

热等静压铁钴镍基高温合金的显微组织和力学性能

王新锋[✉], 贺卫卫, 朱纪磊, 向长淑

西安赛隆金属材料有限责任公司, 西安 710000

[✉]通信作者, E-mail: 184082981@qq.com

摘要 以气雾化 (gas atomization, GA) 粉末为原料, 采用热等静压 (hot isostatic pressing, HIP) 致密化烧结工艺制备 $\text{Fe}_{18}\text{Ni}_{23}\text{Co}_{25}\text{Cr}_{21}\text{Mo}_8\text{WNbC}_2$ 铁钴镍基高温合金, 研究热等静压温度对致密化 $\text{Fe}_{18}\text{Ni}_{23}\text{Co}_{25}\text{Cr}_{21}\text{Mo}_8\text{WNbC}_2$ 粉末高温合金相组织、力学性能和断口形貌的影响。结果表明: 热等静压技术制备的高温合金致密化程度很高, 烧结体由 (Fe, Ni) 固溶体相和弥散分布的 M_6C 碳化物强化相组成; 热等静压温度为 950~1050 °C 时, 烧结体的密度、力学性能随着热等静压烧结温度的提高而提高; 当热等静压温度达到 1100 °C 时, 致密化烧结体晶粒组织明显长大, 其力学拉伸性能降低; 致密化烧结体的室温拉伸断口以穿晶断裂为主, 局部区域晶粒被拉伸开裂, 650 °C 高温断口为穿晶断裂和沿晶断裂的混合形貌, 基体相存在沿应力方向被拉长的韧窝。

关键词 热等静压; 铁钴镍基高温合金; 显微组织; 力学性能

分类号 TG142.71

Microstructure and mechanical properties of Fe–Co–Ni based superalloy prepared by hot isostatic pressing

WANG Xin-feng[✉], HE Wei-wei, ZHU Ji-lei, XIANG Chang-shu

Xi'an Sailong metal materials Co., Ltd, Xi'an 710000, China

[✉]Corresponding author, E-mail: 184082981@qq.com

ABSTRACT The Fe–Co–Ni based superalloys ($\text{Fe}_{18}\text{Ni}_{23}\text{Co}_{25}\text{Cr}_{21}\text{Mo}_8\text{WNbC}_2$) were prepared by the hot isostatic pressing (HIP), using the gas atomization powders as the raw material, and the effects of HIP temperatures on the microstructure, mechanical properties, and fracture morphology of the densified $\text{Fe}_{18}\text{Ni}_{23}\text{Co}_{25}\text{Cr}_{21}\text{Mo}_8\text{WNbC}_2$ superalloys were studied. The results show that, the HIPed superalloys have the high densification degree, and the sintered superalloys are composed of the (Fe, Ni) solid solution phase and the dispersed M_6C carbide strengthening phase. With the increase of sintering temperature from 950 °C to 1050 °C, the density and mechanical properties of the HIPed sintered superalloys increase. When the HIP temperature reaches 1100 °C, the grains of the densified sintered superalloys grow significantly and the mechanical tensile properties decrease. The tensile fracture of the densified sintered superalloys at room-temperature is mainly transgranular, and the grains in the local area are stretched and cracked. The tensile fracture of the densified sintered superalloys at 650 °C is a mixture of the transgranular and intergranular fracture, and the dimples in matrix are elongated along the direction of stress.

KEY WORDS hot isostatic pressing; Fe–Co–Ni based superalloy; microstructure; mechanical properties

