



Hf 在 FGH4097 粉末高温合金中的 相间分配行为

张义文^{1,2}, 韩寿波^{1,2}, 刘建涛^{1,2}, 胡本芙³

- (1. 钢铁研究总院 高温材料研究所, 北京 100081;
2. 高温合金新材料北京市重点实验室, 北京 100081;
3. 北京科技大学 材料科学与工程学院, 北京 100083)

摘 要: 采用 3DAP、FEG-SEM、TEM 以及物理化学相分析方法研究 5 种 Hf 含量的 FGH4097 粉末高温合金中 Hf 在 γ' 相、MC 型碳化物和 γ 相中的分配, 以及 Hf 对 γ' 和 MC 析出相组成的影响。结果表明: 随着合金中 Hf 含量的增加, 进入各相的 Hf 量增多, Hf 进入 γ' 相的比例基本不变, 进入 MC 型碳化物的比例增大, 进入 γ 相的比例减小, 即 Hf 在 γ' 相和 MC 型碳化物的分配比逐渐减小, Hf 在 γ' 相和 γ 相中的分配比逐渐增大; Hf 主要分配在 γ' 相中, 其次分配在 MC 型碳化物中, Hf 在 MC 型碳化物中的质量浓度大约是 Hf 在 γ' 相中的 20 倍。

关键词: 粉末高温合金; FGH4097; 钪; γ' 相; MC 型碳化物; 分配

中图分类号: TG132.32, TG113.12

文献标志码: A

已报道的 Hf 元素在高温合金中作用的研究几乎都集中在普通铸造及定向凝固镍基高温合金中。镍基铸造高温合金中 Hf 的作用主要表现为对 γ' 相和 MC 型碳化物的数量和形态的影响, Hf 进入 MC 型碳化物中, 增加了 MC 型碳化物的数量, 使汉字草书状一次碳化物 MC 转变成块状, 有效地减缓了裂纹萌生和扩展; Hf 分配在 γ' 相中, 增加了 γ'/γ 共晶的数量, 促使晶界附近的立方 γ' 相变为树枝状, 形成弯曲晶界, 从而改善合金的中温强度和塑性、持久寿命以及低周疲劳寿命^[1-6]。少量研究报道^[7-13], 镍基粉末高温合金中加入的 Hf 进入 MC 型碳化物中, 形成富 Hf 的 MC 型碳化物, 提高了 MC 碳化物的稳定性, HfC 碳化物在粉末颗粒内析出, 抑制了碳化物在粉末颗粒表面析出, 有利于消除原始粉末颗粒边界组织 (Powder particle boundary structure, PPBS), 改善了 $M_{23}C_6$ 、 M_6C 和 γ' 相在晶界的分布; Hf 进入到 γ' 相中, 增加了 γ' 相数量; 从而提高合金的持久寿命、持久塑性和裂纹扩展抗力, 有助于消除缺口敏感性。

综上所述, 适量的 Hf 无论是对铸造还是对粉末镍基高温合金来说, 都会通过影响相变行为而改善合金的力学性能。因此, 为了更好地揭示其对相变行为的影响规律, 有必要首先弄清 Hf 如何在各相中分配。

多数文献报道 Hf 主要进入 γ' 相, 比如: 含有 1.5% Hf (质量分数, 下同) 的镍基铸造高温合金中约 90% Hf 进入 γ' 相中, 10% Hf 进入到 MC 型碳化物, 而在 γ 相中溶入的 Hf 量很小^[14]; 定向凝固镍基铸造高温合金 TRW VIA 中加入 0.1%~2% (质量分数) 的 Hf, 约有 70%~75% 进入 γ' 相, 剩余的 Hf 进入 MC 型碳化物和硼化物^[15]。也有的文献报道 Hf 主要进入 γ 相, 如在镍基变形高温合金 KHN67MVTJU 中加入 0.35% 的 Hf, 约有 43% Hf 进入 γ 相, 29% Hf 进入 γ' 相, 28% Hf 进入 MC 型碳化物^[16], 在镍基单晶合金中加入 0.05% 的 Hf 主要分配在 γ 相中^[17]。粉末高温合金 NASA IIB-11 中的 Hf 主要分配在 γ' 相中, 余下 Hf 大致等量地分配在 MC 型碳化物和 γ 相中^[18]。由此可见, 不同 Hf 含量的合金中 Hf 在各相间的分配不同。这主要与合金中 Hf 含量以及合金中 γ' 相和 MC 型碳化物的含量有关。

铸造高温合金中固有的组织不均匀性导致元素偏析严重, 进而影响微量元素的相间分配。而粉末高温合金是通过快速凝固合金粉末获得的, 组织均匀, 研究微量元素的相间分配规律更为有利。在粉末高温合金中, 添加 Hf 可以提高持久寿命, 比如: 当 EP741NP 合金中 Hf 的添加量由 0.07% 增加到 0.3% 时, 在 750 °C 和 650 MPa 条件下, 光滑试样的持久寿命由 141 h 提

高到 286 h, 缺口试样的持久寿命由 200 h 提高到 298 h, 但 Hf 含量过高对改善 PPB 和消除缺口敏感性作用不大^[7]。目前, 在使用的含 Hf 的镍基粉末高温合金中, 如 EP741NP、N18、RR1000 和 FGH4097 等, Hf 含量控制在 0.3%~0.75% 之间^[8-10, 19-22]。

为此, 本文作者利用 TEM、EDS、三维原子探针(3DAP)以及物理化学相分析方法, 对 5 种 Hf 含量(0、0.16、0.30、0.58 和 0.89, 质量分数, %)的 FGH4097 镍基粉末高温合金中元素 Hf 在合金相间分配进行系统研究, 确定 Hf 在各合金相中的含量和分配比率, 找出不同含量的 Hf 在相间的分配规律。

