

FGH96 高温合金中一次碳化物形成规律

柴国明¹, 陈希春², 郭汉杰¹

- (1. 北京科技大学 冶金与生态工程学院, 北京 100083;
2. 钢铁研究总院 高温材料研究所, 北京 100081)

摘 要: 基于 Thermo-Calc 热力学计算软件及相应的 Ni 基数据库, 对 FGH96 高温合金中一次碳化物的生成机理进行研究, 计算 FGH96 高温合金可能的平衡析出相及 C、N、Nb、Ti 元素对合金中一次碳化物相 MC+M(C,N)析出行为的影响, 对比分析 FGH96 高温合金中一次碳化物相的计算结果与扫描电镜图及能谱分析的化学成分。结果表明: C 含量对一次碳化物相的析出量影响较大, 而对析出温度影响较小; N 含量对析出温度有非常明显的影响, 而对一次碳化物相的析出量影响较小; Nb 和 Ti 含量对 FGH96 高温合金中一次碳化物相的析出行为只有轻微的影响。因此, FGH96 高温合金中一次碳化物相的析出行为主要受 C 和 N 的影响。由计算得出的一次碳化物相的成分变化结果结合扫描电镜图和能谱分析结果可推断出, FGH96 高温合金中含有 N 时, 首先从液态合金中析出含有微量 C 的氮化物 TiN, 两相区析出的 MC 型碳化物会在 TiN 表面析出, 形成以 TiN 为核心的一次碳氮化物 M(C,N)。

关键词: FGH96 高温合金; 一次碳化物; 碳氮化物; 热力学计算
中图分类号: TG146.1 **文献标志码:** A

Formation mechanism of primary carbides in FGH96 superalloy

CHAI Guo-ming¹, CHEN Xi-chun², GUO Han-jie¹

- (1. School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;
2. Department of High Temperature Materials, Central Iron and Steel Research Institute, Beijing 100081, China)

Abstract: The formation mechanism of primary carbides in FGH96 superalloy was investigated based on the Thermo-Calc thermodynamic software combined with the related nickel-based database. Using Thermo-Calc thermodynamic software, the possible equilibrium precipitation phases were calculated, and the effects of C, N, Nb and Ti elements on the precipitation behaviors of the primary carbide phase MC+M(C,N) were investigated. The calculated results of the primary carbide phase in FGH96 superalloy were compared with scanning electric microscope (SEM) image as well as measured chemical composition by energy dispersive spectrometer (EDS) of the FGH96 superalloy samples. The results show that the C content has a large effect on the mass fraction of the precipitated primary carbide phase, and the influence on the precipitation temperature is small. The N content shows a great effect on the precipitation temperature whereas, a very limited effect on the mass fraction of the precipitated primary carbide phase. The contents of Ti and Nb have slight effect on the precipitation behaviors of the primary carbide phase in FGH96 superalloy. Therefore, the contents of C and N control the precipitation behaviors of the primary carbide phase in FGH96 superalloy. By the result of thermodynamic calculation, SEM and EDS, it can be proposed that the primary TiN containing small amount of C first precipitates from the liquid FGH96 superalloy containing N, and then the MC-type carbides precipitate on the surface of TiN in mush zone, and form a type carbonitride with TiN as core.

Key words: FGH96 superalloy; primary carbides; carbonitride; thermodynamic calculation

一次碳化物的形态、尺寸与分布对高温合金的性能、使用寿命和可靠性均有显著的影响,因此,研究碳化物的形成规律和控制高温合金中碳化物的析出具有重要的意义。碳化物的尺寸越大,或棱角越多,越容易造成应力集中,给疲劳裂纹形核造成有利条件,汉字体和条状 MC 型碳化物往往是疲劳裂纹产生的起源和裂纹扩展的通道,当碳化物的形态从草书体状和条状转变为小块状时,合金的塑性、韧性和疲劳性能得到大幅提高,通常认为细化 MC 碳化物,使其分布更为均匀,可改善性能^[1-2]。刘林等^[3]以及 LIU 和 SOMMER^[4]研究发现汉字体 MC 碳化物是由一个核心生长发展的群体,最初形成的 MC 碳化物为八面体棱锥,在平衡生长条件下 MC 碳化物保持块状八面体。YIN 等^[5]和 PEI 等^[6]研究了熔体高温处理对碳化物的影响,发现合金熔体经高温处理后,碳化物由块状变为汉字体,并且随处理温度的升高,汉字形碳化物变的细小,分布均匀,处理温度高于一定温度时,碳化物变为细小的块状。CHEN 等^[7]研究了凝固速度对碳化物的影响,发现凝固速度增加,碳化物的尺寸变小。添加合金元素以改变碳化物形态的研究发现 Hf、Zr、V、Mg 使碳化物以块状析出^[8-10]。含 N 原料的使用使得高温合金中 N 含量升高, N 对凝固过程中一次碳化物的形成具有明显的影响, DUBER 等^[11]研究了微量 N 对 MAR-M002 的影响,发现 N 含量的增加引起合金中的碳化物由汉字体变为块状并且显微疏松增加。PAINTER 和 YONG^[12]则发现不同形式的 N 对合金有不同的影响。HUANG 和 ZHANG^[13]发现有限的 N 含量可以细化枝晶,合金中 N 含量较大时,则形成大型氮化物或碳氮化物夹杂,这可能引发空隙,降低延展性,引起力学性能的波动。但细小氮化物分散在合金中并不聚集时,则对合金的性能无害^[14]。对于合金中碳化物、碳氮化物的研究多以试验研究为主,而含 N 高温合金中一次碳化物形成机理的理论研究尚不深入。

