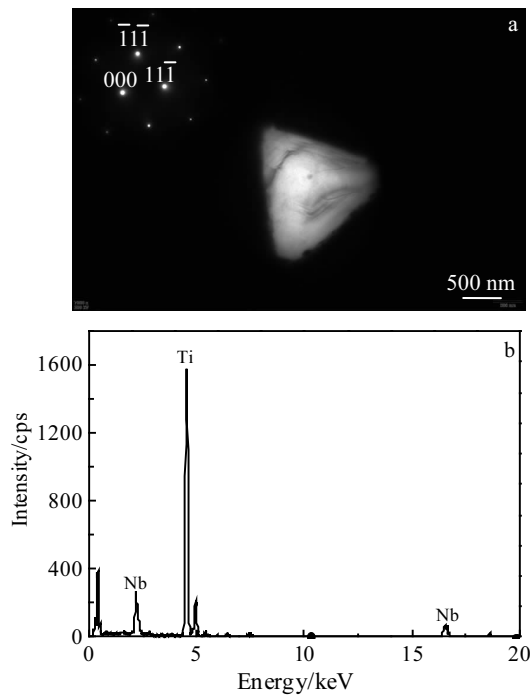


图 7 氮化物 TEM 照片和能谱

Fig.7 TEM morphology and EDS spectrum of the nitride in K4169

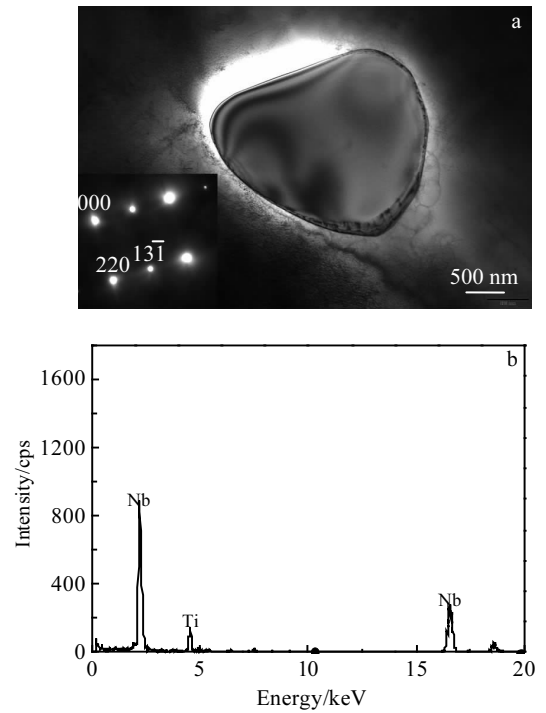


图 8 碳化物 TEM 照片和能谱

Fig.8 TEM morphology and EDS spectrum of the carbide in K4169

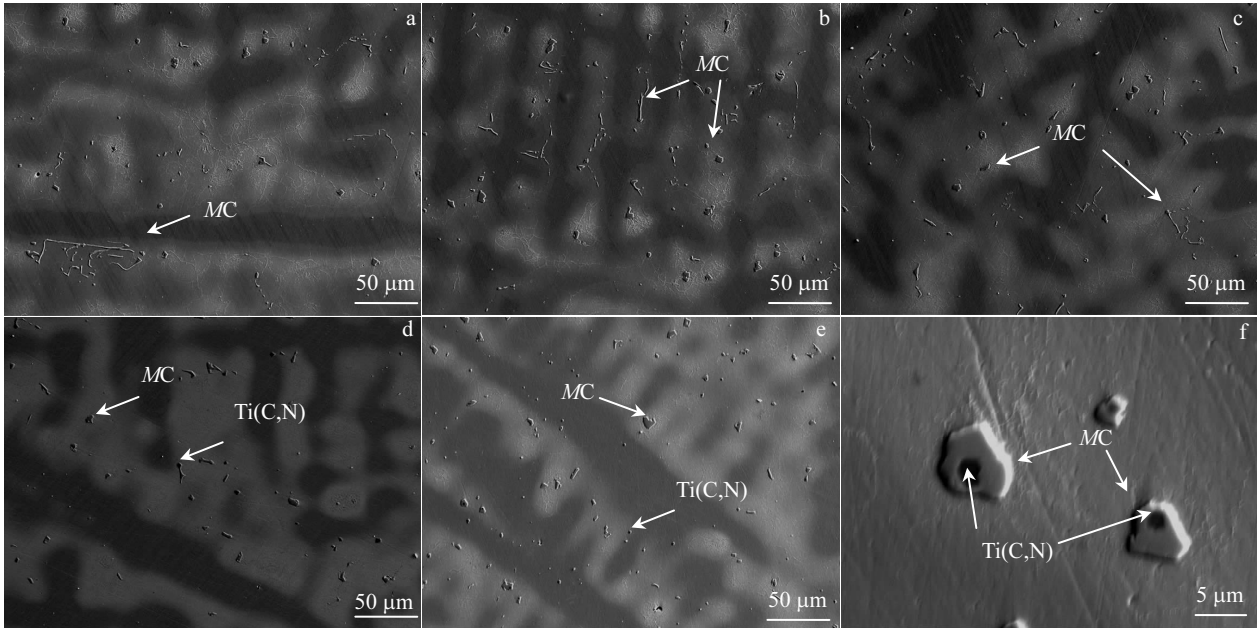


图 9 不同 N 含量的试样显微组织

Fig.9 EPMA microstructures of carbides in samples with different N contents: (a) 17 N, (b) 30 N, (c) 50 N, (d) 70 N, and (e, f) 100 N