1 实验

实验材料为不同 Hf 含量的镍基粉末高温合金 FGH4097, 该合金含有固溶强化元素 Co、Cr、W、Mo, γ' 相沉淀强化元素 Al、Nb、Ti, 少量的晶界强化元素 B、Zr, 以及微量的 C 和一定量的 Hf, 其主要成分(质量分数, %)为 Co 15.75, Cr 9.0, W 5.55, Mo 3.85, Al 5.05, Ti 1.8, Nb 2.6, C 0.04, Hf 0-0.89, B 和 Zr 微量, Ni 余量。本研究中采用的 5 种 Hf 含量(质量分数, 下同)分别为 0, 0.16%, 0.30%, 0.58% 和 0.89%。使用等离子旋转电极法制备的合金粉末粒度为 50~150 μm , 采用热等静压(Hot isostatic pressing, HIP)固结成形, HIP 温度为 1200 $^{\circ}\text{C}$ 。将固结成形的试样在 1200 $^{\circ}\text{C}$ 保温 4 h 后空冷, 而后进行 3 级时效处理, 最终时效为在 700 $^{\circ}\text{C}$ 保温 15~20 h 后空冷。采用物理化学相分析方法对 5 种 Hf 含量的 FGH4097 合金进行相分析, 用恒电流法电解提取第二相 γ' 和 (MC+ M_6C + M_3B_2), 然后用电化学法分离 γ' 相和微量相 (MC+ M_6C + M_3B_2), 用化学法分离 MC 型碳化物和 (M_6C + M_3B_2) 相, 再后用 X 射线衍射 (APD-10 型 X 射线衍射仪) 确定相的类型, 最后用化学分析方法定量测定相的组成和含量。采用 IMAGO LEAP 3000 HRTM 型三维原子探针 (3DAP) 分析 Hf 元素在合金中的分布, 采用 JEOL-2100 型透射电镜 (TEM) 对析出相作选区电子衍射 (SAD), 并采用其附配的能谱仪 (EDS) 进行成分分析, 利用 ZEISS SUPRA 55 型场发射扫描电镜 (FEG-SEM) 观察 γ' 相形貌。

2 实验结果

2.1 合金中的相组成

5 种 Hf 含量 FGH4097 合金中相含量的物理化学

相分析结果如表 1 所列。由表 1 可知, 5 种 Hf 含量的 FGH4097 合金均由基体 γ 相、 γ' 相、MC 型碳化物以及微量的 M_6C 型碳化物和 M_3B_2 型硼化物组成, γ' 相和 MC 型碳化物为主要第二相。随着合金中 Hf 含量的增加, γ' 相含量略有增加, MC 型碳化物含量增加。 γ' 相占 62% 左右, MC 型碳化物不超过 0.34%, M_6C 型碳化物和 M_3B_2 型硼化物总量不超过 0.21%。由此可见, 添加不同 Hf 含量没有改变 FGH4097 合金组成相的种类。

表 1 不同 Hf 含量 FGH4097 合金中的相含量

Table 1 Mass fraction of phases in FGH4097 with different Hf additions

Hf mass fraction in alloy/%	Mass fraction of phase in alloy/%			
	γ	γ'	MC	$\text{M}_6\text{C}+\text{M}_3\text{B}_2$
0	37.68	61.93	0.264	0.128
0.16	37.50	62.08	0.266	0.151
0.30	37.38	62.18	0.270	0.172
0.58	37.06	62.45	0.293	0.195
0.89	36.77	62.69	0.338	0.210

图 1 所示为经热处理后的 0.30% Hf 合金中 γ' 相的形貌。由图 1 可见, FGH4097 合金中存在 3 种尺寸的 γ' 相: 晶界处大尺寸长条状 γ' 相为一次 γ' 相 (γ'_{I}), 晶内方形 γ' 相为二次 γ' 相 (γ'_{II}), 主要是在冷却过程中形成

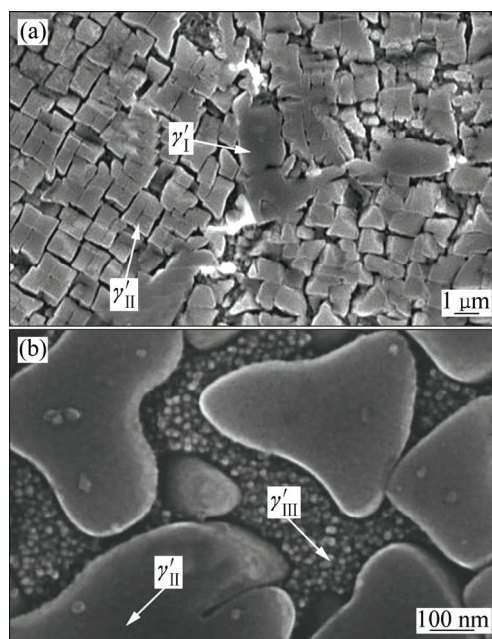


图 1 0.30% Hf 合金中 γ' 相的形貌

Fig. 1 Morphologies of γ' phase in FGH4097 with 0.30% Hf

的。在二次 γ' 相之间的细小球状 γ' 相为三次 γ' 相(γ'_{III}),主要为时效过程补充析出而形成的。

2.2 Hf在不同相中的定性分析

用物理化学相分析方法对 Hf 在相间分配进行了定量分析。结果表明, γ 相、 γ' 相、MC 型碳化物和($M_6C+M_3B_2$)相中都含有 Hf。由于 M_6C 和 M_3B_2 化学和电化学性质非常接近,无法用物理化学相分析方法将二者分离,因此,不能判定 Hf 是进入 M_6C 相还是 M_3B_2 相。

采用 TEM 和 EDS 对 MC 型碳化物进行了分析,结果如图 2 所示。从图 2(b)中 SAD 谱的标定结果可以判定,方块状析出物为 MC 型碳化物;并从图 2(c)所示的 EDS 结果可知,MC 型碳化物中含有 Hf。

采用 TEM 和 EDS 对 M_6C 相也进行了分析,结果如图 3 所示。从图 3(b)中的 SAD 谱的标定结果可以判

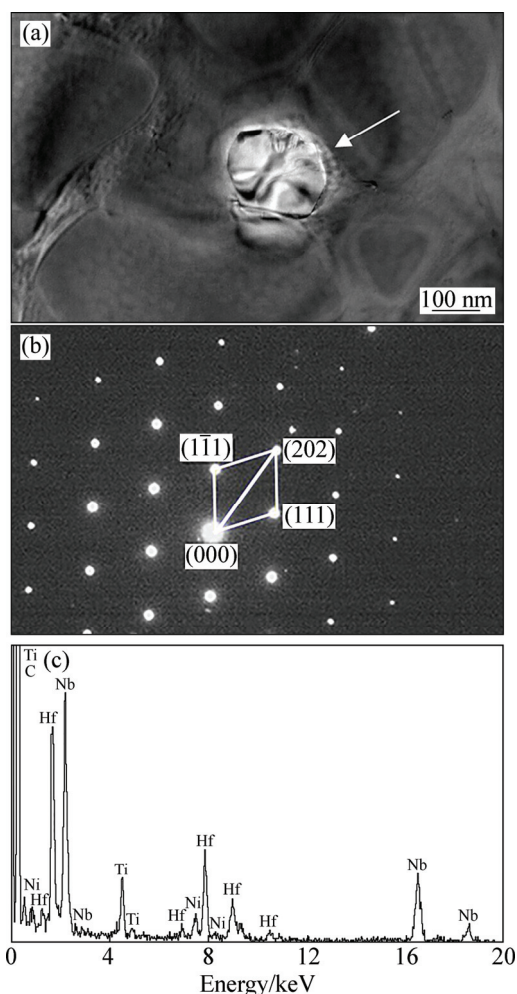


图 2 0.89%Hf 合金中 MC 型碳化物形貌、SAD 谱和 EDS 谱

Fig. 2 MC phase in FGH4097 alloy with 0.89%Hf: (a) TEM image; (b) Indexed SAD pattern of MC; (c) EDS pattern

