

铌对新型 Ni-Cr-Fe 镍基合金力学性能的影响

富晓阳¹ 任慧平¹ 程世长² 刘正东²

(1 内蒙古科技大学材料与冶金学院, 包头 014010; 2 钢铁研究总院结构材料研究所, 北京 100081)

摘要 新型 Ni-Cr-Fe 镍基合金 (% : 0.036 ~ 0.044C, 16.71 ~ 17.10Cr, 63.04 ~ 63.95Ni, 8.98 ~ 10.76Fe, 2.50 ~ 2.88Mo, 2.01 ~ 4.97Nb, 0.06V, 0.74 ~ 0.82Al, 2.00 ~ 2.06Ti) 由 25 kg 真空感应炉熔炼, 锻成 $\Phi 15$ mm 和 14 mm \times 14 mm 棒材。采用扫描电镜 (SEM), X 射线衍射仪 (XRD), 化学相分析和拉力试验研究了铌含量对 65Ni-18Cr-10Fe 合金组织和性能的影响。结果发现, 随着合金中铌含量的增加, γ' 、 γ'' 、 η 相的析出数量增多, 尺寸增大, 形态由断续的颗粒、短棒状改变为长片层状; 导致合金的室温强度随之升高, 而塑性随之下降。

关键词 镍基合金 铌 力学性能 析出相

Effect of Niobium on Mechanical Properties of a New Ni-Cr-Fe Nickel Base Alloy

Fu Xiaoyang¹, Ren Huiping¹, Cheng Shichang² and Liu Zhengdong²

(1 Material and Metallurgy School, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010;

2 Institute for Structural Materials, Central Iron and Steel Research Institute, Beijing 100081)

Abstract The new Ni-Cr-Fe nickel base alloy (% : 0.036 ~ 0.044C, 16.71 ~ 17.10 Cr, 63.04 ~ 63.95Ni, 8.98 ~ 10.76Fe, 2.50 ~ 2.88Mo, 2.01 ~ 4.97Nb, 0.06V, 0.74 ~ 0.82Al, 2.00 ~ 2.06Ti) is melted by a 25kg vacuum induction furnace and forged to $\Phi 15$ mm and 14 mm \times 14 mm bar products. The effect of niobium content on structure and mechanical properties of the 65Ni-18Cr-10Fe alloy has been studied by using scanning electron microscope, X-ray diffractometer, chemical phase analysis and tensile tester. Results show that with increasing niobium content in alloy, the precipitated amount and dimension of γ' , γ'' and η phase increase, of which the morphology changes from discontinuous particles or short clubs to long lamellae led to increment of ambient tensile strength of alloy and decrease of plasticity.

Material Index Nickel Base Alloy, Niobium, Mechanical Properties, Precipitated Phase

新型镍基合金是 Ni-Cr-Fe 基时效强化合金, 铌作为镍基高温合金中重要的强化元素, 在参与形成 Ni_3M 沉淀强化相及对合金基体的固溶强化方面有独特作用^[1,2]。铌含量过高不但会产生铌偏析形成宏观缺陷^[3,4], 还增加合金轧制时的热抗力, 增加热加工难度。本文研究了铌含量的变化对新型合金室温力学性能的影响规律和析出强化相的影响机理。

1 试样制备与试验方法

试验合金采用 25 kg 真空感应炉熔炼, 炉内上注法浇注。合金的铌含量为 2.0% ~ 5.0% (表 1), 加入 (%) 0.002Ce, 0.003Mg, 0.06V 来去除夹杂, 强化晶界, 改善可锻性。合金锭进行 1 160 $^{\circ}C$ 12 h 退火, 开坯锻成 $\Phi 15$ mm 圆棒和 14 mm \times 14 mm 方棒, 终锻温度 ≥ 950 $^{\circ}C$ 。热处理制度: 960, 1 020 $^{\circ}C$ 1 h 油冷 + 720 $^{\circ}C$ 8 h, 50 $^{\circ}C/h$ 炉冷至 620 $^{\circ}C$ 8 h, 空冷两种工艺。如试样 1-1、1-2 表示炉号为 1 的两种工艺试样, 以此类推。每炉合金取拉伸试验 3 个并

以试样的平均值作图。金相腐蚀剂溶液配比为 HCl:HNO₃:H₂O = 10:1:10 (体积比)^[5], 组织观察采用 S-4300 冷场场发射扫描电镜及 X 射线能量色散分析仪。用阳极选择性电解脱溶, 析出物的元素含量分析采用 SPECTRO FLAME 双单道扫描型电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-AES), 晶体结构采用 APD-10 型 X 射线衍射仪确定 (Co 靶, 30 kV, 25 mA), 析出相含量由 X 射线衍射对比分析确定。

