

等离子旋转电极雾化 FGH95 高温合金 原始粉末颗粒中碳化物的研究

Research on the Carbides in FGH95 Superalloy
Powders Prepared by PREP during Solidification

胡本芙¹, 陈焕铭^{1,2}, 李慧英¹, 宋 铎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)

HU Ben-fu¹, CHEN Huan-ming^{1,2}, LI Hui-ying¹, SONG Duo¹

(1 University of Science & Technology Beijing, Beijing 100083, China;

2 Ningxia University, Yinchuan 750021, China)

摘要: 利用扫描电镜 (SEM) 和透射电镜 (TEM) 对等离子旋转电极雾化 (PREP) FGH95 高温合金原始粉末颗粒中的碳化物进行研究, 并分析了 PREP FGH95 合金原始粉末颗粒中碳化物在凝固过程中的形成机理。结果表明: 粉末颗粒内部中存在 MC 型碳化物及微量 Laves 相和 M_3B_2 相, MC 型碳化物形态有块状、条状、花朵状、草书状, 粉末颗粒的冷却速率以及已凝固基体在枝晶间所产生的内应力, 是导致粉末颗粒中 MC 型碳化物形态多样、复杂的一个重要原因。

关键词: FGH95 高温合金粉末; 碳化物; 等离子旋转电极工艺

中图分类号: TF125.212 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381 (2003) 01-0006-04

Abstract: In order to understand the relation between microstructure of superalloy powders and its solidification progress during plasma rotating electrode processing (PREP), the precipitates of carbide in FGH95 powders prepared through PREP were researched by using SEM and TEM, and the precipitating mechanism of carbides in the original powders during solidification was discussed. The results show that there are some MC type carbides which morphologies appear as regular, strip-like, dendrite and cursive hand-like shapes, in the original powders of PREP FGH95, and there are also a few Laves and M_3B_2 phases in the original powders. The reasons caused the MC type carbides appearing complicated are the cooling rate of droplets and the stress generated in the solidified matrix during solidification.

Key words: FGH95 superalloy powders; carbides; plasma rotating electrode processing

采用粉末高温合金制造高性能的涡轮盘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。同制备 Rene95 预合金粉末的氩气雾化 (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, 其关键在于能够制造出低碳、低氧、晶粒细小、无粗大偏析的原始粉末颗粒^[1-3]。不同制粉工艺生产的原始粉末颗粒在凝固过程中析出碳化物的形态、数量对热等静压后合金时效过程中晶界二次碳化物的析出、晶粒长大, 以及利用碳化物反应来发展晶界 γ 相等都有影响^[4], 从而最终影响合金的强度和韧性相结合的综合性能及组织稳定性。本工作利用扫描电镜 (SEM) 和透射电镜 (TEM) 对 PREP 法生产的 FGH95 原始粉末颗粒在

凝固过程中的碳化物析出相特征进行研究, 并分析了 PREP FGH95 高温合金原始粉末中碳化物在凝固过程中的形成机理。

1 实验方法

通过筛选选取不同粒度级的等离子旋转电极雾化 (Plasma Rotating Electrode Processing) FGH95 合金粉末颗粒作为研究对象, 化学成分见表 1。用于 XRD 分析的萃取粉末残渣化学腐蚀液为 5% ~ 10% 的硫酸水溶液, 扫描电镜 (型号为 S-250MK3) 试样制备采用化学沉积镍固定粉末的方法将粉末镶嵌在铜板上, 然后用砂纸打磨并抛光, 浸蚀剂溶液成分为 $CuCl_2$ (5g) + HCl (100mL) + 酒精 (100mL), 浸蚀 2min。用于透射电镜 (型号为 H-800) 观察的试样采

表 1 实验用合金粉末化学成分 (质量分数, %)

Table 1 The chemical compositions of FGH95 powder (mass fraction, %)

元素 材 料	C	Cr	Co	Mo	W	Nb	Al	Ti	B	Zr	Ni
PREP 粉	0.073	12.24	8.47	3.61	3.42	3.40	3.51	2.56	0.009	0.046	Bal.

