

含铪铸造镍基高温合金的相变

郑运荣 蔡玉林

一、前言

六十年代末期,含铪的镍基高温合金陆续出现。目前已有十余种含铪的铸造镍基高温合金。为搞清铪在合金中的作用,对含铪合金的显微组织研究工作逐渐深入。其中Kotval^[1]、Dahl^[2]和 Collins^[3]的研究工作对含铪合金($\gamma + \gamma'$)共晶量的变化、MC碳化物的成份特点已作了介绍。迄今为止还没报导过含铪合金中的Ni₅Hf相及其在热暴露时的转变规律,次生

MC₍₂₎碳化物的析出特点和它与合金显微组织稳定性之间的关系等方面的问题。本文的目的是对三个含铪的铸造合金的相变规律进行研究,重点放在Ni₅Hf相的转变和次生MC₍₂₎的析出。

二、试验材料及试验方法

试验用的材料是含铪的高合金化铸造镍基高温合金,这些合金的成份列于表1。

表1 试验合金的化学成份

合金名称	化学成份(重量%)												
	Cr	Ni	Co	W	Mo	Al	Ti	Nb	Ta	Hf	C	B	Zr
A	10.00	余	9.59	4.78	3.57	5.42	2.28	—	—	1.59	0.09	0.017	*
B	5.62	余	11.70	9.49	2.21	6.08	1.35	3.14	—	1.74	0.11	0.037	*
C	9.64	余	9.84	10.13	0.57	5.85	1.71	—	2.43	1.68	0.13	0.02	*

* Zr的计算加入量为0.1%,分析时列入了Hf项。

为了研究温度和时间对相变的作用,试样分别在850℃、900℃、950℃、1000℃和1050℃下做长达1000小时的无应力热暴露。为了进一步研究在高温下的相变,试样在1100~1240℃温度范围做2~100小时的保温处理,每个试样的温度间隔为20℃。

对铸态和经上述热暴露的试样分别用金相、电镜、X光和化学相分析等方法来研究相的变化。为了进行相区分和金相定量,采用了

单相显示方法。对Ni₅Hf相采用10毫升硝酸、20毫升氢氟酸、30毫升甘油溶液进行电解腐蚀,当电流密度小于0.025安/厘米²时,电解时间为3~5秒。对次生MC₍₂₎碳化物采用380~400℃/30分钟氧化着色,这时富铪的次生MC₍₂₎呈深兰色,次生M₆C及M₂₃C₆均不显示。定量金相采用剪纸称重法^[4]。碳化物的萃取用1050毫升甲醇、50毫升盐酸、100毫升甘油溶液, -5℃, 电流密度0.1安/厘米²,

三、试验结果

1. 铸态显微组织

含铪的铸造镍基高温合金的组成相有 γ 、 γ' 、 $(\gamma+\gamma')$ 共晶、MC、 M_3B_2 、 M_2SC 、 Ni_5Hf 等。

这些相的形成规律、显示和区分技术见[5]。本文只对含铪合金中与铪关系密切的几个相—— $MC_{(2)}$ 、 M_2SC 和 Ni_5Hf 相进行试验。

1) 初生 $MC_{(2)}$ 碳化物

在含铪的合金中，除了形成富铌、钽、钛的 $MC_{(1)}$ 以外还形成富铪的 $MC_{(2)}$ 。这两种碳化物一般是分开的，但也有共生的情况，即在中央是 $MC_{(1)}$ ，边缘是富铪的 $MC_{(2)}$ 。图 1

是 A 合金两种 MC 碳化物的形态。可以看到孤立的和共生的 $MC_{(2)}$ 。用电子探针、定量金相和相分析方法对三种合金的两种碳化物进行了较系统的分析，结果列于表 2。

