

高 W 型 Ni 基高温合金 M 963 中碳化物研究

Investigation of Carbides of M963 Nickel-base Cast Superalloy with High Content W

何立子¹, 孙晓峰¹, 郑 启¹, 侯贵臣¹, 张承忠², 管恒荣¹, 胡壮麒¹
(1 中国科学院金属研究所, 沈阳 110016; 2 东北大学, 沈阳 110006)

HE Li-zi¹, SUN Xiao-feng¹, ZHENG Qi¹, HOU Gui-chen¹,
ZHANG Cheng-zhong², GUAN Heng-rong¹, HU Zhuang-qi¹

(1 Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences,
Shenyang 110016, China; 2 Northeastern University, Shenyang 110006, China)

摘要: 研究了一种高 W, Mo 的 Ni 基高温合金 M 963 中碳化物的种类、形态、分布及产生的相关工艺条件和形成机理。实验研究发现, 根据碳化物产生的热力学条件不同, 可以把 M 963 合金中出现的碳化物分为: 遗传型碳化物、自发形核型碳化物和析出型碳化物三类。未熔体处理的合金组织中以粗大的块状遗传型 MC 碳化物为主, 遗传型碳化物多分布于晶界和枝晶间。经过熔体处理后, 合金中开始出现自发形核的共晶型汉字碳化物, 在更高的熔体处理温度 1850 以上, 出现了自发形核的非共晶型颗粒碳化物, 自发形核碳化物多分布于枝晶间。随熔体处理温度的升高, 碳化物形态的变化顺序为: 块状 汉字形 颗粒状, 碳化物的尺寸变小, 分布更加均匀。

关键词: M 963 合金; 熔体处理; 碳化物; 形态; 分布

中图分类号: TG 132.33 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381 (2004) 02-0040-04

Abstract: The type, morphology, distribution of carbides of M963 nickel-base superalloy with high content of W, Mo was investigated. According to the different thermodynamic conditions of carbides, the type of carbides of M963 alloy could be divided into inherited carbide, spontaneous nucleated carbide and precipitated carbide. The inherited coarse faceted MC-type carbide was the main carbide, located at grain boundaries or interdendritic regions. Once the melt homogenized, the Chinese script-type carbide in spontaneous nucleated eutectic appeared, the spontaneous nucleated non-eutectic blocky carbide appeared when the temperature is over 1850 °C, the Chinese script-type carbide located at interdendritic regions. With the rise of temperature, the sequence of the morphology of carbide was: faceted Chinese script blocky, the carbide became smaller and distributed more uniformly.

Key words: M963 alloy; melt homogenization; carbide; morphology; distribution

M 963 合金在航空涡轮发动机中得到广泛应用^[1, 2]。该合金的特点是碳含量较高, W, Mo, Nb 等难熔合金元素的含量高达 13%, 与同水平的欧美合金 (如 IN100, Mar-M 200, Mar-M 246) 相比, M 963 合金具有更高的承温能力, 但其塑性较低, 特别是在工作温度范围内更是如此^[3]。因此了解强化相 γ' 相与碳化物的形态、分布、尺寸对 M 963 的高温性能具有十分重要的意义。人们对碳化物的作用是在不断认识的。20 世纪 70 年代初研究发现碳化物由于降低合金的初熔温度对塑性有不利影响, 将铸造镍基高温合金中碳含量降至最低的尝试没有成功, 因为会显著降低寿命。现在则普遍认为, 碳化物对多晶合金的高温持久强度极限有利, 而对塑性和应力集中敏感性的影响在很大程度上取决于其形态及分布。由于碳化物的形

态和类型取决于一系列因素, 如碳含量、合金成分、结晶条件及热处理、使用温度-时间条件、作用应力程度等, 因此碳化物强化作用和机理, 以及合金中碳化物反应的研究成为相当复杂的任务。目前有关碳化物的研究大多集中在碳化物对合金性能的影响上^[4-7], 系统地研究碳化物在各种工艺条件下的种类及形成原因的研究却不多。本研究初步系统地探讨了高 W, Mo 含量的镍基高温合金 M 963 中各种碳化物形态、分布及存在的工艺条件和形成机理。

