

长期时效对高钨镍基高温合金碳化物演变的影响

穆 岩¹ 王树森¹ 仇凤江² 王振江² 荀淑玲² 陈茂凯² 侯桂臣²

(1.中国人民解放军海军装备部驻沈阳地区军事代表局驻鞍山地区军事代表室;
2.中国科学院金属研究所师昌绪先进材料创新中心)

摘 要 采用 SEM、TEM 和 EPMA 等分析方法对高钨镍基高温合金在 1 000 ℃ 长期时效期间的碳化物演变行为进行了研究。结果表明,随着长期时效进行,合金中初生的 MC 型碳化物可分解为 M₆C 型碳化物,且数量随时效时间延长而增加。当时效时间为 500 h 时,颗粒状 M₆C 型碳化物转变为块状,并在时效 1 000 h 后逐渐转变为短棒状。时效 1 500 h 后,合金中的 M₆C 型碳化物主要呈针状。

关键词 长期时效;高钨镍基高温合金;碳化物演变

中图分类号 TG132.3;TG156 **文献标志码** A

DOI:10.15980/j.tzzz.2021.09.018 开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Effect of Long-term Thermal Exposure on Carbides Evolution in High Tungsten Ni-based Superalloy

Mu Yan¹, Wang Shusen¹, Zhang Fengjiang², Wang Zhenjiang²,
Xun Shuling², Chen Maokai², Hou Guichen²

(1.Anshan Military Representative Office of Shenyang Military Representative Bureau, Naval Equipment Department of the Chinese People's Liberation Army; 2.Shi-changxu Innovation Center for Advanced Materials, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences)

Abstract: The carbide evolution behavior of a high tungsten nickel-based superalloy during long-term aging at 1 000 ℃ was investigated by several analysis methods such as SEM, TEM and EPMA. The results indicate that primary MC carbides of the alloy are decomposed into M₆C carbides, of which the amount is increased as the prolongation of thermal exposure time. When exposed for 500 h, the morphology of M₆C carbides is converted from granular to blocky, and gradually transformed into rod-like after thermal exposure for 1 000 h. The morphology of M₆C carbides of the alloy is dominated by the needle-like after thermal exposure for 1 500 h.

Key Words: Long-term Thermal Exposure, High Tungsten Ni-based Superalloy, Carbide Evolution

高钨镍基高温合金因其较高的 W 固溶强化效果,具有较高的高温力学及抗腐蚀性能,加之其生产成本相对较低,因而被认为是制造燃气涡轮发动机导向叶片的重要材料之一^[1~4]。镍基高温合金中的碳化物在长期时效期间极易发生相变反应,W 元素作为碳化物形成元素之一,大量添加会诱导合金发生碳化物反应,同时不同类型和形态的碳化物会影响合金的组织稳定性,进而影响合金性能^[5~7]。

秦学智等^[8]研究了 K446 和 K452 合金在高温长期时效期间的碳化物演变行为,结果表明,在 K452 合金中,初生 MC 型碳化物可分解为 M₂₃C₆ 型碳化物,而在 K446 合金中,初生 MC 型碳化物可分解为 M₆C 和

M₂₃C₆ 型碳化物,两种合金中 MC 型碳化物的热稳定性和分解方式的不同是由于 MC 型碳化物化学成分的差异所致。同时,初生 MC 型碳化物的分解以及二次析出的 M₂₃C₆ 型碳化物等使两种合金在不同条件下的持久性能明显下降。YANG J X 等^[9]对 K465 合金在长期时效期间的碳化物形态进行了观察,发现由 MC 型碳化物分解而来的 M₆C 型碳化物可呈现为针状、球状、立方状和块状,其中,二次析出的针状 M₆C 型碳化物及骨架状 MC 型碳化物降低了合金的室温拉伸性能和持久性能。由此可见,合金成分,尤其是强碳化物形成元素的含量直接影响合金长期时效期间的碳化物演化过程,从而影响了合金的力学性能。

收稿日期:2021-04-05;修改稿收到日期:2021-06-03
基金项目:辽宁省自然科学基金资助项目(2019-MS-336)
第一作者简介:穆岩,男,1980 年出生,工程师,辽宁鞍山(114000),E-mail:13190008911@163.com
通信作者:仇凤江,男,1984 年出生,助理研究员,沈阳(110000),E-mail:zhangfj@imr.ac.cn
引用格式:穆岩,王树森,仇凤江,等.长期时效对高钨镍基高温合金碳化物演变的影响[J].特种铸造及有色合金,2021,41(9):1 148-1 152.
MU Y, WANG S S, ZHANG F J, et al. Effect of long-term thermal exposure on carbides evolution of high tungsten Ni-based superalloy[J].
Special Casting & Nonferrous Alloys, 2021, 41(9):1 148-1 152.