在 5~10 μm 之间的碳氮化物数量增多。在 15 N, 30 N 和 50 N 的样品中, 存在大量的条状分布碳氮化物, 70 N 和 100 N 的样品中条状分布碳氮化物数量很少。17 N, 30 N 和 50 N 的样品中, 直径大于 10 μm 的碳氮化物数量较多, 100 N 的样品中, 碳氮化物主要以直径 5~10 μm 的形式存在, 直径大于 10 μm 和条状碳氮化物数量很少, N 含量的增大可以使碳氮化物的尺寸更加均匀, 并且在 70 N 和 100 N 的样品中存在大量以氮化物为核心的碳化物, 如图 9f 所示。

图 10 为不同 N 含量的铸态样品中, 主要元素在枝晶干和枝晶间的偏析系数, 图中每个点为 4 个点的平均值。N 含量的增大会使 C, Nb 和 Ti 的偏析程度减轻, 其他元素的偏析程度变化不明显。

随着 N 含量的增大, 晶界上  $M_{23}C_6$  的数量呈减少的趋势, 不同 N 含量样品中晶界上  $M_{23}C_6$  形貌如图 11 所示。

### 2.3 N 含量对合金力学性能的影响

合金室温拉伸的屈服强度和抗拉强度随 N 含量的变化趋势相近, 随着 N 含量的增大, 呈先减小后增大的趋势, 变化不明显。伸长率在 9.1%到 9.4%之间波

动, 变化很小, 断面收缩率从 30.0%减小到 23.2%, 略有降低。总体来看 N 含量对室温拉伸性能无明显影响。室温拉伸性能和拉伸塑性随 N 含量的变化情况如图 12 所示。

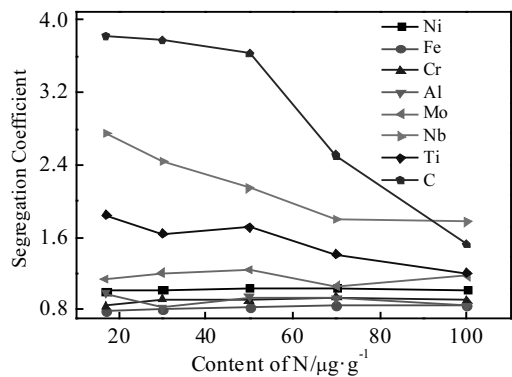


图 10 不同 N 含量样品中主要元素的偏析系数

Fig.10 Segregation coefficient of the major elements for K4169 with different N contents

表 5 不同 N 含量样品在视场(288 μm×196 μm)中不同尺寸和形貌的碳化物平均个数统计

Table 5 Quantities of various carbides per field of view(288 μm×196 μm) in the samples with various N contents

Carbide size	17 N	30 N	50 N	70 N	100 N
<5 μm	165	183	279	257	205
5~10 μm	52	60	49	76	96
>10 μm	29	24	25	16	6
Chain-like	42	34	29	7	1

