

预热处理对 FGH95 高温合金粉末中碳化物的影响 *

胡本芙¹⁾ 陈焕铭^{1,2)} 宋 铎¹⁾ 李慧英¹⁾

1) 北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083

2) 宁夏大学物理与电气信息工程学院, 银川 750021

摘 要 对等离子旋转电极雾化 (PREP) FGH95 高温合金粉末颗粒在不同温度下进行预热处理, 并对热处理粉末中碳化物的变化规律进行分析, 结果表明: 经预热处理, 粉末颗粒中的 MC' 型亚稳碳化物发生分解和转变, 析出稳定的 MC , $M_{23}C_6$ 及 M_6C 型碳化物, 明显改变碳化物的稳定性和分布状态.

关键词 预热处理, FGH95 高温合金粉末, 碳化物, 等离子旋转电极

中图分类号 TF125, TG156 **文献标识码** A **文章编号** 0412-1961(2003)05-0470-06

THE EFFECT OF PRE-HEATING ON CARBIDE PRECIPITATES IN FGH95 SUPERALLOY POWDERS PREPARED BY PREP

HU Benfu¹⁾, CHEN Huanming^{1,2)}, SONG Duo¹⁾, LI Huiying¹⁾

1) School of Materials Science & Engineering, University of Science & Technology Beijing, Beijing 100083

2) School of Physics and Electrical Information Engineering, Ningxia University, Yinchuan 750021

Correspondent: HU Benfu, professor, Tel: (010)62333037, Fax: (010)62327878, E-mail: hubenfu@163.net

Supported by National Program Committee of China Under Grant (No.95-YJ-20)

Manuscript received 2002-06-26, in revised form 2002-11-14

ABSTRACT In order to investigate the relation between microstructure of superalloy powders and the heat treatment system, this paper studied the transformation of carbides in FGH95 superalloy powders prepared by plasma rotating electrode processing (PREP) under different pre-heating treatment temperature. The results show that the MC' type non-equilibrium carbides can be transformed into stable carbides such as MC , $M_{23}C_6$ and M_6C type carbides during pre-heating treatment, and thus the stability of carbides and their distribution have been improved.

KEY WORDS pre-heating treatment, FGH95 superalloy powder, carbide, plasma rotating electrode processing

由于采用粉末高温合金制造高性能的涡轮盘克服了传统铸造过程中的偏析严重、组织不均匀等缺点, 比传统铸造和变形工艺来说具有很大优越性, 所以粉末涡轮盘的制造和应用得到迅速发展. 同氩气雾化 (AA) 工艺相比, 等离子旋转电极 (PREP) 离心雾化工艺由于避免了陶瓷坩埚的使用, 大大减少了异相陶瓷夹杂的污染, 同时成本相对较低, 因此应用范围逐渐扩大. 研究粉末颗粒中碳化物在预热处理过程中的变化, 对随后热等静压工艺的选择及消除原始颗粒边界 (PPB), 提高合金性能等都具有现实意义^[1-3]. 文献 [4, 5] 分别对粉末颗粒进行了预热处理

并讨论了预热处理对合金组织、性能的影响, 但未对预热处理过程中各种形态碳化物的变化规律做深入研究, 本文利用透射电镜 (TEM) 对等离子旋转电极雾化法制备的 FGH95 粉末颗粒内部碳化物在不同温度热处理条件下的分布、形态、类型等变化规律进行深入系统讨论.

1 实验方法

选取粒度级为 74—80 μm 的等离子旋转电极雾化 FGH95 合金粉末颗粒作为研究对象, 其化学成分 (质量分数, %) 为: C 0.073, Cr 12.24, Co 8.47, Mo 3.61, W 3.42, Nb 3.40, Al 3.51, Ti 2.55, B 0.009, Zr 0.046, 余量为 Ni. 将粉末颗粒装在石英管内抽真空至 10^{-3} Pa 量级, 然后封焊石英管并在箱式电阻炉中进行热处理. 热处理制度分别为 950 $^{\circ}\text{C}$, 4.5 h, 水淬; 1000 $^{\circ}\text{C}$, 4.5 h, 水淬; 1050 $^{\circ}\text{C}$, 4.5 h, 水淬; 1100 $^{\circ}\text{C}$, 4.5 h, 水淬; 1120 $^{\circ}\text{C}$, 3 h, 炉冷; 1050 $^{\circ}\text{C}$, 4.5 h+1120 $^{\circ}\text{C}$, 3 h,

