

铁镍钴基高温合金雾化粉末烧结特性及显微组织

孙崇锋¹, 党晓凤¹, 李生文², 席生岐¹, 王虹³, 武彦荣³

(1. 西安交通大学 金属材料强度国家重点实验室, 陕西 西安 710049)

(2. 西安热工研究院有限公司, 陕西 西安 710032)

(3. 东方汽轮机有限公司, 四川 德阳 618000)

摘要: 采用雾化法制备了 $\text{Fe}_{18}\text{Ni}_{23}\text{Co}_{25}\text{Cr}_{21}\text{Mo}_8\text{WNB}_3\text{C}_2$ 高温合金粉末, 并对其物相、显微形貌和热稳定性进行了表征。在此基础上, 将雾化粉末进行真空热压烧结和二次烧结, 获得了奥氏体为基体、 M_6C 碳化物作为主要强化相的铁镍钴基高温合金。结果表明, 真空热压烧结后, 组织分布较均匀, 抗拉强度较高, 但是延伸率较低。对热压烧结块材进行二次烧结, 有利于合金块材的基体和强化相组织分布更加均匀, 在抗拉强度略有降低基础上较大幅度提高烧结块材延伸率。

关键词: 铁镍钴基粉末高温合金; 烧结特性; 显微组织

中图分类号: TG132.3*2

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)12-3115-06

随着现代航空航天、燃气轮机技术的快速发展, 高温合金材料获得了更加广泛的应用^[1-6]。与此同时, 高温合金的使用工况也变得越来越苛刻, 不仅要求其具有较高的热稳定性、良好的高温综合力学性能, 还要有优异的耐热腐蚀及耐热疲劳性能^[7]。铁基高温合金具有较好的可锻性, 但是铁在高温时会发生晶体结构的转变从而导致铁基高温合金的稳定性变差^[8]。镍基和钴基高温合金的稳定性、综合力学性能较高, 并且耐热腐蚀及耐热疲劳方面的性能较好^[9]。综合铁、镍、钴 3 种高温合金基体材料的不同特点, 通过适当增加铁的含量、降低战略元素—镍和钴在高温合金中的含量来获得具有稳定奥氏体基体及良好综合力学性能的高温合金材料是制备高温合金材料的一条新思路。

高温合金的研发过程中, 通过增加钼、钨、铌等强化元素的含量, 可以与碳元素形成碳化物强化相, 在基体中弥散分布的碳化物可以有效的提高高温合金的力学性能。但是, 强化元素的含量不断增加导致其成分也越来越复杂、铸造高温合金出现偏析严重及显微组织不均匀的现象, 最终使得高温合金热加工性能较差^[10,11]。采用粉末冶金工艺, 不仅可以使得高温合金材料综合力学性能明显提高, 而且可以得到偏析少、组织相对均匀、热加工性能良好的高温合金^[12]。本研究采用真空热压粉末烧结方法, 对 $\text{Fe}_{18}\text{Ni}_{23}\text{Co}_{25}\text{Cr}_{21}\text{Mo}_8\text{WNB}_3\text{C}_2$ 高温合金雾化预合金粉末进行热压烧结。在此基础上, 研究二

次烧结对该种高温合金的显微组织及力学性能影响。

1 实验

本研究采用的 $\text{Fe}_{18}\text{Ni}_{23}\text{Co}_{25}\text{Cr}_{21}\text{Mo}_8\text{WNB}_3\text{C}_2$ 高温合金粉末是由氩气雾化法制备。粉末的粒度在 30~50 μm 。其化学成分如表 1。

将雾化预合金粉末在 ZT(Y)系列真空热压烧结炉中进行真空热压烧结, 烧结方法如下: 将预合金粉末填充于石墨模具, 然后置于热压烧结炉中。粉末的烧结环境为真空环境, 真空度为 1.5×10^{-1} Pa。真空热压烧结压