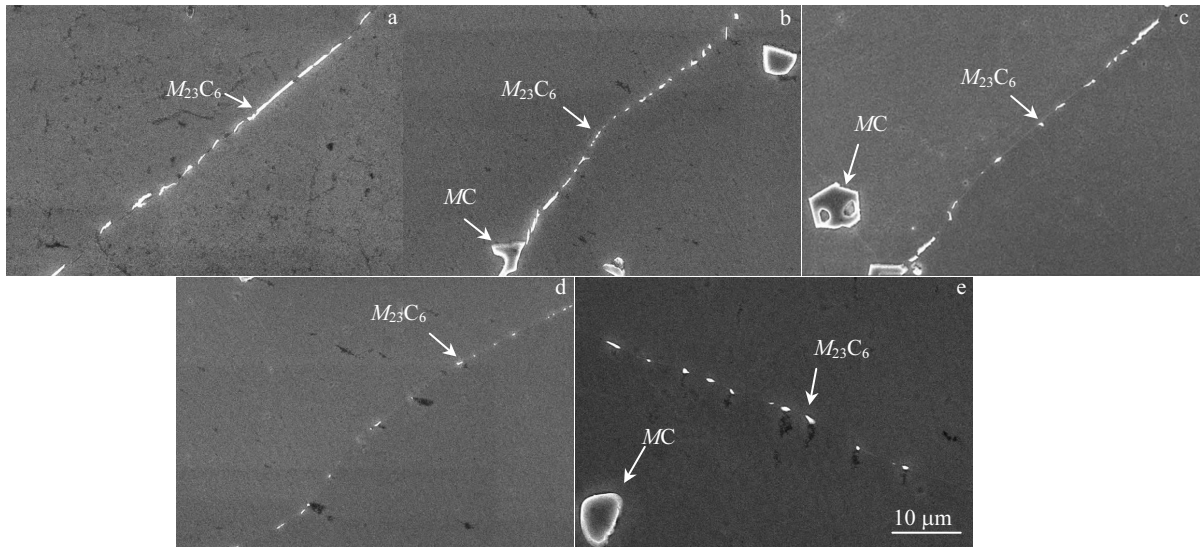


图 11 不同 N 含量样品中晶界上  $M_{23}C_6$  形貌

Fig.11  $M_{23}C_6$  on grain boundary of samples with different N contents: (a) 17 N, (b) 30 N, (c) 50 N, (d) 70 N, and (e) 100 N

从拉伸断口可以看出, 不同 N 含量样品的拉伸断口均呈沿枝晶间断裂的特征, N 含量越高的样品断口越平整, 塑性越差, 断口形貌如图 13 所示。

合金高温持久寿命和塑性随 N 含量的增大均显著下降, 如图 14 所示。不同 N 含量样品的持久断口形貌如图 15 所示。从持久断口中可以看出, 随着 N 含量的增大, 合金的断裂方式存在一个从穿晶断裂向沿晶断裂的转变, N 含量为 17 和 30  $\mu\text{g/g}$  的拉伸断口呈沿枝晶间断裂的断裂方式, N 含量增大到 50  $\mu\text{g/g}$  开始出现沿晶界断裂的区域, 随着 N 含量的增大, 沿晶界断裂的区域面积也随之增大。

### 3 分析与讨论

#### 3.1 K4169 的凝固过程以及 N 含量对合金组织的影响

铸造高温合金 K4169 在 1350  $^{\circ}\text{C}$  开始凝固。在  $\gamma$

相基体开始析出之前, 根据 Thermo-Calc 软件计算会有 TiN 析出, 但是由于 TiN 的密度比钢液小, 会浮到钢液表面, 所以不会保留在合金组织当中。在 1350  $^{\circ}\text{C}$  首先析出的是  $\gamma$  相,  $\gamma$  相中富含 Ni, Cr, Fe 3 种元素, Ti 和 Nb 会随着  $\gamma$  相的生长在液相中大量富集。在 1330  $^{\circ}\text{C}$  时, Ti(C, N) 从富含 Ti 元素的液相中开始析出, N 含量越高, Ti(C, N) 的数量越多, 随着 Ti(C, N) 的析出, Ti 元素的偏析程度也有所减轻。冷却到 1300  $^{\circ}\text{C}$  时, NbC 开始以 Ti(C, N) 为核心, 从富含 Nb 的液相中开始析出, 由于 TiN 和 NbC 均为面心立方结构, 且晶格常数相近, 所以能够形成连续的碳氮化物。由于此时液相区体积很大, 碳氮化物存在较大的生长空间和析出时间, 所以能够形成体积很大且形状规则的块状碳氮化物。N 含量越高, Ti(C, N) 数量越多, 以 Ti(C, N) 为核心的碳氮化物数量也越多, 尺寸更加均匀。冷却

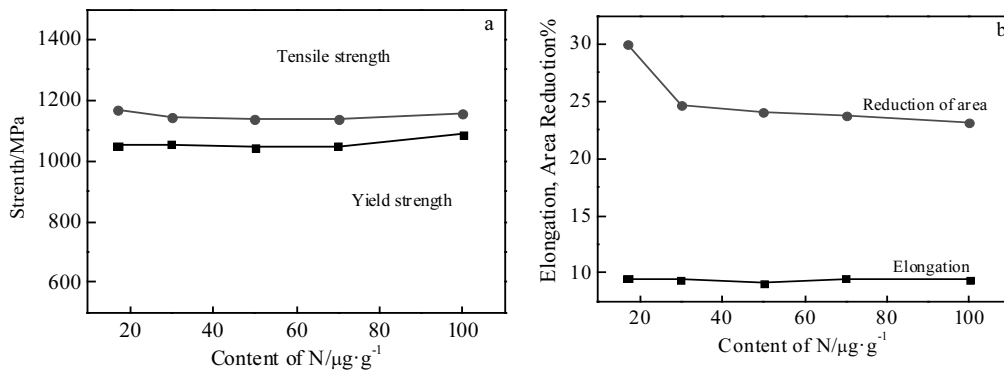


图 12 不同 N 含量样品的室温力学性能

Fig.12 Mechanical properties of samples with various N contents: (a) yield strength and tensile strength at room temperature and (b) elongation and area reduction