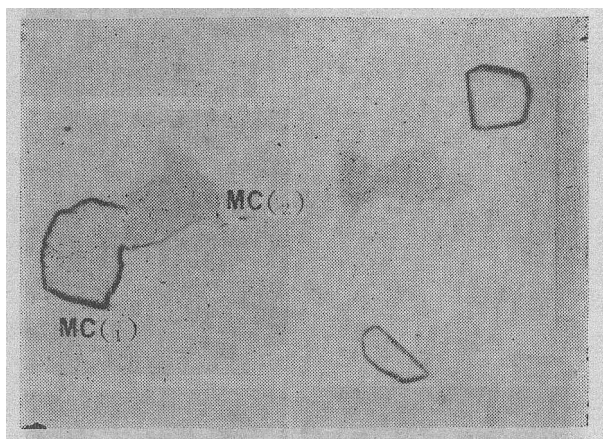


图 1 合金 A 的 $MC_{(1)}$ 与 $MC_{(2)}$ 相 1500 \times

表 2 不同合金两种 MC 的成份和含量

合金	MC 类型	MC 表示式*	MC 量** (占合金体积%)	MC 含铪量*** (占合金重量%)
A	$MC_{(1)}$	$(Ti_{.75}W_{.13}Mo_{.10}Hf_{.02})C$	0.42	0.23
	$MC_{(2)}$	$(Hf_{.44}Ti_{.36}Mo_{.15}W_{.05})C$	0.44	
B	$MC_{(1)}$	$(Nb_{.52}Ti_{.21}W_{.11}Mo_{.09}Hf_{.07})C$	1.00	0.11
	$MC_{(2)}$	$(Nb_{.46}Hf_{.41}Ti_{.09}W_{.02}Mo_{.02})C$	0.09	
C	$MC_{(1)}$	$(Ti_{.47}Ta_{.28}W_{.17}Hf_{.08})C$	0.92	0.13
	$MC_{(2)}$	$(Hf_{.52}Ta_{.19}Ti_{.18}W_{.11})C$	0.26	

*电子探针结果；**定量金相结果；***化学相分析结果。

由表 2 可以看出，即使三个合金的含碳量和含铪量比较接近，但形成 $MC_{(2)}$ 的倾向不同，A 合金最强，C 合金次之，B 合金最弱。有趣的是，在同一合金中碳量在很宽范围变化对 $MC_{(2)}$ 的量影响不大，但对 $MC_{(1)}$ 影响很显著。例如合金 A 的碳量由 0.09% 增至 0.15% 时， $MC_{(2)}$ 的量只由 0.44% (体积)* 增至 0.47%；而 $MC_{(1)}$ 由 0.42% 增至 0.63%。

*以后除非标明，否则相的含量均指体积%。

2) M_2SC 硫化物

含铪合金的 M_2SC 相明显增多。之所以形成较多的富铪的硫化物是因为铪与硫有很强的亲合力。这种片状的六方结构相具有很强的偏光特性，用金相法很容易鉴别。图 2 是合金 B (Hf, Ti) $_2SC$ 相的金相及电子探针结果综合照片。该相的 X 光衍射结果见[6]。