* 国家计委“九五”攻关项目 95-YJ-20

收到初稿日期: 2002-06-26, 收到修改稿日期: 2002-11-14

作者简介: 胡本芙, 男, 1937 年生, 教授

水淬. 利用 H-800 透射电镜观察碳化物变化, 其试样采用一级碳萃取复型.

2 实验结果

图 1 为原始粉末颗粒及 950 °C, 4.5 h 热处理粉末颗粒中碳化物析出相形态. 通过 TEM 观察及衍射斑点标定, 确认原始粉末颗粒在凝固过程中析出的碳化物为 MC' 型, 形态有块状、条状、草书状及花朵状等, 主要

分布于枝晶间或胞晶间 (图 1a). 经 950 °C, 4.5 h 热处理, 碳化物尺寸有所减小, 且仍主要分布于枝晶间 (图 1b). 亚稳 MC' 碳化物发生分解转变而形成的颗粒状、条状及块状 MC 型碳化物分别见图 1c, d, e. 同时在大块状 MC 型碳化物边缘析出小颗粒状 $M_{23}C_6$ 型碳化物 (图 1e 中箭头所示). 图 1f 为图 1e 中箭头所指 $M_{23}C_6$ 的 [110] 取向的电子衍射图. 表 1 为萃取碳化物的化学成分、类型与点阵常数, 由表 1 可知, 颗粒状、条状 MC 型