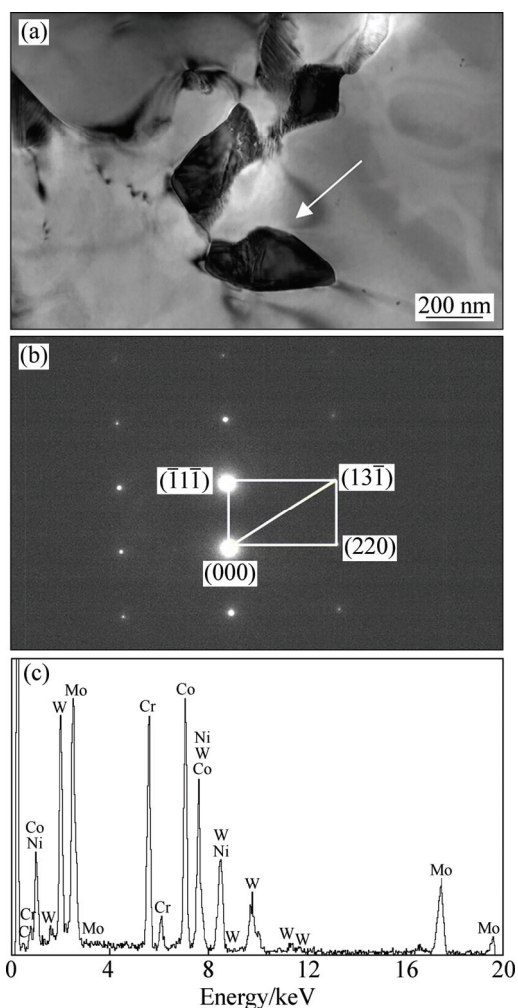


图 3 0.89%Hf 合金中的 M_6C 相形貌及 SAD 谱和 EDS 谱
Fig. 3 TEM image (a), indexed SAD pattern of M_6C (b) and EDS pattern (c) of M_6C phase in FGH4097 alloy with 0.89%Hf

定方块状析出物为 M_6C 相,从图 3(c)所示的 EDS 结果可知, M_6C 相中不含 Hf。

由上述分析结果可以得出, MC 型碳化物中含有 Hf, M_6C 相中不含 Hf, M_3B_2 相中存在微量的 Hf,这与文献[15]报道的结果一致。

对含 0.89%Hf 合金中的一次 γ' 相(γ'_{I})和二次 γ' 相(γ'_{II})进行了 EDS 分析,结果如图 4 所示。由图 4 可见,一次 γ' 相(γ'_{I})和二次 γ' 相(γ'_{II})中除富含 Ni、Al、Co、Ti、Nb 外,还含有 Hf。

FGH4097 合金中 γ' 相含量在 60%以上,由图 1(b)可知,三次 γ' 相间距约为 20 nm,在 EPMA 和 TEM 中使用的 EDS 的空间分辨率分别为约 1 μm 和 30 nm,均大于三次 γ' 相间距。为分析 γ' 相和基体 γ 相中的 Hf 元素,采用 3DAP 分析方法。3DAP 探测的区域大小为 78 nm $\times$ 77 nm $\times$ 227 nm, Al、Ti、Hf、Cr 和 Co 原子的三维空间分布如图 5 所示。由富集 Al、Ti 和 Hf

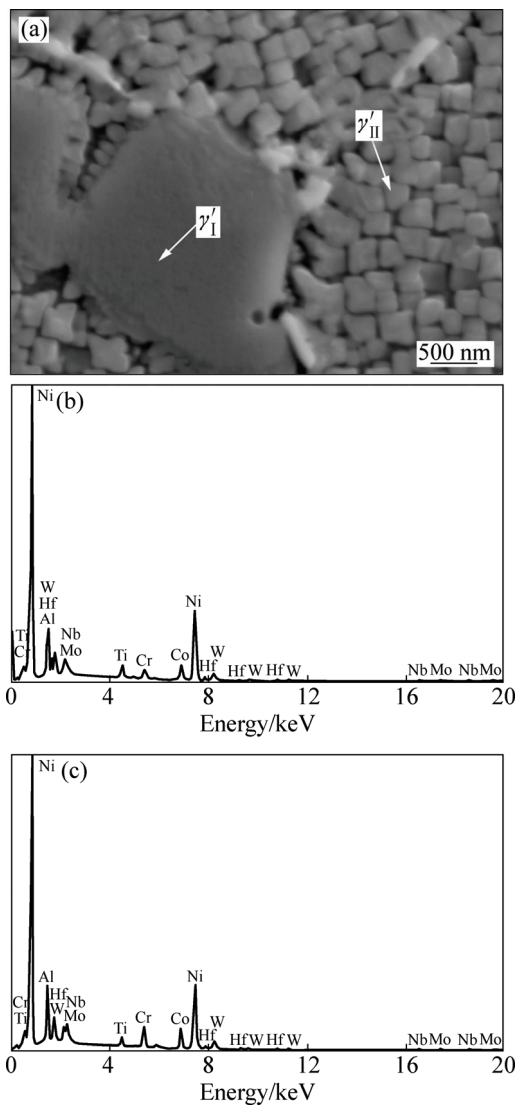


图 4 0.89% Hf 合金中 γ' 相显微组织和 EDS 分析结果
Fig. 4 Microstructure of FG4097 alloy with 0.89% Hf and its EDS patterns: (a) Microstructure; (b) EDS spectrum of primary γ' ; (c) EDS spectrum of secondary γ'

原子的区域可以确定为 γ' 相，由富集 Cr 和 Co 原子的区域可以确定为基体 γ 相。可见， γ' 相和基体 γ 相中均含有 Hf ， Hf 主要存在于 γ' 相中， γ 相中 Hf 含量很少。

综合上述分析结果表明， Hf 主要分布在 γ' 相和 MC 型碳化物中。

2.3 各合金相中 Hf 含量的定量分析

表 2 和 3 所列分别为不同 Hf 含量 FG4097 合金中 γ' 相和 MC 型碳化物的化学组成。由表 2 和表 3 可知，FG4097 合金中加入 Hf ， γ' 相的组成由 $(\text{Ni}, \text{Co})_3(\text{Al}, \text{Ti}, \text{Nb})$ 变为 $(\text{Ni}, \text{Co})_3(\text{Al}, \text{Ti}, \text{Nb}, \text{Hf})$ ， MC 型碳