表 1 $\text{Fe}_{18}\text{Ni}_{23}\text{Co}_{25}\text{Cr}_{21}\text{Mo}_8\text{WNB}_3\text{C}_2$ 雾化合金粉末化学成分
Table 1 Chemical composition of $\text{Fe}_{18}\text{Ni}_{23}\text{Co}_{25}\text{Cr}_{21}\text{Mo}_8\text{WNB}_3\text{C}_2$ atomized alloy powder

Element	$\omega/\%$	Element	$\omega/\%$
Fe	14.10	W	4.30
Ni	20.30	Nb	3.21
Co	23.30	C	0.66
Mo	12.30	Other	5.93
Cr	15.90	Total	100.00

收稿日期: 2015-12-13

基金项目: 国家自然科学基金 (51271143)

作者简介: 孙崇锋, 男, 1988 年生, 博士生, 西安交通大学材料学院, 金属材料强度国家重点实验室, 陕西 西安 710049, E-mail: chf_sun@163.com

强为 30 MPa，温度为 950，1050，1100，1110，1120 和 1130 °C，保温时间为 1 h。将获得的真空热压初烧块材在 GSL1600X 型高温管式炉中进行复烧，复烧温度分别为 1220，1230 和 1240 °C，复烧保温时间均为 30 min，采用流动 Ar 气保护。

用 WCR-2D 型差热分析仪对雾化预合金粉末进行热稳定性分析；粉末及块材物相结构在 X'Pert'S-MPD 型 X 射线衍射仪进行测定；雾化预合金粉末颗粒的形貌、大小分布及烧结块材的组织形貌观察在 HITACH-S2700 型扫描电镜(SEM)下进行，并应用新型 EDAX-4 型能谱分析仪对真空热压烧结块材进行成分分析；使用 MTS 型电子拉伸试验机测定其拉伸力学性能。烧结块材试样经抛光后，用王水进行腐蚀，其金相组织观察在 ZEISS 型光学显微镜上进行。

2 结果与分析

2.1 铁镍钴基高温合金雾化预合金粉末的物相、显微形貌及热稳定性分析

粉末的物相结构如图 1 所示，从图中可以看出，合金粉末的衍射峰显示粉末只存在一种物相，即具有面心立方结构的 (Fe, Ni) 固溶体相，无其它物相的衍射峰。说明其它合金元素已完全固溶到 (Fe, Ni) 固溶体中，合金化效果较好。图 2 为雾化粉末的显微形貌。从图中可以看出经过气体雾化的合金粉末颗粒大小比较均匀，颗粒形状总体呈不规则分布，颗粒表面比较光滑，平均粒径在 30~50 μm。

雾化粉末在制备的过程中，各元素相互固溶，晶格发生畸变，晶体中储存的晶格畸变能较高，在加热时，晶格畸变消失，存储的能量将会释放，对合金粉末的熔点影响较为明显，合金粉末的熔点低于各主元元素的熔点^[13]。对雾化预合金粉末进行差热分析，结果如图 3 所示。从图中可以看出，其差热分析曲线存在 2 个吸热峰和 4 个放热峰，其中在 162.8 °C 的吸热峰与粉末表面吸附低熔点的有机物的释放有关。在 526.5 到 1100 °C 范围内表现出了较高的能量释放，这种长放热线与晶粒内部内应力的释放、元素的析出有关，如结构变形、晶格变形等。最后 1275 °C 附近出现的吸热峰为雾化粉末的熔点，结果表明合金粉末熔点远远低于各主元元素的熔点。结合以上分析，设定雾化粉末的后续烧结温度范围为 1100~1240 °C。

