DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2019.04.010

碳含量对一种高温合金铸态组织的影响

刘从庆,赵文学,王　帆,张　磊,陈　进,刘　波
(重庆水泵厂有限责任公司 国家技术中心,重庆 400030)

摘　要:为了研究碳含量对一种高温合金铸态组织的影响规律,采用 Bridgeman 工艺制备了不同碳含量的试验合金。结果表明,随着碳含量由 0.05%升高到 0.18%,一次和二次枝晶形态均无明显变化;碳含量的升高使 γ-γ' 共晶含量降低,却使 MC 型碳化物含量增加。不同碳含量合金中 MC 型碳化物形貌均为草书体状且与基体存在 $(001)_{\gamma}//(001)_{TiC}$ 和 $<001>_{\gamma}//<001>_{TiC}$ 的取向关系,碳含量增加促进了草书体状碳化物的生长。此外,缩松尺寸和数量随碳含量升高呈现先减小后增大趋势,当碳含量为 0.10%时,缩松尺寸最小,数量最少。

关键词:定向凝固高温合金;碳含量;铸态组织;缩松;碳化物

中图分类号:TG132.3; TG113　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1000-8365(2019)04-0372-04

Effect of Carbon Content on the Microstructure of As-cast Superalloy

LIU Congqing, ZHAO Wenxue, WANG Fan, ZHANG Lei, CHEN Jin, LIU Bo
(National Technology Centre, Chongqing Pump Industry Co., Ltd., Chongqing 400030, China)

Abstract: In order to study the effect of carbon additions on the as-cast microstructure of a superalloy, the sample of the superalloy with different carbon were prepared by Bridgeman technology. The results show that the primary and secondary dendrite arm spacing is not significantly altered with the addition of carbon increase from 0.05% to 0.18%; with carbon addition increased, the volume fraction of γ-γ' eutectic both decreased, meanwhile the volume fraction of carbides increased; the carbides formed in all alloys appeared script-type morphology and the orientation relationships between the carbides and the matrix were $(001)_{\gamma}//(001)_{TiC}$ and $<001>_{\gamma}//<001>_{TiC}$. Higher carbon content promote the formation cript-type morphology MC. In addition, with the carbon addition increasing, the number and the volume fraction of porosity represent the trend of decreasing first and increasing afterwards. the number and the volume is the least when the carbon content is 0.05%.

Key words: directionally solidified Ni-base superalloys; carbon additions; as-cast microstructure; porosity; carbides

本文研究的合金中 γ' 相超过了 70%以上,大幅提高了合金强度,被大量使用于 980 ℃以下工作的长寿命燃气涡轮转子叶片[1]。但是该定向合金是在普通铸造合金的基础上发展而来的,合金中碳含量未做调整,碳含量对合金的影响尚未研究。相关研究发现,一方面,碳元素可以对高温合金晶界起到强化作用;另一方面,碳元素还对凝固过程组织形成有显著影响[2-6]。此外,碳化物形成元素的不同将导致碳元素对合金凝固组织的影响有显著差别[7]。目前,碳元素对铸造高温合金影响的研究主要集中在单晶高温合金上,单晶高温合金大多含难熔元素 W 及碳化物形成元素 Nb、RE、Ta 和 Hf 等[3-8],而本文研究的合金为定向凝固高温合金,且不含上述元素。因此,需要系统研究碳含量对该合金凝固行为和组织特征的影响,明确碳元素的作用,从而为合金设计和应用提供理论依据和参考。

1　实验

利用真空感应炉炼制低碳的母合金（表 1),之后采用 Bridgeman 工艺制备了含碳量分别为 0.05%、0.10%和 0.18%的 3 种定向试样。从试棒上切取金相试样,经磨平、抛光、腐蚀(腐蚀剂:盐酸 40 mL+硫酸铜 1.5 g+无水乙醇 20 mL)和深腐蚀(腐蚀剂:50%HCl+50%双氧水溶液，这种腐蚀方式去除了 γ 基体和 γ' 相,使得碳化物的立体形貌清晰可见)后,使用光学显微镜和 S3400N 型扫描电子显微镜观察显微组织。依据国标 GB/T 14999.7-2010 规定的测量方法测定一次枝晶间距和二次枝晶间距。