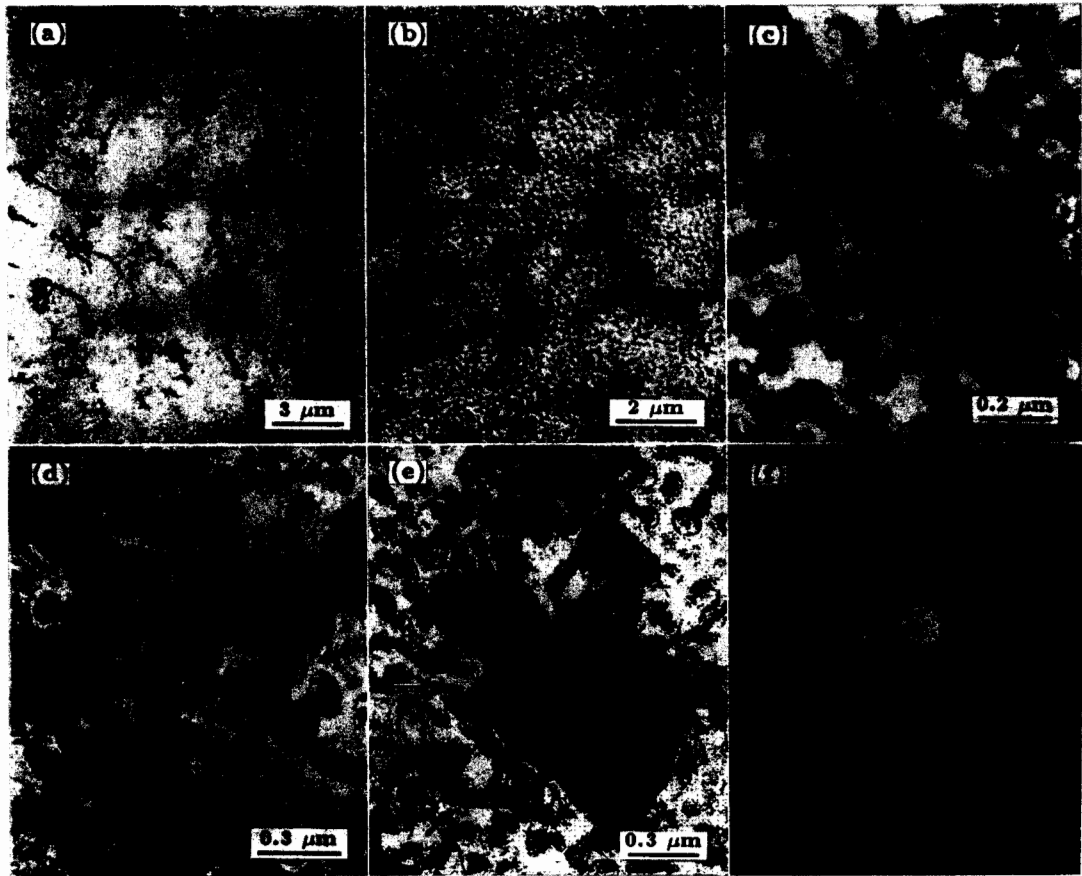


图 1 等离子旋转电极 FGH95 粉末颗粒中碳化物形态

Fig.1 Morphologies of extracted carbide in original powder (a) and PREP FGH95 powders treated at 950 °C for 4.5 h (b—e)
(a) metastable carbide MC' (b) stable carbides (c) granule-like MC (d) strip-like MC
(e) block-like MC and small particle $M_{23}C_6$ shown as arrow (f) EDP of $[110]_{M_{23}C_6}$

表 1 萃取碳化物的化学成分、类型与点阵常数 a

Table 1 The chemical composition, type and lattice parameter a of carbides in PREP FGH95 powders treated at 950 °C for 4.5 h

Morphology	Mass fraction of composition, %						Type	a , nm
	Al	Cr	Zr	Nb+Ti	Cr+W+Mo	Co+Ni		
Granule-kile (Fig.1c)	3.15	2.37	0.96	69.82	19.38	6.69	MC	0.4359
Strip-like (Fig.1d)	6.30	1.28	4.15	76.68	8.02	4.85	MC	0.4370
Small granule-like (Fig.1e)	2.59	28.76	0.00	4.79	64.54	26.12	$M_{23}C_6$	1.0866
Block-like (Fig.1e)	4.44	10.75	1.77	49.38	30.92	12.69	MC	
Flower-like (Fig.1e)	2.46	8.30	1.33	54.48	33.08	8.65	MC	

碳化物中 (Nb+Ti) 含量较高, Cr, W, Mo, Co 和 Ni 含量较低; 而块状 MC 型碳化物中 (Nb+Ti) 含量较低, Cr, W, Mo, Co 和 Ni 含量较高; 花朵状碳化物中非碳化物形成元素含量仍较高 (图 1e 左上部); $M_{23}C_6$ 型碳化物成分中 Cr 含量较高, 还含有一定量的 W, Mo, Ni 和 Co 等元素, 点阵常数为 1.0866 nm. 由于在 950 °C, 4.5 h 热处理过程中, 亚稳的 MC' 型碳化物分解并不能彻底进行, W, Cr, Mo, Ni 和 Co 等元素不能从 MC' 型碳化

物中完全扩散到固溶体中, 所以在 950 °C, 4.5 h 热处理后, MC 型碳化物除含 Nb, Ti 外, 还含有较多的 W, Cr, Mo, Ni 和 Co 等元素.

图 2 为经 1000 °C, 4.5 h 热处理后粉末颗粒中的碳化物形态. 碳化物仍主要分布于枝晶间 (图 2a), 呈块状 (图 2b)、颗粒状 (图 2c)、花朵状 (图 2d) 等多种形态, 出现条状 M_6C 型碳化物 (图 2e). 表 2 为 1000 °C, 4.5 h 热处理后萃取碳化物的化学成分、类型与点阵常数, 可以