FGH96 合金是中国研制的第二代粉末高温合金。该高温合金具有优异的蠕变强度、裂纹扩展抗力及损伤容限等性能,适用于高推重比发动机涡轮盘的生产。本文作者以 FGH96 高温合金为研究对象,采用 Thermo-Calc 热力学计算软件研究了合金元素对一次碳化物析出行为的影响及碳化物成分的变化规律,为 FGH96 高温合金中一次碳化物 MC 的生成机理提供理论依据。

1 研究方法

Thermo-Calc 热力学计算软件包是由瑞典斯德哥

尔摩皇家工学院(KTH)材料科学与工程系耗时 30 余年基于系统 Gibbs 能最小化原理建立的通用热力学计算软件包。Thermo-Calc 热力学计算软件包可使用多种热力学数据库,特别是 Scientific Group Thermodata Europe (SGTE)开发的热力学数据库。

本研究以 FGH96 高温合金为研究对象,采用 P 版本 Thermo-Calc 热力学计算软件,建立相应的热力学模型进行计算。根据 Thermo-Calc 系统提供的合金中可能存在的相,列出各相的热力学特征函数,调用相应的 Ni 基数据库根据最小 Gibbs 能原理进行计算。由系统中计算出所有热力学信息,得到压力为 101.325 kPa 时不同温度下 FGH96 高温合金中可能析出的平衡相及各相在不同温度下的平衡成分,进而探讨 FGH96 高温合金中合金元素对一次碳化物析出行为的影响,得到不同温度下一次碳化物的成分变化规律,从而揭示了 FGH96 高温合金中含 N 时一次碳化物的析出规律。所使用的 Ni 基数据库可用于计算 Ni 基合金中的各种平衡,且其准确性已被大量多元 Ni 基合金的实验结果所验证。

本研究采用真空感应炉熔炼的 FGH96 高温合金为自耗电极,在惰性气氛保护下电渣重熔成高纯净的合金锭,其成分列于表 1,从该 FGH96 高温合金电渣锭中切取两块样品,一块直接用扫描电子显微镜观察铸态组织,一块样品进行均匀化处理后(1 473 K、24 h,炉冷)观察碳化物的变化。用扫描电镜观察两块样品中一次碳化物的形貌,并采用能谱检测分析两块样品中一次碳化物的化学组成。通过比较两块 FGH96 高温合金样品中一次碳化物金相照片及其化学组成验证了由 Thermo-Calc 热力学平衡计算得到的 FGH96 高温合金中一次碳化物析出规律的合理性。

表 1 FGH96 高温合金的化学成分

Table 1 Chemical composition of FGH96 superalloy (mass fraction, %)

Cr	Co	Mo	W	Al	Ti	Nb
16.08	12.76	4.07	3.94	2.17	3.82	0.79
C	B	Zr	Si	N	Ni	
0.039	0.012	0.026	0.021	0.0027	Bal.	

2 结果与讨论

2.1 计算确定的 FGH96 高温合金中平衡相

在前述及的计算条件下,采用 Thermo-Calc 热力

学计算软件计算得到的 FGH96 高温合金(成分如表 1 所列)在 400~2 000 K 的温度范围内各析出相与温度的关系如图 1 所示。图 1(a)示出了各析出相(γ 、 γ' 、MC+M(C,N)、 $M_{23}C_6$ 、 p 、 σ 、 μ)及液相的质量分数与温度 T 的关系,其中 MC+M(C,N)表示含 N 的 Ni 基高温合金中析出的两种一次碳化物的总合, M(C,N)表示核心为氮化物的一次碳化物^[13]。图 1(b)为图 1(a)中 400~1 200 K 温度范围内虚线区域的放大图。图 1(c)是图 1(a)中 1 200~2 000 K 温度范围内的虚线区域的放大图。由图 1(a)并结合计算结果可知: 1) 平衡状态下, FGH96 高温合金的固相线温度为 1 528 K, 液相线温度为 1 615 K; 2) FGH96 高温合金中的主要平衡析出相为 γ' , 平衡状态下其开始析出温度为 1 383 K; 且随着温度的降低, γ' 相的平衡析出量增加, 最大质量分数为 42.6%。从图 1(c)中可看出, 一次碳化物相即 MC+M(C,N), 在高于液相线温度时就可析出, 在两相区温度范围内(1 528~1 615 K)一次碳化物相 MC+M(C,N)析出量迅速增加; 低于 1 233 K 时, 由于 MC 碳化物开始分解, 一次碳化物相 MC+M(C,N)减少, $M_{23}C_6$ 碳化物开始析出; 温度低于 1 378 K 时析出 M_3B_2 , 温度进一步降低析出 TCP 相(σ , μ , p)。

王淑云等^[15]和张义文等^[16]研究表明, FGH96 高温合金中析出相主要是 $(NiCoCr)_3(AlTiWMoNbZrCr)$ 的面心立方晶系 γ' 相, 微量相主要为面心立方结构的 MC 和四方晶系的 M_3B_2 ; 时效处理后合金中析出 $M_{23}C_6$ 碳化物。上述结果与本研究得到的平衡相计算所给出的析出相基本吻合。文献中实际合金的测量结果与计算结果有一定的差别, 主要有以下几点: 1) 金相法测定的 FGH96 高温合金中 γ' 相的完全溶解温度范围为 1 393~1 413 K^[17], 该温度范围与本工作计算得到的温度(1 383 K)略有差别, 这一差别可能是由于本研究进行的热力学计算是基于严格热力学平衡, 而实际合金高温时很难达到平衡态的, 与热力学平衡态会有一定差距, γ' 相的溶解会有一定的过热度, 因此, 实际测得的 γ' 相的完全溶解温度要比本工作热力学平衡计算值偏高。2) 实际 FGH96 高温合金中只有少量的 $M_{23}C_6$, 而不像计算结果那样 MC 分解形成大量 $M_{23}C_6$ 。QIN 等^[18]对铸造高温合金 K452 的研究结果表明, 碳化物的转化是一次 MC 型碳化物逐渐分解出 C、Ti, 和基体中的 Cr、Mo 反应在 MC/ γ 基体界面处析出二次碳化物 $M_{23}C_6$ 及 γ' 相的过程。根据时效温度和时间的不同, 在一次碳化物外层可能形成 γ' - $M_{23}C_6$ 或 γ' - $M_{23}C_6$ - γ' 型组织。其反应过程包括元素的扩散和反应, 化学反应的速率一般远远高于元素在固相中的扩散速率, 因而不会是碳化物转变的限制性环节; 而原