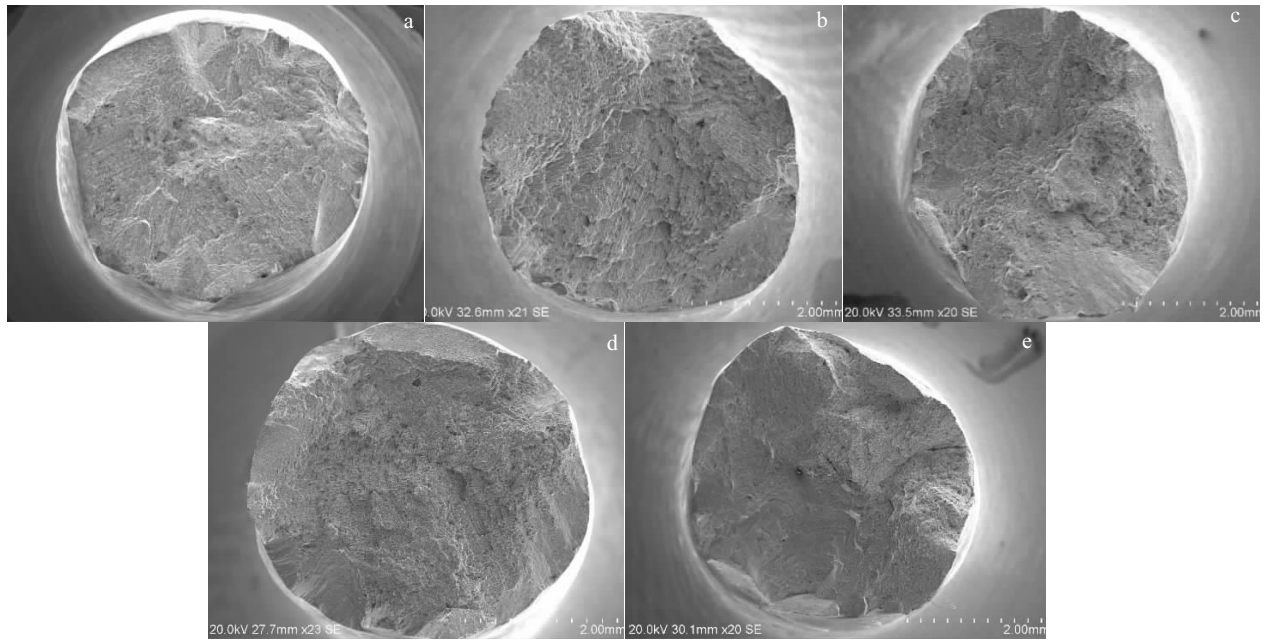


图 13 不同 N 含量样品的拉伸断口形貌

Fig.13 Tensile fracture surface morphologies of samples with different N contents: (a) 17 N, (b) 30 N, (c) 50 N, (d) 70 N, and (e) 100 N

至 1280 °C，凝固初期形成的块状碳氮化物逐渐被  $\gamma$  相基体完全包裹，生长停止，保存在基体当中<sup>[13-15]</sup>。由于富含 Nb, Ti, C, N 的碳氮化物大量析出，Nb, Ti 和 C 元素的偏析程度也会减轻很多。随着凝固过程的进行，Nb 元素不断在液相中富集，冷却至 1220 °C 时，Nb 和 C 富集到一定程度，产生足够的驱动力时，NbC 会从残余液相中析出，由于此时残余液相体积小于 3%，碳化物没有足够的生长空间，所以此时析出的 NbC 会沿着残余液相的形状分布于枝晶间的区域，形成形状不规则的条状 NbC。N 含量越高，凝固前期析出的 MC 型 NbC 体积分数越大，所以到了凝固后期，在残余液相中 Nb 和 C 元素的富集程度减轻，所以从枝晶间残余液相中析出的条状 NbC 数量减少，当 N 含量达到 100  $\mu\text{g/g}$

时甚至可以完全消除。冷却至 1180 °C 时，残余液相已经小于 1%，可以认为凝固终止。

N 含量的增大可以略微增大 NbC 的体积分数。一方面是由于 Ti(C,N) 的增多能够为 NbC 的析出提供更多的核心，间接促进 NbC 的析出。另一方面，由于 C 和 N 均为间隙固溶元素，在基体中固溶的总量是一定的，所以随着 N 含量的增大，基体中固溶的 C 元素相对减小，可以使析出的 NbC 体积分数增多<sup>[16-20]</sup>。C 元素会在晶界上富集，为热处理过程中  $M_{23}C_6$  的析出提供物质基础， $M_{23}C_6$  的主要成分为 C, Cr, Fe, Ni, Nb，随着 N 含量的增大，C 元素的偏析程度减轻非常明显，所以在晶界上固溶的 C 元素减少 N 元素增多，会导致晶界上  $M_{23}C_6$  的数量减少。

