

粉末预热处理对HIP Rene'95 粉末高温合金组织的影响

毛 健 俞克兰 周瑞发

(北京航空材料研究所)

〔摘要〕本文研究了Rene'95合金粉末经不同温度预热处理再热等静压(HIP)后合金原始颗粒边界(PPB)碳化物析出、 γ' 含量及晶粒度的变化；探讨了采用粉末预处理方法减少HIP Rene'95合金PPB碳化物聚集的可能性。结果表明：预处理可以明显改善HIP Rene'95合金PPB碳化物的聚集程度，并且增加合金 γ' 含量而不改变合金的晶粒度。指出，这是由于预处理改善了HIP前粉末颗粒的表面状态，改变了碳化物在PPB的形核条件所致。

一、前言

粉末高温合金由于其组织细小、均匀、无宏观偏析、有害相少及性能优异，已经在新型发动机涡轮盘、压气机盘等发展中显示突出的优点。而进一步挖掘材料的潜力，消除合金缺陷，提高合金性能的稳定性，已成为亟待解决的问题。

原始颗粒边界(PPB)碳化物聚集是粉末高温合金中的主要缺陷之一，它是由粉末表面富集的Ti、Cr、Al的氧化物以及表面吸附的氧、碳气体在热等静压(HIP)时，与内部迁移的Ti、C一起，在原始颗粒边界形成的碳氧化物 $[(Ti, Nb)C_{1-x}O_x]$ 和大 γ' 构成的边界聚集物^[1~4]。它阻碍了HIP时金属颗粒间的扩散与连接，形成弱界面，而且当其一旦形成，在随后的热处理过程中很难消除，成为裂纹起始和扩展的主要源地和通道，降低合金的塑性。因此，探讨改善PPB析出的方法已引起国内、外学者的关注。目前研究的解决途径有以下几种^[5~9]：

1. 降低碳、氧含量，以减少碳(氧)化物的形成；

2. 加入更稳定的碳化物形成元素，如Nb、Ta、Hf等，在颗粒内形成较TiC更稳定的碳化物；

3. 粉末表面化学处理。用含氯气气体处理粉末以贫化表面Ti；

4. 真空热动态除气^[10]。脱附粉末颗粒表面的氧、碳及碳氧化物，以减少PPB析出的形核因素；

5. 粉末预热处理。粉末预先在 $M_{23}C_6$ (或MC)相稳定温度预处理，使得在颗粒内部形成均匀稳定无害的碳化物，随后再在MC相稳定温度HIP致密化，以减少HIP时碳化物在PPB的优先形核；

6. 热机械处理。利用热弹性变形工艺、低温热成形法、挤压或锻造等热机械处理方法，破碎PPB薄膜，改善颗粒间结合。

本文主要探讨粉末预处理减少HIP合金PPB碳化物聚集的可能性及其对合金 γ' 含量和晶粒度的影响。预处理对粉末表面状态的影响已另文叙述^[11]，在此省略。

二、实验方法

本实验采用的粉末为美国 Crucible 公司生产的 Rene' 95 高温合金粉，其化学成分如

表 1 所示。

粉末经室温动态除气(真空度 $10^{-8} \sim 10^{-9} \times 101\text{kPa}$)后，装入不锈钢包套，封焊，再分别经 950、1000、1050、1100 和 1150℃ 预热

表 1

Rene' 95 高温合金粉末化学成分(wt%)

元素	Ni	Cr	Co	Al	Ti	Nb	W	Mo	Fe	Zr	C	O	S	N
分析结果	余	12.04	7.68	3.57	2.74	3.63	3.65	3.60	0.21	0.07	0.066	0.010	0.001	0.0047
技术规范	余	12~14	7~9	3.3~3.7	2.3~2.7	3.3~3.7	3.3~3.7	3.3~3.7	<0.5	0.03~0.07	0.04~0.09	<0.015	<0.015	<0.005