用一级碳萃取复型技术。

2 实验结果

图 1a 为原始 PREP FGH95 粉末颗粒析出相形态与分布, 图 1b 为对原始松散的粉末颗粒利用化学腐蚀的方法萃取残渣, 然后对残渣进行 X-射线物相分析的结果, 可以看出: 原始粉末颗粒中析出相主要分布在树枝晶间或长大的胞状晶间, 呈连续状或颗粒状分布 (图 1a), 在原始松散的 PREP FGH95 粉末颗粒

中存在 MC 型碳化物及微量 Laves 相 (Co_2Nb) 和 M_3B_2 相 [$(\text{Nb}_2\text{Cr})_3\text{B}_2$] (图 1b)。

图 2 为利用一级碳萃取复型实验技术, 获得的不同粒度级粉末颗粒内部析出相分布形态, 从中可以看出不同粒度级的粉末颗粒中析出相有明显的差异。对于较大粒度的粉末颗粒 ($-147 \sim +110\mu\text{m}$), 析出相主要分布于枝晶间, 形态有块状 (图 3a)、条状 (图 3b)、花朵状 (图 3c), 较少出现其它形态。对于较小粒度的粉末颗粒 ($-74 \sim +55\mu\text{m}$), 析出相主要分布

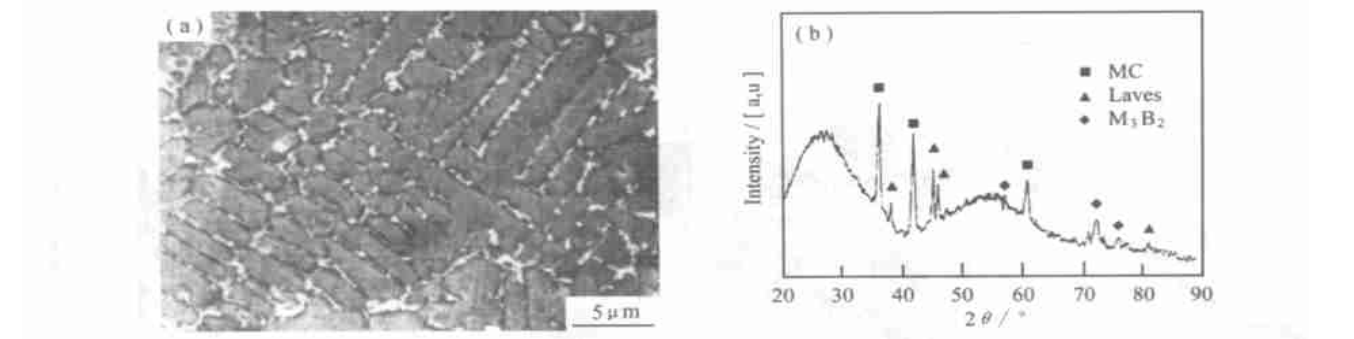


图 1 原始粉末颗粒中的析出相 ($-110 \sim +80\mu\text{m}$)
Fig. 1 Precipitates in PREP FGH95 powders ($-110 \sim +80\mu\text{m}$) (a) Morphology (SEM) (b) X-ray diffraction