表1 母合金的化学成分 w(%)
Tab.1 Chemical compositions of the experimental master-alloy

C	Cr	Co	Mo	Al	Ti	V	Ni
0.05	9.0	10.0	3.0	5.5	4.4	0.7	余

收稿日期:2018-11-05
作者简介:刘从庆(1991-),重庆人,硕士,工程师.主要从事金属材料铸造成型及表面处理研究方面的工作.
电话:17612439809, E-mail: 571669030@qq.com

通过差热分析（DTA）实验获得不同含碳量合金的固相线温度、液相线温度及碳化物熔解温度。

将碳含量为0.18%的合金试样切成薄片，然后双喷减薄制备成标准透射样品。利用透射电镜分析碳化物的种类及取向关系。

2　实验结果与讨论

2.1　碳含量对枝晶的影响

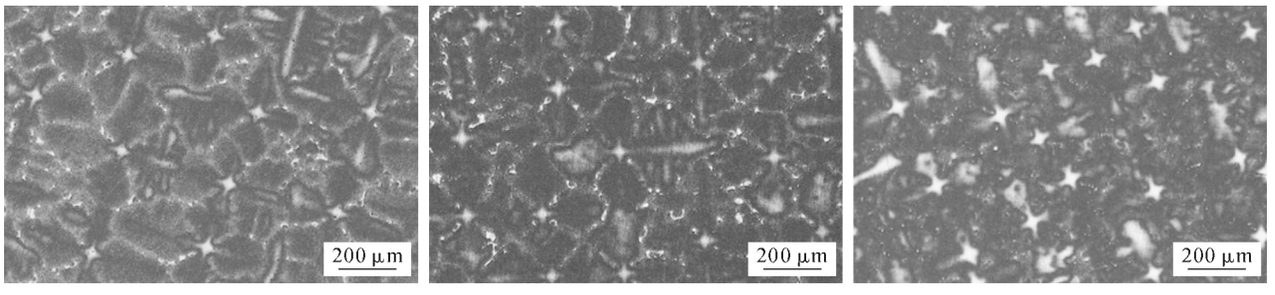
图1为3种碳含量合金在光学显微镜下的组织特征，可以看出，不同含碳量合金定向凝固横截面均呈“十”字花样的结构。碳含量的变化对一次和二次枝晶间距均无明显影响。枝晶间距与合金的结晶温度间隔密切相关，由表2看出，碳含量变化对合金的结晶温度间隔无显著影响，因此，枝晶间距随碳含量增加无明显变化。

表2 不同碳含量铸态试样的DTA数据
Tab.2 DTA results of as-cast samples

	0.05%C	0.10%C	0.18%C
液相线/℃	1 339	1 336	1 37
固相线/℃	1 265	1 262	1 257
碳化物溶解/℃	1 289	1 298	1 309
γ-γ′共晶溶解/℃	1 287	1 288	1 298
固-液相区间/℃	74	74	80