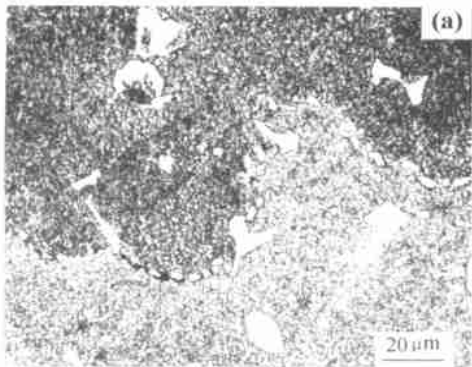
1 实验方法

实验所采用的 M 963 合金的化学成分见表 1。母合金在 ZG-200kg 真空感应炉中冶炼, 重熔浇铸在

VIM-25/ 50F 型真空感应炉中进行。熔炼采用 MgO 坩埚, 测温系统为 W-Re 电偶和 JH-5 型红外光导温度/ 真空度测试仪, 测温保护套管为外层涂覆 ZrO₂ 和 BN 的 Mo-Al₂O₃ 金属陶瓷管。实验过程中采用的熔体处理温度分别为: 未熔体处理, 1450 /5min, 1550 /5min, 1650 /5min, 1750 /5min 和 1850 /5min, 以上所有工艺采用的型壳温度为 750 , 浇注温度为 1450 。热处理工艺为: 1210 /4h, AC。在 LEICA-MEF4M 光学金相显微镜和 JSM-6301F 冷场发射扫描电镜上观察铸态与热处理组织, 试样取自试棒的中间部位。由于一般组织观察碳化物的衬度较低, 采用成分为 4g 高锰酸钾、1g 氢氧化钠、25mL 水的腐蚀液对碳化物着色, 观察碳化物形貌。观察碳化物分布的腐蚀液成分为: 20g 硫酸铜、100mL 盐酸、80mL 水。

表 1 M963 合金的化学成分 (质量分数/%)
Table 1 The composition of M963 alloy (mass fraction/%)

C	Cr	Al	Ti	Mo	W	Co	Nb	Zr	B	Ce	Y	Ni
0.16	8.7	5.85	2.3	1.7	10.5	9.6	1.1	0.04	0.03	0.02	0.01	Bal



2 实验结果与分析

根据碳化物产生的形核条件与热处理条件不同, 把实验中观察到的 M963 合金中的碳化物分为遗传型碳化物、自发形核共晶型碳化物和析出型碳化物三类。

2.1 遗传型碳化物

图 1 为未熔体处理的铸态 M963 合金中的碳化物及分布。从图中可看到, 较大的、棱角分明的块状碳化物, 多分布在晶界和枝晶间。从该类型碳化物的能谱分析可看出, 其为 Nb, Ti 含量较高而 W, Mo 含量较低的初生 MC 型碳化物。在该合金的铸态组织中没有观察到初生的 M₆C 型碳化物。近年来, 许多有关液态钢铁、有色金属和高温合金与凝固组织性能间联系的研究表明, 液态结构和品质对固态组织、性能影响很大。认为合金在刚熔化后, 在熔体中还存在着原子间相互作用形成的 Ni₃Al 型微组合物和氮化物、碳化物等稳定的难熔化合物质点^[8,9]。当合金未经熔体处理时, 由于熔体温度较低, 碳化物质点不能充分溶解, 在熔铸的冷却过程中成为初生碳化物的结晶核心, 促

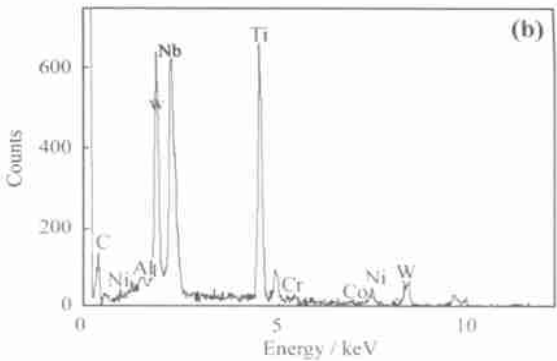


图 1 未熔体处理的铸态 M963 合金的碳化物 (a) 碳化物的形貌; (b) 块状碳化物的能谱分析
Fig. 1 Carbide of cast M963 alloy at non-melt homogenization
(a) morphology of carbide; (b) EDAX spectrum of faceted carbide

使碳化物以接近平衡方式长大, 具有块状的形貌特征, 并且在 γ 枝晶长大的过程中被排斥到晶界和枝晶间。由于此类碳化物的产生来源于液态下残留的碳化物质点, 因此称其为遗传型碳化物。