目前有关于镍基高温合金的碳化物演变行为报道较多,但针对高钨镍基高温合金长期时效期间碳化物形态的研究报道较少^[10~12]。因此,本课题采用 SEM 和 TEM 等手段,通过观察一种高钨镍基高温合金在1 000 ℃下时效不同时间的碳化物形貌及分布特征,研究长期时效对合金中碳化物演变行为的影响,为高钨镍基高温合金的应用与发展提供参考。

1 试验材料与方法

试验采用合金的主要化学成分(质量分数):C 为 0.1%,Cr 为 5.0%,Co 为 7.0%,Al 为 6.0%,W 为 16.0%,Ti 为 1.0%,Nb 为 2.0%,Hf 为 1.0%,余量为 Ni。采用 VIM-F25 型 10 kg 真空感应熔炼炉制备母合金锭,并二次重熔浇注成等轴晶试棒。

在 1 000 ℃下对合金试棒分别进行 100、500、1 000 和 1 500 h 的长期时效处理,采用线切割在试棒中段横向切取尺寸为 $\phi 16\text{ mm}\times 5\text{ mm}$ 的金相试样,随后采用 20 g $\text{CuSO}_4+100\text{ mL HCl}+80\text{ mL H}_2\text{O}$ 的腐蚀剂进行腐蚀,并采用 Shimadzu-1610 型电子探针观察合金中的元素分布,同时打点测量不同位置的元素含量。为了

观察合金中析出相的立体形貌,采用 20 mL $\text{H}_2\text{O}_2+80\text{ mL HCl}$ 的腐蚀剂进行深腐蚀,并用 S-3400N 型扫描电镜(SEM)观察合金组织形貌,同时利用 SEM/EDS 对合金中的析出相进行成分分析。

采用线切割在合金试棒两端切取 0.5 mm 薄片,并制备成 $\phi 3\text{ mm}\times 50\text{ }\mu\text{m}$ 的透射试样,随后采用 10% 的高氯酸酒精溶液在-25 ℃下电解双喷减薄,利用 Tecnai-20 型透射电镜(TEM)进行微观组织形貌观察,同时对析出相进行衍射斑标定。

2 试验结果与分析

2.1 铸态合金的组织形貌

铸态合金的组织形貌见图 1。合金的一次枝晶间距(L_1)和二次枝晶间距(L_2)分别为 120~160 μm 和 30~50 μm ,见图 1a 白色箭头处。合金的枝晶间区域存在大量共晶组织,其尺寸为 40~100 μm 。初生 MC 型碳化物形态呈现为条状和骨架状,主要在枝晶间区域处析出,尺寸为 20~100 μm ,通过能谱(EDS)分析化学成分,其富含 Nb、Ti 和 Hf 元素,表明为 MC 型碳化物^[13]。