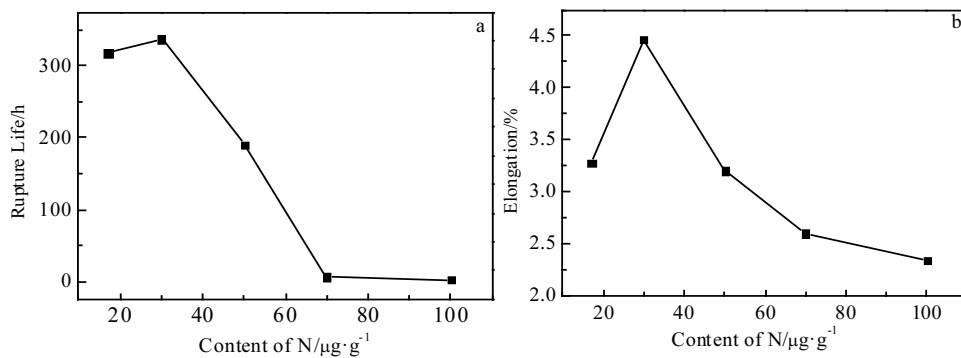


图 14 不同 N 含量样品的持久寿命及延伸率

Fig.14 Rupture life (a) and elongation (b) of samples with various N contents



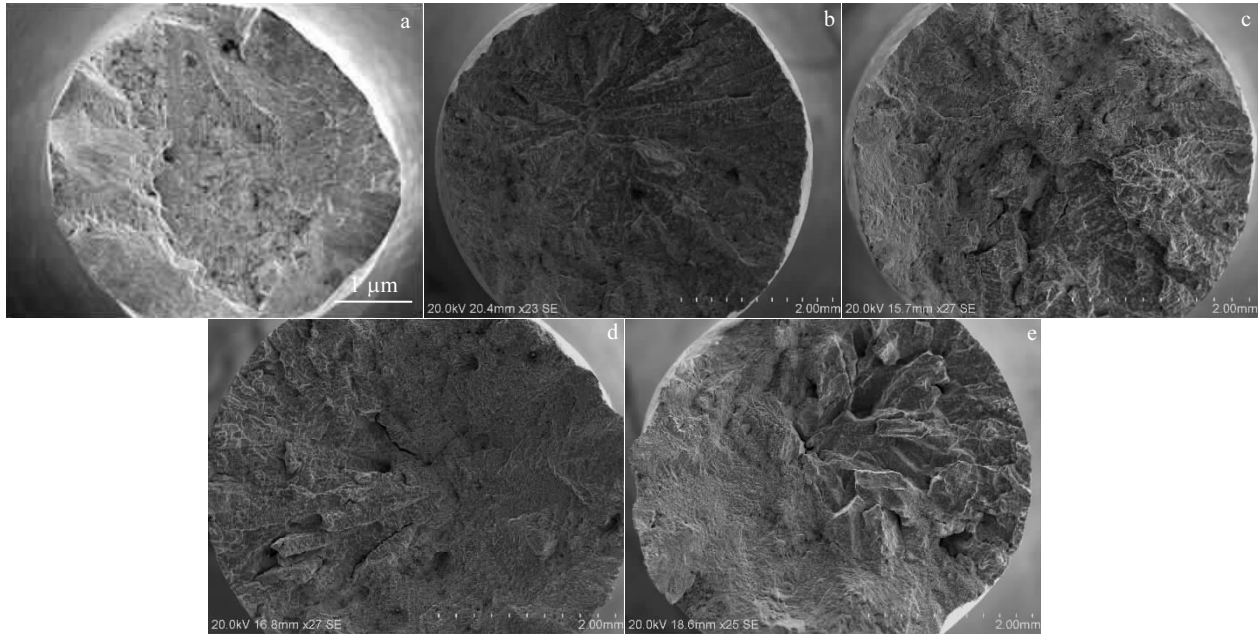


图 15 不同 N 含量样品的持久断口形貌

Fig.15 Creep-rupture fracture surface morphologies of samples with different N contents: (a) 17 N, (b) 30 N, (c) 50 N, (d) 70 N, and (e)100 N

### 3.2 N 含量对合金力学性能的影响

由于 N 含量对合金的凝固区间无明显影响，所以对合金的晶粒尺寸，枝晶臂间距，疏松数量无明显影响。

合金室温拉伸的断裂方式是沿枝晶间断裂，所以室温拉伸性能的影响因素主要存在于枝晶间。随着 N 含量的增大，碳氮化物数量增多，对力学性能有害，但是 N 含量的增大又会减少条状分布的碳氮化物的数量，由于拉伸断口的纵剖面存在沿条状分布碳化物断裂的特征，如图 16 所示。同时 N 含量的上升还可以使块状碳氮化物的尺寸更加均匀，对力学性能有益<sup>[21-24]</sup>。总体来说，N 含量对合金的室温拉伸性能影响不明显。