2.2 自发形核共晶型碳化物及颗粒状碳化物

图 2 为不同熔体处理温度下的铸态 M963 合金中的碳化物及分布。当熔体处理温度较低为 1450 时 (图 2a), 合金的组织中开始出现了链球状的汉字形碳化物, 由条形和颗粒状碳化物组成, 它们往往相互连接在一起成网状分布, 同时还可观察到一定数量的遗传型块状碳化物。随着熔体处理温度升高 (图 2b) 的熔

体处理温度为 1650), 粗大的块状遗传型碳化物的数量逐渐减少, 汉字形碳化物分布得较均匀, 组成汉字形碳化物的长条形 MC 变细乃至逐渐消失, 新的颗粒状 MC 逐渐增加。同时可看出, 合金经熔体处理后, 碳化物由晶界逐渐向晶内转移 (图 2d 熔体处理温度为 1450)。发生这种变化的原因是由于随着熔体处理温度的升高, 熔体中残留的碳化物质点逐渐溶解, 熔体中的成分趋于均匀, 在微观区域内难以产生形成碳化物的成分偏聚, 碳化物不能以异质形核的方式长大, 而只能以自发形核的方式长大, 以 (γ +MC) 共晶方式出现, 因而具有网状的形貌特征。当熔体处理

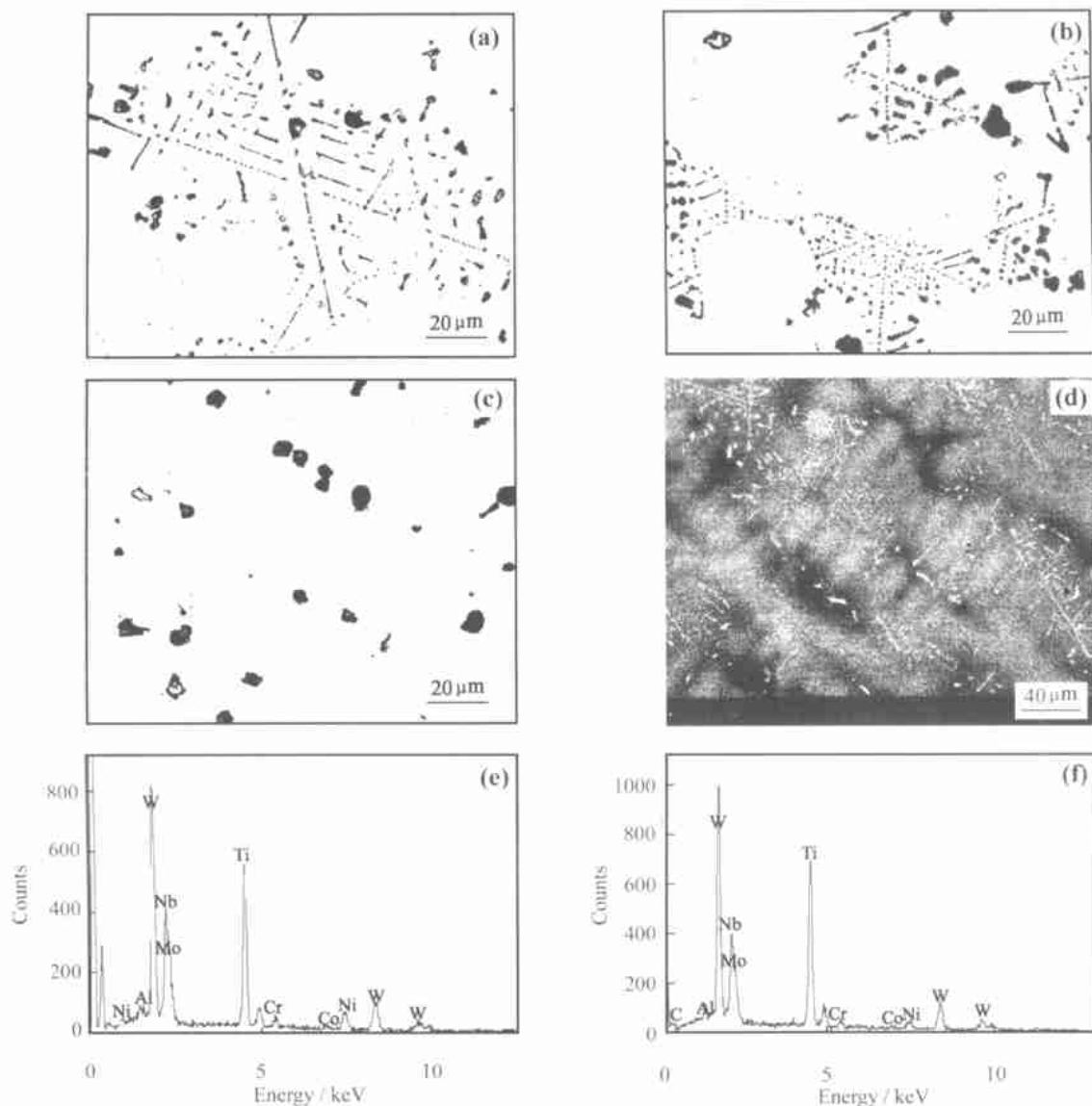


图2 不同熔体处理温度下铸态 M963 合金的碳化物

(a) 1450 ; (b) 1650 ; (c) 1850 ; (d) 汉字碳化物的分布; (e) 汉字碳化物的能谱分析; (f) 颗粒碳化物的能谱分析

Fig. 2 Carbides of cast M963 alloy after melt homogenization at different temperatures

(a) 1450 ; (b) 1650 ; (c) 1850 ; (d) distribution of Chinese script-type carbide;