收稿日期: 2019-09-09

DOI: 10.19591/j.cnki.cn11-1974/tf.2019060006; <http://journals.ustb.edu.cn>

热等静压 (hot isostatic pressing, HIP) 工艺在金属粉末致密化烧结和精密铸件的缺陷修复愈合等方面有广泛的应用, 尤其是近几年随着粉末冶金技术的发展, 热等静压工艺被越来越多的应用于高温合金的粉末冶金近净成形制造^[1-2]。粉末冶金高温合金由于具有良好的高温强度、抗氧化性、抗热腐蚀性和优异的蠕变性能、疲劳性能等一系列综合性能, 一直被广泛用作航空和工业燃气轮机的涡轮叶片、涡轮盘等高温转子部件的关键材料^[3-8]。铁基合金虽具有较好的力学性能, 但是在高温时会发生晶体结构的转变, 导致铁基高温合金的高温稳定性差^[9-10], 镍基合金不但具有面心立方 (FCC) 晶体结构, 且从室温升温到熔点, 晶体结构稳定不变, 同时其金属扩散速率低^[11]。传统的镍基或钴基高温合金中镍和钴含量较高, 随着新能源、国防军工等行业的快速发展, 对镍和钴战略元素的需求急剧上升, 因此, 适当减少镍和钴战略元素的含量, 以铁镍基面心立方 (FCC) 晶体结构为基础, 添加其他合金化元素改性制备一种新型铁钴镍基粉末高温合金, 可降低制备合金原材料成本, 具有广泛的应用前景。

高温合金按制备工艺主要可分为变形高温合金、铸造高温合金和粉末冶金高温合金^[12]。由于高温合金具有合金化程度高的特点, 钽、钨、铌等强化元素含量不断增加, 导致铸造高温合金成分宏观偏析严重及显微组织不均匀的现象, 使得高温合金的铸锻等热加工性能较差^[13-14]。采用粉末冶金技术制备粉末高温合金, 具有合金化程度高、晶粒细小、组织均匀、无宏观偏析、高温综合性能好等优点^[15-16]。本文采用热等静压工艺 (hot isostatic pressing, HIP) 对气雾化 (gas atomization, GA) 合金粉末进行致密化烧结, 制备了名义成分 $\text{Fe}_{18}\text{Ni}_{23}\text{Co}_{25}\text{Cr}_{21}\text{Mo}_8\text{WNbC}_2$ 铁钴镍基高温合金, 并在此基础上, 研究了热等静压烧结温度对合金相组织、力学性能和断口形貌的影响。

1 实验材料及方法

按照表 1 中化学成分配料, 采用真空感应熔炼炉经过两次熔炼得到合金锭, 将合金锭熔化为细小金属液, 采用高压气体氮气雾化技术制备得到名义成分为 $\text{Fe}_{18}\text{Ni}_{23}\text{Co}_{25}\text{Cr}_{21}\text{Mo}_8\text{WNbC}_2$ 的球形铁镍基预合金粉末。

经收集、筛分和除杂等处理后, 将预合金粉末装入圆柱形不锈钢金属包套中; 为了使粉末在包套中尽可能致密, 在装填粉末过程增加振动工序, 使

粉末振实密度达到理论密度的 70%左右时; 待预合金粉末填满包套后, 封焊上端盖并留有抽气孔, 再经真空抽气、除湿, 最后采用氩弧焊将包套密闭封焊。为了研究热等静压烧结温度对合金显微组织和力学性能的影响, 分别设计了 950、1000、1050、1100 ℃共 4 组热等静压烧结温度, 热等静压压力都设置为 120 MPa。用线切割方法分别在不同烧结温度后的坯体上切取试样棒, 将试样棒清洗洁净, 以便各项性能检测。

表 1 铁镍基合金粉末化学成分 (质量分数)

Table 1 Chemical composition of the Fe–Co–Ni based alloy powders

	Fe	Ni	Co	Cr	Mo	W	Nb	C	其余	%
	14.18	20.36	23.41	17.80	11.82	4.32	3.25	0.45	4.41	

采用带有 INCA 能谱仪 (energy disperse spectrometer, EDS) 的 HITACHI SU-1510 钨灯丝扫描电镜 (scanning electron microscope, SEM) 观察气雾化粉末显微形貌和烧结体断口形貌; 利用 X 射线衍射仪 (X-ray diffraction, XRD) 进行物相分析; 使用 KEYENCE VH-Z100 金相光学显微镜观察烧结体试样得金相组织; 通过阿基米德排水法测量烧结体的密度; 按照国标 GB/T228-2002《金属材料室温拉伸试验方法》的要求尺寸在烧结体上取样, 并加工到要求的表面光洁度, 然后采用微机控制电子万能试验机 CMT5305 进行室温和 650 ℃高温拉伸力学性能测定。