对于合金的高温持久性能来讲，随着 N 含量的增大，试样的断裂方式存在沿枝晶间断裂向沿晶界断裂的转变。这是由于 C 元素在晶界上存在富集，如图 17，

随着 N 含量的增大，凝固前期 NbC 析出数量增多，C 元素偏析程度减轻<sup>[25]</sup>，所以在晶界附近固溶的 C 元素数量减少，热处理过程中晶界上  $M_{23}C_6$  的数量也会随之减少，导致合金晶界强度降低，所以随着 N 含量的增大，合金断裂的脆性区面积增大，塑性区面积减小，合金的持久寿命和持久塑性均显著降低。N 含量为 17 μg/g 时，晶界上  $M_{23}C_6$  数量较多不易发生沿晶断裂，裂纹主要从枝晶间较脆的大块状碳化物处产生和扩展，如图 18 所示。N 含量为 50 μg/g 时，试样开始出现沿晶界断裂的区域，断口纵剖面开始出现垂直断面方向的纵向微裂纹，出现裂纹的晶界处几乎没有  $M_{23}C_6$ 。N 含量为 100 μg/g 时，沿晶界扩展的裂纹更多更长。不同 N 含量的持久断口形貌如图 19 所示，随着 N 含量的增大，合金的持久性能显著下降，断裂方式