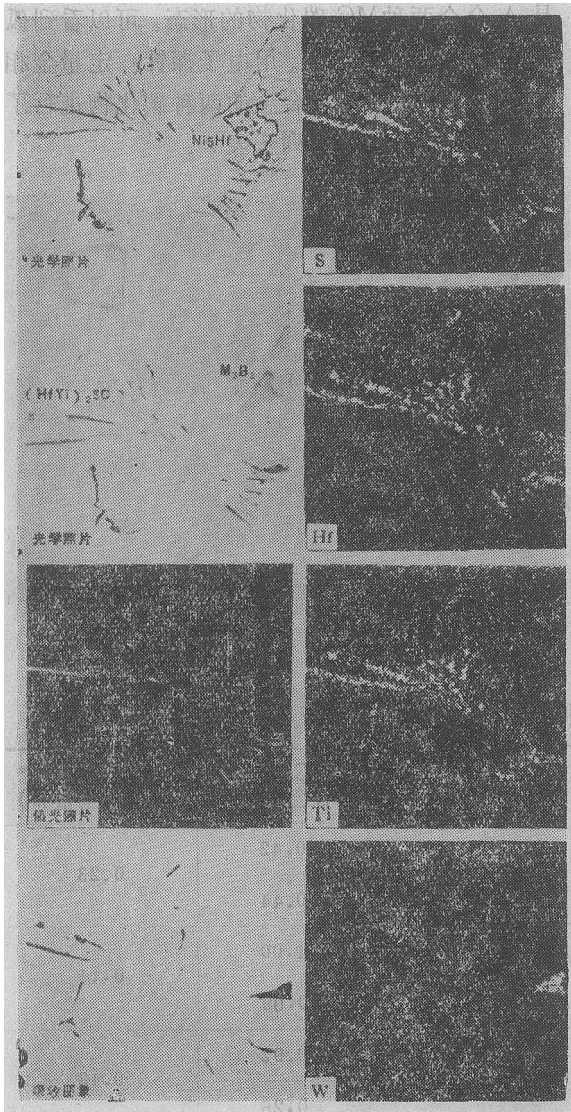


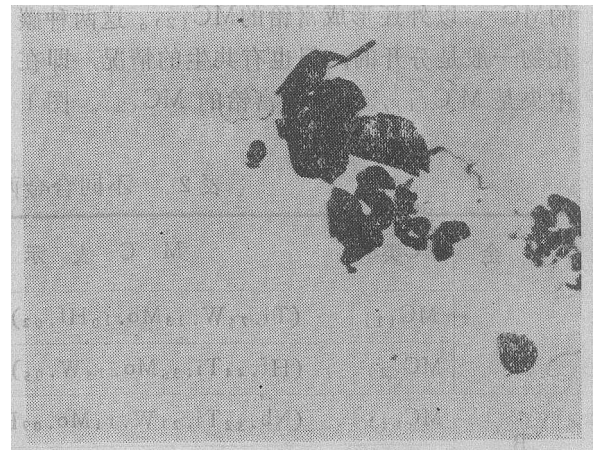
图 2 合金B的 $(\text{Hf}, \text{Ti})_2\text{SC}$ 相的金相和电子探针结果

3) Ni_5Hf 相

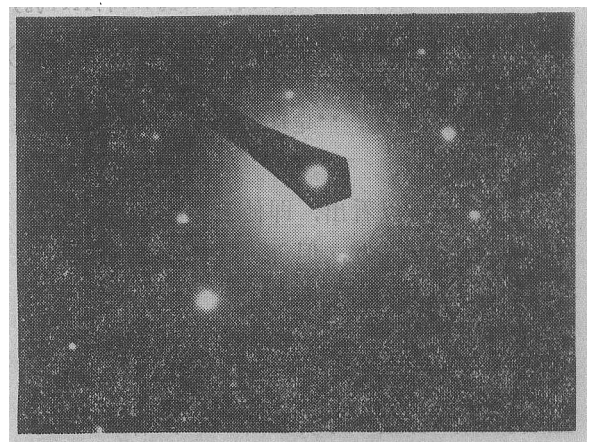
在含钨量高于0.4%的合金中常常出现 Ni_5Hf 相。该相常在 $(\gamma + \gamma')$ 共晶的周围，呈小块或蜂窝状。由于它易被酸性溶液腐蚀(特别是氢氟酸)成空洞而误认为是显微疏松。图3是合金B的 Ni_5Hf 相。电子探针结果证明，它的组成可表示为： $(\text{Ni}_{.80}\text{Co}_{.20})_5(\text{Hf}_{.60}\text{Cr}_{.29}\text{W}_{.06}\text{Ti}_{.05})$ 。由于 Ni_5Hf 相量较少，又难于从 $(\gamma + \gamma')$ 的合金基体中分离出来，



图 3 合金B的 Ni_5Hf 相 1000 ×



a 6000 ×



b

图 4 合金B的 Ni_5Hf 相的萃取复型 a 和电子衍射花样 b, $[112]$ 晶带轴

表3 合金化Ni₅Hf相X光衍射结果

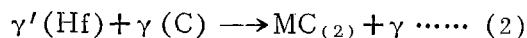
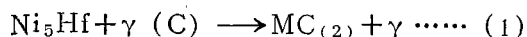
实 测 值		ASTM17-27		hKI	实 测 值		ASTM17-27		hKI
d	I/I ₀	d	I/I ₀		d	I/I ₀	d	I/I ₀	
		3.82	30	111	1.26	40	1.283	60	533 511
		3.31	30	200			1.18	60	440
2.35	30	2.35	60	220			1.128	20	531
2.025	100	2.007	100	311			1.113	20	600 442
1.97	40	1.920	50	222	1.069	60	1.055	40	620
		1.528	30	331	1.024	50	1.018	50	533
		1.489	30	420			1.007	40	622
1.36	20	1.361	50	422			0.935	20	711 551