2.2 铁镍钴基高温合金雾化预合金粉末烧结特性

2.2.1 铁镍钴基高温合金初烧块材的物相分析

对 1110 °C 真空热压初烧的块材进行 X 射线衍射分析，结果如图 4 所示，该高温合金由铁镍固溶体基体和

增强相两种相组成。与标准 PDF 卡片进行对比，发现增强相碳化物为 (Fe, Mo)₆C, (Mo, Co)₆C, (Co, W)₆C 等。

2.2.2 铁镍钴基高温合金初烧烧结块材的成分分析

对雾化合金粉末 1110 °C 下热压烧结的合金块材微观组织进行了能谱分析，选取的点如图 5 所示，共选取 5 个不同点进行分析，分别为分布于晶界上颗粒浅色较大的析出物、基体表面较小的析出物、灰色基体和黑色的圆状杂质，分析结果如表 2 所示。结果显示，基体和增强相所含有的元素种类相同，但含量差别较大。基体中 Fe、Ni、Co 含量较高，其它碳化物形成元素含量较低。增强相中元素 Mo、Cr、W、Nb 的含量相对较高，其它元素含量略低。2 点和 3 点为对杂质进行的分析，结果显示，杂质中硅和氧的含量较高，含有少量的

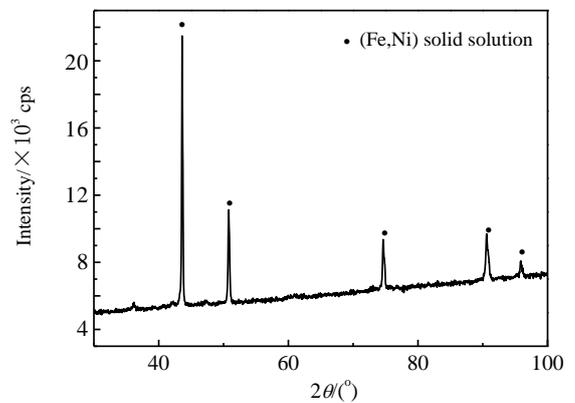


图 1 雾化预合金粉末物相分析

Fig.1 Phase analysis of atomized alloy powder

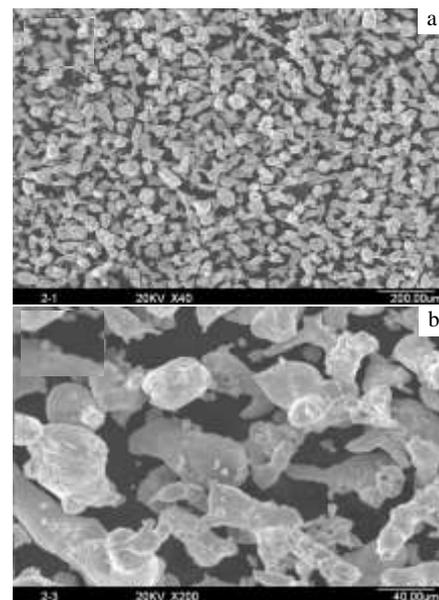


图 2 雾化预合金粉末显微形貌

Fig.2 Microstructure of atomized alloy powder

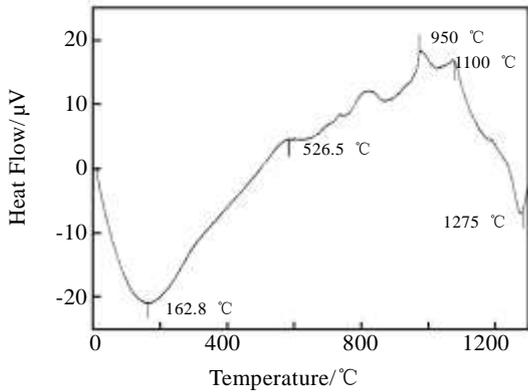


图 3 雾化预合金粉末差热分析

Fig.3 Differential thermal analysis of atomized alloy powder

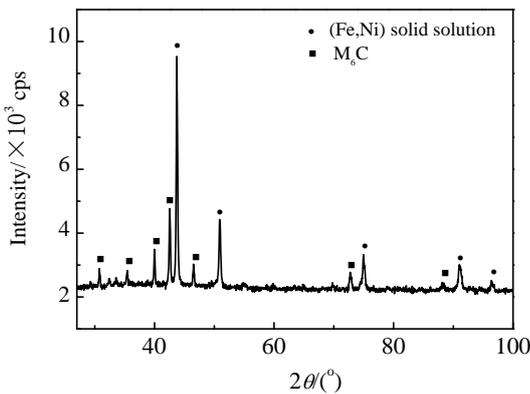


图 4 雾化粉烧结块材物相结构

Fig.4 Phase analysis of atomized alloy powder after sintering

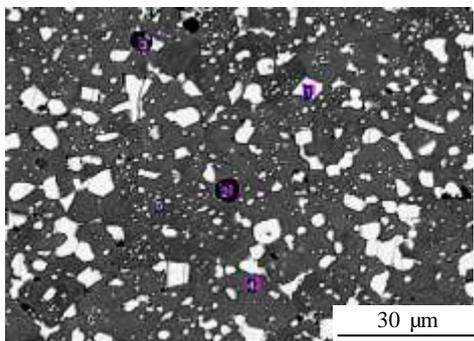


图 5 1100 °C 热压烧结合金能谱分析

Fig.5 Energy dispersive analysis of alloy hot pressing sintered at 1100 °C

其它元素。可以判断，雾化粉末烧结的块材中杂质主要为粉末制备过程中引入的二氧化硅。

