

K40S 合金高温时效过程中二次碳化物的沉淀析出行为*

杨富民^{1,2)} 孙晓峰¹⁾ 康煜平²⁾ 管恒荣¹⁾ 胡壮麒¹⁾

1) 中国科学院金属研究所, 沈阳 110016

2) 沈阳工业大学材料科学与工程学院, 沈阳 110023

摘要 研究了 K40S 合金在 950 °C 时效 100 h 后二次碳化物 $M_{23}C_6$, M_6C 的沉淀析出行为。结果表明, 元素间的直接反应是合金中二次碳化物 $M_{23}C_6$, M_6C 的沉淀析出机制。初生碳化物 M_7C_3 作为碳源, 其蜕变分解促进反应的进行。同时, 二次碳化物 M_6C 的沉淀析出还与铸态组织中 W 的富集有关, 其所需的金属原子 M 主要来源于铸态合金 W 的富集区。

关键词 钴基高温合金, 初生碳化物, 二次碳化物, 时效

中图分类号 TG146.1

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2001)03-0253-05

PRECIPITATION BEHAVIOR OF THE SECONDARY CARBIDES IN K40S ALLOY DURING HIGH-TEMPERATURE AGING

YANG Fumin^{1,2)}, SUN Xiaofeng¹⁾, KANG Yuping²⁾, GUAN Hengrong¹⁾, HU Zhuangqi¹⁾

1) Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016

2) School of Materials Science and Engineering, Shenyang Polytechnic University, Shenyang 110023

Correspondent: YANG Fumin, Tel: (024)23843531-55608

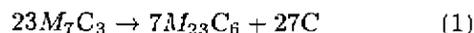
Manuscript received 2000-05-25, in revised form 2000-08-21

ABSTRACT The secondary carbide precipitation behavior of K40S alloy after aging at 950 °C for 100 h was investigated. The results show that a direct reaction among elements is the predominant formation mechanism of the secondary carbides $M_{23}C_6$, and M_6C . The primary carbide M_7C_3 acts as the carbon source, and its degeneration promotes the direct element reaction. The secondary M_6C precipitation is closely related to the segregation of W in as-cast alloy and the M atoms needed by this reaction come from the W segregation zone.

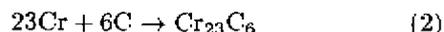
KEY WORDS cobalt based alloy, primary carbide, secondary carbide, aging

钴基高温合金由于具有优异的高温持久性能、抗高温氧化、耐热腐蚀性能及较高的初熔温度而广泛应用于制造航空工业涡轮发动机的高温部件。合金的高温强度主要来自基体的固溶强化和碳化物的沉淀强化。碳化物是钴基高温合金中重要的第二相, 它们有效地强化合金。在钴基高温合金的发展过程中, 合金中碳化物的转变特点及其机制受到了广泛重视。钴基高温合金中的碳化物析出比较复杂, 它与特定类型的碳化物析出相的相对稳定性和固溶度有关。合金中碳化物类型主要有 M_7C_3 , $M_{23}C_6$, M_6C , MC 等。通常, 铸造钴基高温合金在高温条件下服役, 合金中初生碳化物处于热力学亚稳状态, 发生蜕变, 诱发二次碳化物的大量析出。细小的二次碳化物沉淀相可以更有效地强化合金。

对于二次碳化物 $M_{23}C_6$, M_6C 的沉淀析出, 人们提出了各种机理。Lane 和 Grant 首先提出初生碳化物 M_7C_3 原位转变成二次碳化物 $M_{23}C_6$ 机理