2 试验结果和分析

2.1 铌含量对合金室温拉伸性能、结构和析出相的影响

由图 1 可见, 随铌含量增加, 合金的室温拉伸强

表 1 试验合金的化学成分/%

Table 1 Chemical composition of test alloy / %

炉号	C	Si	Mn	Cr	Ni	Fe	Mo	Nb	V	Al	Ti
1	0.044	0.32	0.60	17.10	63.95	10.59	2.50	2.01	0.06	0.82	2.00
2	0.038	0.21	0.20	16.71	63.26	10.76	2.84	3.10	0.06	0.74	2.04
3	0.036	0.23	0.20	16.71	63.04	9.84	2.88	4.14	0.06	0.76	2.06
4	0.043	0.22	0.22	16.79	63.06	8.98	2.84	4.97	0.06	0.75	2.02

度升高, 塑性降低。960 °C 固溶试样与 1 020 °C 固溶试样相比, 铌含量对室温拉伸性能的影响仅仅是强度、塑性变化趋势快慢有所不同。

表 2、3 表明了在不同热处理后铌含量变化对析出相结构、类型、数量的影响, 1# 试样基体脱溶, 2~4# 试样合金中析出相主要有 γ' 、 γ'' 、 η 、 $M_{23}C_6$ 及 MC。

由图 2 可见, 当固溶温度从 960 °C 升高到 1 020 °C 后, 晶粒度降低, 析出相的数量、种类及形态发生变化, 其中 2.01% Nb

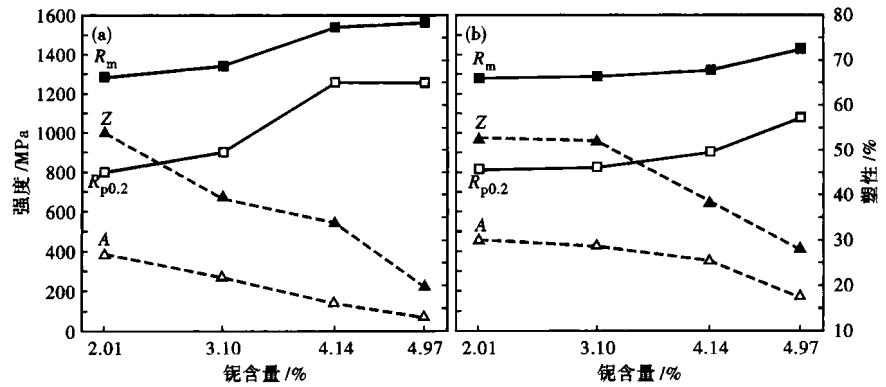


图 1 铌含量对合金室温拉伸性能的影响: (a) 960 °C 1 h 油冷/720 °C 8 h/620 °C 8 h, 空冷; (b) 1 020 °C 1 h 油冷/720 °C 8 h/620 °C 8 h, 空冷

Fig. 1 Effect of niobium content on ambient tensile properties of alloy: (a) 960 °C for 1 h, oil cooling/720 °C for 8 h/620 °C for 8 h, air cooling; (b) 1 020 °C for 1 h, oil cooling/720 °C for 8 h/620 °C for 8 h, air cooling

表 2 合金中析出相结构分析

Table 2 Analysis on structure of precipitated phases in alloy

相类型	点阵常数/nm			晶系
	a_0	b_0	c_0	
γ''	0.362 4		0.740 6	体心四方
γ'	0.360 ~ 0.361			面心立方
Nb(C, N)	0.442 ~ 0.443			面心立方
η	0.512 5	0.835 0	1.629	六角
$M_{23}C_6$ (痕)	1.074 ~ 1.076			面心立方

和 3.10% Nb 合金中 η 相消失, 只有 MC 析出相。

2.2 960 °C 固溶加二次时效后铌含量对合金性能的影响

由表 3 可见, 960 °C 热处理制度下, 试验合金中 ($\gamma' + \gamma'' + \eta$) 占到 15.810% ~ 20.952%, 而 Nb(C, N) 仅占 0.286% ~ 0.337%, 试验合金中 $\gamma' + \gamma'' + \eta$ 是主要强化相, 而 Nb(C, N) 相对合金的强化作用很小。图 1(a) 表明随着铌含量增加, 合金的强度明显上升, 而塑性降低, 认为是由于合金中 ($\gamma' + \gamma'' + \eta$) 相含量的明显上升所引起的, 分析 ($\gamma' + \gamma'' + \eta$) 相起主要强化作用, 铌含量从 2.01% ~ 4.97% 变化时, 图 1(a) 表明随着铌含量增加, 强度升高, 塑性降低。