2 结果与分析

2.1 预合金粉末及烧结体显微形貌和物相分析

采用氩气雾化方法制备的名义成分为 $\text{Fe}_{18}\text{Ni}_{23}\text{Co}_{25}\text{Cr}_{21}\text{Mo}_8\text{WNbC}_2$ 的预合金粉末形貌如图 1 所示。从图中可以看出, 预合金粉末的球形度较好, 粉末粒度分布范围较宽, 在大颗粒球形粉末的四周伴有卫星粉末的分布。

设置烧结温度为 1050 ℃, 采用热等静压法制备合金烧结体试样, 经抛光、腐蚀后的显微组织形貌如图 2 所示。从图中可以看出, 烧结体的致密化程度较高, 无大面积孔洞, 基体中有大量强化相均匀、弥散析出; 合金烧结体试样具有晶内沉淀强化和晶界处沉淀强化的双重特征, 强化相优先从晶界处析出, 形状不规则, 从晶界处析出的强化相颗粒尺寸较晶内析出大。

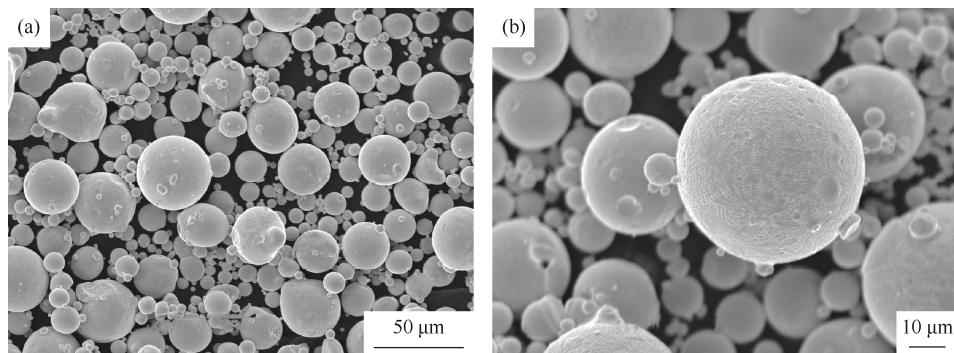


图1 气雾化预合金粉末显微形貌: (a) 放大500倍; (b) 放大1000倍

Fig.1 Microstructures of the prealloyed powders by gas atomization: (a) $\times 500$; (b) $\times 1000$

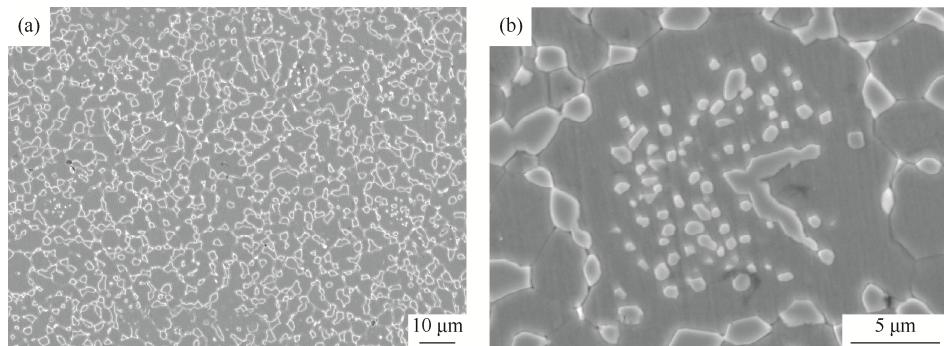


图2 热等静压烧结体显微组织形貌: (a) 放大1000倍; (b) 放大5000倍

Fig.2 Microstructures of the HIPed sintering alloys: (a) $\times 1000$; (b) $\times 5000$