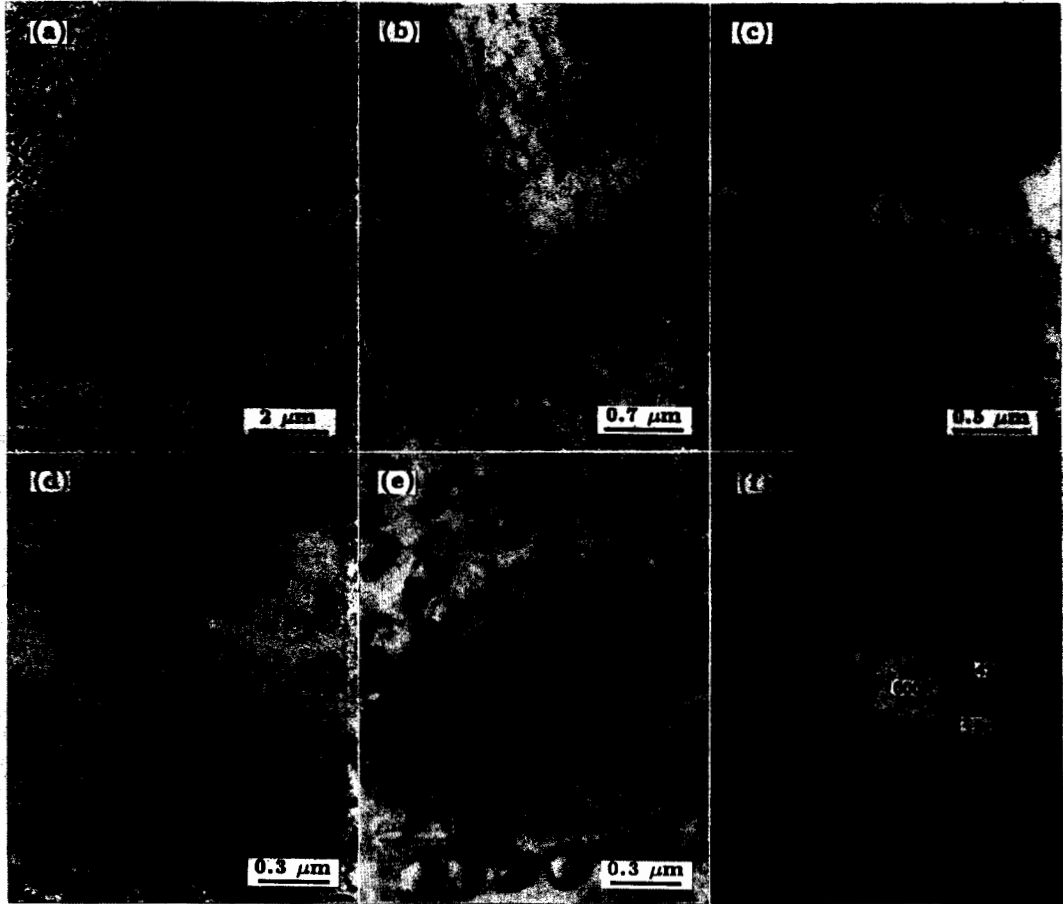


图 2 1000 °C, 4.5 h 热处理后粉末颗粒中的碳化物形态

Fig.2 Morphologies of extracted carbides in PREP FGH95 powder after heat treatment at 1000 °C for 4.5 h (a)carbides mainly distributed between dendrites (b) block-like carbide MC (c) granule-like carbide MC (d) flower-like carbide MC (e) strip-like carbide M_6C (f) $[129]_{M_6C}$ EDP

表 2 萃取碳化物的化学成分 (质量分数, %)、类型与点阵常数

Table 2 The chemical composition (mass fraction, %), type and lattice parameter of carbides (1000 °C, 4.5 h)

Morphology	Mass fraction of composition, %								Type	a, nm
	Al	Cr	Ni	Zr	Nb	Nb+Ti	Cr+W+Mo	Co+Ni		
Block shape (Fig.2b)	2.79	1.14	2.53	2.72	61.51	81.38	8.24	4.88	MC	0.4382
Granule shape (Fig.2c)	1.14	0.00	3.18	2.14	65.84	87.22	5.06	4.44	MC	0.4404
Strip shape (Fig.2e)	1.79	15.46	14.00	2.74	3.39	5.10	59.72	30.65	M_6C	1.1206
Flower shape (Fig.2d)	2.23	7.24	6.84	1.33	42.23	56.55	31.51	8.39	MC	0.4377