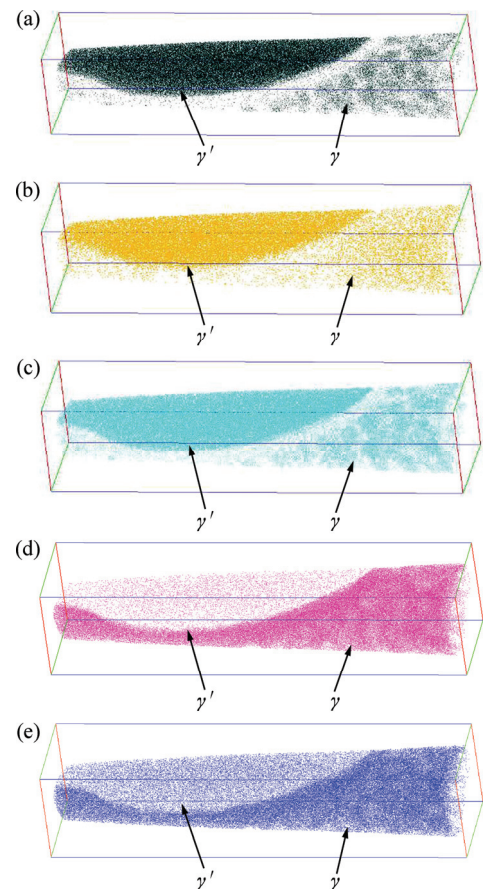


图 5 0.89% Hf 合金中 Ti 、 Hf 、 Al 、 Cr 和 Co 原子分布
Fig. 5 3DAP distribution of atoms in FG4097 alloy with 0.89% Hf: (a) Ti ; (b) Hf ; (c) Al ; (d) Cr ; (e) Co

表 2 γ' 相的化学组成
Table 2 Constitutions of γ' phase in FG4097 alloys with different Hf additions

Hf mass fraction in alloy/%	Composition of γ' phase
0	$(\text{Ni}_{0.852}\text{Co}_{0.148})_3(\text{Al}_{0.783}\text{Ti}_{0.129}\text{Nb}_{0.088})$
0.16	$(\text{Ni}_{0.854}\text{Co}_{0.146})_3(\text{Al}_{0.781}\text{Ti}_{0.129}\text{Nb}_{0.088}\text{Hf}_{0.002})$
0.30	$(\text{Ni}_{0.855}\text{Co}_{0.145})_3(\text{Al}_{0.778}\text{Ti}_{0.129}\text{Nb}_{0.088}\text{Hf}_{0.005})$
0.58	$(\text{Ni}_{0.856}\text{Co}_{0.144})_3(\text{Al}_{0.773}\text{Ti}_{0.129}\text{Nb}_{0.088}\text{Hf}_{0.010})$
0.89	$(\text{Ni}_{0.857}\text{Co}_{0.143})_3(\text{Al}_{0.767}\text{Ti}_{0.129}\text{Nb}_{0.088}\text{Hf}_{0.016})$

表 3 MC 型碳化物的化学组成
Table 3 Constitutions of MC carbide in FG4097 alloys with different Hf additions

Hf mass fraction in alloy/%	Composition of MC carbide
0	$(\text{Nb}_{0.664}\text{Ti}_{0.336})\text{C}$
0.16	$(\text{Nb}_{0.654}\text{Ti}_{0.323}\text{Hf}_{0.023})\text{C}$
0.30	$(\text{Nb}_{0.642}\text{Ti}_{0.308}\text{Hf}_{0.050})\text{C}$
0.58	$(\text{Nb}_{0.619}\text{Ti}_{0.280}\text{Hf}_{0.101})\text{C}$
0.89	$(\text{Nb}_{0.574}\text{Ti}_{0.253}\text{Hf}_{0.173})\text{C}$

表 4 Hf 在 FGH4097 合金各相中的分配量和进入各相的比例

Table 4 Mass fraction of Hf partitioned to different phases and corresponding partition ratio

Hf mass fraction in alloy/%	Hf mass fraction in phases/%				Hf proportion in phases/%			
	γ'	MC carbide	γ	M_3B_2 boride	γ'	MC carbide	γ	M_3B_2 boride
0.16	0.135	0.012	0.011	0.002	84.4	7.5	6.9	1.2
0.30	0.255	0.024	0.015	0.006	85.0	8.0	5.0	2.0
0.58	0.505	0.048	0.019	0.008	87.1	8.3	3.3	1.3
0.89	0.760	0.090	0.027	0.013	85.4	10.1	3.0	1.5

化物的组成由(Nb,Ti)C 变为(Nb,Ti,Hf)C; 随着合金中 Hf 添加量的提高, γ' 相中 Hf 含量随之升高, 但 Al 含量随之减少, Ti、Nb 含量保持不变; MC 型碳化物中 Hf 含量也随之升高, Nb、Ti 含量随之减少。

表 4 所列为 4 种 Hf 含量的 FGH4097 合金中 Hf 在各相中的分配量(Hf 在对应相中的质量占合金的质量分数, 下同)和 Hf 进入各相的比例(进入各相的 Hf 量占添加 Hf 总量的分数, 下同)的物理化学相分析结果。由表 4 可知, 随着合金中 Hf 含量的增加, 进入各相的 Hf 量增多, Hf 进入 γ' 相的比例基本不变, 进入 MC 型碳化物的比例增大, 进入 γ 相的比例减小。

3 讨论

3.1 Hf 在 MC 型碳化物及 γ' 相中的分配

众所周知, 合金中各种相的组成元素之间能够任意彼此以置换方式发生相互溶解必须满足如下条件: 点阵结构相同, 相中金属原子外层价电子结构(电负性)相近, 原子尺寸相差小于 10%。与 Ni 原子相比 Hf 的原子半径更接近 Al 的, Hf 的电负性远小于 Ni 的, 而与 Al 的较接近, 晶体结构与 Al 的近似。因此, Hf 进入 γ' 相中可占据 Al 原子位置。实验结果表明, 随着合金中 Hf 加入量的增加, γ' 相中 Hf 含量逐渐增加, Al 含量逐渐减少, 表明 Hf 以置换方式取代部分 Al 原子, 而 Ti、Nb 含量保持不变。由表 2 可计算出, 当 Hf 含量为 0.16%, 0.30%, 0.58%和 0.89%时, γ' 相中 Al 被 Hf 置换的量分别为 0.2%, 0.5%, 1.0%和 1.6%。