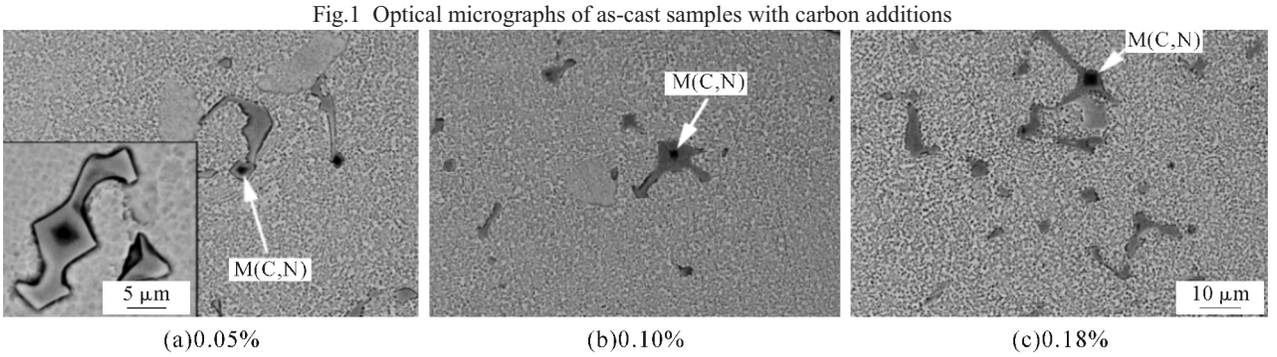
2.2　碳含量对碳化物的影响

3种碳含量合金的横截面的背散射照片如图2所示，从图中可以明显地看出合金中存在大量的析出相，随着碳含量的增加，该析出相逐渐增多（图3），利用TEM分析了碳含量为0.18%的试样，得到了该析出相和基体在透射电镜下的形貌和对应的衍射斑点（图4a,c），对图4a中箭头所示区域进行能谱分析，表明该物质为富Ti的碳化物，标定衍射斑点后（图4d），测得两者的晶格常数分别为



(a)0.05%　　(b)0.10%　　(c)0.18%

图1 不同碳含量试样的横截面金相形貌
Fig.1 Optical micrographs of as-cast samples with carbon additions



(a)0.05%　　(b)0.10%　　(c)0.18%

图2 不同碳含量的合金中碳化物的背散射电子图像
Fig.2 SEM back-scattered electron (BSE) images of samples with carbides in different carbon level

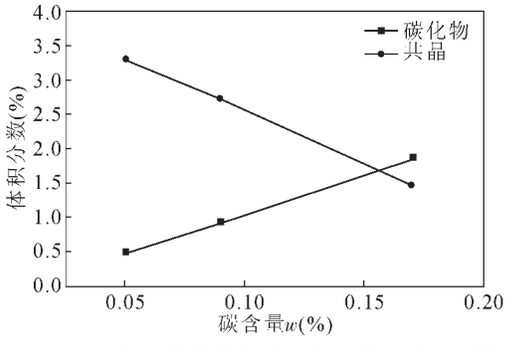
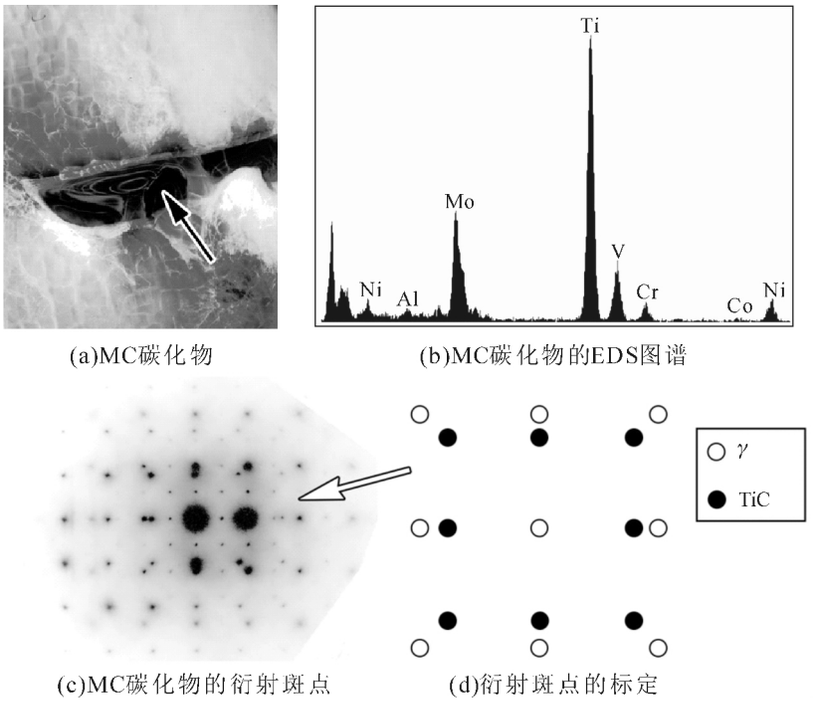