处理 4 小时，水淬，最后经 1120℃，97MPa，3 小时 HIP 成形。

用定量金相、化学相分析及透射电镜等手段分析统计碳化物聚集程度，确定组成相含量及进行结构分析。

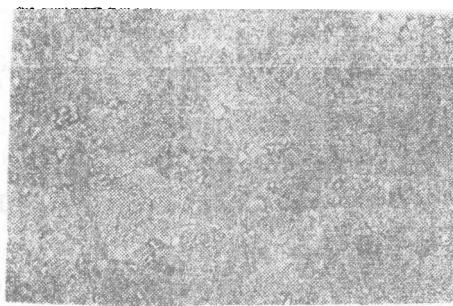
三、实验结果与讨论

1. 预处理对原始颗粒边界状态的影响

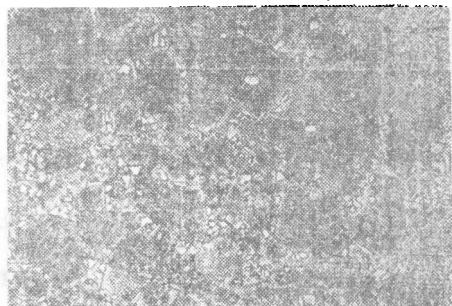
直接 HIP 和经不同温度预处理后再 HIP 的试样的金相组织及相应的碳化物分布如图

1、2 所示。与直接 HIP 的合金相比，预处理后 HIP 的合金中 PPB 碳化物的聚集明显减少，而且随预处理温度升高，碳化物点长大。

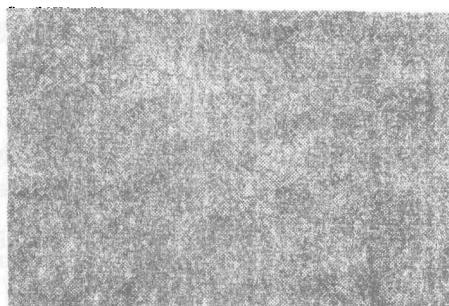
表 2 为 PPB 数及 PPB 上碳化物数的统计结果。表中 K 为单位测量线截得的碳化物聚集的 PPB 数。N 为单位测量面积上 PPB 碳化物总个数。从表 2 可看出，与直接 HIP 合金相比，预处理不仅减少了单位长度上受污染的 PPB 数，而且 PPB 上碳化物的聚集程度也