同时, 该反应释放的多余 C 原子还可以与基体中的 Cr 等原子进一步结合形成 $Cr_{23}C_6$ 型碳化物, 即



Sims^[2-4] 认为 MC 型碳化物蜕变可生成低 C 的 $M_{23}C_6$ 型碳化物, 即



* 收到初稿日期: 2000-05-25, 收到修改稿日期: 2000-08-25

作者简介: 杨富民, 男, 1973 年生, 博士生

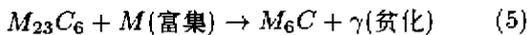
在对 DZ40M 钴基高温合金碳化物转变的研究中, Jiang^[5] 认为, 二次碳化物 $M_{23}C_6$ 是通过元素间直接反

应, 即

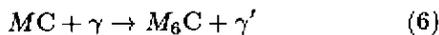


形成的, 其中 C 原子主要来自于初生碳化物 M_7C_3 的分解. 同时也有学者^[3]认为 $M_{23}C_6$ 型碳化物只能由固体中的 C 或初生碳化物 M_7C_3 分解释放出的 C 生成. 在 L605 和 Hagnes188 合金中, 中温形成的 M_6C 型碳化物可转变生成二次碳化物 $M_{23}C_6$.

高温合金理论认为, 二次碳化物 M_6C 的形成应遵守“ M_6C 规则”^[3]. 在 Mar-M200 合金中, 二次碳化物 M_6C 的析出可通过如下反应机制^[6]形成.



同时 Sims^[3]认为 MC 型碳化物的蜕变也可以产生二次碳化物 M_6C



在对 DZ40M 钴基高温合金中二次碳化物 M_6C 的研究中发现^[7], 二次碳化物 M_6C 的形成与微合金化元素 Ta, Ti, Zr 的加入有关, 它们引起了富 W 的 MC 型碳化物的出现. 高温时效时, 富 W 的 MC 型碳化物分解, 形成 W 的偏聚区, 为二次碳化物 M_6C 相沉淀析出提供了化学成分基础, 而邻近的碳化物 M_7C_3 表面作为 M_6C 碳化物的形核基底, 促进其析出.

然而, 在对 K40S 合金时效过程中碳化物转变的研究中发现, 上述转变机制并不能很好地解释该合金在 950 °C 经 100 h 时效后观察到的二次碳化物沉淀析出的实验结果, 甚至有矛盾之处. 本论文的目的就是讨论该合金中二次碳化物 $M_{23}C_6$, M_6C 的沉淀析出机制以期给出合理的解释.

1 实验方法

实验所用的 K40S 合金经真空感应熔炼、铸造而成. 其化学成分(质量分数, %)为: Cr 25.5, Ni 10.5, W 7.5, C 0.5, Si 0.8, Mn 0.8, B 0.005, 余为 Co. 试样在 950 °C 经 100 h 时效后, 在空气中冷却. 用装有能谱分析系统的 JSM-6301F 场发射扫描电镜和 Philip EM420 透射电镜对合金进行组织观察和相鉴别. 扫描电镜样品的化学腐蚀剂为 $H_3PO_4:H_2SO_4:H_2O=42:34:24$ (体积分数, %). 透射电镜样品用双喷电解减薄, 电解液为 $HClO_4:CH_3CH_2OH=5:95$ (体积分数, %), 减薄温度低于 -20 °C, 电压为 50 V, 电流为 40 mA.

2 实验结果及分析

2.1 $M_{23}C_6$ 的沉淀析出

铸态 K40S 合金主要由 Co 基奥氏体基体 (fcc) 及分布于枝晶间及晶界的初生碳化物 M_7C_3 组成(图 1a). 碳化物起到强化合金的作用. 合金在 950 °C 时效 100 h