图3 不同含C量合金中碳化物及共晶体积分数
Fig.3 Volume fraction of carbides and eutectic in the superalloys with different carbon additions

a_γ=3.542Å，a_{TiC}=4.322Å，并发现基体和TiC之间的取向关系为$(001)_\gamma//(001)_{TiC}$和$<001>_\gamma//<001>_{TiC}$。这是因为TiC和基体的晶体点阵都属于面心立方结构（FCC），并且两相的<001>方向都倾向于沿着凝固方向生长。

样品经过深腐蚀后对碳化物进行形貌观察（图5），发现不同碳含量合金中的碳化物均为草书体状形貌。并且，随着碳含量升高，草书体状碳化物枝晶臂更加发达。当碳含量为0.05%时，碳化物的形貌主要是以八面体块状为中心并在顶端长出一些小棒状结构（图5a）；当碳含量为0.10%时，八面体块上长出

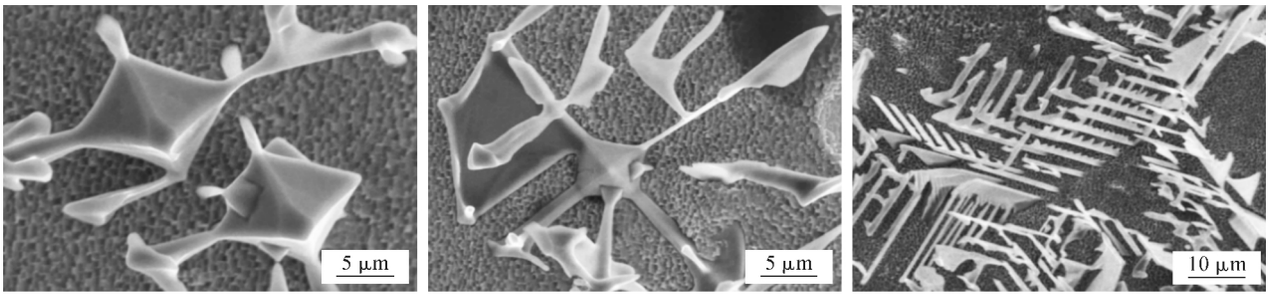


(a)MC碳化物　(b)MC碳化物的EDS图谱

(c)MC碳化物的衍射斑点　(d)衍射斑点的标定

图 4　0.18%C 合金中 MC 碳化物的 TEM 像、EDS 分析和衍射斑点标定

Fig.4　TEM images, EDS analysis and diffraction spot calibration of MC carbide in 0.18%C alloy



(a)0.05%　(b)0.10%　(c)0.18%

图 5　不同碳含量样品深腐蚀后 MC 碳化物的形貌

Fig.5　Carbide morphologies of deep etched sample with different carbon additions

更多碳化物枝臂，并在碳化物枝臂上长出不太发达的碳化物二次枝臂，且有少量的片层状碳化物生成(图5b)；碳含量为 0.18%时，碳化物枝晶臂更加发达(图5c)。此外，在 3 种碳含量合金中，都会发现一些在二维方向呈规则棱形的碳化物的中心颜色相对周围发暗(如图 2 中箭头所指处)，放大后如图 2(a)左下角图所示，对其进行能谱分析，发现该碳化物主要含有 C、N 和 Ti 元素，表明该析出相为 Ti(C,N)型碳氮化物。由此可知，MC 型碳化物依附于 M(C,N)型碳氮化物初晶核心长大形成，其形状为规则的八面体[8]。