表 2 图 5 中各点化学成分

Table 2 Chemical composition of point 1~5 in Fig.5 (ω%)

Element	1	2	3	4	5
Fe	5.05	0.57	0.79	19.96	6.08
Ni	8.14	0.43	0.43	24.61	10.28
Co	12.02	0.67	0.87	28.72	14.98
Mo	33.02	0.00	2.34	3.35	34.31
Cr	12.23	0.69	1.77	18.81	14.69
W	15.78	0.00	0.00	2.97	15.66
Nb	12.46	0.00	0.00	0.00	0.00
C	0.73	0.13	0.20	0.31	0.89
O	0.57	57.52	56.16	1.27	0.49
Si	0.00	39.99	37.44	0.00	2.62
Total	100.00				

2.2.3 真空热压烧结对铁镍钴基高温合金组织与性能

的影响

图 6 是热压烧结温度对材料的抗拉强度和延伸率的影响，从图中可以看，随着热压烧结温度的提高，高温合金抗拉强度在 600 到 900 MPa 之间变化。如果考虑到块材在热压烧结时产生的受压不均匀性，可以认为在 950 °C 以上进行热压烧结，块材的抗拉强度都能达到 600 MPa 以上。热压烧结对材料的延伸率影响也比较显著，在 1100 °C 以下进行热压烧结，材料的延伸率变化平缓，在 1100 °C 以上进行热压烧结，材料的延伸率呈直线上升趋势，在 1110 °C 以上进行烧结材料的延伸率达到 4% 以上。这种变化与材料的致密度和组织有着密切的关系。

图 7 为热压烧结温度对材料密度的影响，从图中可以看出，材料的密度随着热压烧结温度的提高呈上升趋势。在 1110 °C 以上进行热压烧结，材料的致密度提高很大，已经超过了 8.2 g/cm³，最大密度达到 8.4 g/cm³。由此可知，材料的致密度的提高对材料的强度和延伸率的影响较为显著。随着热压烧结温度的提高，烧结颈长大的同时孔洞闭合长大形成连续的基体，最后在晶界扩散机制下，孔洞收缩材料致密度大幅提高。其变化趋势可以从图 8 看出。950 °C 下进行烧结，块材中孔洞很多，呈典型的尖角形，颗粒的边界还很明显，说明粉末还处于烧结的初期^[14]，这是导致其延伸率低的主要原因。

图 8a 中孔洞附近块材的组织均匀、析出的第二项晶粒细小，对材料起到了很好的弥散强化作用，此时其拉伸强度较高。随着温度升高，晶界和孔洞一起扩散，加速了材料的致密化进程。1050 °C 以上进行烧结材料的金