图3为预合金粉末和1050 °C热等静压烧结体的X射线衍射(X-ray diffraction, XRD)图谱。从图中可以看出,预合金粉末中只存在一种物相,即具有面心立方奥氏体结构的(Fe, Ni)固溶体相,合金元素固溶于奥氏体基体中,再无其他物相结构的衍射峰;经过对比标准PDF卡片可知,热等静压烧结体由铁镍奥氏体基体相和M₆C碳化物强化相两种相组成,与预合金粉末的X射线衍射图谱对比分析可知,合金粉末经过热等静压烧结后有碳化物强化相析出,这与前面形貌分析的结果相符。

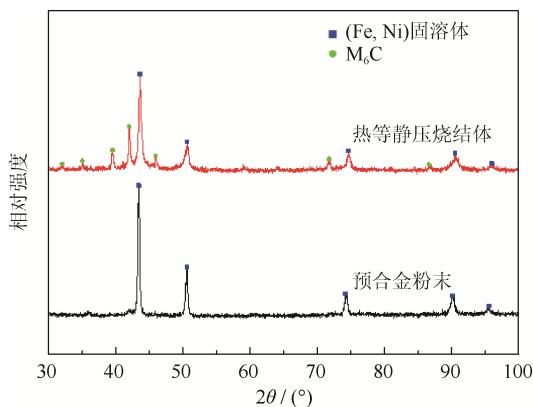


图3 预合金粉末和热等静压烧结体的X射线衍射图谱

Fig.3 XRD spectra of the prealloyed powders and the HIPed sintering alloys

2.2 热等静压烧结温度对显微组织和密度的影响

图4为不同烧结温度下热等静压烧结体的金相组织。从图中可以看出,经950 °C烧结,烧结体组织中宏观可见近似球形的原始粉末颗粒局部组织,说明该温度下粉末颗粒没有完全烧结,但在基体中已有非常细小的强化相析出;在1000 °C烧结时,随着烧结温度的提高,固溶于基体相中的W、Mo、Nb、C等原子不断析出,形成大量强化相,弥散分布在基体中;在1050 °C烧结时,随着原子的扩散继续加剧,弥散析出的强化相均匀长大,并且在晶界扩散和闭合孔隙缩小共同作用下,小孔隙消失,孔隙数量不断减少,材料相对密度大幅提高;在1100 °C烧结时,随着烧结温度的继续提高,晶粒长大,出现局部位置晶粒粗大现象,由于晶粒长大,晶界越过孔隙移动,而被晶界扫过的地方,孔隙大量消失,烧结体随烧结温度提高逐渐致密化。

图5为不同温度下热等静压烧结体密度的变化情况,从图中可以看出,随着热等静压烧结温度从950 °C提高到1100 °C,烧结体的密度从8.28 g·cm⁻³逐渐增加至8.41 g·cm⁻³,但增长趋势逐渐平缓。这是因为随着烧结温度的提高,闭合的孔隙不断缩小,但残留的少量闭孔隙不可能完全消除,密度变化趋势与金相组织孔洞逐渐闭合的现象一致,进一步说明材料随烧结温度提高逐渐致密化。