所以根据电子探针测得Ni₅Hf的成份,用真空感应熔炼得到合金化Ni₅Hf。用粉末法或掠射法得到该相的X光衍射结果列于表3。图4是该相的电子衍射结果。

在同一合金中, Ni₅Hf量随合金含钆量增加而增加^[6]。对不同合金来说,即使含钆量相同,但形成Ni₅Hf量也不相同。铸态下合金A、B、C的Ni₅Hf相含量分别为0.04、0.76和0.03(体积百分数)。碳量的波动对Ni₅Hf相的量影响不大。影响最大的是合金中形成MC₍₁₎碳化物的金属元素的种类、数量和合金的饱和度。高钛无铌、钽的合金形成Ni₅Hf的倾向低;高铌、钽的高度合金化的合金形成Ni₅Hf相的倾向大。

2. 热暴露对显微组织的影响

加钆的合金对热暴露的反应有些与不含钆的合金相同,如γ'的聚集长大、MC₍₁₎分解成M₆C或M₂₃C₆、析出σ相和μ相。但加钆的合金又有它独特的地方,即在这类合金中可以发生如下的反应:



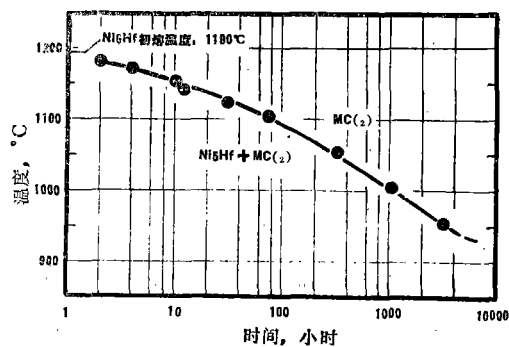
上述反应析出的次生MC₍₂₎的金属原子团以钆为主。钆或者来源于Ni₅Hf,或者来源于共晶γ';碳则来源于MC₍₁₎分解放出来的碳

或奥氏体基体中固溶的碳。反应(1)和(2)对于加钆的高温合金来说是很重要的,特别在高于900℃热暴露时更应重视。

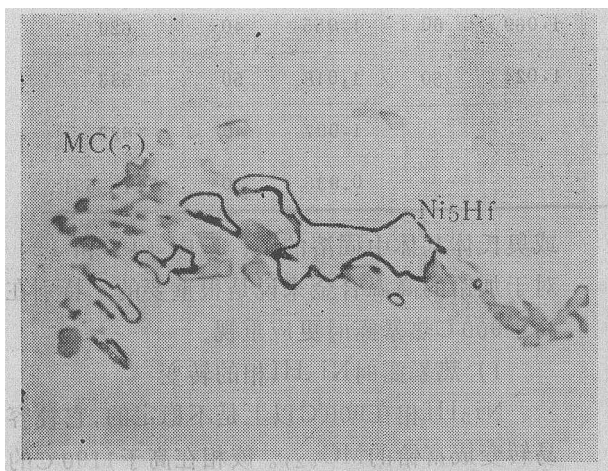
1) 热暴露时Ni₅Hf相的转变

Ni₅Hf相在900℃以上是不稳定的,它较容易转变成富钆的MC₍₂₎。该相在高于1190℃的温度下发生初熔,在随后空冷过程中重新析出更加细小的Ni₅Hf。

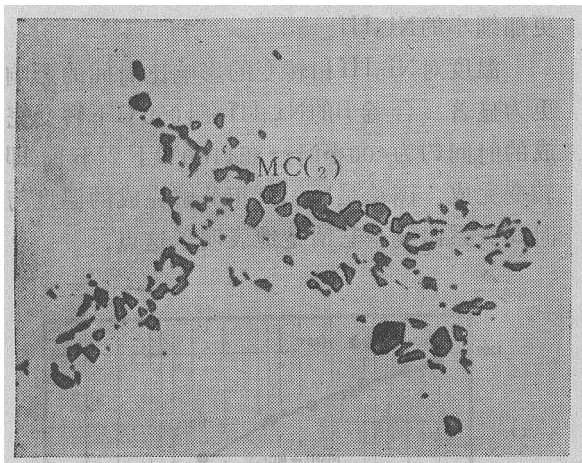
温度对Ni₅Hf相转变的影响比时间的影响更为显著。合金B的Ni₅Hf在1050℃下转变完成的时间约为400小时,在1180℃下2小时即转变完成。图5是Ni₅Hf相分解完成的温度与时间关系曲线,它清楚地表明了这点。