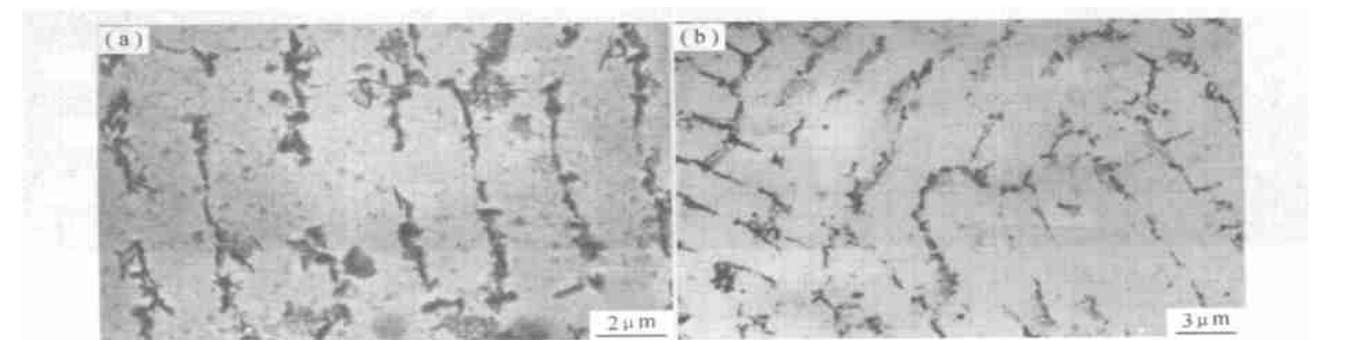


图 2 析出相形态与分布 (a) ($-147 \sim +110\mu\text{m}$); (b) ($-74 \sim +55\mu\text{m}$)
Fig. 2 Morphology of precipitates in PREP FGH95 powders

于枝晶间, 但在晶轴上也发现有少量规则块状 MC 型碳化物, 且成分中富含 Ti, 形状以条状 (图 4a)、草书状 (图 4b)、花朵状 (图 4c) 为主, 块状的较少, 并且有部分草书状、花朵状碳化物聚集 (图 4d), 形态趋于复杂。

图 3 是粒度级为 $-147 \sim +110\mu\text{m}$ 原始粉末颗粒中规则块状、条状、花朵状析出相的形态与衍射, 通

过电子衍射及能谱成分分析, 可以确定析出相为 MC 型碳化物, 由于其成分中含有较多非碳化物形成元素, 故可称为 MC 型碳化物, 其中, 图 3a 中存在的规则块状 MC 型碳化物, ($\text{Nb} + \text{Ti}$) 含量(mass fraction, 下同) 为 56.665%, ($\text{Cr} + \text{W} + \text{Mo}$) 为 29.885%, ($\text{Co} + \text{Ni}$) 为 9.806%, 点阵常数为 0.4379nm; 图 3b 为条状 MC 型碳化物, 含有 ($\text{Nb} + \text{Ti}$) 52.738%,