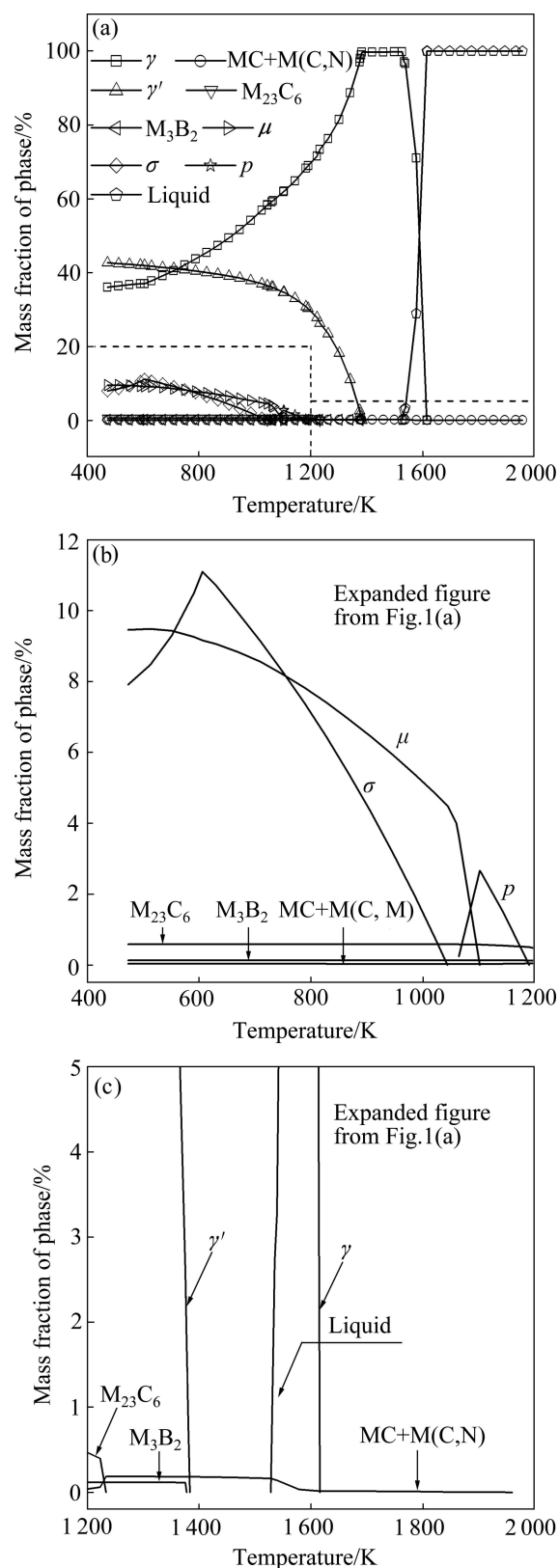


图 1 计算得到的 FGH96 高温合金各析出相与温度的关系及其局部放大图

Fig. 1 Calculated equilibrium phase diagram of FGH96 superalloy (a) and expanded figures ((b), (c)) based on Thermo-Calc thermodynamic calculation software

子半径较小的碳元素的扩散速率比金属元素要高出几个数量级, 因此碳化物转变反应的速率可能是受到 Ti 和 Cr、Mo 等元素向反应界面扩散这一传质过程控制的。随着 MC 分解反应的进行, 在 MC 外层析出的 $M_{23}C_6$ 和 γ' 相增多, 会进一步阻碍合金元素的扩散, 因此, 碳化物 MC 转变反应进行地非常缓慢, 在实际 FGH96 高温合金中的碳化物还是以 MC 型为主。³⁾ 在实际合金中的 TCP 相是碳化物周围的 η 相^[19], 而不是计算所得的 σ 、 μ 、 p 相。 η 相的形成是因为 MC 型碳化物分解时形成的 γ' - $M_{23}C_6$ 组织阻碍了 Al、Ti 元素的扩散, 在 γ' - $M_{23}C_6/\gamma$ 界面处积累了较高的 Ti 含量, Ni 则较易穿过 γ' - $M_{23}C_6$ 组织与 Ti 形成 η 相^[20], 合金经长期使用或长时间时效处理后达到平衡状态可能会析出 σ 、 μ 、 p 相。

2.2 计算得到的 FGH96 高温合金凝固过程中一次碳化物中各元素的变化

根据 Thermo-Calc 热力学软件的热力学计算结果可知, 凝固结束后, FGH96 高温合金中一次碳化物相 MC+M(C,N)中各元素的含量如表 2 所列。显然, 一次碳化物相的主要成分为 C、N、Nb、Ti。