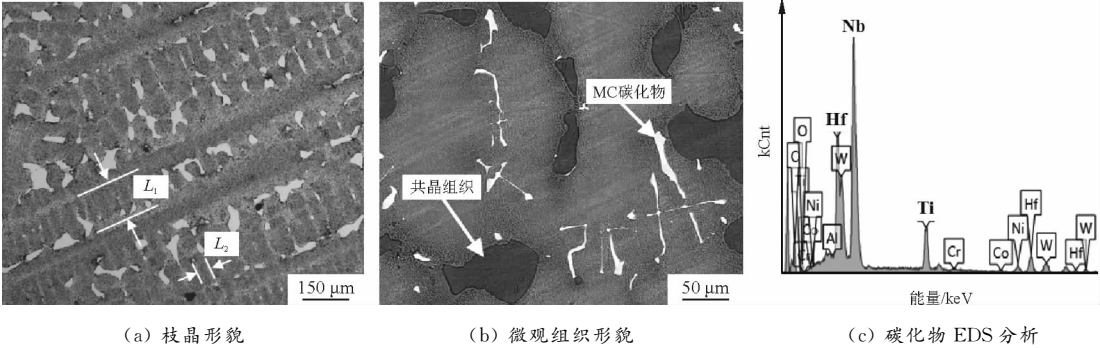


图 1 铸态合金的组织形貌
Fig.1 Morphologies and EDS analysis of as-cast alloy

采用 EPMA 面扫描对铸态合金中的 C、Nb、Ti、Hf 和 W 元素进行分析,不同元素在枝晶间及枝晶干区域的浓度分布见图 2。可以看出,合金中的 C、Nb、Ti 和 Hf 元素主要富集于 MC 型碳化物。另一方面,W 元素明显偏析于枝晶间区域,其中 MC 型碳化物中也存在

轻微的 W 元素富集。因此,采用 EPMA 打点定量分析测量了铸态合金中 W 元素在枝晶间与枝晶干区域的含量,其结果显示枝晶干区域的 W 元素质量分数为 19.395%,而枝晶间区域的 W 元素质量分数为 10.926%。

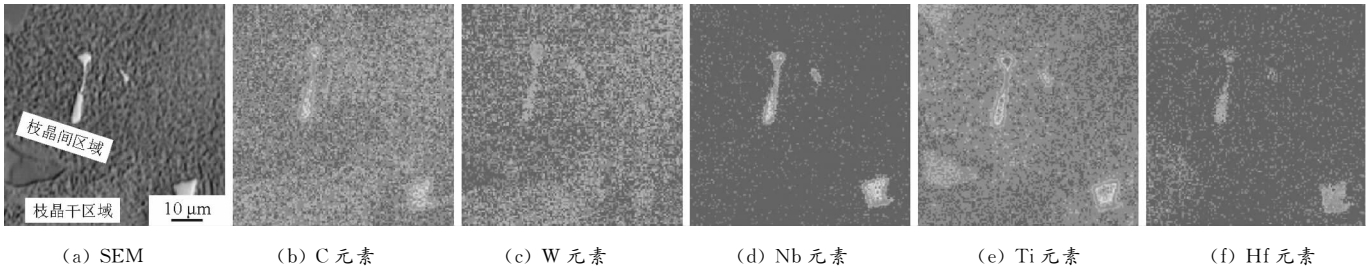


图 2 铸态合金的部分元素浓度面分布

Fig.2 Concentration distribution of partial elements in as-cast alloy

2.2 时效时间对碳化物形貌的影响

经不同时间时效后合金枝晶间区域的碳化物分布特征见图 3。可以看出,时效 100 h 后,合金枝晶间区域的大部分骨架状 MC 型碳化物仍保持原有形貌,MC 型碳化物边缘存在少量颗粒状 M_6C 型碳化物,且在 MC 型碳化物的局部区域表面呈现凹凸不平特征,见图 3a。

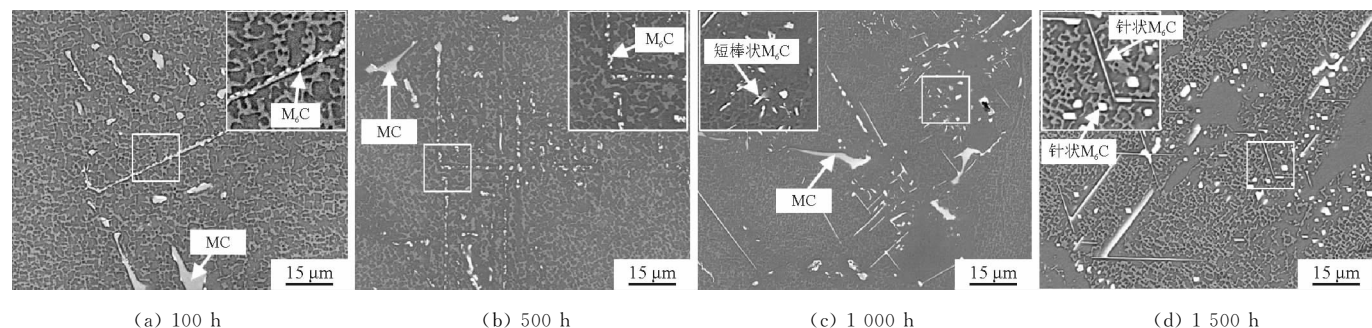


图 3 时效不同时间后合金枝晶间区域的碳化物分布特征

Fig.3 Distribution characteristics of carbides in the interdendritic region of the alloy after thermal exposure for different time