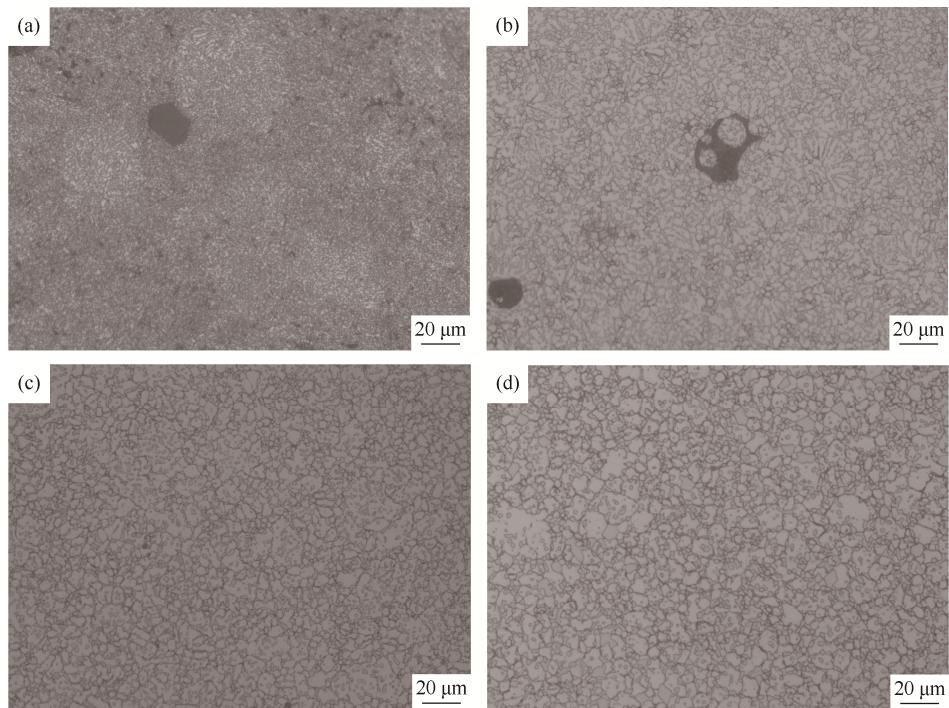


图 4 不同烧结温度下热等静压烧结体的金相组织: (a) 900 °C; (b) 1000 °C; (c) 1050 °C; (d) 1100 °C

Fig.4 Microstructures of the HIPed sintering alloys at different sintering temperatures: (a) 900 °C; (b) 1000 °C; (c) 1050 °C; (d) 1100 °C

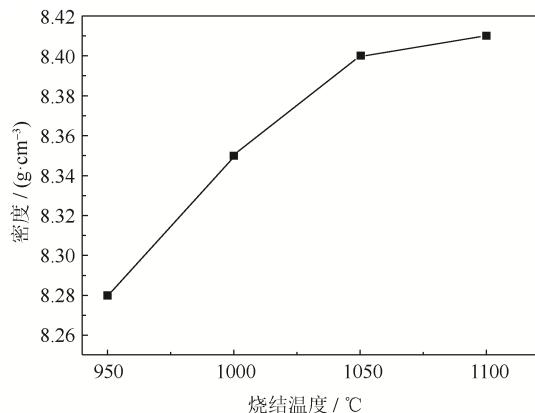


图 5 不同烧结温度下热等静压烧结体的密度

Fig.5 Density of the HIPed sintering alloys at different sintering temperatures

2.3 热等静压烧结温度对力学性能的影响

图 6 为经不同热等静压烧结温度制备的试样在室温下的抗拉强度、屈服强度以及延伸率。从图中可以看出, 在 950~1050 °C 热等静压烧结时, 随着烧结温度的提高, 烧结体的屈服强度由 503 MPa 增加到 713 MPa, 抗拉强度由 816 MPa 增加到 1024 MPa, 延伸率由 6% 提高到 9%; 在 1100 °C 烧结时, 烧结体的屈服强度又降低到 697 MPa, 抗拉强度降低到 980 MPa, 延伸率缓慢提升至 9.5%。力学性能变化趋势与前面金相组织的分析符合, 在 950~1050 °C

热等静压烧结过程中, 随着烧结体强化相不断析出、长大以及相对密度的提高, 合金力学强度也逐渐提高; 在 1100 °C 烧结时, 由于基体晶粒长大或局部晶粒粗大, 合金力学强度呈现降低趋势。由图可知, 随着热等静压烧结温度的提高, 合金塑性略微提升, 主要由于随着烧结温度的提高, 原先固溶于奥氏体基体中的原子不断析出, 使得基体晶格更加完整, 因此材料塑韧性提高。