表 2 Thermo-Calc 热力学软件计算确定的 FGH96 高温合金一次碳化物相 MC+M(C,N)中各元素含量

Table 2 Various alloy element contents of primary carbides in FGH96 superalloy based on Thermo-Calc thermodynamic calculation software in temperature rang from 1 233 K to 1 528 K (mole fraction, %)

C	Cr	Mo	N	Nb
43-44	0.3-0.38	0.15-0.17	4-4.5	4-5
Ti	Zr	W	Other	
43-47	0.4-1.5	0.9-1.0	Trace	

采用 Thermo-Calc 热力学软件包计算得到的 FGH96 高温合金一次碳化物相 MC+M(C,N)中 C、N、Nb 和 Ti 含量随温度的变化如图 2 所示。由图 2 可知: 1) 在高于 FGH96 高温合金液相线温度(1 615 K)时, 碳化物相就可从合金中析出, 此时析出的是只含有微量 C, 而 Ti 和 N 为主要成分的析出物; 在液相线温度时, 各元素摩尔分数分别为 $x(C)=9.1\%$, $x(N)=39\%$, $x(Ti)=51\%$, $x(Nb)=0.036\%$; 2) 随着温度降低, 析出相的 C 含量随之增加; 在两相温度区间, 析出相中 C 和 Nb 含量迅速增加, 而其中的 N 和 Ti 含量相对降低。

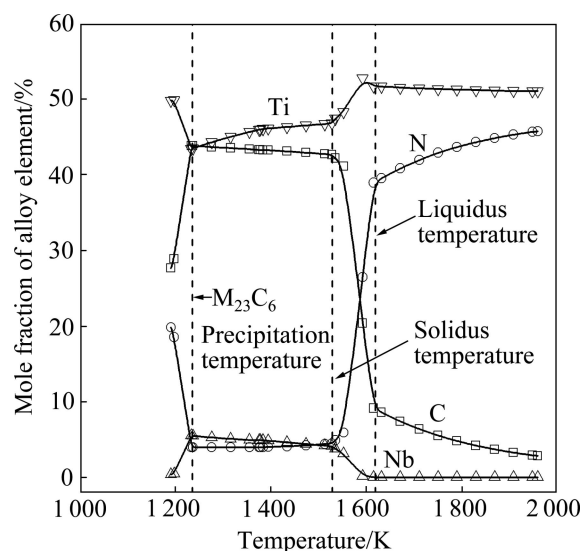


图 2 计算得到的 FGH96 高温合金中一次碳化物中 C、N、Nb 和 Ti 的摩尔分数与温度关系

Fig. 2 Calculated relationship between mole fraction of C, N, Nb and Ti in primary carbides in FGH96 superalloy and temperature

图 3 所示为不含 N 时 FGH96 高温合金中碳化物的析出情况。由图 3 可知, 在进入两相区后, C 元素开始反应生成 MC 型碳化物, 其主要成分为 TiC, 并混有少量的 Nb。所以在两相区时一次碳化物相中的 C 含量迅速增加, 主要是因为两相温度区间有大量的 MC 型碳化物析出; 在固相线温度(1 528 K)时, 一次碳化物相中各元素摩尔分数分别为 $x(C)=42.7\%$, $x(N)=4.5\%$, $x(Ti)=46.8\%$ 和 $x(Nb)=4.1\%$ 。

温度低于 $M_{23}C_6$ 的析出温度(1 233 K)时, 由于一次碳化物相 MC+M(C,N)中的 MC 型碳化物分解形成 $M_{23}C_6$, 而使一次碳化物相中的 C 含量又迅速下降。由此可推断, 含 N 的 FGH96 高温合金平衡凝固时, 一次碳化物相的析出过程为: 合金处于液相区时析出含有微量 C 的氮化物 TiN; γ 基体开始析出后, 由于选择凝固使液相中的 C 含量增加, 促进 MC 型碳化物的形成, 在液相中析出以 TiC 为主的 MC 型碳化物; 由于 TiN 与 TiC 同是 NaCl 型结构且晶格常数相差不大, 分别为 0.423 5 和 0.432 7 nm, 又能以任意比例互溶^[21], 所以 TiC 易在先析出的 TiN 上形核, 从而形成以 TiN 为核心的一次碳氮化物 M(C,N)。

2.3 计算确定的元素对 FGH96 高温合金中一次碳化物的影响

参考中国国标 GB/T 14992—2005 对 FGH96 高温

合金成分的规定, FGH96 高温合金中 C、N、Nb、Ti 4 种元素的波动范围(质量分数)C 为 0.02%~0.05%, Nb 为 0.6%~1%, Ti 为 3.5%~3.9%, N 为 0~0.005%。在

其他元素含量保持不变, C、N、Nb 和 Ti 的含量分别在上述范围内变化时, 对 FGH96 高温合金中一次碳化物相 MC+M(C,N)析出行为的影响示如图 4 所示。