碳化物在合金中的相对稳定性取决于合金元素与 C 的亲合力, 即合金元素与 C 之间形成共价键倾向的强弱。Hf 元素是过渡族元素, 它与碳的亲合力大小主要取决于其 d 层电子数。金属元素的 d 层电子数越少, 它和 C 的亲合力就越大, 形成的碳化物在合金中也就越稳定。Hf 是属第六周期元素中 5d 层电子数最少元素, 所以 Hf 与 Ti 一样是强碳化物形成元素, 能够形成稳定的 MC 型碳化物。在合金中如果多种碳化物形

成元素同时存在, 一般强碳化物形成元素优先与 C 结合形成其碳化物。FGH4097 合金中由于 Nb 的添加量(2.6%)远大于 Hf 和 Ti 元素的, 所以在合金液态时优先形成以 Nb 为主的一次碳化物 NbC。合金中添加 Hf 时, 与 NbC 和 TiC 相比, HfC 的生成吉布斯自由能最低^[23], 又能满足置换所需的所有条件, 所以 Hf 可置换 Nb 和 Ti 形成复合 MC 型碳化物。实验结果表明, 随着 Hf 加入量的增加, MC 型碳化物中 Ti 和 Nb 被置换量增大, 形成以 NbC 为主含 Hf 的 MC 型碳化物。由表 3 可计算出, MC 型碳化物中 Ti 和 Nb 分别被 Hf 置换的比例基本相同, 约为 1:1, 与合金中 Hf 含量关系不大; Hf 含量为 0.16%, 0.30%, 0.58%和 0.89%时, MC 型碳化物中 Nb 和 Ti 被 Hf 置换的量分别为 1.0%和 1.3%, 2.2%和 2.8%, 4.5%和 5.6%, 9.0%和 8.3%。

3.2 Hf 在相间的分配比

由表 4 可知, 随着合金中 Hf 含量的增加, Hf 进入 γ' 相的比例基本不变, 进入 MC 型碳化物的比例逐渐增大, 进入 γ 相的比例逐渐减小, 即 Hf 在 γ' 相和 MC 型碳化物的分配比 R_1 逐渐减小, 在 γ' 相和 γ 相的分配比 R_2 逐渐增大。由表 4 中的数据可以计算出 R_1 和 R_2 值, 结果如表 5 所示。 R_1 和 R_2 值与文献[14, 24]报道的是一致的。这表明 Hf 主要分配在 γ' 相中, 其次分配在 MC 型碳化物中。

通常认为 Hf 主要进入 γ' 相, 其次进入 MC 型碳化

表 5 Hf 在 γ' 相和 MC 型碳化物的分配比 R_1 和 Hf 在 γ' 相和 γ 相的分配比 R_2

Table 5 Partition ratios R_1 and R_2 in FGH4097 alloys with different Hf additions

Hf mass fraction in alloy/%	R_1	R_2
0.16	1:0.089	1:0.081
0.30	1:0.094	1:0.059
0.58	1:0.095	1:0.038
0.89	1:0.118	1:0.036

表 6 Hf 在 γ' 相和 MC 型碳化物中的质量浓度

Table 6 Mass concentration of Hf in γ' phase and carbide in FGH4097 alloys with different Hf additions

Hf mass fraction in alloy/%	Mass concentration of Hf in γ' phase/(kg·m ⁻³)	Mass concentration of Hf in MC carbide/(kg·m ⁻³)	Ratio of Hf mass concentration in γ' phase to MC carbide
0.16	17	318	1:19
0.30	33	645	1:20
0.58	68	1249	1:18
0.89	97	2147	1:22

物,是指 Hf 的质量分配。这在铸造高温合金已有的研究工作和本研究工作结果中已经得到证实。如果从热力学上讲,Hf 应该全部分配在 MC 型碳化物中,而实际上,高温合金中的 C 含量不足以接纳全部 Hf,剩余的 Hf 会进入 γ' 相。虽然 γ' 相中 Hf 的质量含量远高于 MC 型碳化物中 Hf 的质量含量,但是,由于 FGH4097 合金中 γ' 相含量高于 MC 型碳化物,实际上 γ' 相中 Hf 的浓度远低于 MC 型碳化物中 Hf 的浓度。实验用的 5 种 Hf 含量 FGH4097 合金的密度取值为 8.30 g/cm³,Nb、Ti、Hf 和 C 的摩尔质量分别取 92.9、47.9、178.5 和 12.0 g/mol,NbC、TiC 和 HfC 的密度分别取 7.82、4.92 和 12.67 g/cm^[23],合金中 γ' 相的体积分数是质量分数的 1.04 倍^[25]。利用表 1、3、4 中的相关数据,可以计算出 Hf 在 γ' 相和 MC 型碳化物中的质量浓度(单位体积合金中 Hf 的质量),结果如表 6 所示。由表 1、表 4 和表 6 可知,随着合金中 Hf 含量的增加, γ' 相和 MC 型碳化物量增加,Hf 进入 γ' 相和 MC 型碳化物的量也增多,而 γ' 相中 Hf 的质量浓度远低于 MC 型碳化物中的质量浓度,但 γ' 相的量远高于 MC 型碳化物的量,故大部分 Hf 进入 γ' 相。Hf 在 MC 型碳化物和 γ' 相中的质量浓度比与合金中 Hf 含量关系不大,Hf 在 MC 型碳化物中的质量浓度大约是 Hf 在 γ' 相中的 20 倍。

3.3 Hf 在相间的分配对相组成的影响

Hf 进入 γ' 相和 MC 型碳化物,不仅改变 γ' 相和 MC 型碳化物的组成(见表 2 和 3),同时也影响 γ 相的组成。物理化学相分析结果表明,随着合金中 Hf 含量的增加, γ 相中 Co、Cr、W 和 Mo 的含量也随之增加(见表 7)。这是由于随着合金中 Hf 含量的增加, γ' 相和 MC 型碳化物量增加, γ 相中 Al、Ti、Nb、Hf 和 C 含量减少,导致 Co、Cr、W 和 Mo 在 γ 相的浓度增大。

3.4 在不同温度下 Hf 在相间的分配

JMatPro 计算结果表明(见图 6):在含 0.3%Hf 的

表 7 不同 Hf 含量 FGH4097 合金中 γ 相中几种元素的含量

Table 7 Element content in γ phases of FGH4097 alloys with different Hf additions

Hf mass fraction in alloy/%	Mole fraction/%			
	Co	Cr	Mo	W
0	0.256	0.227	0.041	0.018
0.16	0.258	0.227	0.042	0.019
0.30	0.260	0.228	0.042	0.019
0.58	0.261	0.229	0.042	0.019
0.89	0.265	0.231	0.043	0.019