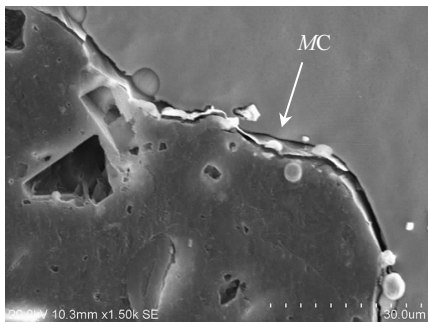


图 16 拉伸断口纵剖面

Fig.16 Vertical section of the tensile fracture area

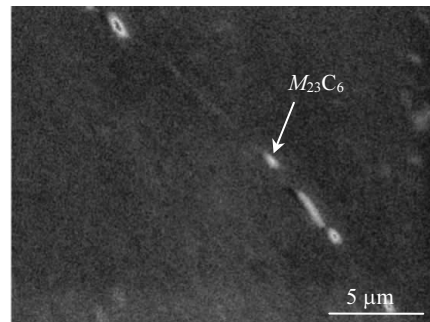


图 17 晶界上 C 的面扫图片

Fig.17 Element C mapping analysis on grain boundary

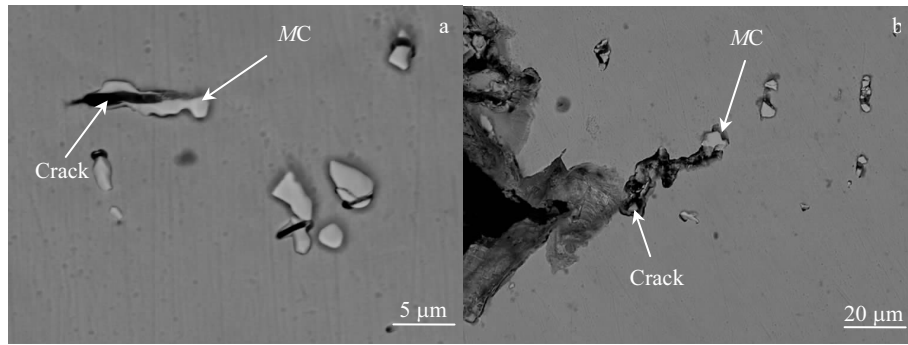


图 18 断口附近已经断裂的块状碳化物

Fig.18 Cracked blocky carbides near the fracture surface

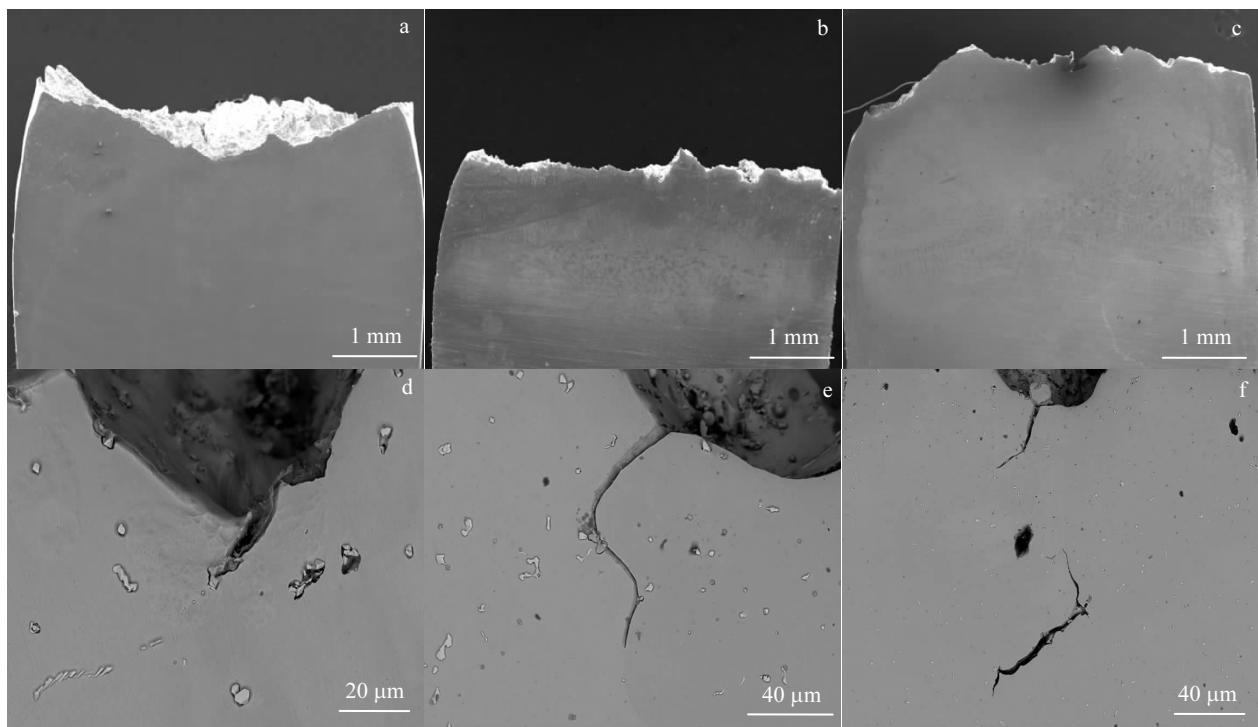


图 19 不同 N 含量样品的持久断口纵剖面形貌

Fig. 19 Longitudinal section of creep-rupture fracture surface morphology for samples with different N contents: (a, d) 17 N, (b, e) 50 N, and (c, f) 100 N

也从穿晶断裂转变为沿晶断裂，直接影响晶界强度的  $M_{23}C_6$  的数量则成为了影响合金性能的主要因素。

### 4 结 论

1) K4169 合金的液相线温度为 1350 °C，随着凝固进行，在 1330 °C 开始析出氮化物，1300 °C 以氮化物为核心开始析出块状碳化物，1220 °C 从残余液相中开始析出条形碳化物，到 1180 °C 合金完全凝固。

2) 随着氮含量的升高，氮化物析出温度升高，氮化物数量也增多，为碳化物的析出提供了更多的核心。

在 1300~1280 °C 析出更多形状规则的块状碳化物，液相中 Nb 和 C 的偏析程度减轻，1220 °C 时析出的条形碳化物数量减少，当 N 含量增大到 100 μg/g 时，几乎没有条形碳化物出现。

3) 随着 N 含量的增大，合金的室温拉伸强度无明显变化，拉伸塑性略有下降，室温拉伸均沿枝晶间断裂；高温持久的断裂方式存在从沿枝晶间断裂向沿晶界断裂的转变，N 含量增大到 50 μg/g 时开始出现垂直断面方向的微裂纹，N 含量越高，塑性区面积越小，脆性区面积越大，持久寿命和持久塑性均显著降低。