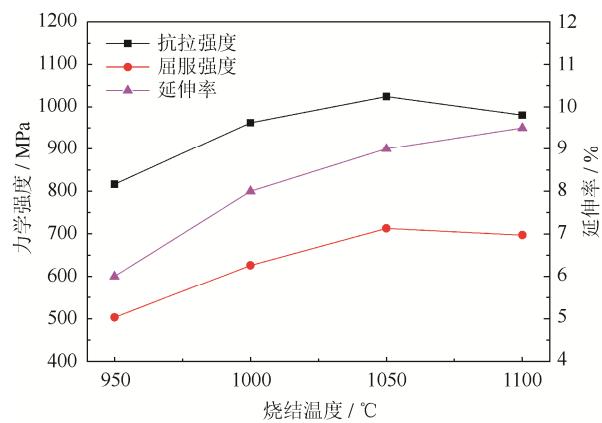


图 6 经过不同热等静压烧结温度制备的试样在室温条件下的力学性能

Fig.6 Mechanical properties at room-temperature of the sample prepared by HIP at different sintering temperatures

图7为经过不同热等静压烧结温度制备的试样在650 °C高温条件下抗拉强度、屈服强度以及延伸率。从图中可以看出, 在950~1050 °C热等静压烧结时, 随着烧结温度的提高, 烧结体的屈服强度由429 MPa增加到478 MPa, 屈服强度变化相对平稳, 抗拉强度由663 MPa增加到826 MPa, 延伸率由8%提高到11%; 在1100 °C烧结时, 烧结体的屈服强度降低到469 MPa, 抗拉强度降低到790 MPa, 延伸率继续提高至11.5%。由此可知, 650 °C高温下试样的抗拉强度与室温条件下的变化趋势基本相似, 原因也基本相同。

2.4 不同烧结温度下的高/低温拉伸断口形貌分析

分别对热等静压烧结温度在1050 °C和1100 °C时制备试样的室温条件和650 °C高温条件拉伸断口形貌进行分析, 结果如图8所示。由图中可知, 室温拉伸断口以穿晶断裂为主, 韧窝较少, 断口表面凹凸不平, 呈近似“冰糖”状, 局部区域强化相出现拉伸、开裂和二次穿晶断裂; 650 °C高温断口为穿晶断裂和沿晶断裂的混合形貌, 基体相沿应力方向被拉长, 韧窝较多, 断口表面呈近似“蜂窝”状, 断口形貌可以看到完整的晶粒。图中所示特征与

650 °C高温延伸率大于室温延伸率的检测结果一致。另外, 通过对比1050 °C和1100 °C制备的合金断口形貌可以看出, 在1100 °C烧结合金断口形貌中, 基体相和强化相晶粒尺寸较大, 这也与金相组织分析结果符合。

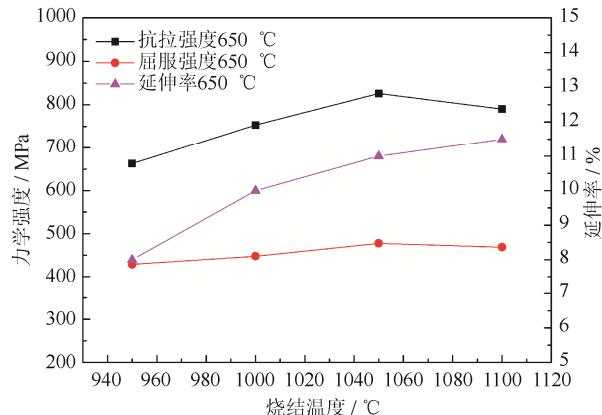


图7 经过不同热等静压烧结温度制备的试样在650 °C高温条件下的力学性能

Fig.7 Mechanical properties at 650 °C of the sample prepared by HIP at different sintering temperatures