(e) EDAX spectrum of Chinese script-type carbide; (f) EDAX spectrum of blocky carbide

温度更高达 1850 (图 2c) 时, 合金的组织发生了显著变化, 低温熔体处理时出现的成堆的网状汉字碳化物完全消失, 取而代之的是分布更加均匀、细小的颗粒状碳化物。颗粒碳化物的产生是由于当处理温度高于熔体的物理性能发生急剧变化的反常温度 T_{an2} 时, 初始熔化时形成的多元组团结构遭到破坏, 使合金的成分和结构在宏观、微观上更加均匀, 不利于遗传型碳化物和共晶汉字碳化物的形成, 只能以自发形核的非共晶的颗粒状碳化物的形式出现。由图 2e 的组成汉字碳化物的条形碳化物的 EDAX 能谱分析可知, 其虽为 MC 型碳化物, 但与块状 MC 碳化物相比, Nb 含量较低而 W 含量较高。图 2f 为颗粒碳化物的

EDAX 能谱分析, 可知该碳化物仍为 MC 型碳化物, 但其 W 含量比汉字碳化物更高。由此可看出, 随熔体处理温度的升高, 有更多的高熔点的 W 进入碳化物中, 说明高温熔体处理降低了 MC 型碳化物的稳定性, 有利于在热处理过程中向高温稳定性更强的 M_6C 型碳化物的转化。

2.3 析出型碳化物

前面所述的遗传型碳化物、自发形核共晶碳化物和颗粒状碳化物是由液态结晶产生的初生碳化物, 还有通过固相转变、析出产生的碳化物。图 3 为熔体处理温度为 1550 的铸态 M963 合金经固溶处理 (1215 / 4h, AC) 后的碳化物。从图 3a 中可以观察

到两种类型的碳化物,一类是在铸态汉字 MC 型碳化物的原位上出现的一种碳化物,其特征是在其周围包围了一层 γ 相,另一类是针状碳化物。由能谱分析可知,这两类碳化物均属于 M_6C 型碳化物。从图 3b 针