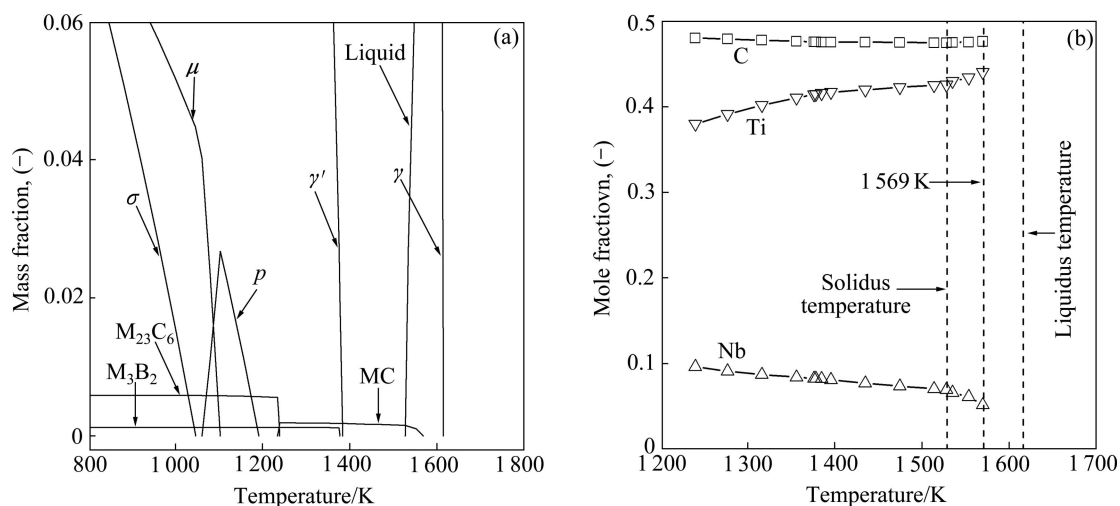


图 3 FGH96 高温合金不含 N 时平衡相图(a)和 MC 碳化物的成分变化(b)

Fig. 3 Equilibrium phase diagram (a) and change of alloy elements in primary carbides (b) of FGH96 superalloy without N

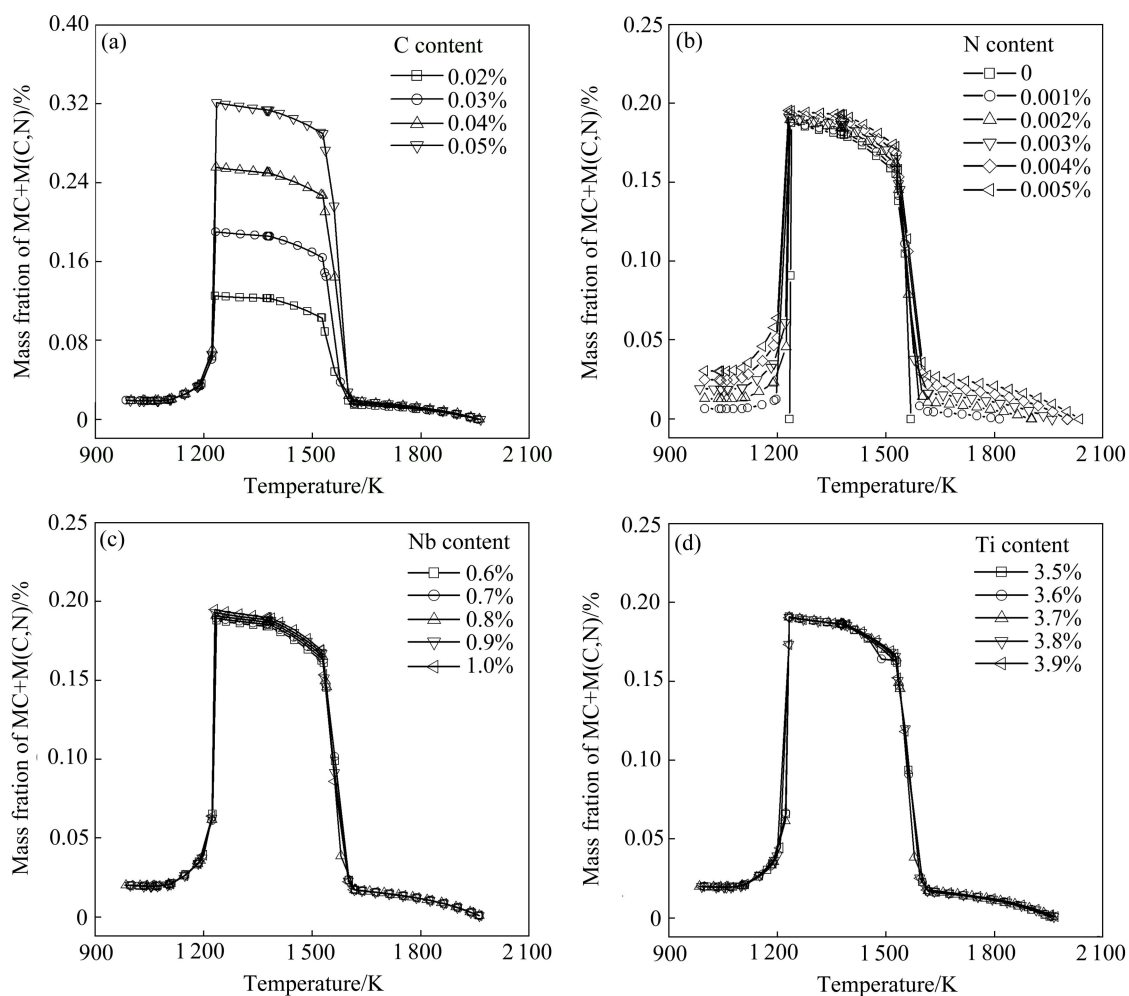


图 4 合金元素对 FGH96 高温合金中一次碳化物 MC+M(C, N)析出行为的影响

Fig. 4 Effect of alloy elements on precipitation of primary carbides MC+M(C,N): (a) C; (b) N; (c) Nb; (d) Ti