合金中,当液态合金冷却至液固相线区间(约 1351~1281 °C)时,液相(L)、固相(γ 相)以及一次 MC 型碳化物同时存在,其中 γ 相在约 1351 °C 时开始形成,MC 型碳化物在约 1322 °C 时开始形成,此时 Hf 主要存在于液相中,少量 Hf 进入 MC 型碳化物和 γ 相。在 1300 °C 下有 48% 的 Hf 进入液相,有 17% 的 Hf 进入 MC 型碳化物,余下 35% 的 Hf 进入 γ 相中。随着凝固温度降低,在 1281 °C 时,液相完全转变成 γ 相,此时 Hf 主要保留在 γ 相中,部分在 MC 型碳化物中;在 1250 °C 下有 57% 的 Hf 进入 γ 相,43% 的 Hf 进入了 MC 型碳化物中。当温度降低至 γ' 相固溶温度线(1200 °C)以下时,从合金中析出 γ' 相,Hf 开始进入 γ' 相中,主要存在于 MC 中,如在 1190 °C 下有 48% 的 Hf 进入 MC 型碳化物中,48% 的 Hf 进入 γ 相中,4% 的 Hf 进入 γ' 相中,在 950 °C 下则有 72% 的 Hf 进入 MC 型碳化物中,24% 的 Hf 进入 γ' 相中,4% 的 Hf 进入 γ 相中。当温度继续降低,析出 γ' 相量增多,进入 γ' 相中的 Hf 也增多,而 MC 型碳化物由于发生转变而不断减少,相对进入 MC 型碳化物中的 Hf 相应减少,在 700 °C 下有 16% 的 Hf 进入 MC 型碳化物中,83% 的 Hf 进入 γ' 相中,只有 1% 的 Hf 进入 γ 相中(见表 8)。在 700 °C 下 γ' 相中的 Hf 明显增多,达到 0.248%Hf(约 83%),与实验测定的 0.255%Hf(85%)进入 γ' 相大致相符(见表 4)。

以 700 °C 为例计算说明如下:由图 6(a)和(b)可知,

在 700 °C 下合金中存在 γ' 相、 γ 相和 MC 型碳化物, 3

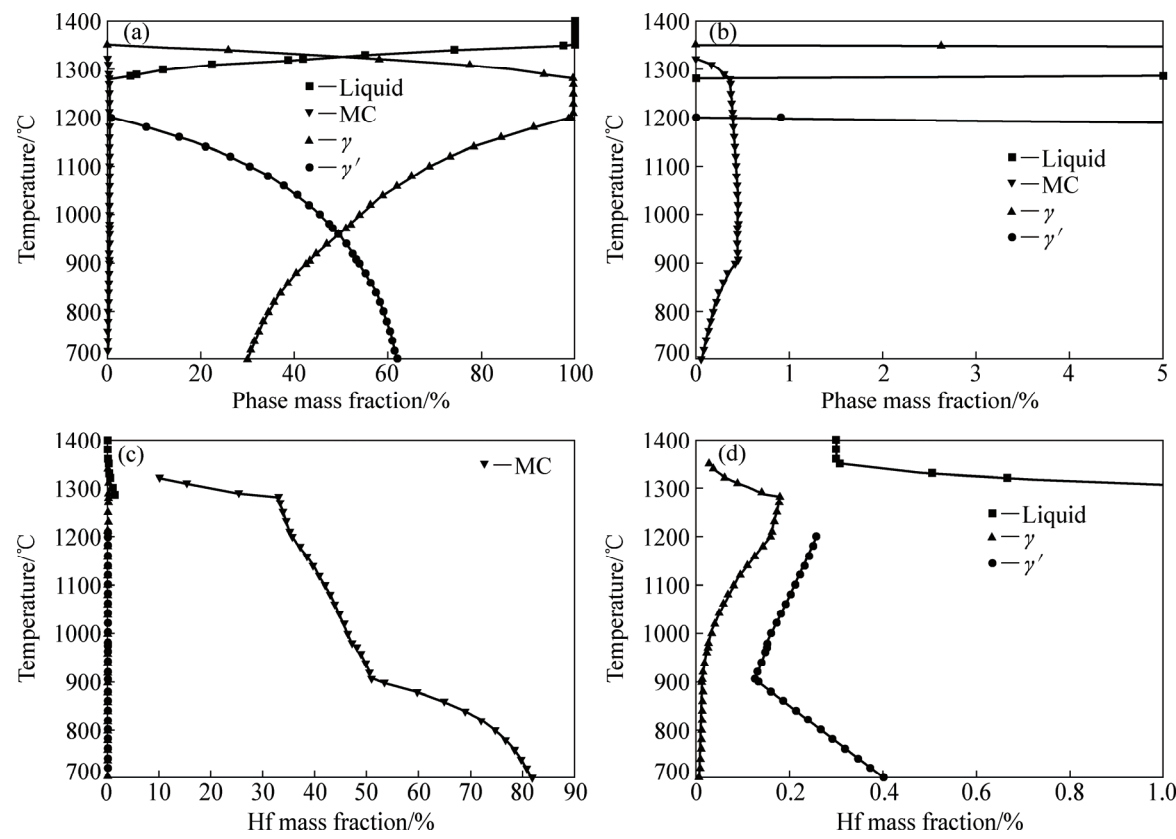


图 6 含 0.3%Hf 合金中平衡相图及不同相中 pH 含量的 JMatPro 计算结果

Fig. 6 Equilibrium phase diagram ((a), (b)) and Hf mass fraction in different phases ((c), (d)) at various temperatures calculated by JMatPro

表 8 0.30%Hf 的 FGH4097 合金中不同相中 Hf 含量随温度的变化

Table 8 Hf content in precipitations of FGH4097 with 0.30% Hf addition at different temperatures

Temperature/℃	Phase	Hf proportion in phases/%			
		<i>L</i>	<i>γ</i>	MC	<i>γ'</i>
1330	<i>L</i> + <i>γ</i>	93	7	—	—
1300	<i>L</i> + <i>γ</i> +MC	48	35	17	—
1250	<i>γ</i> +MC	—	57	43	—
1190	<i>γ</i> +MC+ <i>γ'</i>	—	48	48	4
950	<i>γ</i> +MC+ <i>γ'</i>	—	4	72	24
810	<i>γ</i> +MC+ <i>γ'</i>	—	2	49	49
700	<i>γ</i> +MC+ <i>γ'</i>	—	1	16	83