后, 显微组织发生了显著变化, 图 1 为合金时效前后的典型显微组织, 由图可以看出, 初生碳化物 M_7C_3 蜕化变薄, 基体中析出大量细小的二次沉淀相, 这些沉淀相分布不均匀, 主要集中在初生碳化物 M_7C_3 周围. 在高放大倍数下(图 2) 观察发现, 初生碳化物 M_7C_3 周围存在一无沉淀区 (PFZ). 图 3 表明, 二次沉淀相与基体具有立方取向关系

$$\{100\}_p // \{100\}_\gamma$$

$$\langle 100 \rangle_p // \langle 100 \rangle_\gamma$$

且其晶格常数为钴基固溶体晶格常数的 3 倍, 这些都是

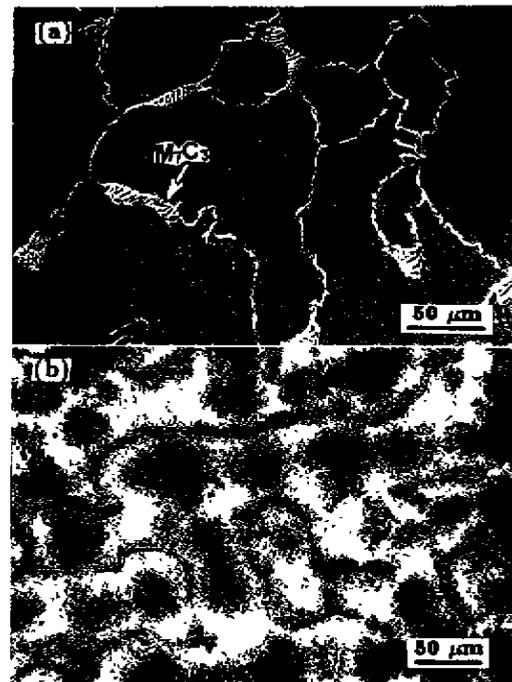


图 1 铸态和 950 °C 时效 100 h 合金的显微组织

Fig.1 Scanning electron micrographs showing the microstructure of the alloy K40S as-cast (a) and aged at 950 °C for 100 h (b)

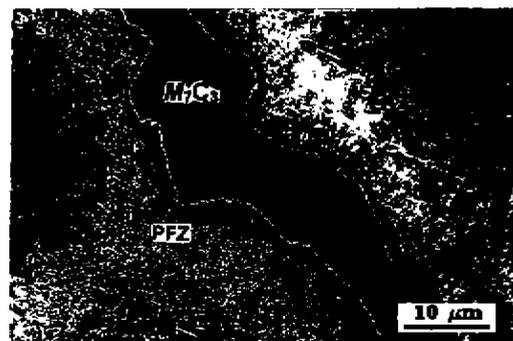


图 2 初生碳化物 M_7C_3 周围的无沉淀区

Fig.2 Scanning electron micrograph showing the PFZ around the primary M_7C_3

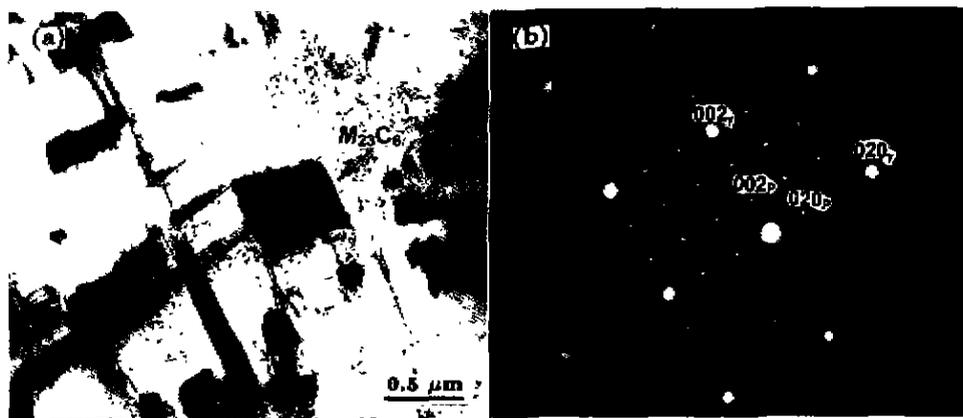


图 3 二次碳化物形貌及衍射谱

Fig. 3 TEM morphology of the secondary carbide (a) and its composite EDP with matrix (b)