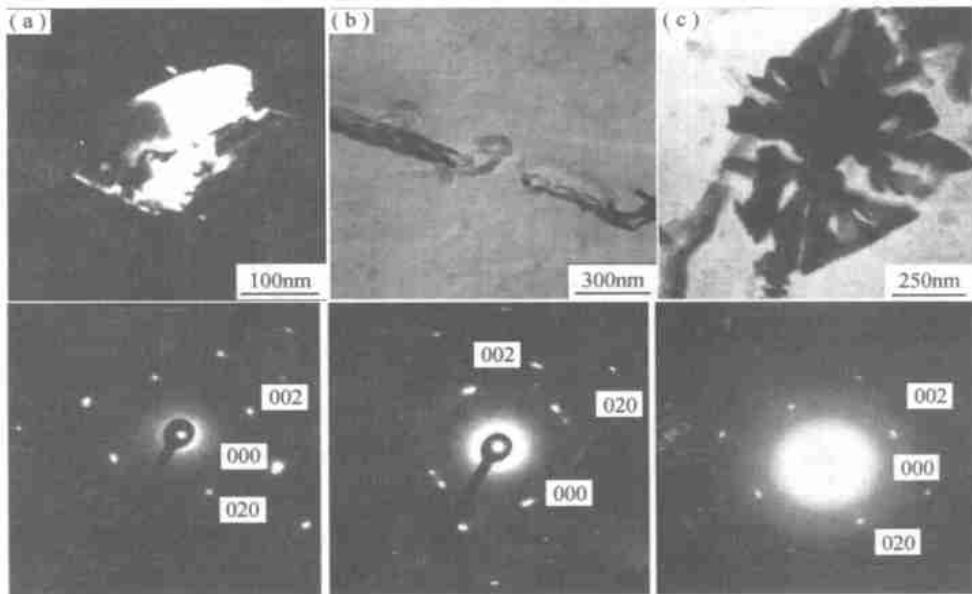


图3 粉末颗粒中MC型碳化物形态与衍射 ($-147 \sim +110\mu\text{m}$)

Fig. 3 Morphologies of MC type carbide and its diffraction patterns

(a) Dark-field image, $B = [100]$; (b) $B = [100]$; (c) $B = [100]$

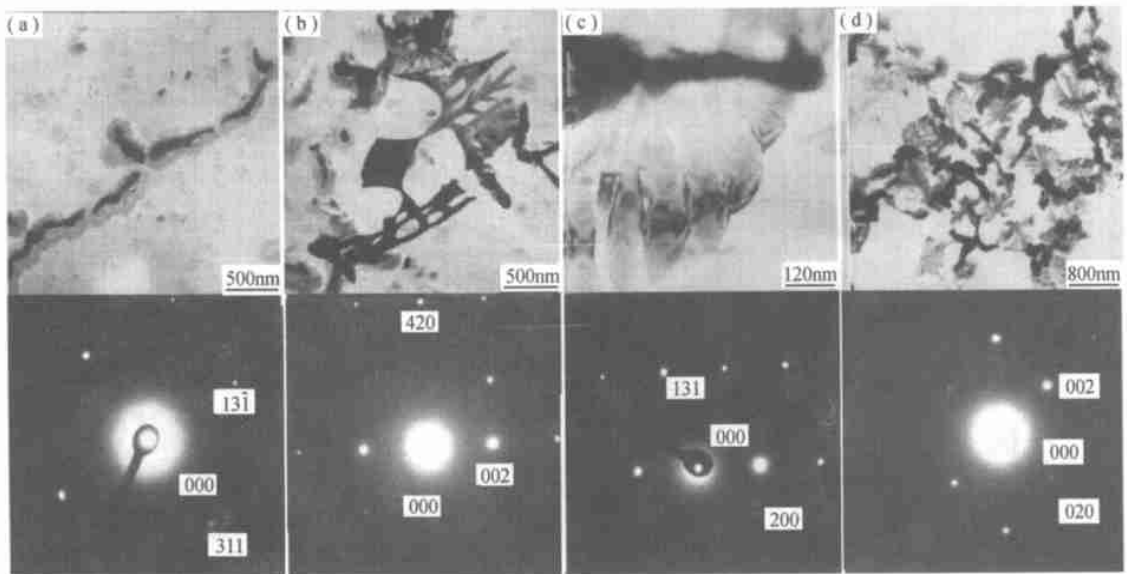


图4 粉末颗粒中MC型碳化物形态与衍射 ($-74 \sim +55\mu\text{m}$)

Fig. 4 Morphologies of MC type carbide and its diffraction patterns

(a) $B = [\bar{2}15]$; (b) $B = [\bar{1}20]$; (c) $B = [0\bar{1}3]$; (d) $B = [100]$

(Cr+ W+ Mo) 40.044%, (Co+ Ni) 7.218%, 点阵常数为 0.4382nm; 图 3c 为花朵状 MC 型碳化物, 含有 (Nb+ Ti) 59.955%, (Cr+ W+ Mo) 26.319%, (Co+ Ni) 6.505%, 点阵常数为 0.4383nm。从各种形态的 MC 型碳化物的化学成分来看, 强碳化物形成元素 (Nb+ Ti) 含量约占 55% 左右, 弱碳化物形成元素含量约占 33% 左右, 非碳化物形成元素 (Co+ Ni) 含量约占 8% 左右, 点阵常数在 0.438 ~ 0.439nm 之间, 各种形态的 MC 型碳化物的化学成分与点阵常数相