种相的含量分别为 61.9%、29.8%和 0.06%。由图 6(c)和(d)可知,在 700 ℃下在 γ' 相、 γ 相和 MC 型碳化物中 Hf 含量分别为 0.4%、0.01%和 81.7%,由此计算出 Hf 进入 γ' 相、 γ 相和 MC 型碳化物中的量占合金中 Hf 含量的分数分别为 83%、1%和 16%。

综合上述计算结果表明,在高温固态下 Hf 主要分配在 γ 相中,其次分配在 MC 型碳化物中。随着温度降低,从 γ 相开始析出 γ' 相时,Hf 开始分配在 γ' 相中,Hf 分配在 γ 相中的量减少,分配在 MC 型碳化物中的量增加,Hf 主要分配在 γ 相中;从 1190 ℃开始,Hf 分配在 γ' 相中的量增加,分配在 γ 相中的量进一步减少,Hf 主要分配在 MC 型碳化物中;从 810 ℃开始,Hf 主要分配在 γ' 相中,其次分配在 MC 型碳化物中。

由上述分析可知,Hf 元素在相间分配是在合金凝固过程和后续热处理过程中进行的。

3.5 C 含量对 Hf 在相间的分配的影响

由于 Hf 和 C 的亲合力很大,HfC 的生成吉布斯自由能很低,Hf 和 C 结合生成 HfC 使合金体系的吉布斯自由能降低。由于 Hf 的原子半径比 Ni 和 Al 的大,Hf 进入 γ 相和 γ' 相中,占据 γ 相中 Ni 原子位置和 γ' 相中 Al 原子位置,造成 γ 相和 γ' 相产生晶格畸变,使合金体系的吉布斯自由能升高。如果合金中 C 含量很高,所有的 Hf 首先与 C 结合生成 HfC,进入 MC 型碳化物,除非合金中添加的 Hf 足够多,以至于 Hf

消耗掉合金中所有的 C, 多余的 Hf 才会进入 γ' 相。在普通铸造及定向凝固镍基高温合金中 C 含量较高, 大都在 0.13% 以上, 镍基粉末高温合金中 C 含量较低, 一般控制在 0.02%~0.05% 之间^[8-10, 19-20]。可以预测, 与 C 含量较高的镍基铸造高温合金相比, 镍基粉末高温合金中 Hf 在 MC 型碳化物中的质量分配要低, Hf 在 γ' 相中的质量分配要高。比如: 对于含 0.13%C 的镍基铸造高温合金 TRW VIA, 当 Hf 含量为 0.4% 时, 有 18% 的 Hf 进入 MC 型碳化物, 有 75% 的 Hf 进入 γ' 相^[15], 而含 0.04%C 的 FGH4097 合金, 当 Hf 含量为 0.3% 时, 只有 8% 的 Hf 进入 MC 型碳化物, 有 85% 的 Hf 进入 γ' 相(见表 4)。

本文作者研究发现, 当 FGH4097 合金中 Hf 含量不同时, Hf 在 MC 型碳化物、 γ' 相、 γ 相中的分配比不同。Hf 主要分配在 γ' 相中, 其次分配在 MC 型碳化物中; Hf 在 MC 型碳化物中的质量浓度大约是 Hf 在 γ' 相中的 20 倍。这一研究结果在已有的研究工作中未见报道。

4 结论

1) 不同 Hf 含量的 FGH4097 合金中除含有基体 γ 相以外, γ' 相和 MC 型碳化物为主要组成相, 还存在微量的 M_6C 型碳化物和 M_3B_2 型硼化物。Hf 促进 γ' 相和 MC 型碳化物析出, Hf 主要进入 γ' 相和 MC 型碳化物, 微量的 Hf 进入 M_3B_2 型硼化物, M_6C 型碳化物中未观测到 Hf。

2) Hf 的加入量不同, 其在相间的分配比不同。随着合金中 Hf 含量的增加, 进入各相的 Hf 量增多, Hf 进入 γ' 相的比例基本不变, 进入 MC 型碳化物的比例增大, 进入 γ 相的比例减小, 即 Hf 在 γ' 相和 MC 型碳化物的分配比 R_1 逐渐减小, Hf 在 γ' 相和 γ 相的分配比 R_2 逐渐增大。

3) 从质量上看, Hf 主要分配在 γ' 相中, 其次分配在 MC 型碳化物中。从浓度上看, γ' 相中 Hf 的浓度远低于 MC 型碳化物中 Hf 的浓度, 在 0.16%~0.89% Hf 范围内, Hf 在 MC 型碳化物和 γ' 相中的质量浓度比与合金中 Hf 含量关系较小, Hf 在 MC 型碳化物中的质量浓度大约是 Hf 在 γ' 相中的 20 倍。这表明从单位体积合金中 Hf 的质量分配上看, Hf 主要分配在 MC 型碳化物中, 其次分配在 γ' 相中。

4) Hf 进入 γ' 相, 置换 Al 原子, 改变 γ' 相的元素组成, 使 γ' 相变为 $(Ni, Co)_3(Al, Ti, Nb, Hf)$ 。Hf 进入 MC 型碳化物, 置换 Ti 和 Nb 原子, 也改变 MC 型碳化物