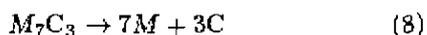
$M_{23}C_6$ 型碳化物的典型特征, 这说明这些二次沉淀相为 $M_{23}C_6$ 型碳化物。

由于 K40S 合金中无 Ta, Ti, Zr 等 MC 型碳化物的必要形成元素, 该合金中无 MC 型碳化物存在, 显然 Sims 所提出的 MC 蜕变机制不能用来作为该合金时效过程中二次碳化物 $M_{23}C_6$ 的沉淀析出机制: 由于二次碳化物与初生碳化物界面间存在无沉淀区 (PFZ), K40S 合金中二次碳化物 $M_{23}C_6$ 也不是通过初生碳化物 M_7C_3 原位生成的。

K40S 合金时效后初生碳化物 M_7C_3 周围存在的无沉淀区是由铸态合金初生碳化物 M_7C_3 周围的贫 Cr 区遗传下来的^[5], 该贫 Cr 区是由于富 Cr 的 M_7C_3 型碳化物与基体界面区 Cr 的平衡浓度较低所致。时效过程中, 虽然 M_7C_3 分解释放出 Cr 和 C 原子, 形成一个由 M_7C_3 表面至基体的 Cr 的浓度梯度, 然而, 这个 Cr 的浓度梯度分布被从铸态遗传下来贫 Cr 区所破坏, 而未能完全补偿这一区域 Cr 的匮乏, 由于 Cr 原子的不足, 而导致这一区域不能满足 $M_{23}C_6$ 型碳化物的热力学生成条件

$$(\alpha_M)^{23} \cdot (\alpha_C)^6 > 1/K \quad (7)$$

(其中 K 为反应平衡常数, α_M, α_C 分别为 M 和 C 元素的活度), 从而出现初生碳化物 M_7C_3 周围的无沉淀区。在 950 ℃ 时效温度下, C 原子具有较高的扩散系数, 通过 M_7C_3 分解反应



产生的 C 原子向基体中扩散, 当与初生碳化物附近与无沉淀区 (PFZ) 相毗邻的基体中的金属原子 M 满足 $M_{23}C_6$ 型碳化物的热力学生成条件式 (7) 时, 通过反应



的发生, 沉淀析出二次碳化物 $M_{23}C_6$ 。随着距离初生碳化物 M_7C_3 距离的增加, 二次碳化物 $M_{23}C_6$ 的数量减少, 在晶粒内部存在很少的二次沉淀相, 事实上, 在铸态和时效合金中除初生碳化物 M_7C_3 周围的贫 Cr 区外, 基体中具有较高的 Cr 含量, 远离初生碳化物 M_7C_3 区域中 $M_{23}C_6$ 沉淀相较少主要是由于 C 的匮乏, 这与无沉淀区 (PFZ) 的情形正好相反。

据此分析, K40S 合金二次碳化物 $M_{23}C_6$ 在初生碳化物 M_7C_3 周围沉淀析出是通过元素间直接反应形成的 (式 9), 其中 C 原子主要是通过初生碳化物 M_7C_3 的分解产生的 (式 8)。在无沉淀区 (PFZ), 反应 (式 9) 的控制因素是 Cr 含量, 而在远离初生碳化物 M_7C_3 的晶粒内部, C 含量控制着反应式 (9) 的发生。在高温时效过程中, 初生碳化物 M_7C_3 作为 C 原子来源, 促进二次碳化物 $M_{23}C_6$ 的沉淀析出。

2.2 M_6C 的沉淀析出

铸态 K40S 合金中某些初生碳化物 M_7C_3 周围存在白亮区 (如图 4 中箭头所指处), 扫描电镜能谱分析表明该区为 W 元素的富集区, 如表 1 所示。