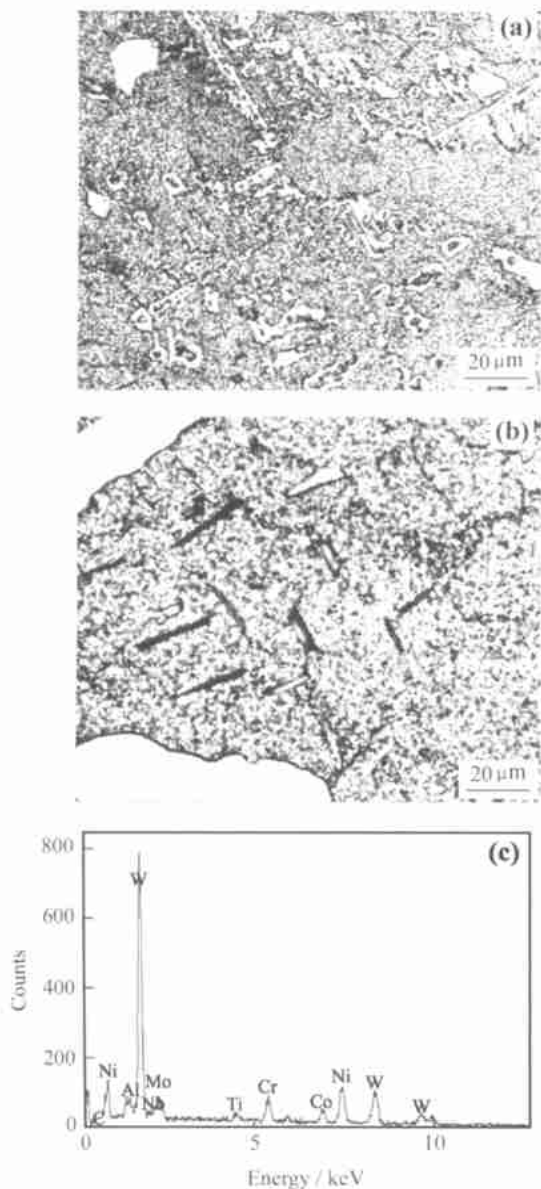


图 3 1215 /4h, AC 固溶处理后 M963 合金中的碳化物

(a) 转变碳化物形貌; (b) 析出碳化物形貌;

(c) 转变碳化物的能谱分析

Fig. 3 Carbides of M963 alloy after solution treatment at 1215 /4h, AC

(a) morphology of transformative carbide;

(b) morphology of precipitate carbide;

(c) EDAX spectrum of transformative carbide

状碳化物的能谱分析可看出, M_6C 型碳化物的 W, Mo 含量较高。

同为 M_6C 型碳化物, 它们产生的机理不同。前一类是通过以下碳化物反应: $MC + \gamma \rightarrow M_6C + \gamma^{[10]}$ 生成

的 M_6C 型碳化物, 属于 MC 碳化物的原位转变。后一类是在固溶处理的冷却过程中由固相析出的针状二次 M_6C , 多析出于枝晶轴 γ 群中或枝晶间 $\gamma + \gamma$ 共晶外围的 γ 群中。由于 M_6C 碳化物以高熔点元素 W, Mo 为主, 在 1200 以上都是稳定的, 是 1000 以上使用的合金的重要强化相。一般, M_6C 有三种形态: 粒状、片状和晶界膜状, 在热暴露或使用过程中易在晶界析出 M_6C 膜, 粒状可提高持久强度, 而后两者将会使合金塑性降低^[10]。

3 结论

(1) 根据碳化物产生的热力学条件不同, 把 M963 合金中出现的碳化物分为: 遗传型碳化物、自发生核共晶碳化物和析出型碳化物。

(2) 随熔体处理条件不同, 碳化物形态的变化顺序为: 未精炼的块状 汉字形 颗粒状。

参考文献

- [1] 施普恩特 i, 谢多洛夫 . 航空材料学报, 1991, 11 (suppl): 14- 17.
- [2] 基什金 , 拉什科 , 班克拉托夫 . 航空材料学报, 1991, 11 (suppl): 18- 26.
- [3] YUAN Chao, SUN Xiaofeng, YIN Fengshi, GUAN Hengrong, HU Zhuangqi, Zheng Qi, YU Yang. Characteristics of high temperature rupture of a cast nickel-base superalloy M963 [J] . J Mater Sci Technol, 2001, 17 (4): 425- 428.
- [4] JIANG W H, GUAN H R, HU Z Q. Effect of heat treatment on microstructures and mechanical properties of a directionally solidified cobalt-base superalloy [J] . Mater Sci Eng, 1999, A271: 101- 108.
- [5] BOR H Y, CHAO C G, MA C Y. The influence of magnesium on carbide characteristics and creep behavior of the Mar-M247 superalloy [J] . Scripta Mater, 1998, 38 (2): 329- 335.
- [6] WEBER J H, BOMFORD M J. Comparison of fatigue deformation and fracture in a dispersion-strengthened and a conventional nickel-base superalloy [J] . Metall Trans A, 1976, 7A (3): 435.
- [7] LIU L, SOMMER F, FU H Z. Effect of solidification conditions on MC carbides in a nickel-based superalloy IN 738LC [J] . Scripta Metall, 1994, 30: 587- 591.
- [8] 桂忠楼. 镍基高温合金 BTOP 工艺的发展 [J] . 航空制造工程, 1995 (4): 13.
- [9] LIU L, ZHEN B L, BANERJI A, REIF W, SOMMER F. Effect of melt homogenization temperature on the cast structures of IN738LC superalloy [J] . Script Metall, 1994, 30: 593- 598.
- [10] 蔡玉林, 郑运荣编. 高温合金的金相研究 [M] . 北京: 国防工业出版社, 1986. 9- 10.

收稿日期: 2002-11-01; 修订日期: 2003-11-10

作者简介: 何立子 (1971-), 女, 博士研究生, 现从事新型材料方面的研究, 联系地址: 中国科学院金属研究所 6 室 (110006)。