时效 1 000 h 后,合金枝晶间区域仍存在少量条状 MC 型碳化物,针状 M_6C 型碳化物析出,同时在枝晶间区域观察到大量块状及短棒状 M_6C 型碳化物,见图 3c。时效 1 500 h 后,合金中的短棒状 M_6C 型碳化物数量明显减少,此时合金中的 M_6C 型碳化物形态主要呈块状及针状,见图 3d。

对比分析碳化物分布可以看出,随着时效时间延长,枝晶间区域的短棒状 M_6C 型碳化物数量不断增加,针状 M_6C 型碳化物开始析出;随时效时间增加至 1 500 h,针状 M_6C 碳化物主要表现为针状及块状;而初生 MC 型碳化物数量不断减少,说明合金长期时效期间

时效 500 h 后,骨架状 MC 型碳化物数量明显减少,并且可观察到大量颗粒状 M_6C 型碳化物沿初生 MC 型碳化物处不连续析出,见图 3b。发现合金在时效期间析出的颗粒状 M_6C 型碳化物来自 MC 型碳化物分解,且随时效时间延长,枝晶间区域的 MC 型碳化物占比不断降低,颗粒状 M_6C 型碳化物数量不断增加。

MC 型碳化物分解是 M_6C 型碳化物析出的驱动力之一。

通过 EPMA 面扫描对时效 1 500 h 后合金的 C、W 元素进行分析,得出两种元素在枝晶间及枝晶干区域的浓度分布见图 4。可以看出,合金中的针状及块状 M_6C 型碳化物富含 W 元素,同时时效 1 500 h 后合金中的 W 元素在枝晶间及枝晶干区域分布较为均匀。EPMA 分析发现, W 元素在枝晶干区域的质量分数为 17.357%,枝晶间区域的 W 元素质量分数为 15.276%。相比于铸态合金,时效 1 500 h 后合金中 W 元素在枝晶间和枝晶干区域的偏析明显降低。

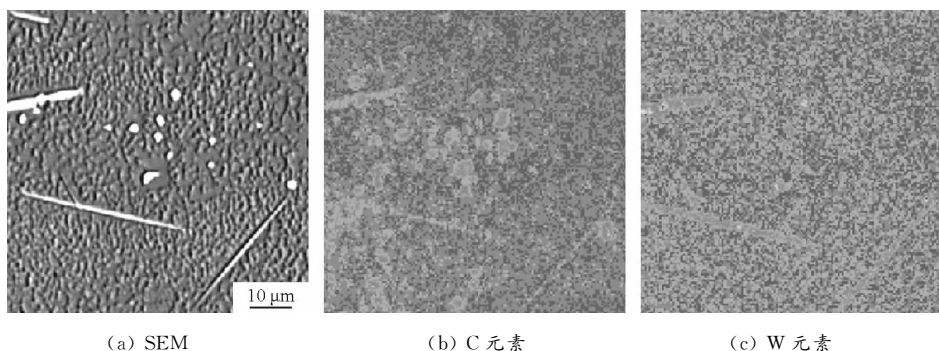


图 4 时效 1 500 h 合金中部分元素浓度面分布

Fig.4 Distribution concentration of partial elements in the alloy after exposure for 1 500 h

2.3 长期时效期间的碳化物演化规律

合金在 1 000 °C 时效 100 和 500 h 后的碳化物形貌特征见图 5。可以看出,随时效时间延长,合金中的骨架状 MC 型碳化物逐渐分解,富 W 的 M_6C 型碳化物不断析出,值得注意的是,随时效时间延长, M_6C 型碳化物的形态及分布有明显区别。

当时效 100 h 后,颗粒状 M_6C 型碳化物在骨架状

MC 型碳化物的边缘析出,附着在 MC 型碳化物的表面。同时,可以观察到 MC 型碳化物局部区域的表面出现具有不规则形貌的沟槽,部分区域颗粒状 M_6C 型碳化物的析出破坏了骨架状 MC 型碳化物的连续性,见图 5a 和图 3a。分析认为,由于合金中的 MC 型碳化物热稳定性相对较差^[14],因此,合金在长期时效期间,在浓度梯度的作用下,大量 W 元素由枝晶干区域向枝