MC 碳化物在高温合金熔体中生长的初生形态为八面体，其外表面为{111}面[8]。根据 DTA 数据(表 2)，可知随着碳含量的增加，合金液相线变化不大，而碳化物的形成温度逐渐升高，导致碳化物在糊状区的更高位置产生，使碳化物生长不会被还未完全形成的枝晶臂阻碍，有利于碳化物生长充分，并发展为草书状。根据 MC 碳化物的典型形貌(图 6)推断，MC 碳化物先形成八面体的碳化物核心，然后以树枝晶生长方式形成棒状结构，最后枝晶相互连接弥合成片层状。

2.3　碳含量对 γ–γ'共晶相的影响

在扫描电镜下可以看到枝晶间存在大量的 γ-γ'共晶，且随着碳含量的增加，γ-γ'共晶尺寸和数量显著减少(图 7)，这主要是因为 γ-γ'共晶的形成发生在凝固后期，而偏析于枝晶间及晶界附近的低熔点元素 Ti，既是 γ-γ'共晶的形成元素，又是 MC 碳化物的主要形成元素，γ-γ'共晶与 MC 碳化物对 Ti 元素竞争，却由于 MC 碳化物先于 γ-γ'共晶形成，致使随着碳含量增加，碳化物含量明显增加，γ-γ'共晶含量显著减少(图 3)。

2.4　碳含量对缩松的影响

金属材料中的缩松常常是裂纹源位置和开裂通道，所以缩松很大程度上会影响材料的力学性能。图 8 是未腐蚀的横截面抛光图，可知缩松的数量和尺

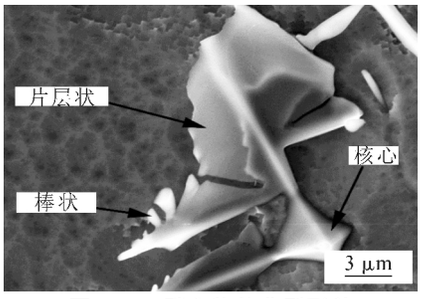
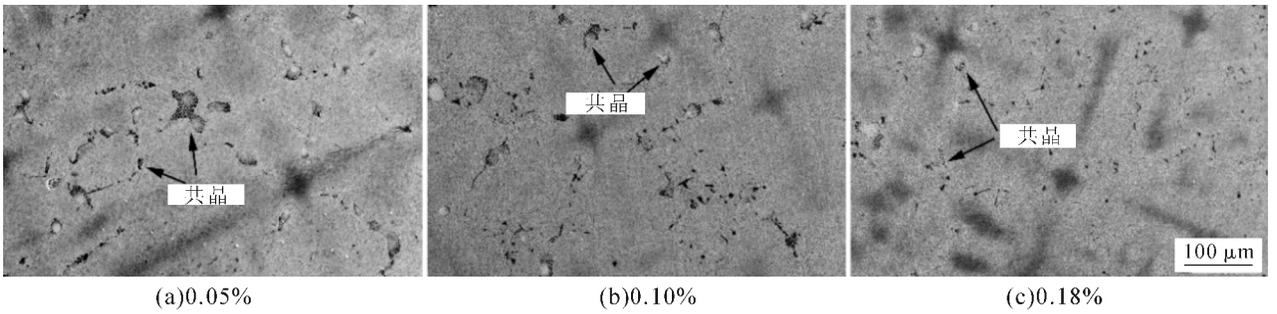


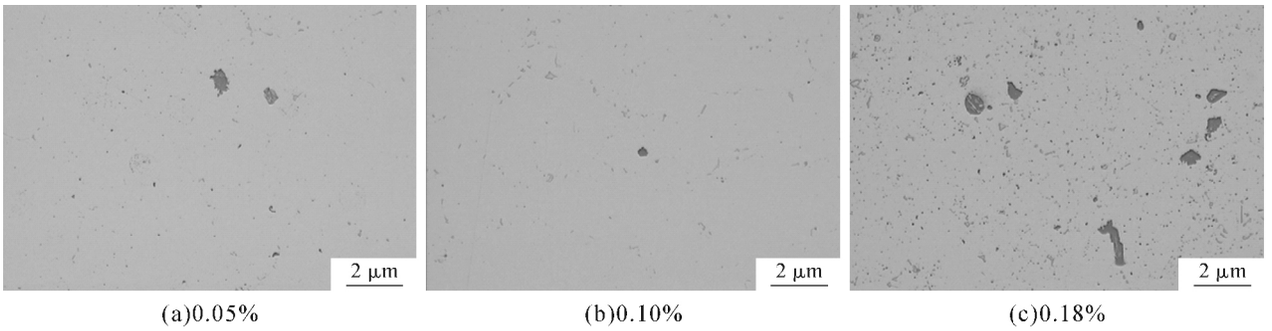
图 6 MC 碳化物的典型形貌
Fig.6 The typical morphology of MC carbides