综合考虑, 合金中的 N 含量控制在 30  $\mu\text{g/g}$  以内比较合理。

#### 参考文献 References

- [1] Guo Jianting(郭建亭). *Materials Science and Engineering for Superalloys*(高温合金材料学)[M]. Beijing: Science Press, 2008: 3
- [2] Meng Nan(孟南), Li Dongming(李东明). *Research on Metallic Materials*(金属材料研究)[J], 2007, 33: 33
- [3] Wang Huiyang(王会阳), An Yunqi(安云岐), Li Chengyu(李承宇) et al. *Materials Review*(材料导报)[J], 2011(S2): 482
- [4] Liu Yongchang(刘永长), Guo Qianying(郭倩颖), Li Chong(李冲) et al. *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2016, 52(10): 1259
- [5] Yuan Chao(袁超), Guo Jianting(郭建亭), Li Gusong(李谷松) et al. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2011, 21(4): 733
- [6] Fu Shuhong, Dong Jianxin, Zhang Maicang et al. *Proceedings of the Fifth International Conference on Physical and Numerical Simulation of Materials Processing*[J], 2009, 499: 215
- [7] Huang Xuebing, Zhang Yun, Liu Yulin et al. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 1997, 28(10): 2143
- [8] Wei Xianping, Zheng Wenjie, Song Zhigang. *Journal of Iron and Steel Research(International)*[J], 2013, 20: 88
- [9] Huang Xuebing, Zhang Yun, Hu Zhuangqi. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 1999, 30A(7): 1755
- [10] Sinha O P, Chatterjee M, Sarma V V R S et al. *Bulletin of Materials Science*[J], 2005, 28(7): 379
- [11] Zhang Yexin(张业欣), Wang Wanlin(王万林). *Metal Materials and Metallurgy Engineering*(金属材料与冶金工程)[J], 2015, 43(8): 28
- [12] Cui Xuhui(崔旭辉), Xu Yunbo(许云波), Wang Zhaodong(王昭东) et al. *Research on Iron and Steel*(钢铁研究)[J], 2004(5): 36
- [13] Tian Sugui(田素贵), Xie Guangwan(谢广亮), Xie Jun(谢君). *Transactions of Materials and Heat Treatment*(材料热处理学报)[J], 2013, 34(7): 187
- [14] Wang Ling(王玲), Cai Wenjing(蔡文静), Liu Lin(刘林). *Foundry Technology*(铸造技术)[J], 2012, 33(10): 1191
- [15] Mitchell A, Cockcroft S L, Schvezov C E et al. *High Temperature Materials and Processes*[J], 1996, 15(11): 27
- [16] Chai Guoming(柴国明), Chen Xichun(陈希春), Guo Hanjie(郭汉杰) et al. *Special Casting & Nonferrous Alloys*(特种铸造及有色合金)[J], 2011, 21: 1079
- [17] Chai Guoming(柴国明), Chen Xichun(陈希春), Guo Hanjie(郭汉杰). *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2012, 22(8): 2205
- [18] Аверин В В. Translated by Yu Xinchang(余新昌). *Nitrogen in Metal*(金属中的氮)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1981: 1
- [19] Zhang Xiaoyu(张晓宇), Wang Zhongtang(王忠堂), Cheng Ming(程明) et al. *Journal of Shenyang Ligong University*(沈阳理工大学学报)[J], 2013, 32(4): 64
- [20] Chen Xichun, Shi Chengbin, Guo Hanjie et al. *Metallurgical and Materials Transactions B*[J], 2012, 43B(12): 1596
- [21] Yang Jinxia(杨金侠), Wei Wei(魏薇), Liu Lu(刘路) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2016, 45(4): 976
- [22] Kishkin S T, Stroganov G B. *Journal of Aeronautical Materials* [J], 1991, 11(12): 1
- [23] Zhong Qunpeng(钟群鹏), Zhao Yuhua(赵予华), Zhang Zheng(张峥). *Journal of Mechanical Strength*(机械强度)[J], 2005, 27(3): 358
- [24] Jung B Singh, Amit Verma, Bhaskar Paul et al. *Engineering Failure Analysis*[J], 2013, 32: 276
- [25] Zheng Lei(郑磊), Dong Jianxin(董建新), Zhang Maicang(张麦仓) et al. *Materials Review*(材料导报)[J], 2009, 23(9): 67

## Effect of Nitrogen Content on the Microstructure and Mechanical Properties of K4169 Alloy

Teng Yujun<sup>1,2</sup>, Ou Meiqiong<sup>1</sup>, Xing Weiwei<sup>1</sup>, Ma Yingche<sup>1</sup>, Liu Kui<sup>1</sup>

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

(2. University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

**Abstract:** The influence of nitrogen content on the microstructure and mechanical properties of superalloy K4169 was investigated through Thermo-Calc calculation, DSC analysis and quenching experiments with optical microscopy (OM), scanning electronic microscopy (SEM), electron-probe micro-analyzer (EPMA) and transmission electron microscope (TEM). The results indicate that when the content of nitrogen in the alloy increases from 17 to 100  $\mu\text{g/g}$ , the precipitation temperature and the quantities of carbides and nitrides are also increased. Moreover it has been proved that the morphologies and amount of carbides can be greatly affected by the content of the nitrogen. A number of large bar-like carbides can be identified when the N content is less than 50  $\mu\text{g/g}$  and this number is decreased significantly when the content of N is increased to 70 and 100  $\mu\text{g/g}$ . With the increasing content of N, the morphologies of MC carbides are changed from bar-like to block-like. The elevated temperature performance of this alloy can be greatly affected by the N content while the room temperature performance is rarely changed. When the content of N increases from 17 to 100  $\mu\text{g/g}$ , the creep-rupture life and elongation are decreased from 300 h and 3% to 2.26 h and 2.34%, respectively. Based on this research, as an overall consideration, it is rational to control the N content below 30  $\mu\text{g/g}$  in K4169 alloy.

**Key words:** K4169 alloy; microstructure; mechanical property; nitride; carbide

---

Corresponding author: Ma Yingche, Ph. D., Professor, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, P. R. China, Tel: 0086-24-23971986, E-mail: ycma@imr.ac.cn