图5 B合金Ni₅Hf相转变的温度与时间关系曲线

Ni_5Hf 的转变是按反应(1)的方式进行的。随着反应的不断进行, Ni_5Hf 量不断下降, $MC_{(2)}$ 量不断增加。对含 Ni_5Hf 量较高的合金B来说, 可以看出 $MC_{(2)}$ 在 Ni_5Hf 旁边成核, 并靠消耗 Ni_5Hf 长大。图6示出了 Ni_5Hf 分解成 $MC_{(2)}$ 的情况。用定量金相法对经不同温度和时间保温的试样进行分析, 结果示于图7和图8。



a 2000 ×



b 1000 ×

图6 B合金 Ni_5Hf 相的转变

a—1050°C/200小时, Ni_5Hf 部份变成 $MC_{(2)}$;
b—1050°C/1500小时, Ni_5Hf 完全变成 $MC_{(2)}$ 。

2) 次生 $MC_{(2)}$ 碳化物的形成

次生 $MC_{(2)}$ 是按反应(1)和(2)的方

式形成的。合金不同, 产生的反应也不同。在合金B中以反应(1)为主, 在合金A、C中以反应(2)为主。通过反应(1)形成的 $MC_{(2)}$ 往往在 Ni_5Hf 区集中成群(图6), 通过反应(2)形成的 $MC_{(2)}$ 较分散地分布在共晶 γ' 中(图9)。与次生 M_6C 和 $M_{23}C_6$ 不同的是, 这种次生的 $MC_{(2)}$ 被 γ 所包围, 这一现象本身是反应(1)和(2)的证据。

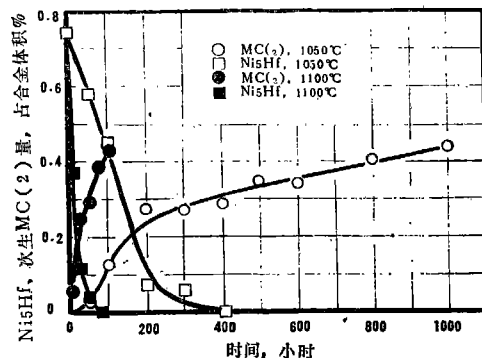


图7 合金B的 Ni_5Hf 和 $MC_{(2)}$ 量与温度和时间
的关系

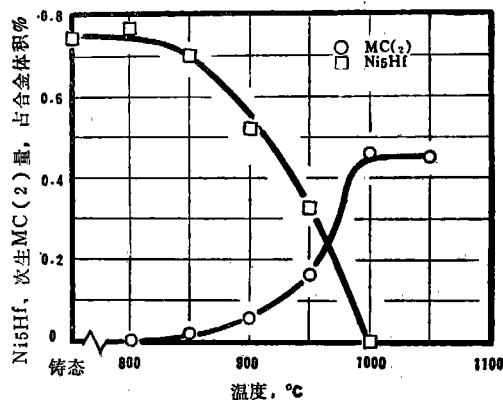


图8 合金B在不同温度下暴露1000小时后
 Ni_5Hf 和 $MC_{(2)}$ 量的变化

合金在高温长时暴露时析出次生 $MC_{(2)}$ 已为 X 光衍射结果所证明。B合金在铸态时由于初生 $MC_{(2)}$ 很少, 所以难于找到 $MC_{(2)}$ 的线条, 但经 1050°C/100小时暴露后 $MC_{(2)}$ 的衍