差不多。

图 4 是粒度级为 $-74 \sim +55\mu\text{m}$ 的细小原始粉末颗粒中枝晶间条状、草书状、花朵状碳化物形态与衍射, 其中, 图 4a 为条状 MC 型碳化物, 其 (Nb+ Ti) 含量较少为 48.015%, (Cr+ W+ Mo) 含量为 33.281%, (Co+ Ni) 含量为 13.059%, 点阵常数为 0.4344nm, 图 4b 为草书状、规则块状 MC 型碳化物共存在, 通过能谱分析发现其规则块状成分含 Ti 量很高, 达 83.941%, Nb 含量为 13.330%, 点阵常

数 0.4342nm , 比较接近 TiC , 图 4c 是粉末颗粒中出现的花朵状析出相, 其形态不同成分变化较大, 点阵常数也变化较大, 电子衍射分析为 MC 型碳化物, 从形态与成分来看, 有可能是 MC 型碳化物与其它相形成的共晶。

3 讨论

在原始 PREP FGH95 粉末颗粒中存在 MC 型碳化物、Laves 相 (Co_2Nb) 和 M_3B_2 相 [$(\text{Nb}_2\text{Cr})_3\text{B}_2$], 主要析出相是 MC 型碳化物, 其形态为块状、条状、草书状及花朵状, 主要分布于枝晶间, 并显示出大尺寸颗粒中 MC 型碳化物形状简单, 而小尺寸颗粒中碳化物形态多样且易形成共晶、共生形态。Fernandez R. 认为^[5], 碳化物的形态和固液界面前沿温度梯度与固液界面移动速度的比值 (G/R) 有关, 当 G/R 比值大于 $1.93 \times 10^{-3} \text{ s}/\mu\text{m}^2$ 时, MC 型碳化物主要以规则形式存在, 当 G/R 小于 $1.93 \times 10^{-3} \text{ s}/\mu\text{m}^2$ 时, 则出现草书状等复杂形态; Domingue J. A. 认为^[6], 合金中碳含量以及合金元素含量对 MC 型碳化物形态有影响, 碳含量高易出现骨架状和草书状 MC, 碳含量低则易出现孤立的块状或条状 MC 型碳化物; Youdelis W. V. 则认为^[7]通过改变碳化物的形核率可以改变碳化物的种类与大小。PREP FGH95 粉末颗粒直径在 $43\mu\text{m} \sim 147\mu\text{m}$ 范围内, G/R 为 $2.82 \times 10^{-2} \sim 8.70 \times 10^{-3} \text{ s}/\mu\text{m}^2$, 都大于文献[5]总结出的 $1.93 \times 10^{-3} \text{ s}/\mu\text{m}^2$, 而 MC 型碳化物形态有明显不同, 因此 G/R 值对多元素强化的 PREP FGH95 合金粉末颗粒中 MC 型碳化物形态的影响并不起决定性作用。在 PREP FGH95 粉末颗粒中由于冷却速率达 $10^4 \sim 10^6 \text{ K/s}$ 量级^[8], 合金元素来不及扩散使 MC 型碳化物中元素含量不同, 进而影响 MC 型碳化物的形态。在较大尺寸的粉末颗粒中, 冷却速率相对低一些, 合金元素可以得到比较完全的扩散, 因此 MC 型碳化物出现较多的块状等简单形状, 并且碳化物形成元素含量较高, 非碳化物形成元素含量较低。在较小尺寸的粉末颗粒中, 冷却速率较大, 合金元素不可能充分扩散, 甚至发生溶质捕获现象 (Solute Trapping), 液体中原子扩散达到平衡的速率大大低于结晶速率, 不能保证固液界面平衡的需要, 强碳化物形成元素 Nb, Ti 不能及时扩散补充, 非碳化物形成元素 Ni, Co 不能及时扩散离去, 碳化物的几何完整度减弱, 导致 MC 型碳化物成分和形态的复杂化, 同时由于非 MC 型碳化物形成元素含量较高, 也为 Laves 相 (Co_2Nb) 和 M_3B_2 相 [$(\text{Nb}_2\text{Cr})_3\text{B}_2$] 的形核创造了有利条件, 出现共晶和共生碳化物形态。另外, 发现在 PREP FGH95 合金原始粉末颗粒中, 树枝晶轴上析出规则块状 MC 型碳化物, 并且成分比较单一, 这种在晶轴上析出的规则块