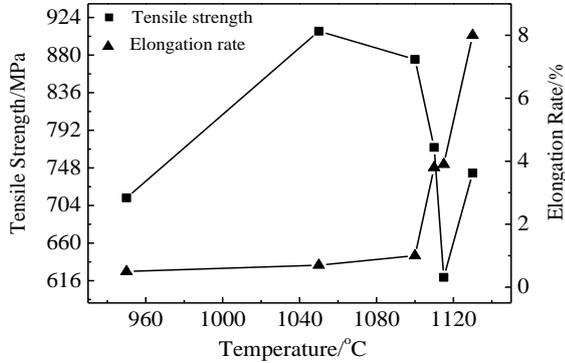


图 6 热压烧结温度对材料抗拉强度和延伸率的影响

Fig.6 Effect of hot pressing sintering temperature on tensile strength and elongation rate

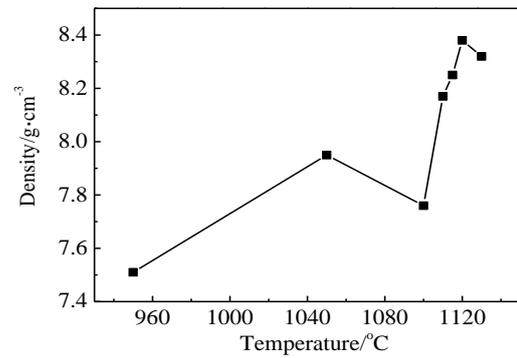


图 7 热压烧结温度对密度的影响

Fig.7 Effect of hot pressing sintering temperature on density

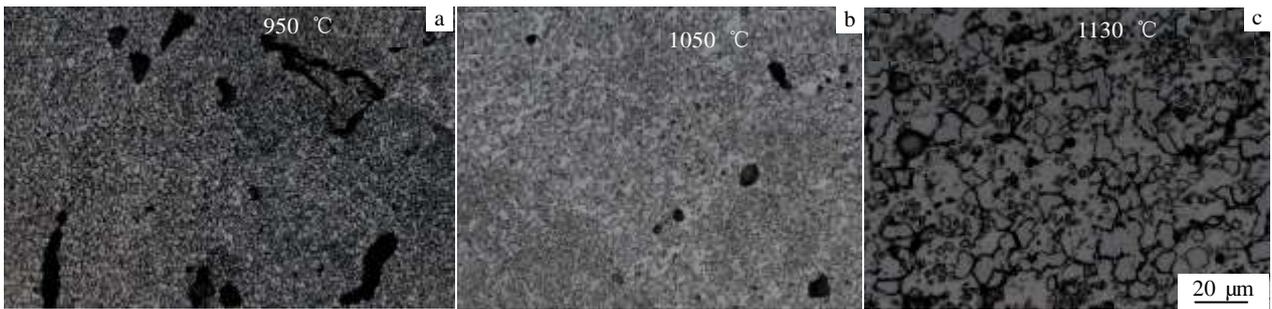


图 8 不同热压烧结温度下高温合金金相组织

Fig.8 Microstructures of superalloy at different hot pressing sintering temperatures: (a) 950 °C, (b) 1050 °C, and (c) 1130 °C

相照片中已很难找到明显的孔洞，图中黑色物质为二氧化硅杂质，由 2.2.2 中的成分分析确定。

2.2.4 二次烧结对高温合金组织与性能的影响

对雾化合金粉末热压烧结后的块材在不同温度下进行二次烧结后，材料的力学性能有很大变化。尤其对材料的延伸率，影响较大。图 9 为 1110 °C 下热压烧结块材在不同温度下二次烧结后，材料的强度和延伸率随二次烧结温度的变化规律。图中可以看出，在 1180 到 1240 °C 下进行二次烧结，材料的拉伸强度和延伸率发生较为明显的变化，强度曲线总体呈下降趋势，而延伸率总体呈上升趋势。最大强度值为 773 MPa，最小强度值为 710 MPa。而延伸率由最低 2.4% 提高到最大 8.9%。1210 °C 以上进行二次烧结，延伸率都保持在 5% 以上。可见雾化合金粉末热压烧结后可获得致密的块材，在