看出, M_6C 型碳化物成分中 W, Mo, Co 含量较高, 含有一定的 Cr 和 Ni, 其它元素含量较少, 点阵常数为 1.1206 nm. 块状与颗粒状 MC 型碳化物中 (Nb+Ti) 含量较高. 花朵状 MC 型碳化物中 (Nb+Ti) 含量较其它形态 MC 型碳化物低, (Cr+W+Mo) 含量较高, (Co+Ni) 含量也较高. 通过能谱分析及衍射斑点标定发现, 随着强碳化物形成元素 (Nb+Ti) 含量的增加, 特别是 Nb 含量的增加, MC 型碳化物的点阵常数也随之增大.

图 3 为经 1050 °C, 4.5 h 热处理后粉末颗粒中碳化物形态, 大部分仍分布在枝晶间, 晶轴上有少量析出 (图 3a), 主要呈颗粒状、块状、条状、花朵状. 通过对碳化物的电子衍射及能谱分析发现, 1050 °C, 4.5 h 热处理后主要是 MC 型碳化物 (图 3b), 同时也发现了少量的小颗粒状的 M_6C 型碳化物 (图 3c) 和条状的 $M_{23}C_6$ 型碳化物 (图 3d), 说明 1050 °C 为 M_6C 和 $M_{23}C_6$ 碳化物共存温度, 块状 MC 型碳化物在成分上已变为富含 Nb, Ti 的 MC 型碳化物, 点阵常数为 0.4402 nm, 小颗粒状 M_6C 型碳化物的成分特点为 W, Cr, Ni, Co 含量较高, 点阵常数为 1.1198 nm, 条状 $M_{23}C_6$ 碳化物的成分特点为 Cr 含量较高, 同时含有一定的 W, Mo, (Cr+W+Mo) 含量达 91.39%, 点阵常数为 1.0848 nm.

图 4a 为原始粉末颗粒经 1100 °C, 4.5 h 热处理后的碳化物形态, 大部分 MC' 型碳化物已经转变为富含 Nb,

Ti 的 MC 型碳化物, 主要呈块状、花朵状 (少量), 分布在枝晶间及晶轴上, 没有发现 $M_{23}C_6$, M_6C 型碳化物.

值得注意的是花朵状 MC 型碳化物, 其成分中强碳化物形成元素 Nb+Ti 含量较低, 为 58.97% 而弱碳化物形成元素 Cr+W+Mo 及非碳化物形成元素 Co+Ni 含量较高, 分别为 27.91% 和 10.07%, 点阵常数为 0.4402 nm, 这说明花朵状 MC 型碳化物的形态与其比较复杂的成分有关.

图 4b 为 1120 °C, 3 h 热处理后粉末颗粒中 MC 型碳化物, 主要呈块状、花朵状形态 (少量), 其中花朵状 MC 型碳化物形态有了较大的变化, 花朵状的分叉减少, 但花朵状 MC 碳化物的成分仍然比较复杂, 点阵常数为 0.443 nm.

采用两步预热处理, 模拟粉末颗粒预热处理与热等静压时热处理, 经 1050 °C, 4.5 h+1120 °C, 3 h 热处理, 粉末颗粒中 MC 碳化物形态与分布如图 4c 所示, MC 型碳化物多呈较规则的块状均匀分布, 大小为 0.5 μm 左右, 花朵状碳化物基本消失.