铌含量为 2.01% 时, 图 2(a) 表明大尺寸的块状析出相析出数量很少, 经 EDAX 能谱分析为 MC 型碳化物 NbC、TiC。铌含量为 3.10% 时, 图 2(b) 表明析出的 η 相数量增加, 形态为短棒、粒状, 且沿晶界析出, 强化晶界, 又改善了塑

性和缺口敏感性; 铌含量为 4.14% 时, 图 2(c) 表明在晶界和晶内析出 η 相的数量增加, 尺寸增大为短片层状, 对合金强度的影响增加, 同时降低塑性; 铌含量为 4.97% 时, 960 °C 固溶加二次时效后, 图 2(d) 表明长条形片层状 η 相呈魏氏体状析出, 分别沿晶界析出和横贯晶粒, 形貌突出呈立体片状, 片层状相沿晶界析出使晶界形状发生了弯曲, 形成了阻碍晶界滑动的凸起, 强化晶界, 提高合金的强度; 晶内析出相贯穿晶粒, 并且互相切割, 某种程度上使晶粒尺寸缩小, 形成“细化晶粒”的效应。同时析出相形态巨大, 贯穿晶粒, 形成裂纹扩展通道, 使塑性相对明显下降。

2.3 1 020 °C 固溶加二次时效后铌含量对合金性能的影响

采用 1 020 °C 固溶加二次时效工艺后, 图 2(e ~ h) 表明随着铌含量的增加, 析出相的数量、尺寸都明显增大, 形态由间断变为连续, 由短棒或颗粒变成条片状, 由沿晶界析出变为沿晶界和贯穿晶内析出。通过 XRD 衍射对试样萃取的析出相粉末进行粒度分析, 当铌含量为 3.10% 时, XRD 无 η 相散射信号, 只检测到 $\gamma' + \gamma''$ 相。由表 3 可知, 合金中 $\eta + \gamma' + \gamma''$

表 3 合金铌含量对析出相类型的影响

Table 3 Effect of niobium content on pattern of precipitated phases in alloy

炉号	Nb/%	热处理制度 (二次时效)	析出 强化相	质量/ %	析出相	质量/ %	析出相	质量/ %
2-1	3.10	960 °C + (720/620) °C	$\eta + (\gamma' + \gamma'')$	15.810	Nb(C, N)	0.286		
2-2	3.10	1 020 °C + (720/620) °C	$\gamma'' + \gamma'$	14.336	Nb(C, N)	0.286	$M_{23}C_6$	0.010
3-1	4.14	960 °C + (720/620) °C	$\eta + (\gamma' + \gamma'')$	18.067	Nb(C, N)	0.284		
3-2	4.14	1 020 °C + (720/620) °C	$(\gamma'' + \gamma') + \eta$	17.250	Nb(C, N)	0.281		
4-1	4.97	960 °C + (720/620) °C	$\eta + (\gamma' + \gamma'')$	20.952	Nb(C, N)	0.337		
4-2	4.97	1 020 °C + (720/620) °C	$(\gamma'' + \gamma') + \eta$	19.652	Nb(C, N)	0.343		

注: γ' 、 γ'' 与 η 用化学方法难以分离, 析出强化相 $\gamma' + \gamma''$ 、 η 中主强相表示在前面。

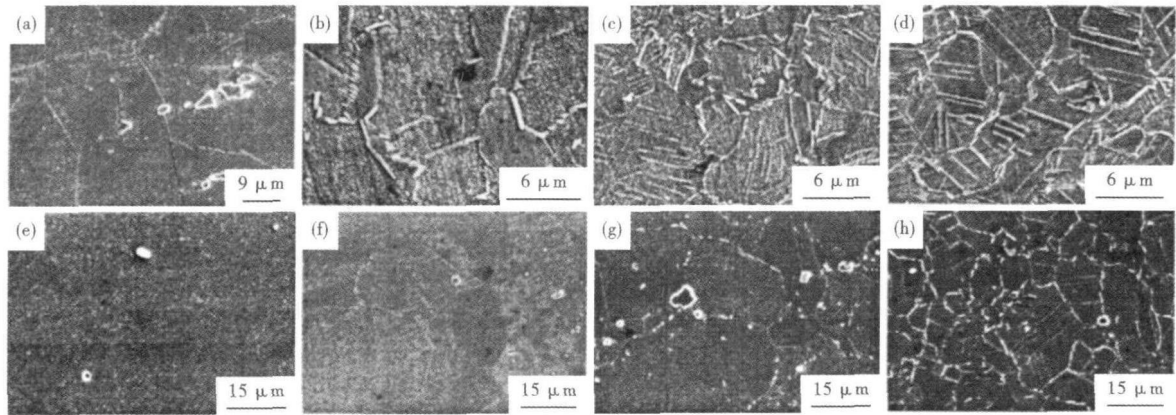


图 2 铌含量对合金析出相形态的影响:(a)(b)(c)(d)处理温度 960 °C/720 °C/620 °C;(e)(f)(g)(h)处理温度 1020 °C/720 °C/620 °C;Nb/%-(a)(c)2.01;(b)(f)3.10;(e)(g)4.14;(d)(h)4.97