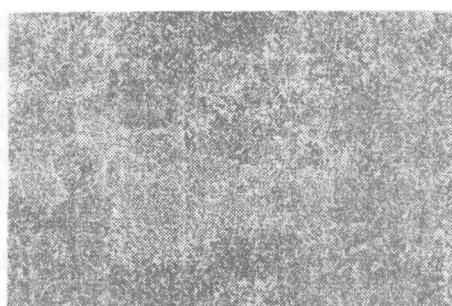
a. 直接 HIP



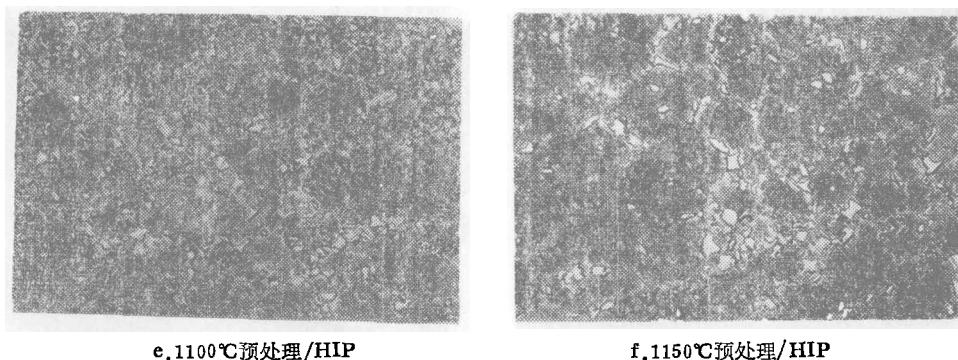
b. 950℃预处理/HIP



c. 1000℃预处理/HIP

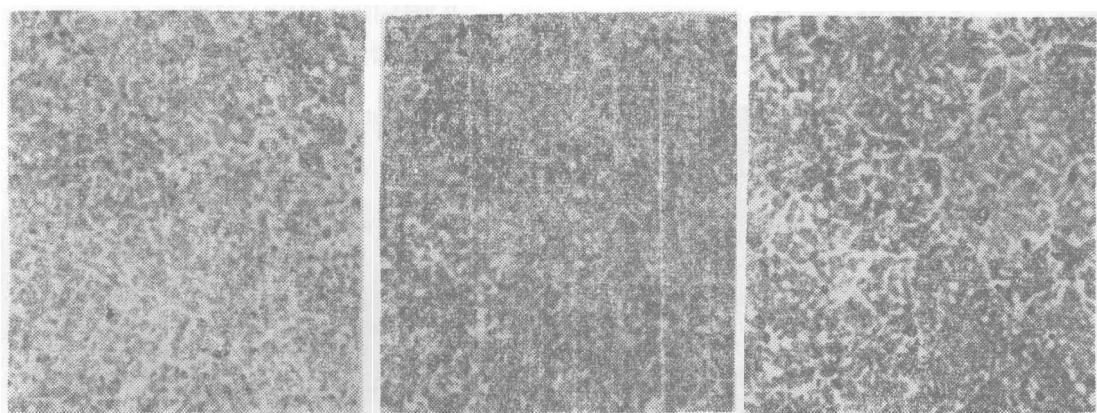


d. 1050℃预处理/HIP



e. 1100°C预处理/HIP

f. 1150°C预处理/HIP

图1 不同状态HIP合金的金相组织 $\times 1000$ 

a. 直接HIP

b. 1050°C预处理/HIP

c. 1150°C预处理/HIP

图2 不同状态HIP合金碳化物分布 $\times 1000$

表2

PPB碳化物定量测量结果

参量	预处理温度(℃)		950	1000	1050	1100	1150
	HIP	HIP+H. T*	2.02	1.51	1.76	2.01**	1.45
K/mm	HIP	HIP+H. T*	2.30	1.85	1.99	1.81	1.87
$N \times 10^3 / \text{mm}^2$	HIP	HIP+H. T	82.3	53.7	26.8	90.4**	55.7
			114.0	82.4	83.6	25.9	48.8
							38.7

* H. T. ——HIP合金热处理工艺: 1120°C/1 h油冷+870°C/1 h, 空冷+650°C/24h, 空冷

** 可能由实验误差引起

得到改善。综合考虑预处理温度的影响趋势, 尤其对HIP+H. T合金, 以1050~1100°C预处理的效果为较好。

图3为透射电镜观察的边界碳化物的分布形态。可以看出, 预处理后边界碳化物聚集状态明显改善, 且呈断续网状分布。观察

时还发现, 随预处理温度升高, MC量增多, 且I次MC增大。TEM衍射花样分析表明, 边界碳化物主要为MC相, 也有 $M_{23}C_6$ 相。颗粒内部还发现有 M_6C 相以及晶格常数界于氧化钛和碳化钛之间的碳氧化钛。位错组态观察表明(图4), 预处理温度升高, 晶内位

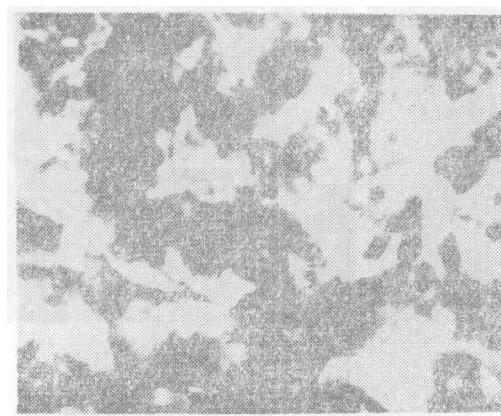
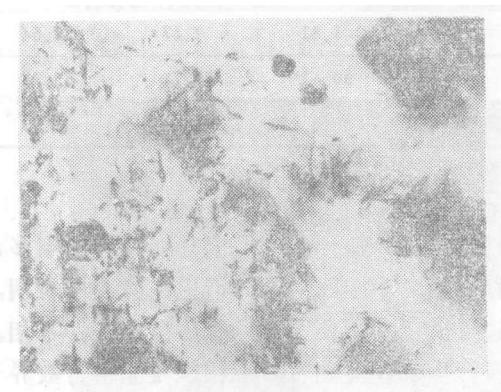
a.直接HIP $\times 1000$ b.950°C预处理/HIP $\times 3500$ c.1050°C预处理/HIP $\times 3500$ d.1100°C预处理/HIP $\times 2500$