晶间区域扩散时^[15],极易与 MC 分解出的 C 原子结合,并在 MC 型碳化物表面或相邻的 γ 基体附近形成尺寸

较小的颗粒状 M_6C 型碳化物,在此过程中,MC 型碳化物分解和 M_6C 型碳化物析出破坏了初生 MC 型碳化物

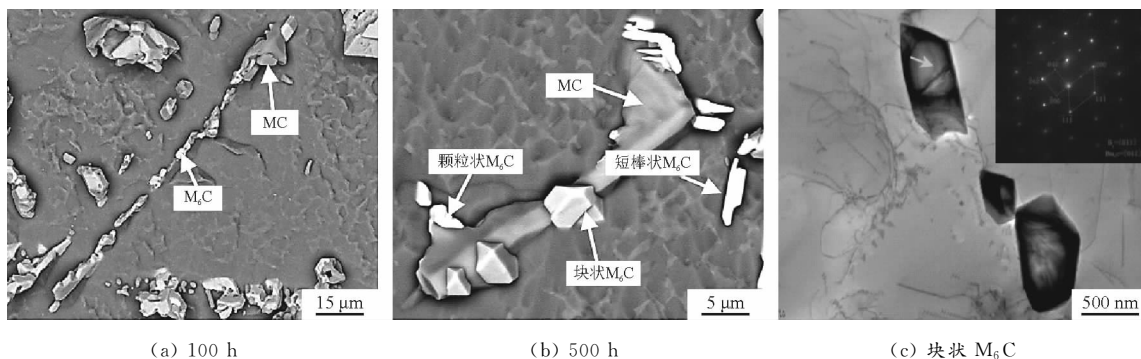


图 5 1 000 °C 下时效 100 h 和 500 h 后合金中的碳化物形貌特征及 SEAD 谱

Fig.5 Morphological characteristics and SAED patterns of carbides in the alloys after long-term thermal exposure for 100 h and 500 h at 1 000 °C

的连续性。

随时效时间延长,MC 型碳化物不断分解,颗粒状 M_6C 型碳化物不断长大,当时效 500 h 后,合金中的 M_6C 型碳化物由颗粒状向块状转变,并且在其周围有少量短棒状 M_6C 型碳化物析出,见图 5b。通过衍射斑标定可以得出块状 M_6C 型碳化物与基体呈现出的晶体学取向关系为: $\{012\}_{M_6C} // \{011\}_{\gamma}$ 、 $\langle 012 \rangle_{M_6C} // \{011\}_{\gamma}$,见图 5c,与 γ 基体呈半共格关系。

图 6 为 1 000 °C 下时效 1 000 和 1 500 h 后合金中

的碳化物形貌特征及 SEAD 谱。随时效时间延长至 1 000 h,合金中的短棒状 M_6C 型碳化物析出位置与颗粒状及块状 M_6C 型碳化物相似,大多分布于枝晶间区域的共晶组织边缘,且数量明显增加,同时针状 M_6C 型碳化物逐渐开始析出,表明此时 MC 型碳化物表面的块状 M_6C 碳化物已逐渐长大为短棒状,其尺寸为 3~6 μm ,见图 6a。此外,通过衍射斑标定得出短棒状 M_6C 型碳化物与基体呈现出如下的晶体学关系: $\{012\}_{M_6C} // \{114\}_{\gamma}$ 、 $\langle 012 \rangle_{M_6C} // \{114\}_{\gamma}$,见图 6c。