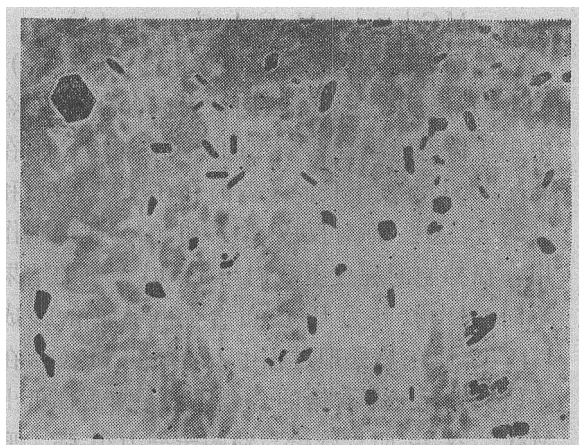


图 9 合金C经1100°C/100小时处理后在共晶 γ' 上析出分散的次生 $MC_{(2)}$

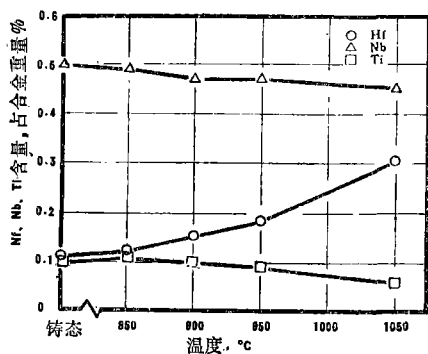


图 10 合金B在不同温度下暴露1000小时后MC中铪、铌、钛的变化

射线相当明显, 结果列于表4。粗测 $MC_{(1)}$ 和 $MC_{(2)}$ 的点阵常数分别为 $a=440\text{\AA}$ 和 $a=450\text{\AA}$ 。

对不同温度下长时暴露的试样作了相分析, 结果示于图10中。由图可以看出, 随着温度的升高和时间的增长, MC碳化物中钛含量不断下降, 铪量不断升高, 铌量变化不大。这一结果也证明了随着温度升高 $MC_{(1)}$ 不断分解, $MC_{(2)}$ 不断析出。

用电子探针对于1180°C/2小时处理的A和B合金以及经1100°C/100小时处理的C合金析出的次生 $MC_{(2)}$ 进行了分析。对A、B、C合金次生 $MC_{(2)}$ 的成份可分别用下列式子表示:

$(Hf_{.91}Ti_{.09})C$, $(Hf_{.59}Nb_{.37}Ti_{.04})C$,

$(Hf_{.81}Ta_{.11}Ti_{.05}W_{.03})C$ 。可以看出, 形成次生 $MC_{(2)}$ 的主要元素是铪、铌、钽。钛

很少进入次生 $MC_{(2)}$, 而钨、钼几乎不进入。从成份上看, 次生 $MC_{(2)}$ 和初生 $MC_{(2)}$ 的主要区别是前者更富铪。对不含铌、钽的合金来说, 次生 $MC_{(2)}$ 实际上就是 HfC (例如合金A)。

合金不同, 析出 $MC_{(2)}$ 相的倾向也不同。A、B、C三个合金经1050°C/200小时暴露后析出次生 $MC_{(2)}$ 的量分别为0.09、0.28和0.05(体积百分数)。可以看出, 含有较大量 Ni_5Hf 相的合金B最容易析出次生 $MC_{(2)}$ 。

表4 B合金 $MC_{(1)}$ 和 $MC_{(2)}$ 碳化物的X光衍射结果

hkI	铸 态		1050°C/100小时		hkI	铸 态		1050°C/100小时	
	d	I/I ₀	d	I/I ₀		d	I/I ₀	d	I/I ₀
(111) $MC_{(2)}$			2.59	30	(311) $MC_{(1)}$	1.32	100	1.32	40
(111) $MC_{(1)}$	2.52	100	2.54	40	(222) $MC_{(2)}$			1.29	20
(200) $MC_{(2)}$			2.25	30	(222) $MC_{(1)}$	1.27	*	1.27	50
(200) $MC_{(1)}$	2.20	100	2.20	40	(400) $MC_{(2)}$			1.13	10
(220) $MC_{(2)}$			1.60	30	(400) $MC_{(1)}$	1.10	20	1.10	10
(220) $MC_{(1)}$	1.55	100	1.55	40	(331) $MC_{(2)}$			1.03	30
(311) $MC_{(2)}$			1.37	40	(331) $MC_{(1)}$	1.01	60	1.01	40