从图 4(a)中可看出, C 含量主要影响一次碳化物的析出量, 而对析出温度影响较小, 其析出量随 C 含量的增加而增多; 在固相线温度处, 当 C 含量由 0.02% 增加到 0.05% 时, 一次碳化物相 MC+M(C,N) 的平衡析出质量分数由 0.1% 增加到 0.29%; 因为 FGH96 中强碳化物形成元素 Ti 含量较高, 所以只有少量的 C 元素溶于合金基体中, 而大部生成 MC 型碳化物^[22], 所以 C 含量的增加会引起一次碳化物相 MC+M(C,N) 的析出量明显增加。在其它合金的研究中也发现随着碳含量的增加, 一次碳化物的析出量增加^[23]。由图 4(b)可看出, N 含量对一次碳化物相 MC+M(C,N) 的析出温度影响较大, 对析出量略有影响; N 含量由 0.001% 增加到 0.005% 时, 在固相线温度处, 一次碳化物相 MC+M(C,N) 的平衡析出质量分数只由 0.16% 增加到 0.17%, 而平衡析出温度由 1 813 K 上升到 2 034 K, 合金中不含 N 时, 一次碳化物的析出温度仅为 1 569 K, 低于合金液相线温度。由图 4(c)和(d)可看出, Ti、Nb 在成分范围内变化时, 对一次碳化物相 MC+M(C,N) 的析出温度和析出量影响较小。这主要是因为合金中的 Ti 和 C 的摩尔比远大于 TiC 中的摩尔比, 所以碳化物的析出主要取决于合金中的 C 含量, 而 Ti、Nb 含量对碳化物析出的影响较小。因此, 控制一次碳化物的析出主要控制 FGH96 高温合金中的 N、C 含量。

为了更加明确地表征 N 含量变化对 FGH96 高温合金一次碳化物析出温度的影响, 图 4(b)中所示 N 的含量对 FGH96 高温合金一次碳化物析出温度的影响如图 5 所示。由图 5 中可以看出, 微量的 N 就会使 FGH96 高温合金在液相线温度以上析出一次碳化物相 MC+M(C,N)。N 元素对析出温度的影响, 主要是对一次碳化物相中 M(C,N) 碳氮化物析出温度的影响; N 和 Ti 两个元素结合能力非常强, 易生成稳定的 TiN, 而 FGH96 合金的 Ti 含量较大, 因此较低的 N 含量就会使该合金在较高的温度下产生 TiN。由于 TiC、TiN 的共格关系, 最先形成的含有微量 C 的 TiN 起到了凝固核心的作用, 最终凝固后会在合金中形成以 TiN 为核心的二次碳化氮化物 M(C,N)。其它合金的研究^[13]中也发现, 微量的 N 可以对合金中的 MC 型碳化物产生影响, 形成以 TiN 为核心的二次碳化氮化物 M(C,N), 这说明, 微量的 N 可以使 FGH96 高温合金在一次碳化物析出温度以上析出 TiN。

2.4 计算得到的 FGH96 高温合金中一次碳化物析出过程的验证

由 FGH96 高温合金电渣锭中切取样品(成分示于

表 1), 进行扫描电子显微镜观察, 得到的一次碳化物扫描照片如图 6 所示。从图 6 中可以看出, 合金锭中有两种碳化物, 一种为较大的碳化物, 其中存在一个明显的核心; 另一种碳化物较小。试样中较大的一次碳化物进行能谱分析的结果如表 3 所列。由表 3 能谱分析结果可知, 先析出的一次碳化物的核心部分(p1)是以 Ti、N 为主要成分的 M(C,N), 而后析出的外侧部分(p2)主要为富 Ti、Nb 的 MC 碳化物。碳化物的这种结构与热力学计算分析的碳化物的析出过程一致, 说明热力学计算分析结果可信。由表 3 的较小碳化物的

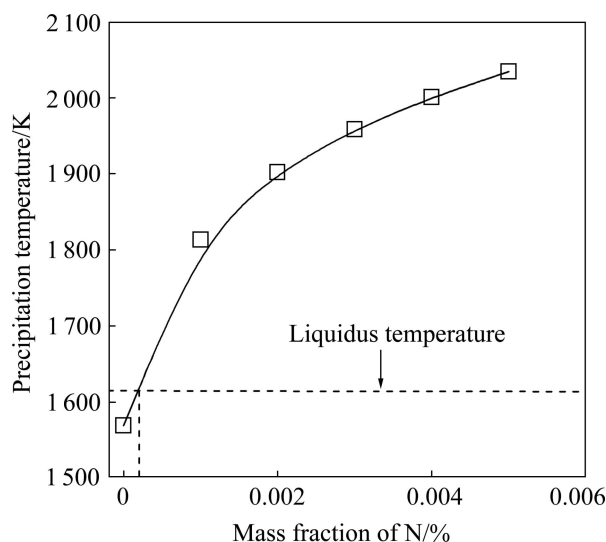


图 5 计算得到的 N 含量对 FGH96 高温合金中一次碳化物析出温度的影响

Fig. 5 Calculated influence of N content on precipitation temperature of primary carbides in FGH96 superalloy

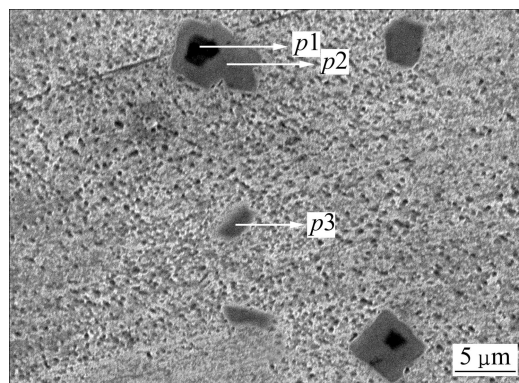


图 6 FGH96 高温合金电渣锭中两种形态的一次碳化物的 SEM 像

Fig. 6 SEM image of two kinds of primary carbides in FGH96 superalloy ingots directly produced by electric slag refining process