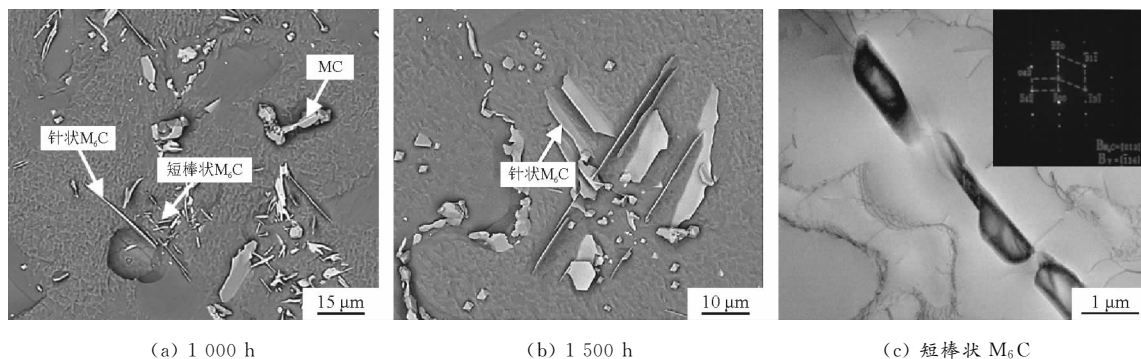


图 6 1 000 °C 下时效 1 000 h 和 1 500 h 后合金中的碳化物形貌特征及 SEAD 谱

Fig.6 Morphological characteristics and SAED patterns of carbides in the alloys after long-term thermal exposure for 1 000 h and 1 500 h at 1 000 °C

当时效 1 500 h 后,合金中针状 M_6C 型碳化物数量明显增加,同时在合金基体中也观察到弥散分布的块状 M_6C 颗粒,见图 6b。分析认为,长期时效期间合金中的碳化物长大行为主要受元素扩散影响,遵循 Ostwald 熟化定律^[16]:

$$r = \frac{Kr^* C_m}{KC_m - r^* D_m v}$$

式中, v 为碳化物的长大速率, m/s ; D_m 为元素的扩散系数, mm^2/s ; C_m 为元素在基体中的摩尔数, mol ; r^* 为碳化物的临界形核尺寸, μm ; r 为碳化物的尺寸, μm ; K 为相关常数。可以看出,碳化物的尺寸随着元素的浓度

C_m 升高和碳化物的长大速率 v 的提高而增加。

由于试验合金中的 M_6C 碳化物主要为富 W 相,而铸态合金中 W 元素主要偏析于枝晶干区域,C 元素主要以枝晶间区域的碳化物形式存在。研究表明,长期时效期间,MC 型碳化物处于热力学不稳定状态,容易发生 $MC + \gamma \rightarrow M_6C + \gamma'$ 反应^[17],同时 W 元素在浓度梯度的作用下由枝晶干区域(高 W 含量)向枝晶间区域(低 W 含量)扩散,促进了大量颗粒状 M_6C 型碳化物的析出。随着长期时效时间延长,时效初期析出的 MC 型碳化物逐渐反应溶解, M_6C 碳化物不断长大,发生 Ostwald 熟化反应^[3,18],导致颗粒状 M_6C 型碳化物逐渐长

大为块状。当时效时间超过 1 000 h 时,合金中的 M_6C 碳化物主要以短棒状或针状形式存在,且随时效时间延长,针状 M_6C 碳化物的占比不断增加。

根据试验结果,合金中的 MC 型碳化物在长期时效期间逐渐分解为颗粒状 M_6C 型碳化物。随着时效时间延长,颗粒状 M_6C 型碳化物长大为块状,并逐渐演化成短棒状。且随着长期时效进行至 1 500 h, M_6C 型碳化物的主要形态为针状。

3 结 论

(1)高钨镍基合金中的条状 MC 型碳化物在长期时效后分解成 M_6C 型碳化物,MC 表面形成沟槽,形成不连续分布的颗粒状 M_6C 型碳化物。

(2)随着长期时效时间延长,高钨镍基合金中的颗粒状 M_6C 型碳化物逐渐长大为块状及短棒状 M_6C 型碳化物。

(3)长期时效 1 000 h 后,高钨镍基合金中的 M_6C 型碳化物主要以尺寸较大的短棒状及针状形式存在,且针状相数量随时效时间延长而增加。

参 考 文 献

[1] 雷四雄,杨伟,郑行,等. 精铸工艺对 K438 合金组织及高温力学性能的影响[J]. 特种铸造及有色合金, 2019, 39(3): 306-309.

[2] ZHOU T J, DING H S, MA X P, et al. Microstructure and stress-rupture life of high W-content cast Ni-based superalloy after 1 000~1 100 °C thermal exposures[J]. Materials Science and Engineering, 2018, A725: 299-308.