的元素组成, 使 MC 型碳化物变为 $(Nb, Ti, Hf)C$ 。

REFERENCES

- [1] DUHL D N, SULLIVAN C P. Some effects of hafnium additions on the mechanical properties of a columnar-grained nickel-based superalloy[J]. *Journal of Metals*, 1971, 23(7): 38-40.
- [2] KOTVAL P S, VENABLES J D, CALDER R W. The role of hafnium in modifying the microstructure of cast nickel-base superalloys[J]. *Metallurgical Transactions*, 1972, 3(2): 453-458.
- [3] 王罗宝, 陈荣章, 王玉屏. 定向工艺和钎含量对一种镍基高温合金的影响[J]. *航空材料*, 1982, 2(2): 1-7.
WANG Luo-bao, CHEN Rong-zhang, WANG Yu-ping. Influences of directionally solidified techniques and Hf content on a nickel base superalloy[J]. *Aeronautical Materials*, 1982, 2(2): 1-7.
- [4] 郑运荣, 蔡玉林, 阮中慈, 马书伟. Hf 和 Zr 在高温材料中作用机理研究[J]. *航空材料学报*, 2006, 26(3): 25-34.
ZHENG Yun-rong, CAI Yu-lin, RUAN Zhong-ci, MA Shu-wei. Investigation of effect mechanism of Hafnium and Zirconium in high temperature materials[J]. *Journal of Aeronautical Materials*, 2006, 26(3): 25-34.
- [5] DAHL J M, DANESI W F, DUNN R G. The partitioning of refractory metal elements in hafnium-modified cast nickel-base superalloys[J]. *Metallurgical Transactions*, 1973, 4(4): 1087-1096.
- [6] DOHERTY J E, KEAR B H, GIAMEI A F. On the origin of the ductility enhancement in Hf-doped Mar-M200[J]. *Journal of Metals*, 1971, 23(11): 59-62.
- [7] BELOV A F, ANOSHKIN N F, FATKULLIN O Sh. Alloying character of powder metallurgy superalloy[M]. BANNYKH O A. Heat resistant steel and nickel base high temperature alloy[M]. Moscow: Science Press, 1984: 31-40. (in Russian)
- [8] RADAVIDH J, CARNEIRO T, FURRER D. The microstructure and mechanical properties of EP741NP powder metallurgy disc material[C]//REED R C, GREEN K A, CARON P. Superalloys 2008. Pennsylvania: TMS, 2008: 63-72.
- [9] HARDY M C, ZIRBEL B, SHEN G. Developing damage tolerance and creep resistance in a high strength nickel alloy for disc applications[C]//GREEN K A, POLLOCK T M, HARADA H. Superalloys 2004. Pennsylvania: TMS, 2004: 83-90.
- [10] STARINK M J, REED P A S. Thermal activation of fatigue crack growth: Analysing the mechanisms of fatigue crack propagation in superalloys[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2008, 491(2): 279-289.
- [11] EVANS D J, ENG R D. Development of a high strength hot isostatically pressed(HIP) disk alloy, MERL76[C]//HAUSNER H H, ANTES H W, SMITH G D. Modern developments in powder metallurgy. Washington: MPIF and APML, 1982, 14: 51-63.
- [12] BLACKBURN N J, SPRAGUE R A. Production of components by hot isostatic pressing of nickel-base superalloy powders[J].

- Metals Technology, 1977, 4(8): 388–395.
- [13] EVERITT S, STARINK M J, PANG H T. A comparison of high temperature fatigue crack propagation in various subsolvus heat treated turbine disc alloys[J]. Material Science and Technology, 2007, 23: 1419–1423.
- [14] 甄宝林, 张绍津. 加 Hf 镍基合金相的组成和析出规律[J]. 钢铁研究总院学报, 1981(1): 65–70.
ZHEN Bao-lin, ZHANG Shao-jin. The phase composition and the rules of the phase precipitation in Hf-bearing nickel base superalloy[J]. Central Iron and Steel Research Institute Technical Bulletin, 1981(1): 65–70.
- [15] MASLEKOV S B, BUROVA N N, MAKULOV O V. Effect of hafnium on the structure and properties of nickel-base alloys[J]. Metal Science and Heat Treatment, 1980(4): 45–46. (in Russian)
- [16] ZIMINA L N, BUROVA N N, MAKUSHOK O V. Effect of hafnium on the structure and properties of wrought nickel-base alloys[J]. Metal Science and Heat Treatment, 1986(2): 39–43. (in Russian)
- [17] AMOUYAL Y, SEIDMAN D N. The role of hafnium in the formation of misoriented defects in Ni-based superalloys[J]. Acta Materialia, 2011, 59: 3321–3333.
- [18] MINER R V. Effects of C and Hf concentration on phase relations and microstructure of a wrought powder-metallurgy superalloy[J]. Metallurgical Transactions A, 1977, 8(2): 259–263.
- [19] FLAGEOLET B, VILLECHAISE P, JOUIAD M. Ageing characterization of the powder metallurgy superalloy N18[C]/GREEN K A, POLLOCK T M, HARADA H. Superalloys 2004. Pennsylvania: TMS, 2004: 371–379.
- [20] WLODEK S T, KELLY M, ALDEN D. The structure of N18[C]/ANTOLOVICH S D, STUSRUD R W, MACKAY R A. Superalloys 1992. Pennsylvania: TMS, 1992: 467–476.
- [21] BOITTIN G, LOCQ D, RAFRAY A. Influence of γ' precipitate size and distribution on LCF behavior of a PM disk superalloy[C]/HURON E S, REED R C, HARDY M C. Superalloys 2012. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc, 2012: 167–176.
- [22] ROLPH J, PREUSS M, IQBAL N. Residual stress evolution during the manufacture of aerospace forgings[C]/HURON E S, REED R C, HARDY M C. Superalloys 2012. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc, 2012: 881–891.
- [23] SAMSONOV G V, VINICKJI I M. Refractory compound[M]. 2nd ed. Moscow: Metallurgical Industry Press, 1976: 150. (in Russian)
- [24] 钢铁研究总院化学分析室. 高温合金的 γ' 相分析[J]. 新金属材料, 1977(5): 60–69.
Department of chemical analysis, Central Iron and Steel Research Institute. γ' phase analyse of superalloys[J]. New Metallic Material, 1977(5): 60–69.
- [25] 叶锐增, 孙金贵, 葛占英. 某些计算公式在 GH220 合金中的应用[J]. 北京钢铁学院学报, 1998(6): 45–50.
YE Rui-zeng, SUN Jin-gui, GE Zhan-ying. Application of some calculating formula to superalloy GH220[J]. Journal of Beijing University of Iron and Steel Technology, 1998(6): 45–50.

Partition behavior of Hf among phases in nickel-based powder metallurgy superalloy FGH4097

ZHANG Yi-wen^{1,2}, HAN Shou-bo^{1,2}, LIU Jian-tao^{1,2}, HU Ben-fu³

(1. High Temperature Material Institute, Central Iron and Steel Research Institute, Beijing 100081, China;

2. Beijing Key Laboratory of Advanced High Temperature Materials, Beijing 100081, China;

3. School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: The partition behavior of hafnium (Hf) among different phases in FGH4097 powder metallurgy (PM) superalloy with different Hf additions and its effects on the precipitation behavior of γ' phase, MC carbide and γ phase were studied by means of 3DAP, FEG-SEM, TEM and physiochemical phase analysis. The results show, that with increasing Hf addition, the contents of Hf in different phases increase, the mass fraction of Hf in γ' phase almost keeps unchanged, the mass fraction of Hf in MC carbide increases and that in γ matrix decreases, which means that the partition ratio of Hf between γ' phase and MC carbide decreases while the ratio between γ' phase and γ matrix increases. Mass content of Hf partitioned to γ' phase is much more than that partitioned to MC carbide, while the mass concentration of Hf in carbide is as much as 20 times of that in γ' phase.

Key words: powder metallurgy superalloy; FGH4097; hafnium; γ' phase; MC carbide; partition

Foundation item: Project (2014DFR50330) supported by International Science and Technology Cooperation Program of China

Received date: 2015-04-19; **Accepted date:** 2015-11-24

Corresponding author: ZHANG Yi-wei; Tel: +86-10-62186736; E-mail: yiwen64@126.com

(编辑 龙怀中)