3 讨论

3.1 预热处理中的碳化物反应

在热处理过程中, 原始粉末颗粒凝固析出的 MC' 型碳化物形态与成分发生很大变化, 经 950 °C, 4.5 h 热

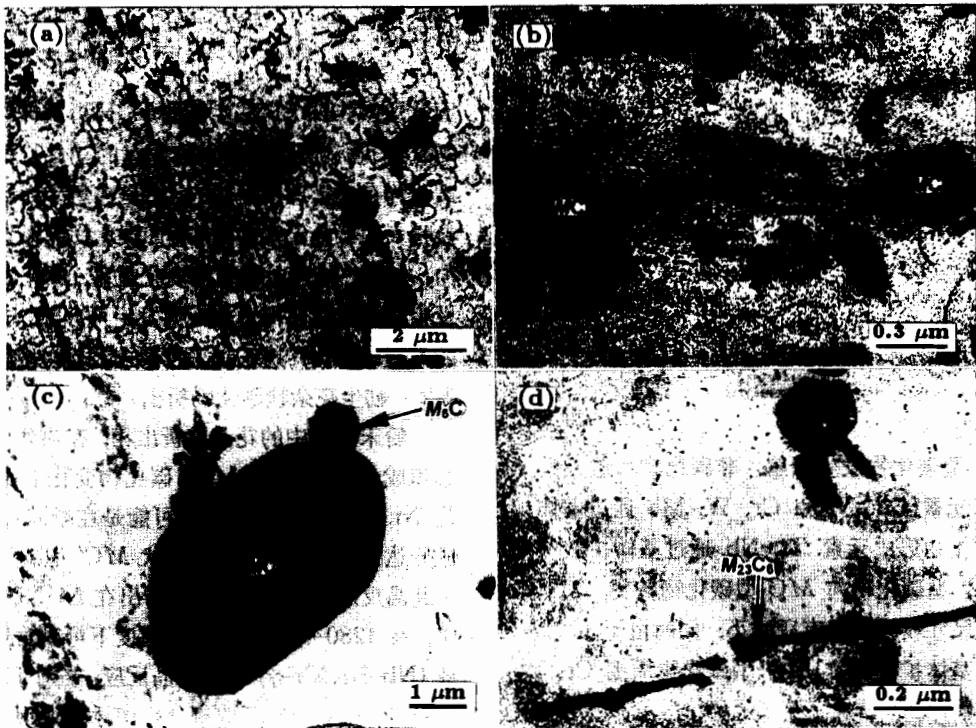


图 3 1050 °C, 4.5 h 热处理后粉末颗粒中的碳化物形态

Fig.3 Morphologies of carbides in FGH95 powder treated at 1050 °C for 4.5 h

(a) low magnified image (b) granule MC (c) MC and M_6C (d) strip-like $M_{23}C_6$

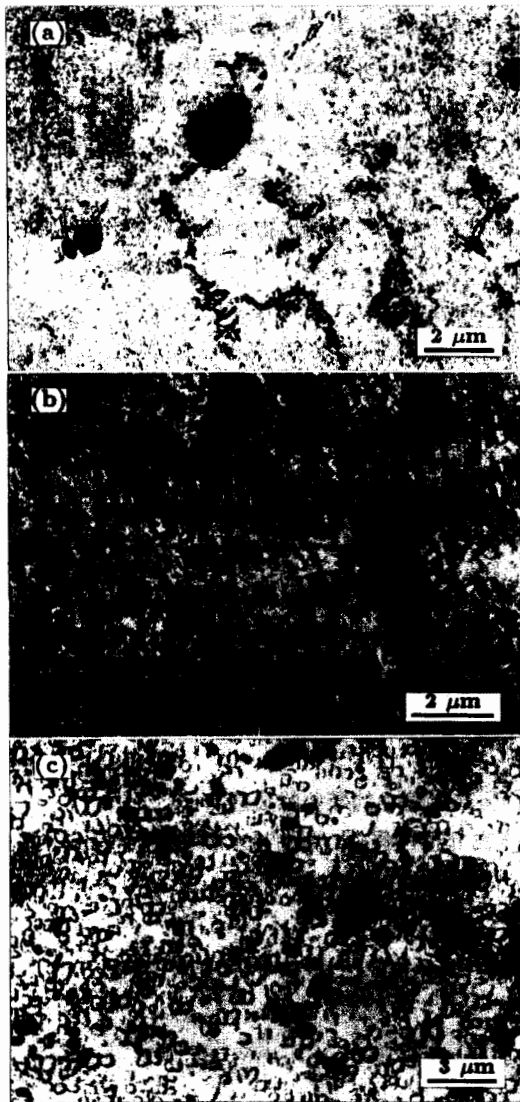


图4 不同条件热处理粉末中MC型碳化物形态与分布

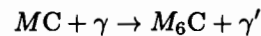
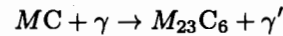
Fig.4 Carbide morphology after heat treatment at different conditions