合金在 950 ℃ 时效 100 h 后, 另有一种二次沉淀相在初生碳化物 M_7C_3 边界沉淀析出 (如图 5, 6a 所示), 由能谱分析其化学成分如表 2 所示, 结合衍射谱分析 (图 6) 可判断其为 M_6C 型碳化物。

在高温合金中, 当 Mo 或 W 含量超过 6%—8% (原子分数) 时, 有 M_6C 型碳化物产生, 即通常所说的“ M_6C 规则”。铸态 K40S 合金中无 M_6C 型碳化物 (图 1a, 图 4), W 元素以富集的形式存在 (如图 4 箭头所指处)。由



图4 铸态合金的显微组织(背散射电子像)

Fig.4 Back-scattered electron micrograph of as-cast alloy (arrow pointing out W with zone around M_7C_3)

表1 富W区的化学成分

Table 1 Chemical composition of the tungsten-rich zone

(atomic fraction,%)				
C	Cr	Co	Ni	W
13.48	45.51	28.28	4.59	7.08



图5 合金 950 °C 时效 100 h 后的二次沉淀相(背散射电子像)

Fig.5 Back-scattered electron micrograph of the secondary precipitated phase in K40S alloy after 100 h aging at 950 °C

明亮区成分测定可知“ M_6C 规则”并不能唯一保证 M_6C 型碳化物的形成。分析认为在 K40S 合金凝固过程中, 虽然 W 的富集区在化学成分上可以满足“ M_6C 规则”, 但由于在化学动力学方面, 如较高的冷却速度, 而使 M_6C 型碳化物不能形成, 这一区域的 W 元素只能以富集的形式保存下来。

图 5 显示, 二次碳化物 M_6C 是在初生碳化物 M_7C_3 的表面沉淀析出的, 可以看出, K40S 在 950 °C 时效过程中二次碳化物 M_6C 的沉淀析出与初生碳化物 M_7C_3 有关。

时效过程中 M_7C_3 处于亚稳状态, 将部分脱化分解, 其脱化解析出的 C 原子, 扩散至基体与基体中的金属原子 M 直接反应, 形成二次碳化物 $M_{23}C_6$, 并在 M_7C_3 边

界周围产生一无沉淀区 (PFZ)(图 2)。由此, 显然本实验结果对于前言中所述的有关二次碳化物 M_6C 沉淀析出的各种机理来说, 并不能得以很好的解释。首先, 对于 MC 脱化机制(式 6)来说, 由于 Ta, Ti, Zr 等为钴基高温合金中 MC 型碳化物的必要形成元素, 同样, 由于该合金中无 MC 型碳化物, 该 MC 型碳化物脱化机制不能用来作为该合金时效过程中二次碳化物的沉淀析出机制。

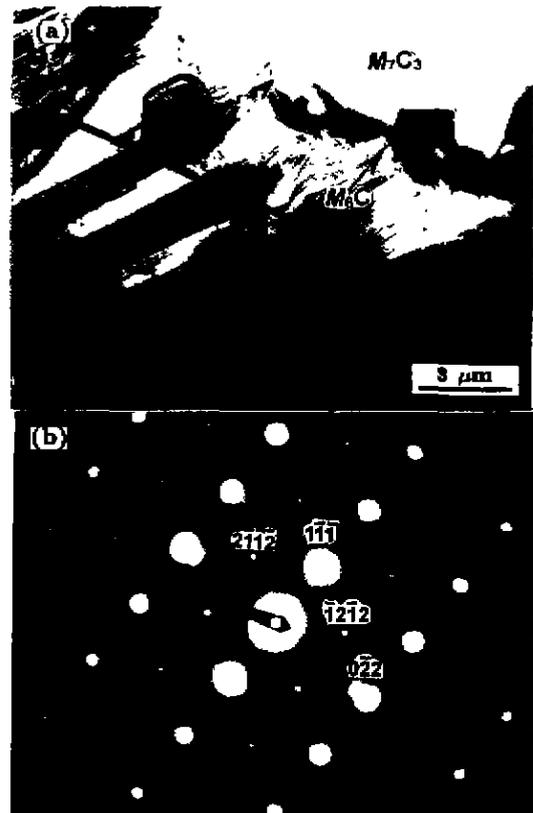


图6 合金 950 °C 时效 100 h 后的富 W 相的 TEM 和衍射斑图

Fig.6 TEM morphology (a) and EDP (b) of tungsten-rich phase in k40s alloy aged at 950 °C for 100 h