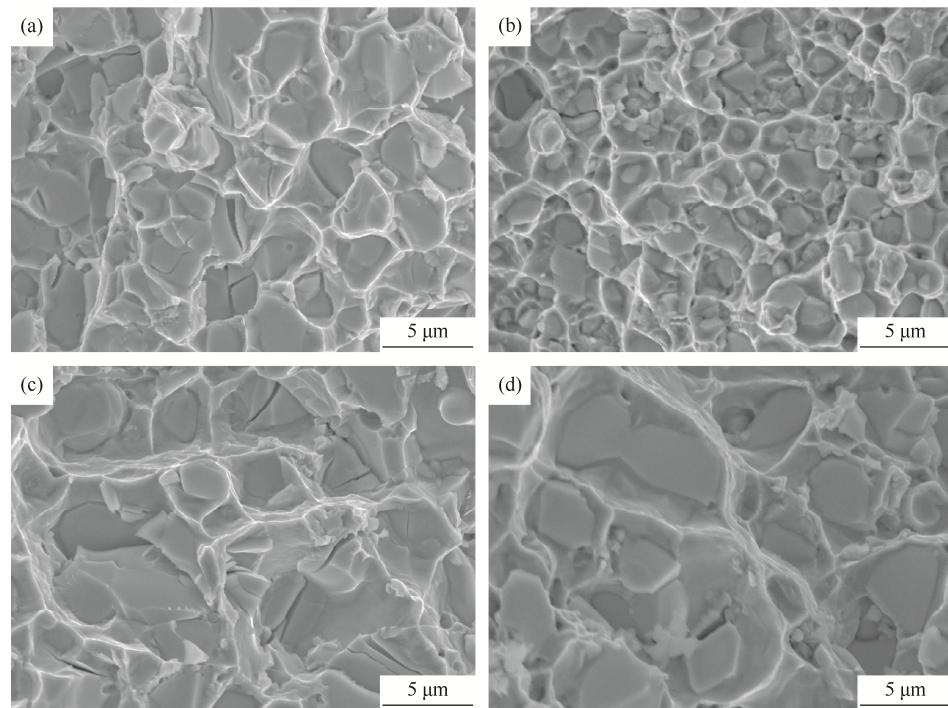


图8 经过不同热等静压烧结温度制备的试样在室温和650 °C高温拉伸断口形貌: (a) 烧结温度1050 °C, 室温; (b) 烧结温度1050 °C, 高温; (c) 烧结温度1100 °C, 室温; (d) 烧结温度1100 °C, 高温

Fig.8 Tension fracture morphology at room temperature and 650 °C of the samples prepared by HIP at different sintering temperatures: (a) 1050 °C, room temperature; (b) 1050 °C, high temperature; (c) 1100 °C, room temperature; (d) 1100 °C, high temperature

3 结论

(1) 对预合金粉末和烧结体的显微形貌和物相分析可知, 预合金粉末经 1050 °C 热等静压致密化烧结后, 烧结体由奥氏体铁镍基体相和弥散分布的碳化物强化相组成。

(2) 通过对烧结体的金相组织分析可知, 随着烧结温度的提高, 晶界扩散和孔洞收缩共同作用, 材料相对密度大幅提高, 而且固溶于基体中的原子不断析出, 形成弥散分布的强化相; 在 1100 °C 烧结时, 基体晶粒长大, 出现局部区域粗大的现象。

(3) 通过合金力学性能测试结果可知, 随着热等静压烧结温度从 950 °C 升高到 1050 °C, 室温合金屈服强度由 503 MPa 增加到 713 MPa, 抗拉强度由 816 MPa 增加到 1024 MPa, 延伸率由 6% 提高到 9%; 热等静压烧结温度为 1100 °C 的烧结试样的室温屈服强度又降低到 697 MPa, 抗拉强度降低到 980 MPa, 但延伸率缓慢提升至 9.5%。650 °C 高温合金屈服强度由 429 MPa 增加到 478 MPa, 抗拉强度由 663 MPa 增加到 826 MPa, 延伸率由 8% 提高到 11%; 热等静压烧结温度为 1100 °C 的烧结试样的 650 °C 高温烧结体屈服强度降低到 469 MPa, 抗拉强度降低到 790 MPa, 但延伸率继续提高至 11.5%。

(4) 通过断口形貌分析可知, 室温拉伸断口以穿晶断裂为主, 局部区域强化相被拉伸、开裂; 650 °C 高温断口形貌为穿晶断裂和沿晶断裂的混合形貌, 基体相出现沿应力方向被拉长的韧窝。