(a) 1100 °C, 4.5 h, carbides MC having different morphologies (b) 1120 °C, 3 h, flower-like carbide deceased (c) 1050 °C, 4.5 h+1120 °C, 3 h, only block-like MC existing

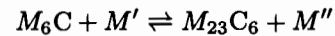
处理, MC' 型碳化物发生分解, 非碳化物形成元素及弱碳化物形成元素 Co, Ni 和 Cr, W, Mo 通过基体扩散离去, 强碳化物形成元素 Ti, Nb 通过基体扩散得到补充, 使 MC' 型碳化物向 MC 型碳化物转变, 其形态多呈颗粒状, 尺寸较原始态有所减小, 同时由于 Cr, W, Mo 等元素向基体扩散, 使 MC 型碳化物周围 Cr, W, Mo 等元素含量升高, 造成了富 Cr 的 $M_{23}C_6$ 析出的有利条件, 因此在 MC 型碳化物周围析出细小的 $M_{23}C_6$ 型碳化物; 经 1000 °C 热处理, 合金元素的扩散速度增加, 非碳化物形成元素向基体中扩散速度小于碳化物形成元素通过基体向 MC 型碳化物扩散速度, 所以 MC 型碳

化物与 950 °C, 4.5 h 热处理相比略有长大; 经 1050 °C, 4.5 h 热处理, MC' 型碳化物向 MC 型碳化物转化更完全, 并且 MC 型碳化物继续长大, 造成基体内 Cr, Mo 等元素富集, 促使 M_6C 或 $M_{23}C_6$ 析出; 经 1100 °C, 4.5 h 热处理, 从基体中可直接析出 MC 碳化物, 加上 MC' 型碳化物转变为 MC 型碳化物, 导致基体内 MC 型碳化物数量增加, 而且 M_6C , $M_{23}C_6$ 碳化物开始发生部分溶解; 经 1120 °C, 3 h 热处理, 在基体中析出的 MC 型碳化物较多, MC' 型碳化物有条件完全转变为 MC 型碳化物, 并且形态向规则方块状转变。

文献 [6] 指出: 各类型碳化物都存在一个析出量最多的温度区间, 在镍基合金中 $M_{23}C_6$ 存在的温度范围是 760—1100 °C, 一般在 870—980 °C 析出量最多, M_6C 存在的温度范围是 760—1150 °C, 在 870—1100 °C 析出量最多, 它们是由 MC 碳化物退化反应和由残留在机体中的可溶碳形成的, 生成的反应为



MC 型碳化物转变为 $M_{23}C_6$ 还是 M_6C , 取决于合金设计成分中 Cr 与 Mo+W 的含量. 对于 FGH95 高温合金, Cr 和 Mo+0.4W 含量分别为 13.61% 和 2.61%, 落在 $M_{23}C_6$ 优先形成区域, 但 $M_{23}C_6$ 与 M_6C 还可相互转化, 其反应式为 [7]



因此, 在对 PREP 法生产的 FGH95 粉末颗粒进行 950—1050 °C 预热处理中, 发现少量的 M_6C 型和 $M_{23}C_6$ 型碳化物存在是理所当然的, 正是在急冷凝固粉末颗粒中存在很大的合金元素过饱和度, 碳化物的形态和成分是复杂的, 在预热处理时碳化物变化显著, 碳化物与过饱和和基体发生相互反应使得合金元素发生再分配, 进而改变碳化物的类型和分布, 这正是采用粉末预热的理论依据。