表2 二次沉淀的化学成分

Table 2 Chemical composition of the secondary precipitation

(atomic fraction,%)				
C	Cr	Co	Ni	W
10.65	24.66	38.97	8.18	14.65

同时, 若该合金中二次碳化物是由式 (5) 产生, 那么, 对于本实验结果来说显然是矛盾的。因为在 K40S 合金中二次碳化物 $M_{23}C_6$ 沉淀析出为 M 与 C 原子的直接反应, 在初生碳化物 M_7C_3 的周围存在一无沉淀区 (PFZ); 由此, 以此机制式 (5) 产生的对二次碳化物 M_6C 来说, 显然初生碳化物 M_7C_3 的周围也应有一无沉淀区 (PFZ) 存在, 这与实验所观察到的结果相矛盾, 所以, 此机制同样不适合于 K40S 合金中二次碳化物 M_6C 的沉淀析出

作者认为, 元素间直接反应才是 K40S 合金中二次碳化物 M_6C 的沉淀析出机制. 该合金在 950 ℃ 时效过程中, 初生碳化物 M_7C_3 处于亚稳状态, 部分分解 (式 (8)). 众所周知, M_7C_3 中金属原子 M 主要为 Cr 元素, 其分解产生的 Cr 原子并不能有效地补偿其在贫 Cr 区的 Cr 含量, 但由于 M_6C 型碳化物的主要形成元素为 W 元素, 从铸态保留下来的 W 的富集区作为 W 源, 而使其在化学成分上满足 “ M_6C 规则”, 同时在 950 ℃ 时效过程中, C 原子具有较高的扩散系数, 能够满足 M_6C 型碳化物形成的热力学、动力学要求 (M_6C 型碳化物析出温度为 750—1150 ℃, 析出峰为 900—1050 ℃), 而发生 C 与 M 原子间的直接反应



从而使二次碳化物 M_6C 在初生碳化物 M_7C_3 界面沉淀析出.

3 结论

(1) K40S 合金中二次碳化物 $M_{23}C_6$ 的形成机制为

元素间直接反应, 即 $23M + 6C \rightarrow M_{23}C_6$, 初生碳化物 M_7C_3 作为碳源, 促进反应的进行.

(2) K40S 合金时效过程中二次碳化物 M_6C 是通过 C 与 M 原子间的直接反应的形式而沉淀析出的, 其所需的 C 原子主要来源于初生碳化物 M_7C_3 的分解, 铸态时的 W 的富集区作为其 W 源.

参考文献

- [1] Jane J R, Grant N J. *Trans ASM*, 1952; 44: 113
- [2] Sims C T. *J Met*, 1969; 21: 27
- [3] Sims C T, Hagel W C. *The Superalloys*, New York: John Wiley & Sons Inc., 1972: 145
- [4] Jiang W H, Yao X D, Guan H R, Hu Z Q. *Acta Met Sci*, 1999; 2(12): 155
- [5] Jiang W H, Yao X D, Guan H R, Hu Z Q. *Metall Trans*, 1999; 30A: 513
- [6] Sims C T, Hagel W C. *The Superalloys*, New York: John Wiley & Sons Inc, 1972: 115
- [7] Jiang W H, Yao X D, Guan H R, Hu Z Q. *J Mater Sci Lett*, 1999; 18: 303