[3] XIE J, YU J J, SUN X F, et al. Thermodynamics analysis and precipitation behavior of fine carbide in K416B Ni-based superalloy with high W content during creep[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2015, 42(3): 1 478-1 483.

[4] 郑行,杨伟,张丽攀,等. 时效温度对非平衡凝固 K424 合金析出相及硬度的影响[J]. 特种铸造及有色合金, 2020, 40(2): 147-151.

[5] WANG L N, SUN X F, GUAN H R, et al. Effect of melt heat treatment on MC carbide formation in nickel-based superalloy K465 [J]. Results in Physics, 2017(7): 2 111-2 117.

[6] YUAN X F, SONG J X, ZHENG Y R, et al. Quantitative microstructural evolution and corresponding stress rupture property of K465 superalloy[J]. Materials Science and Engineering, 2016, A651: 734-744.

[7] 谢君,于金江,孙晓峰,等. 高钨 K416B 铸造镍基高温合金蠕变期间碳化物演化行为[J]. 金属学报, 2015, 51(4): 458-464.

[8] 秦学智,郭建亭,袁超,等. 两种铸造镍基高温合金在长期时效期间的微观组织和力学性能演变[J]. 金属学报, 2010, 46(2): 213-220.

[9] YANG J X, ZHENG Q, SUN X F, et al. Relative stability of carbides and their effects on the properties of K465 superalloy[J]. Materials Science and Engineering, 2006, A429: 341-347.

[10] GUI W M, ZHANG H Y, YANG M, et al. Influence of type and morphology of carbides on stress-rupture behavior of a cast cobalt-

base superalloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 728: 145-151.

[11] 王鲁,杨钢,刘正东,等. 长期时效对一种镍基合金的组织与性能影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2018, 47(3): 961-966.

[12] 孙文,秦学智,郭建亭,等. (W+Mo)/Cr 比对铸造镍基高温合金时效组织和持久性能的影响[J]. 金属学报, 2015, 51(1): 67-76.

[13] CHEN M K, XIE J, SHU D L, et al. Effect of long-term thermal exposures on tensile behaviors of K416B nickel-based superalloy [J]. Acta Metallurgica Sinica (English letters), 2020, 33: 1 699-1 708.

[14] YU Z H, LIU L, ZHANG J. Effect of carbon addition on carbide morphology of single crystal Ni-based superalloy[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2014, 24: 339-345.

[15] LI Q, XIE J, YU J J, et al. Solidification behavior and segregation characteristics of high W-content cast Ni-based superalloy K416B [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 854: 156 027.

[16] ZENG Q, YAN P, ZHAO J C, et al. Coarsening behavior of precipitates in a conventional cast nickel base superalloy during long term thermal exposure[J]. Materials Science Forum, 2014, 788: 452-458.

[17] 吴凯西,刘宏莹,彭真,等. 浇注工艺对 K403 合金初生碳化物及持久性能的影响[J]. 特种铸造及有色合金, 2019, 39(1): 52-56.

[18] 肖鹏,陆秦旭,戴宪,等. GCr15 钢在时效过程中的相变动力学及组织演变[J]. 金属热处理, 2018, 43(4): 77-81.

(编辑:刘晨辉)

韩政府决定将稀土等核心 稀有金属储量增加 1 倍

韩国政府决定将核心稀有金属平均储量增加 1 倍,确保 100 天使用量,到 2025 年还将挖掘并培养稀有金属百大核心企业。

韩国产业部有关人士表示,目前稀有金属需求急剧上升,全球为确保这些金属展开激烈竞争,但储藏和生产集中于部分地区,一直都存在供求不平衡的风险,因此政府将稀有金属产业发展对策的重点放在建立稳定的供应体系之上。

为确保稀有金属供应稳定,政府决定将稀有金属平均储量从目前的 56.8 天使用量增加到 100 天,且到 2025 年将挖掘并培养稀有金属百大核心企业。目前,韩国共有 125 家稀有金属加工、处理、回收利用企业。韩国企业从国外进口大部分原料及基础材料,但在化合物、金属和零部件等中间材料和最终材料方面占据竞争优势。政府将通过针对性支援,继续为企业发展提供坚实后盾。

(摘自稀土信息)