参 考 文 献

- [1] Wang Q, Li S G, Lü H J, et al. Research on high quality titanium alloy powder production by atomization technology. *Titanium Ind Prog*, 2010, 27(5): 16
(王琪, 李圣刚, 吕宏军, 等. 雾化法制备高品质钛合金粉末技术研究. 钛工业进展, 2010, 27(5): 16)
- [2] Yuan W X, Mei J, Samarov V, et al. Computer modeling and tooling design for near net shaped components using hot isostatic pressing. *J Mater Process Technol*, 2006, 182(1-3): 39
- [3] Hu W B, Jia C C, Hu B F, et al. Solidification microstructure of FGH96 superalloy powder prepared by argon gas atomization. *Mater Sci Eng Powder Metall*, 2011, 16(5): 671
(胡文波, 贾成厂, 胡本美, 等. 氩气雾化法制备 FGH96 高温合金粉末颗粒的凝固组织. 粉末冶金材料科学与工程, 2011, 16(5): 671)
- [4] Xu Y L. *Chemical Composition Optimization, Microstructure and High Temperature Strengthening Mechanism of Nimonic 80A for Ultra-Supercritical Steam Turbine Blade* [Dissertation]. Shanghai: Shanghai University, 2013
(徐裕来. 超超临界汽轮机叶片用高温合金 Nimonic 80A 成分优化、微结构及其高温强化机理研究[学位论文]. 上海: 上海大学, 2013)
- [5] He S X, Wang J, Sun B D. Effect of HIP treatment on the microstructures and properties of K4169 superalloy. *Foundry Technol*, 2013, 34(12): 1646
(何树先, 王俊, 孙宝德. 热等静压处理对 K4169 高温合金显微形貌及性能的影响. 铸造技术, 2013, 34(12): 1646)
- [6] Wu X Q, Jing H M, Zheng Y G, et al. The eutectic carbides and creep rupture strength of 25Cr20Ni heat-resistant steel tubes centrifugally cast with different solidification conditions. *Mater Sci Eng A*, 2000, 293(1-3): 252
- [7] Xiao X, Zhou L Z, Guo J T. Microstructural stability and creep behavior of nickel base superalloy U720Li. *Acta Metall Sinica*, 2001, 37(11): 1159
(肖璇, 周兰章, 郭建亭. 镍基高温合金 U720Li 的组织稳定性及蠕变行为. 金属学报, 2001, 37(11): 1159)
- [8] Guo J T, Zhou L Z, Yuan C, et al. Microstructure and properties of several originally invented and unique superalloys in China. *Chin J Nonferrous Met*, 2011, 21(2): 237
(郭建亭, 周兰章, 袁超, 等. 我国独创和独具特色的几种高温合金的组织和性能. 中国有色金属学报, 2011, 21(2): 237)
- [9] Sun C F, Dang X F, Li S W, et al. Sintering properties and microstructure of Fe–Ni–Co-based superalloy atomized powder. *Rare Met Mater Eng*, 2016, 45(12): 3115
(孙崇锋, 党晓凤, 李生文, 等. 铁镍钴基高温合金雾化粉末烧结特性及显微组织. 稀有金属材料与工程, 2016, 45(12): 3115)
- [10] Xie F Z, Yang S W, Gao L, et al. Study on high temperature oxidation properties of aluminized coating on superalloy. *Hot Working Technol*, 2004(3): 11
(谢辅洲, 杨世伟, 高丽, 等. 高温合金渗铝涂层抗高温氧化性能的研究. 热加工工艺, 2004(3): 11)
- [11] Furrer D U, Shankar R, White C. Optimizing the heat treatment of Ni-based superalloy turbine discs. *JOM*, 2003, 55: 32
- [12] Cui L J, Lin X Y, Zhu Q, et al. Research progress on heat treatment process of superalloys. *Mater Rev*, 2016, 30(13): 106
(崔令江, 林熙原, 朱强, 等. 高温合金热处理工艺研究进展. 材料导报, 2016, 30(13): 106)

(下转第 390 页)