1210 °C 以上进行二次烧结，材料强度略有降低、延伸率明显提高。

从二次烧结后块材的金相组织（图 10）可以看出，

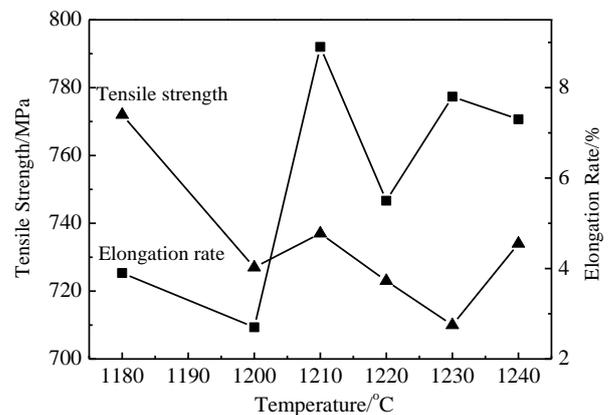


Fig.9 Mechanical properties of superalloy at different second sintering temperatures

图 9 不同二次热压烧结温度下高温合金力学性能

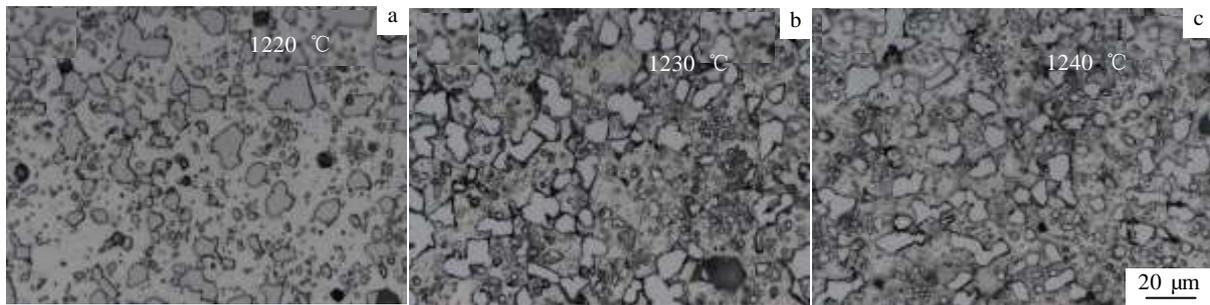


图 10 高温合金二次烧结金相组织

Fig.10 Microstructures of superalloy at different second sintering temperatures

1210 °C 以上进行二次烧结, 材料的致密程度较高, 连续的基体表面弥散分布大小不均的强化相, 基体表面无明显的孔洞, 但分布着一定数量的杂质。在保温时间不变的情况下, 随着热压烧结温度的提高, 材料的组织变化不是很明显。延伸率的提高主要与材料内部原子的迁移运动有关, 随着二次烧结温度的提高, 原子的扩散加剧, 原先固溶的原子析出, 形成碳化物, 强化基体, 同时由于基体中原先固溶元素的析出, 使得基体中原子的晶格更加完整, 面心立方结构的奥氏体基体的塑韧性增强。

3 结 论

1) 通过对 $\text{Fe}_{18}\text{Ni}_{23}\text{Co}_{25}\text{Cr}_{21}\text{Mo}_8\text{W}\text{Nb}_3\text{C}_2$ 预合金粉末进行烧结, 获得了一种由奥氏体基体和 M_6C 强化相组成的双相高温合金—铁镍钴基高温合金块材。

2) 该种高温合金块材具有较高的抗拉强度、较高的延伸率, 并且显微组织致密程度较高。

3) 热压烧结结果显示, 热压烧结温度对材料拉伸强度和显微组织影响显著, 随着热压烧结温度的升高, 抗拉伸强度呈上升趋势。二次烧结可很好的提高材料的延伸率。1110 °C 以上热压烧结块材在 1220 °C 到 1240 °C 进行复烧后的材料的强度略有降低, 延伸率较大幅度提高。二次烧结后有利于高温合金组织进一步的致密化。