*与其他相相重叠的线条。

从图7、图8可以看出,温度低于900℃时次生MC₍₂₎很难析出,在Ni₅Hf剧烈转变的温度和时间范围内,次生MC₍₂₎量迅速增加。当Ni₅Hf转变完毕后,次生MC₍₂₎的量增加得很慢。在1000~1100℃范围内Ni₅Hf转变完成时析出的次生MC₍₂₎约为0.3%,以后进一步保温时次生MC₍₂₎总量不超过0.5%。可见在合金B中反应(1)比反应(2)更重要。

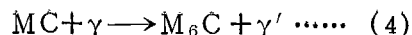
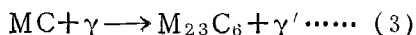
在含铪的合金中由于存在初生和次生MC₍₂₎碳化物,有力地抑制了M₆C和M₂₃C₆的形成,使暴露后合金微量相的总量变化不大。相分析结果证明,加铪和不加铪的合金A同样经过900℃/1000小时暴露,不加铪的合金微量相总量比铸态增加了1.22倍,加铪的合金微量相只增加了63%。其他两个合金也有类似的现象。

应该指出的是,初生的MC₍₂₎和(Hf、Ti)₂SC是很稳定的相,在本文所研究的暴露条件下没有分解或转变的迹象。

四、结果讨论

在Sims的著作中^[7],对形成MC碳化物各元素的先后顺序为钽、铌、锆、钛、钒。从我们的试验结果看,排列顺序为铪、铌、钽、钛。其理由如下:①在所有铸态加铪合金中,铪不仅进入MC₍₁₎,而且还单独形成富铪的MC₍₂₎;②在只含钛的合金中(合金A),MC₍₁₎主要富钛,而同时含铌、钛或钽、钛的合金(合金B和C),MC₍₁₎的主要成份是铌和钽;③次生MC₍₂₎最富铪,其次富铌,再其次是钽,钛则很少进入次生MC₍₂₎。此外,不含铪的B合金在高温暴露时析出次生NbC,而不含铪的合金C却不析出次生TaC。可见铌与碳的亲合力较强,稍次于铪。铌比钽更容易形成MC碳化物已被J.E.Restall和E.C.Toulson的系统研究工作所证实^[8]。

众所周知,在不含铪的高温合金中,高温暴露时发生下列反应:



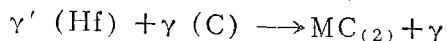
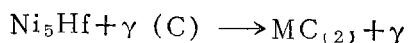
然而人们对含铪合金中发生的反应(1)和(2)还没有注意。我们认为在含铪的合金中由于铸态时就存在稳定的MC₍₂₎,并且在高于900℃温度下长时暴露时存在反应(1)和(2),这些都对反应(3)和(4)起抑制作用。在抑制的程度上我们与Dahl^[2]的结果不同。Dahl认为B-1900合金由于加铪形成HfC以后在热处理过程中不再析出M₆C。在本研究中,三个含铪的合金在热暴露后都析出M₆C。这说明尽管铪与钛的亲合力很强,形成初生和次生MC₍₂₎以后使固溶体中残存碳的活度大大降低。但并非降到不能形成M₆C的地步。我们知道,在铸造合金中各种元素的偏析规律是不一样的。例如钨是反偏析元素,铪却是正偏析元素。在晶界和枝晶间区通常是初生和次生MC₍₂₎成核的地方,富铪的MC₍₁₎不是全部在枝晶间形成的,有时它也分布在枝干区。在枝干区铪的活度远比钨低,所以在这种区域以MC₍₁₎为碳源,通过反应(4)形成低含碳量的M₆C是完全可能的。

总之,富铪的初生及次生MC₍₂₎在高温下极其稳定,它所固结的那部份碳以后不参与析出M₆C和M₂₃C₆的反应,相反,由于高温热暴露时MC₍₁₎分解释放出的碳和基体中残存的碳还进一步形成次生MC₍₂₎。这种反应使次生M₆C和M₂₃C₆的形成受到抑制,但对大多数加铪的合金来说,铪、钽、钨等元素的浓度远比铪高,各元素的偏析程度不一,所以要完全抑制M₆C和M₂₃C₆的析出是困难的。

五、结 论

1. 在含铪的高合金化铸造镍基高温合金中存在着金属间相Ni₅Hf。
2. 在高于900℃长时热暴露时,Ni₅Hf是不稳定的。随着温度的升高和时间的增长,Ni₅Hf相逐渐转变成次生MC₍₂₎。
3. 含铪铸造高温合金高温暴露时析出以铪为主的次生MC₍₂₎。它的形成是通过下列