表 3 能谱检测的 FGH96 高温合金电渣锭中一次碳化物的化学组成

Table 3 Chemical composition of primary carbides in FGH96 superalloy master ingots measured by energy dispersive spectrometer

Position	Mole fraction/%											
	C	N	Mg	Al	Si	Ti	Cr	Co	Ni	Nb	Mo	W
p1	19.31	26.24	—	—	—	48.76	—	—	1.60	3.26	—	0.83
p2	48.54	0.00	—	—	—	31.28	0.80	—	2.12	12.38	2.64	2.25
p3	45.97	—	—	—	—	29.56	1.78	1.35	5.10	11.58	2.78	1.89

表 4 均匀化处理后(1 473 K、24 h, 炉冷)FGH96 高温合金中一次碳氮化物的能谱检测结果

Table 4 Chemical composition of primary carbonitrides M(C, N) in FGH96 superalloy ingots under condition of homogenizing treatment at 1 473K for 24 h with furnace cooling measured by energy dispersive spectrometer

Position	Mole fraction/%											
	C	N	Mg	Al	Si	Ti	Cr	Co	Ni	Nb	Mo	W
p1	17.21	23.65	—	2.32	—	50.85	2.62	—	5.55	—	—	—

能谱结果可知, 这种碳化物是富 Ti、Nb 的 MC 型碳化物。较大碳化物是由于 Ti、N 为主要成分的 M(C,N) 先于 MC 型碳化物析出, 为碳化物的析出提供形核中心, 使其析出较早, 析出时间长, 所以颗粒较大; 而较小的富 Ti、Nb 的 MC 型碳化物是当 γ 基体析出时碳化物形成元素富集产生足够的驱动力时才析出的, 析出时间短, 所以颗粒较小。

图 7 所示为均匀化处理后(1 473 K、24 h, 炉冷)FGH96 合金样品的 SEM 像。其对应的采用能谱检测的一次碳氮化物化学组成如表 4 所列。从图 7 中可以看出, 经 1 473 K 均匀化处理后, 合金中包裹在大颗粒四周的碳化物消失了, 同样, 小颗粒的 MC 也消

失了。这是因为均匀化处理使小颗粒和包裹在大颗粒四周的 MC 型碳化物溶入基体, 在此后的冷却过程仅有非常细小的颗粒析出; 而合金中以大颗粒核心存在的 M(C, N)碳氮化物却非常稳定, 均匀化处理过程中没有明显变化。

考虑到 FGH96 高温合金实际凝固过程难以达到热力学平衡, 能谱分析与热力学计算结果虽有一定的差别, 但基于 Thermo-Calc 热力学软件包计算得到的一次碳氮化物 M(C,N)成分变化趋势和检测结果基本一致。因此, 本研究中由 Thermo-Calc 热力学软件计算结果归纳出得出的一次碳氮化物 M(C,N)形成机理对 FGH96 高温合金的实际生产有一定的指导意义。

3 结论

1) Thermo-Calc 热力学计算软件的计算结果可较好地描述 FGH96 高温合金组织变化。

2) 热力学平衡计算表明, 高温时 FGH96 高温合金的主要热力学平衡相为 γ' 、MC、M(C,N)、 M_3B_2 相; 降低温度时, FGH96 高温合金中会析出 $M_{23}C_6$ 和 TCP 相。

3) 含 N 的 FGH96 高温合金中一次碳化物的主要化学成分为 C、N、Ti、Nb; C 含量主要影响一次碳化物的析出量; N 含量对一次碳化物的析出温度影响较大, 微量的 N 就可使合金在液相区析出一次碳氮化物 M(C,N), N 含量对一次碳化物的析出量影响较小;

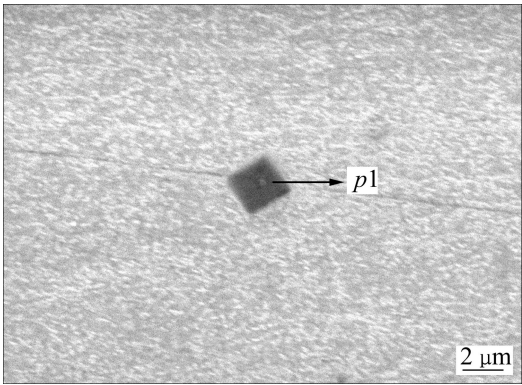


图 7 均匀化处理后(1 473 K、24 h, 炉冷)FGH96 高温合金中的一次碳氮化物 M(C, N)的 SEM 像

Fig. 7 SEM image of primary carbonitrides M(C,N) in FGH96 superalloy under condition of homogenizing treatment at 1 473 K for 24 h with furnace cooling

Ti、Nb 对一次碳化物的析出温度和析出量的影响较小。

4) FGH96 高温合金在液相区析出的是含有微量 C 的 TiN; 随着温度降低, 进入两相区时一次碳化物的析出量迅速增加, C、Nb 含量也迅速增加, 析出以 TiC 为主的 MC 型碳化物, 由于 TiN 的形核剂作用, 凝固后会在合金中形成以 TiN 为核心的一次碳氮化物 M(C,N)。