寸随着碳含量增加均呈先减小后增大的变化规律。缩松是在凝固过程中由于枝晶间通道弥合后残余液相无法补缩而形成的孔洞。相比于 γ-γ'共晶，碳化物（TiC）的密度相对较小，使凝固后的碳化物会比较充分地填充残余液相所占的空间，即碳化物增多使缩松的数量减少。同时，由 DTA 数据（表 2）可知，当碳含量为 0.18%时，碳化物的形成温度最高，合金固相线最低，即碳化物在凝固早期就形成并析出，待枝晶间通道弥合后碳化物的析出量反而减少，无法填充残余液相所占的空间，导致补缩不足。所以当碳含量为 0.10%时，缩松数量最少及尺寸最小。



(a)0.05%　　(b)0.10%　　(c)0.18%

图 7 不同碳含量合金的低倍 SEM 图像
Fig.7 SEM images of the superalloys with carbon additions



(a)0.05%　　(b)0.10%　　(c)0.18%

图 8 不同碳含量合金中的缩松
Fig.8 Porosity observed in the superalloys with carbon additions

3 结论

（1）碳含量 0.05%增至 0.18%对合金的一次、二次枝晶间距影响不明显。

（2）随着合金中碳含量增加，MC 碳化物的体积分数增加，其形貌由“块状”向“草书状”变化；经过深腐蚀发现，碳化物最初核心为八面体块，然后在八面体的顶点生长枝臂，随着碳含量增加，进一步发展成“草书体状”。并且 MC 碳化物的生长与基体存在一定的取向关系，即$(001)_{\gamma}//(001)_{TiC}$和$<001>_{\gamma}//<001>_{TiC}$。

（3）随着合金中碳含量增加，共晶的体积分数减少，合金中缩松的数量和尺寸先减小后增大，且当碳含量为 0.10%时，缩松尺寸最小，数量最少。

参考文献：

[1] 彭志江，张明俊，乐献刚. 熔铸工艺对 DZ417G 合金组织性能的影响[J]. 材料科学与工艺，2013，21（4）：50-55.

[2] 侯介山，丛培娟，周兰章，等. Hf 对抗热腐蚀镍基高温合金微观组织和力学性能的影响 [J]. 中国有色金属学报，2011，21（5）：945-953.

[3] 孔永华. 碳在 Ni-Cr-W 铸造高温合金中作用的研究 [J]. 铸造技术，2002, 23（5）：314-315.

[4] Li X W, Wang L, Dong J S. Effect of solidification condition and carbon content on the morphology of MC carbide in directionally solidified Nickel-base superalloy [J]. J. Mater. Sci. Technol, 2014, 30(12)：1296-1300.

[5] Wang L, Xie G, Lou L H. Effect of carbon content on the recrystallization of a single crystal nickel-based superalloy [J]. Materials Letters, 2013, 109(15)：154-157.

[6] 柴国明，陈希春，郭汉杰. FGH96 高温合金中一次碳化物形成规律[J]. 中国有色金属学报，2012，22（8）：2205-2213.

[7] 刘林，傅恒志，史正兴. 高温合金中碳化物的初生形貌与晶体结构的关系[J]. 金属学报，1989，25（4）：A282-A287.

[8] Kurz W, Fisher D J. 李建国，胡侨丹译. 凝固原理[M]. 北京：高等教育出版社，2010.