Fig. 2 Effect of niobium content on morphology of precipitated phase in alloy; (a) (b) (c) (d) treated at 960 °C/720 °C/620 °C; (e) (f) (g) (h) treated at 1020 °C/720 °C/620 °C; Nb/%-(a) (e) 2.01; (b) (f) 3.10; (c) (g) 4.14; (d) (h) 4.97

相是主要强化相, η 相起主要作用, 而 Nb(C, N)、 $M_{23}C_6$ 对合金的强化作用相比很小。

在 XRD 衍射分析中 1[#] 试样基体脱溶, 经 SEM 观察, 960 °C 固溶加二次时效试样, 在 15 000 倍时观察到长片状 η 相析出, 数量很少; 此时图 1 表明 1[#] 试样的强度最低, 塑性最好, 说明 1[#] 试样中 η 相非主要强化相, 颗粒状的 $\gamma' + \gamma''$ 相为主要强化相, 表明 2.01% Nb 对 η 相生成作用很小; 且随固溶温度提高, η 相回溶。

随着铌含量增加, 析出相质量增大, 通过对比 X 射线衍射图强度峰值显示 η 相析出增多, 结合力学性能变化曲线可以确定 η 相析出数量增多, 形态变大导致强度升高, 塑性降低, 表明 η 相析出对力学性能有影响。当铌含量为 3.10% 时, 1020 °C 固溶加二次时效后无 η 相析出, 此时只增加了铌含量, Al/Ti 不变, 表明一定量铌对 η 相生成有促进作用。

通过对比 2[#] ~ 4[#] 试样经 960 °C 和 1020 °C 固溶加二次时效后 ($\eta + \gamma' + \gamma''$) 相结构式, 发现随着固溶温度提高, 其相结构式中铌所占质量分数下降约 0.08%, Al, Ti 元素含量所占质量分数也有所下降, 对比室温力学性能数值表明可以通过调整固溶温度来控制析出强化相的数量、形态, 调整力学性能。

李玉清^[6]认为, 合金中 η 相无硬化作用并且消耗 γ' 强化相, 其析出对奥氏体合金的力学性能非常有害, 使强度下降; 而作者认为只要 η 相析出, 就可以不同程度地提高室温强度。李秀艳^[4]等研究表明, 在晶界析出的 η 相对奥氏体合金室温性能影响不大, 降低合金的室温强度和塑性的幅度不大。而作者的试验表明, η 相有强化作用, 提高强度, 降低塑性、冲击韧性, 随着铌含量增加, η 相数量增多, 力

学性能变化越明显。

3 结论

(1) 随着铌含量增加, 合金的室温强度升高, 塑性降低。

(2) 随着铌含量的增加, 合金中的析出相类型及数量增多, η 相析出形态由颗粒、短棒状转变为连续的片层状, 尺寸增大, 分布变广, 使合金的强度升高, 塑性降低。

(3) 在 960 °C 和 1020 °C 固溶加二次时效后, 铌含量对合金室温力学性能变化的影响规律相同, 但力学性能数值不同, 这是由于析出相的种类、数量、形态的不同引起的, 其中主要是 η 相变化对力学性能产生影响。

(4) 一定含量的铌对 η 相生成有促进作用, 可以通过调整固溶温度控制析出强化相的类型、数量、形态来控制力学性能。

参考文献

- 1 陈国良. 高温合金学. 北京: 冶金工业出版社, 1988
- 2 王海瑛. 含铌高温材料的研究进展. 钢铁研究, 2005(4): 54
- 3 董建新, 张麦仓, 曾燕屏. 含铌高温合金液相中铌偏聚行为. 北京科技大学学报, 2005, 27(2): 197
- 4 李秀艳, 戎利建, 李依依. 晶界 η 相对 Fe-Ni-Cr 奥氏体合金力学性能的影响. 金属学报, 2005, 41(11): 1155
- 5 黄乾尧, 李汉康. 高温合金. 北京: 冶金工业出版社, 2000
- 6 李玉清, 刘锦岩. 高温合金晶界间隙相. 北京: 冶金工业出版社, 1990

富晓阳(1972-), 男, 硕士, 讲师, 高温合金与耐热钢的开发。

收稿日期: 2010-10-30