REFERENCES

- [1] BALDAN A. Effect of grain size and carbides on the creep resistance and rupture properties of a conventionally cast nickel-base superalloy[J]. *Zeitschrift für Metallkunde*, 1992, 83(10): 750–757.
- [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 B*, 1972, 3(2): 457–462.
- [3] 刘林, 傅恒志, 吏正兴. 凝固参数对定向镍基铸造高温合金中 MC 碳化物生长特性的影响[J]. *航空学报*, 1986, 7(2): 181–186.
LIU Lin, FU Heng-zhi, SHI Zheng-xing. The effect of solidification parameters on the growth behavior of MC carbides in directional solidified nickel base superalloys[J]. *Acta Aeronautica et Astronautica Sinica*, 1986, 7(2): 181–186.
- [4] LIU Lin, SOMMER F. Effect of solidification conditions on MC carbides in a nickel-base superalloy in IN738LC[J]. *Scripta Metallurgica et Materialia*, 1994, 30(5): 587–591.
- [5] YIN Feng-shi, SUN Xiao-feng, YUAN Chao, GUAN Heng-rong, HU Zhuang-qi. Effect of melt superheating on the morphology of MC carbide in a cast Ni-base superalloy M963[J]. *Journal of Wuhan University of Technology*, 2002, 17(3): 42–45.
- [6] PEI Zhong-ye, ZHAO Ming-han, TIAN Yan-wen. Effect of melt superheating treatment on the cast structure of K465 nickelbased superalloy[J]. *Rare Metals*, 2009, 28(2): 193–196.
- [7] CHEN J, LEE J H, JO C Y, CHOE S J, LEE Y T. MC carbide formation in directionally solidified MAR-M247LC superalloy[J]. *Materials Science and Engineering A*, 1998, 247: 113–125.
- [8] 郑运荣, 蔡玉林, 阮中慈. 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. Investigation of effect mechanism of hafnium and zirconium in high temperature materials[J]. *Journal of Aeronautical Materials*, 2006, 26(3): 25–34.
- [9] CHEN Q Z, JONES C N, KNOWLES D M. Effect of alloying chemistry on MC carbide morphology in modified RR2072 and RR2086 SX superalloy[J]. *Scripta Materialia*, 2002, 47(10): 669–675.
- [10] 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 Materialia*, 1998, 38(2): 329–334.
- [11] DURBER G L R, OSGERBY S, QUESTED P N. Effect of small amount of nitrogen and silicon on microstructure and properties of MAR-M002 nickel-base superalloy[J]. *Metals Technology*, 1984, 11(4): 129–137.
- [12] PAINTER R E, YONG J M. Liquid metal treatments to reduce microporosity in vacuum cast nickel based superalloys[C]// REICHMAN S, DUHL D N, MAURER G. *Superalloys 1988*. Pennsylvania: Metallurgical Society, 1988: 417–425.
- [13] HUANG Xue-bing, ZHANG Yun. Effect of small amount of nitrogen on carbide characteristics in unidirectional Ni-base superalloy[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 1997, 28(10): 2143–2147.
- [14] MITCHELL A, TRIPP D W. The Case for Low-nitrogen Superalloy[C]//BHAT G K. *Special melting and processing technologies*. Park Ridge: Noyes Publications, 1989: 147–151.
- [15] 王淑云, 李惠曲, 谭勇. 热等静压 FGH96 合金热处理过程的组织[J]. *新技术新工艺*, 2008(11): 103–105.
WANG Shu-yun, LI Hui-qu, TAN Yong. Microstructure evolution behavior of HIP FGH96 alloy during heat treatment process[J]. *New Technology & New Process*, 2008(11): 103–105.
- [16] 张义文, 陶宇, 张莹, 刘建涛, 张国星, 张娜. 粉末冶金高温合金的组织 and 性能研究[C]//中国金属学会高温材料分会. 第十一届中国高温合金年会论文集. 北京: 冶金工业出版社, 2007: 501–506.
ZHANG Yi-wen, TAO Yu, ZHANG Ying, LIU Jian-tao, ZHANG Guo-xing, ZHANG Na. Study on microstructure and properties of different powder metallurgy superalloy[C]// High-temperature Material Branch of the China Society for Metals. The 11th Annual Meeting of China Superalloy Collection. Beijing: Metallurgical Press, 2007: 501–506.
- [17] GIBBONS T B. The performance of superalloys[J]. *Advanced Materials*, 1990, 2(12): 583–588.
- [18] QIN X Z, GUO J T, YUAN C, CHEN G L, HOU J S, YE H Q. Decomposition of primary MC carbide and its effects on the fracture behaviors of a cast Ni-base superalloy[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2008, 485: 74–79.
- [19] 付锐, 陈希春, 任昊, 冯涤. 电渣重熔连续定向凝固 René88DT 合金的组织与热变形行为[J]. *航空材料学报*, 2011, 31(3): 8–13.
FU Rui, CHEN Xi-chun, REN Hao, FENG Di. Structure and hot

- deformation Behavior of ESR-CDS René88DT[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2011, 31(3): 8–13.
- [20] KARUNARATNE M S, CARTER P, REED R C. On the diffusion of aluminium and titanium in the Ni-rich Ni-Al-Ti system between 900 and 1 200 °C[J]. Acta Materialia, 2001, 49(5): 861–875.
- [21] BAHRI O, FRUEHAN R J. Thermodynamics of inclusion formation in Fe-Ti-C-N alloys[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 1990, 21(5): 879–884.
- [22] 赵军普. FGH96 粉末高温合金原始颗粒边界(PPB)问题的研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2010: 28–29.
- ZHAO Jun-pu. Study on prior particle boundary (PPB) precipitation in P/M superalloy FGH96[D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2010: 28–29.
- [23] 刘丽荣, 孙新涛, 金 涛, 康煌平. 碳对一种单晶镍基高温合金铸态组织的影响[J]. 铸造, 2007, 56(6): 635–638.
- LIU Li-rong, SUN Xin-tao, JIN Tao, KANG Huang-ping. Effect of carbon content on the as-cast microstructures in a nickel base single crystal superalloy[J]. Foundry, 2007, 56(6): 635–638.
- (编辑 李艳红)