图3 不同状态HIP合金边界碳化物形态 TEM

a.950°C预处理/HIP $\times 50000$ b.1000°C预处理/HIP $\times 40000$

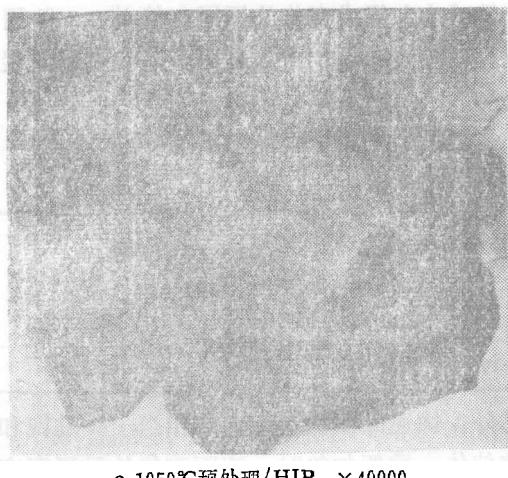


图4 不同状态HIP合金的位错组态 TEM

错量增多,形成位错壁组成的亚晶界以及亚晶聚集长大的位错胞。位错数增加,可能是淬火应力所引起。

2. 预处理对HIP合金 γ' 相和碳化物含量及组成的影响

预处理对 γ' 相和碳化物含量及组成的影响的化学相分析结果如表3和图5、6所示。与直接HIP合金相比,预处理后合金 γ' 相的组成元素(A1、Ti、Ni、Nb)含量增加,导致 γ' 总量增加,同时碳化物总量略有减少,且主要是 $M_{23}C_6$ 含量减少。预处理温度变化则对析出相含量影响不大。从相组成上看,是否预处理对MC相组成影响不大,基本为

表3 γ' 及碳化物含量随预处理温度的变化(wt%)

析出相	温度(℃)	直接HIP	950	1000	1050	1100	1150
γ'		42.92	45.50	46.09	46.47	46.39	46.12
γ' 中含Ni量		30.66	33.33	33.55	33.91	33.57	33.73
碳化物总量		0.687	0.556	0.564	0.551	0.551	0.535
MC		0.550	0.529	0.535	0.523	0.520	0.505
$M_{23}C_6$		0.137	0.027	0.028	0.028	0.031	0.030

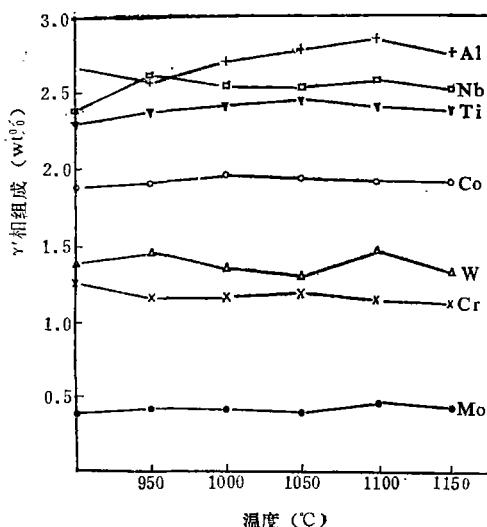
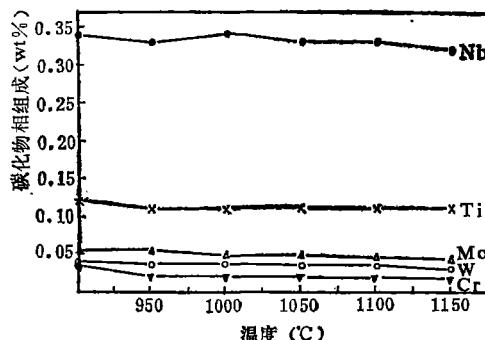
图5 γ' 相组成随处理温度的变化