状 MC 型碳化物很可能是在基体未完全凝固的情况下, 从液相中直接析出的, 由于它析出较早, 又不受凝固基体产生内应力的影响, 可以有充足的时间形核、长大, 因此其形态比较规则, 成分比较单一, 而在枝晶间析出的 MC 型碳化物, 是在粉末凝固后期形成的, 由于已凝固基体在枝晶间产生内应力, 因此内应力也可能是导致粉末颗粒中 MC 型碳化物形态多样、复杂的一个重要原因。

4 结论

(1) PERP FGH95 原始粉末颗粒中存在 MC 型碳化物及微量 Laves 相 (Co_2Nb) 和 M_3B_2 相 [$(\text{Nb}_2\text{Cr})_3\text{B}_2$], 析出相主要分布在树枝晶间或长大的胞状晶间。

(2) 较大粒度的粉末颗粒中, MC 型碳化物形态有块状、条状、花朵状, 较少出现其它形态, 较小粒度的粉末颗粒中, MC 型碳化物形状以条状、草书状、花朵状为主, 形态趋于复杂。

(3) 在粉末颗粒凝固过程中, 粉末颗粒的冷却速率以及已凝固基体在枝晶间所产生的内应力, 是导致粉末颗粒中 MC 型碳化物形态多样、复杂的一个重要原因。

参考文献

- [1] 张莹, 李世魁, 陈生大. 用等离子旋转电极法制取镍基高温合金粉末 [J]. 粉末冶金工业, 1998, 8 (6): 17—22.
- [2] Hu Benfu, Zhang Shouhua. Carbide phases in Ni-based P/M superalloy [J]. Journal of University of Science & Technology Beijing, 1994, 1 (1): 1—7.
- [3] 何承群, 胡本芙, 国为民, 陈生大. 等离子体旋转自耗电极端部熔池中的流场分析 [J]. 金属学报, 2000, 36 (2): 187—190.
- [4] 张义文. 俄罗斯粉末冶金高温合金 [J]. 钢铁研究学报, 1998, 10 (3): 74—76.
- [5] Fernandez R, Lecomte J C, Kattamis T Z. Effect of solidification parameters on the growth geometry of MC carbide in IN-100 dendritic monocrystals [J]. Metallurgical Transaction A, 1978, 9A (12): 1381—1386.
- [6] Domingue J A, Boesch W J, Radavich J F. Phase relationships in Rene 95 [A]. Tien J K. Proceeding 4th international superalloy symposium [C]. Ohio: Seven Springs, 1980, 335—344.
- [7] Youdelis W V, Kwon O. Carbide phases in nickel base superalloy nucleation properties of MC type Carbide [J]. Metal Science, 1983, 17 (8): 385—388.
- [8] 陈焕铭, 胡本芙, 余泉茂, 张义文. 等离子旋转电极雾化粉末凝固过程热量传输与凝固行为 [J]. 中国有色金属学报, 2002, 12 (5): 883—890.

收稿日期: 2002-05-15

作者简介: 胡本芙 (1937—), 男, 工学博士, 教授, 博士生导师, 长期从事粉末高温合金研究工作。联系地址: 北京科技大学材料学院 (100083)。