参考文献 References

[1] Shi Zhenxue(史振学), Liu Shizhong(刘世忠), Li Jiarong(李嘉荣) *et al. Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(5): 1138

[2] Guo Jianting(郭建亭). *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2010, 46(5): 513

[3] Tang Zhongjie(唐中杰), Guo Tieming(郭铁明), Fu Ying(付迎) *et al. Metal World*(金属世界)[J], 2014(1): 36

[4] Qu Xuanhui(曲选辉), Zhang Guoqing(张国庆), Zhang Lin(张林) *et al. Journal of Aeronautical Materials*(航空材料学报)[J], 2014, 34(1): 1

[5] Shi Changxu(师昌绪), Zhong Zengyong(仲增庸). *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2010, 46(11): 1281

[6] Guan Xiurong(管秀荣), Wei Jian(魏 健), Liu Enze(刘恩泽) *et al. Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(11): 1990

[7] Shao Weidong(邵卫东), Tong Chaoshan(童潮山), Zhuang Wei(庄 伟) *et al. Materials for Mechanical Engineering*(机械工程材料)[J], 2002, 29(9): 41

[8] Hu Gengxiang(胡庚祥), Cai Xun(蔡 珣), Rong Yonghua(戎永华) *et al. Fundamentals of Materials Science*(材料科学基础)[M]. Shanghai: Profile of Shanghai Jiaotong University Press, 2008: 284

[9] Guo Jianting(郭建廷). *Materials Science and Engineering for Superalloys* (高温合金材料学下册)[M]. Beijing: Science Press, 2010: 93

[10] Huang Qianyao (黄乾尧). *Superalloys* (高温合金)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2000: 11

[11] Lei Yingyi(雷应毅), Yao Zekun(姚泽坤), Ning Yongquan(宁永权) *et al. Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(9): 1689

[12] Jia Jian(贾 建), Tao Yu(陶 宇), Zhang Yiwen(张义文) *et al. Powder Metallurgy Industry*(粉末冶金工业)[J], 2007, 17(3): 36

[13] Hague D C, Mayo M J. *Materials Science and Engineering A* [J], 1995, 204(1): 89

- [14] Guo Shiju(果世驹). *Theory of Powder Metallurgy Sintering* Press, 1998: 11
(粉末冶金烧结理论)[M]. Beijing: Metallurgical Industry

Sintering Properties and Microstructure of Fe-Ni-Co-based Superalloy Atomized Powder

Sun Chongfeng¹, Dang Xiaofeng¹, Li Shengwen², Xi Shengqi¹, Wang Hong³, Wu Yanrong³

(1. State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

(2. Xi'an Thermal Power Research Institute Co., LTD, Xi'an 710032, China)

(3. Dongfang Turbine Co., LTD, Deyang 618000, China)

Abstract: Fe₁₈Ni₂₃Co₂₅Cr₂₁Mo₈WNb₃C₂ superalloy powders were synthesized via an atomization method, and phase composition, morphology and thermal stability of the composite powders were characterized. Afterwards, Fe-Ni-Co-based superalloy was prepared by vacuum hot-pressing sintering and further second sintering of atomized alloy powders. The results show that the sintered Fe-Ni-Co-based superalloy mainly consists of austenite phase and M₆C carbide phase that is a strengthening phase. The superalloy has uniform structure, high tensile strength and low elongation after vacuum hot-pressing sintering. After further second sintering, the microstructure of the superalloy becomes more homogeneous, the tensile strength decreases slightly and the elongation rate significantly increases.

Key words: Fe-Ni-Co-based superalloy; sintering properties; microstructure

Corresponding author: Xi Shengqi, Professor, School of Materials Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, P. R. China, E-mail: xishq@mail.xjtu.edu.cn