3.2 初生花朵状碳化物析出

粉末颗粒中的花朵状析出相, 在热处理过程中, 其形态和成分不象其它 MC' 碳化物变化显著, 其成分特点是 Ni, Nb 含量很高, 很可能是在凝固过程中局部液相成分达到了共晶成分, 花朵状 MC' 型碳化物与其它相通过共晶反应形成. 文献 [8] 指出在 Ni-Nb-C 三元系相图中, 在 1280—1300 °C 共晶温度下可以发生 (C-NbC- γ) 或 (Nb-Ni₃Nb- γ) 三相共晶反应, 在对 PREP 法制备的 FGH95 粉末颗粒萃取相分析中没有发现 Ni₃Nb 相, 所以很可能是通过 (C-NbC- γ) 三相共晶反应形成. 在铸造高温合金中有关碳化物形态研究较多, 一般认为碳化物形态与 G/R (固液界面温度梯度 / 长大速度) 比值有关, 较规则形状碳化物的数量是随 G/R 增加而增多, 而草书

状则相反. Fernandez 等^[9]认为碳化物形态与合金中碳及合金元素含量有关, Youdelis 等^[10]认为凝固的基体内存在内应力, 在溶质富化区导致形成多种形态碳化物. 尽管上述说法有一定的实验依据, 但对快速凝固的粉末颗粒必须从非平衡凝固角度来考虑, 才能对碳化物形态做出解释. 由于冷却速率相当快 (10^3 — 10^4 K/s), 粉末颗粒固溶体的过饱和度很大, 一方面提高合金元素的均匀程度, 将偏析限制在极小范围内, 另一方面也给凝固过程带来新的特点, 即固—液界面处的溶质元素能够相当大的偏离平衡状态, 促使在固—液相界面前沿的液相中形成溶质元素的富集层, 给新相的形成提供条件, 使析出相形态复杂化以及形成 MC' 型碳化物与 Laves 相 (Co_2Nb) 的共生形态, 同时可以析出高熔点共晶相, 因而在 1120 °C 预热处理过程中, 由于未达到共晶温度, 花朵状共晶相的形态与成分变化不大.

4 结论

(1) 在预热处理过程中, 粉末颗粒内部急冷凝固形成的亚稳 MC' 型碳化物可发生分解, 逐渐转变为 MC 型碳化物, 同时可以形成少量的 $M_{23}C_6$, M_6C 型碳化物.

(2) 随着预热处理温度的升高, MC' 型碳化物分解后的碳化物形态由复杂形状为主转变为规则块状为主, 尺寸逐渐增大, 成分上变成以 Nb 为主的 (Nb, Ti)C 型碳化物.

(3) 花朵状析出相在 950—1100 °C 热处理, 形态、分布变化不大, 经过 1120 °C 热处理花朵状析出相的分叉减少, 经 1050 °C, 4.5 h + 1120 °C, 3 h 二次预热处理花朵状形态析出相基本消失.

参考文献

- [1] Zhang Y, Li S K, Chen S D. *Powder Metall Ind*, 1998; 8: 17
(张莹, 李世魁, 陈生大. 粉末冶金工业, 1998; 8: 17)
- [2] Hu B F, Zhang S H. *J Univ Sci Technol Beijing*, 1994; 1: 1
- [3] He C Q, Hu B F, Guo W M, Chen S D. *Acta Metall Sin*, 2000; 36: 187
(何承群, 胡本美, 国为民, 陈生大. 金属学报, 2000; 36: 187)
- [4] Niu L K, Zhang Y C. *Powder Metall Technol*, 1998; 17: 101
(牛连奎, 张英才. 粉末冶金技术, 1998; 17: 101)
- [5] Niu L K, Zhang Y C, Li S K. *Powder Metall Ind*, 1999; 9: 23
(牛连奎, 张英才, 李世魁. 粉末冶金工业, 1999; 9: 23)
- [6] Larson J M. *Metall Trans*, 1974; 8: 537
- [7] Sims C T, Hagel W C. *The Superalloys*. New York: Wiley, 1972: 154
- [8] Грилнев В Н, Варабаш О М. *АН С С Р М е т*, 1985; 6: 211
- [9] Fernandez R, Lecomte J C, Kattamis T Z. *Metall Trans*, 1978; 9A: 1381
- [10] Youdelis W V, Kwon O. *Met Sci*, 1983; 17: 385