两种反应进行的:



由于发生了上述两种反应抑制了 M_6C 和 M_{23}C_6 的形成。

(对黄石桂同志和李永祚同志在相分析和电子探针工作中的帮助表示感谢。)

参 考 文 献

- [1] P.S. Kotval, J.D. Venables and R.W. Calder; Met. Trans., Vol. 3, No.2 (1972) p. 453.
- [2] J.M. Dahl, W.F. Danesi and R.G. Dunn; Met. Trans., Vol.4 No.4 (1973) p. 1087.
- [3] H.E. Collins; Met. Trans., Vol.

5, No.1 (1974) p. 189.

- [4] 微量相的金相定量法——剪纸称重法, 内部资料。
- [5] 镍基高温合金的典型组织, 航空材料专集(1) 1977.5.
- [6] 蔡玉林、郑运荣: 铸造镍基高温合金枝晶间强化机理的研究, 航空材料, 1977 No.3, p. 1.
- [7] C.T. Sims and W.C. Hagel: The Superalloys, John Wiley, New York (1972).
- [8] J.E. Restall and E. C. Toulson: Metals and Materials, Vol.7, No.3 (1973) p. 134; Vol.7, No.4 (1973) p. 187.

◇~~~~◇ 国外消息 ◇~~~~◇

一种新型钛合金——Transage 129

新型钛合金 Transage 129 用于制造各种普通的飞机锻件, 能减轻重量, 降低成本。其成分为: $\text{Ti}-2\text{Al}-11.5\text{V}-2\text{Sn}-11\text{Zr}$, 比重: 4820 公斤/米^3 , β 相变温度大约为 720°C 。

该合金具有高的比强度、好的断裂韧性和显著的等温 ($650\sim 760^\circ\text{C}$) 净锻能力。由于锻造温度较低, 故模具使用寿命也较长。板材成型时, 最小弯曲半径为 2 倍厚度。它可以进行焊接及热处理。热处理后拉伸屈服强度可达 186000 磅/英寸^2 (1280 MPa), 延伸率为 7%, 而疲劳抗力 (在轴向载荷下, $R=0.1$ 、缺口状态 $K_t \approx 3$ 、循环数为 10^7) 比时效硬化后的 $\text{Ti}-6\text{Al}-4\text{V}$ 、 $\text{Ti}-8\text{M}-8\text{V}-2\text{Fe}-3\text{Al}$ 、 $\text{Ti}-13\text{V}-11\text{Cr}-3\text{Al}$ 或 $\text{Ti}-3\text{Al}-8\text{V}-6\text{Cr}-4\text{Mo}-4\text{Zr}$ 等合金高 40% 以上。它适于做大截面的锻件, 具有特殊的流动特性, 可进行净锻而获得大且复杂的零件, 除钻孔外, 零件不必再进行机械加工, 仅此就可节约 75% 的原材料。已用接近等温锻造 (锻模温度为 760°C) 的方法制成 L-1011 客机减

震器的后支撑, 其锻件上没有发现任何裂纹。

(陈摘自《Metal Progress》, Vol.114, No.3, 1978.8)

A300B 大型旅客机的防爆护板

A300B 空中公共汽车型旅客机, 在尾部安装一台辅助动力装置, 与水平安定面的液压助力器相邻。为了防止万一辅助动力涡轮爆炸, 危及飞机的重要操纵部件——液压助力器, 故决定增加转子爆炸包容防护板, 避免爆炸碎片打坏液压助力器。

先后选用了 25 种材料试验没有取得满意结果, 其中只有橡胶/金属复合材料取得了有限的成功。最后, 选用了美国诺尔顿公司的陶瓷复合材料装甲板才解决了这一问题。这种防爆护板的面板为双层陶瓷, 一层厚 25 毫米, 一层厚 30 毫米, 背板为耐高温合成树脂浸渍的玻璃纤维织物。试验证明, 这种复合材料系统可以抵抗低压和高压涡轮盘碎片的冲击。一系列的环境试验取得了满意的结果, 故决定在 A300B 飞机上正式采用。

(郝摘自《An Assessment of Technology for Turbine Engine Rotor Failures》, 29-31. Mar. 1977)