图6 碳化物相组成随处理温度的变化

($Ti_{0.35}Nb_{0.55}W_{0.08}Mo_{0.07}$)C, 而 $M_{23}C_6$ 的组成则由直接HIP的($Cr_{6.4}Ni_{2.3}Co_{14.3}$) C_6 转变为预处理/HIP后的($Cr_{19.3\sim1.6}Ni_{3.9\sim8.4}$) C_6 , 且组成随预处理温度变化较大。 $M_{23}C_6$

含量减少和组成变化的原因有待进一步研究。碳化物总量中未包括 M_6C 等其它类型碳化物。

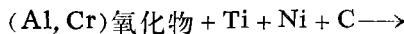
表 4 预处理对HIP合金晶粒度的影响

晶粒度	温度(℃)	直接HIP	950	1000	1050	1100	1150
平均晶粒尺寸(μm)		13.3 ± 1.2	14.0 ± 1.0	14.0 ± 1.0	12.4 ± 1.1	15.0 ± 1.5	14.0 ± 1.0
ASTM级		9~10	9~10	9~10	9~10	9~10	9~10

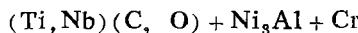
表 4 为预处理对合金晶粒度的影响结果。可以看出: 预处理对合金晶粒度影响不大, 这是由于晶粒尺寸受控于HIP温度。

三、讨论

众所周知, HIP 对合金致密化的有效驱动力来源于两方面: 一是颗粒烧结颈处的表面张力, 二是外加力。表面张力在烧结颈处产生的过剩空位浓度为原子扩散提供了动力学条件; 同时, 颗粒间接触区域受外力作用在HIP时发生蠕变变形, 形成高能区, 为碳化物形核提供了能量条件; 颗粒界面预先存在的低能氧化物—氧化物界面为碳化物形核提供了结构条件。热力学和动力学双重因素使得HIP时碳化物易于在颗粒接触界面形核、长大^[8, 9]。碳化物形核按下式进行^[1]:



表层 表层及内部



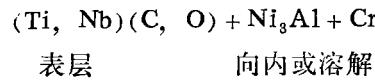
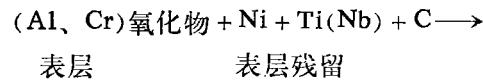
表层 向内或溶解

随烧结颈长大, HIP过程中表面新形成的Ⅱ次MC与粉末表面残留的Ⅰ次MC一起连续分布于PPB处, 随等静压温度升高, 压力增大, 元素扩散的驱动力增大, PPB污染愈严重。实验情况与R. D. Kissings结果一致^[12]。

粉末在HIP之前预先热处理, 基本处于松装状态, 颗粒间只是粘结而无烧结颈长大^[11], 且基本不受外力作用, 碳化物优先形核的能量条件和动力学条件不完全具备。

3. 预处理对合金晶粒度的影响

另外, 快速凝固的粉末内部相当于一过饱和空位体, 重新加热时, 表面富集的元素存在向内扩散的趋势^[11]。同时粉末表面需要富集一定量的元素以降低表面能, 当表面自由能与内部空位自由能达到平衡, 元素不再向内扩散, 表面、内部形成均匀、稳定的碳化物。其表面碳化物形成的反应式如下:



残留表面的C、O、Ti、Nb等元素, 形成Ⅱ次碳化物并构成PPB污染上限。同时, 元素向内扩散和反应增加了 γ' 的含量。粉末在HIP之前其颗粒表面、内部已形成了均匀稳定的碳化物质点, 从而消除了碳化物在颗粒界面的优先形核和长大, 这就是预处理减少PPB碳化物聚集的内在原因。有关预处理对粉末表面成分及相分布的影响, 可参阅文献^[11]。

四、结论

1. 粉末预处理工艺, 可以明显改善HIP Rene' 95合金原始颗粒边界(PPB)碳化物的析出, 减轻其在边界聚集。

2. 粉末预处理可增加合金的 γ' 含量, 减少碳化物($M_{23}C_6$)含量, 而不改变晶粒度。

3. 在1050~1100℃温度范围内预处理, 其综合效果较好。

参 考 文 献

- [1] N.G. Ingesten, R. Warren and I. Winberg, High Temperature Alloy for Gas Turbine, Liege, Belgium, 1982, 1013
- [2] C. Aubin and J. H. Davison, Superalloys, 1980, 346
- [3] R. Thamburaj and W. Wallace, Powder Metall., 1984, 27(3), 169
- [4] J. A. Davison and C. Aubin, High Temp. Alloy for Gas Turbine, Liege, Belgium, 1982, 855
- [5] G. H. Gessinger, Powder Metall. of Superalloy—Recent Developments, Proc. 1st Int. Conf. on P/M Superalloys, Zurich, 1980, Nov. 18~20, P. 1—1—~1—41
- [6] R. E. Allen, J. L. Bartos and D. Aldred, U. S. Patent, No. 3890816, 1975
- [7] F. Turner, 国外金属材料, 1985, No. 8, 29
- [8] M. Dahlen, N.-G. Ingesten and H. Fishmeister, Mod. Dev. in Powder Metall., MPIF/PMI, 1980, Vol. 14, P. 3
- [9] M. Dahlen and H. Fishmeister, Superalloys, 1980, 449
- [10] 汪武祥, 呼和, 粉末真空热动态除气处理与PPB沉淀的改善, 1987年全国高温合金会议论文集(待出版)
- [11] 毛健, 俞克兰, 周瑞发, 粉末预处理对颗粒表面成分分布及相形态的影响, 1988年金属粉末学术会议论文集(待出版)
- [12] R. D. Kissings 等, Rapidly Solidified Metastable Mater., 1984, 157

EFFECT OF PRE-HEAT TREATMENT ON P/M RENE'95
SUPERALLOY MICROSTRUCTURE

Mao Jian, Yu Kelan and Zhou Ruifa
(Beijing Institute of Aeronautical Materials)

ABSTRACT The effect of various Pre-HIP heat treatments on the size and distribution of Prior Particle Boundary(PPB) carbide precipitates, γ' volume fraction and grain size of HIP billets of Rene'95 P/M alloy has been studied. And the possibility of the elimination of PPB carbide segregation by using Pre-HIP heat treatment has been explored. The results show that Pre-HIP heat treatment can reduce the degree of PPB carbide segregation, increase the γ' volume fraction, but leave the grain size unchanged. This is mainly due to the improvement of Pre-HIP powder surface state, and precipitating environment of carbides on PPB.

·简讯·

辽宁省机械工程学会粉末冶金学会召开第四届年会

辽宁省机械工程学会粉末冶金学会第四届年会于1989年8月31日~9月1日在沈阳召开。79名代表出席大会。会议收到并交流的论文共有41篇, 其中铁基12篇、硬质合金4篇, 摩擦和减摩材料4篇, 金属陶瓷、磁性材料7篇、特殊材料4篇, 设备4篇, 其它6篇。论文作者中, 有21名作者为后起之秀。会上, 东北工学院李规华教授和中国科学院金属研究所王崇琳副研究员分别作了“辽宁省粉末冶金2000年发展设想”和“国际粉末冶金发展动态”报告。大会表彰了15名学会积极分子和一批优秀论文作者。

辽宁省机械工程学会秘书长和中国机械工程学会粉末冶金专业学会总干事出席了会议。

〔周国理供稿〕