

# K3合金的 $\sigma$ 相及其控制

郝秋民 陈荣章

## 一、前 言

K3合金是复杂合金化的镍基铸造高温合金,主要用作涡轮叶片和导向叶片。近几年来,在某些工厂生产的叶片中发现 $\sigma$ 相,引起人们的关切。对于 $\sigma$ 相问题,国外已有许多研究,但涉及到一个具体的合金,却有其特殊性,铸造合金尤其是这样。为了弄清K3合金中 $\sigma$ 相的形成条件和析出规律,以便采取措施加以控制,我们进行了较系统的试验\*。

## 二、试验方法

试验用材料,按表1成分方案冶炼母合金,按表2的工艺方案重熔浇注成叶片模组,共18炉。全部试片从叶片毛坯的榫头上切取。试片时效前的状态分铸态和固溶(1210℃,4小时,空冷)两种。时效温度为700、750、800、850、900、950、975℃,以850℃为主。时效时间为24、50、60、100、200、400、500、600、800、1000、2000、3000小时。

表 1 试验用合金成分方案

方案号	成 分 特 点	成 分								
		C	Cr	W	Mo	Al	Ti	Co	B	Ni
I	全中限	0.14	11.0	5.2	4.2	5.7	2.7	5.2	0.02	余
II	Cr 偏上限	0.14	12.0	5.2	4.2	5.7	2.7	5.2	0.02	余
III	W、Mo偏上限	0.14	11.0	5.4	4.5	5.7	2.7	5.2	0.02	余
IV	Al、Ti偏上限	0.14	11.0	5.2	4.2	5.9	2.9	5.2	0.02	余
V	Cr、Mo、Al、Co上限	0.14	12.0	5.2	4.5	5.9	2.7	5.5	0.02	余
VI	全下限	0.11	10.0	4.8	3.8	5.3	2.3	4.5	0.02	余

表 2 试验合金重熔工艺参数

方案号	方案特点	模组类型*	铸型焙烧温度,℃	浇注温度℃
1	慢冷	大	975	1460
2	快冷	大	900	1460
3	快冷	小	975	1460
4	预冷铸型法**	大	975	1460

\* 大模组金属重量12~13公斤;小模组金属重量8公斤。

\*\* 预冷铸型法:铸型焙烧后,出炉,在空气中冷却40~60分钟,使砂型与型腔温度差为150~180℃,然后装入真空炉内浇注。

\* 本试验的冶炼和浇注工作在无锡动力机厂进行。工作过程中得到该厂周志仁同志和上海交大张源虎同志的热情帮助,特此致谢。

$\sigma$ 相的鉴别主要采用金相法。所用 $\sigma$ 相显露试剂为: $K_3Fe(CN)_6$ 10克+NaOH10克+ $H_2O$ 150毫升。煮沸热浸数秒。为了进一步鉴别,作了萃取碳复型进行选区电子衍射。萃取电解液为10%盐酸-甲醇溶液,电流密度0.4~0.6安/厘米<sup>2</sup>。电子衍射是在JEM-200A和JEM 1000电子显微镜上进行的。

## 三、试验结果与讨论

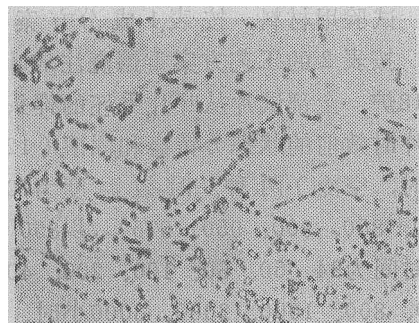
### 1. K3合金 $\sigma$ 相的特征及其析出规律

### 1) K3合金 $\sigma$ 相的一般特征

K3合金的正常铸态组织主要由 $\gamma$ 固溶体、 $\gamma'$ 相、MC碳化物、 $M_6B_2$ 硼化物及 $(\gamma+\gamma')$ 共晶组成。经过固溶处理后,又有少量 $M_6C$ 和 $M_{23}C_6$ 析出。但是,当合金成分偏上限时,或者铸造工艺控制不当,如冷却相当缓慢时,在750~975℃长期时效后便有 $\sigma$ 相析出。铸态试样首先在枝晶间、晶界附近或共晶 $(\gamma+\gamma')$ 周围析出细小的点状相,随着时间的延长,点

状相增多,并逐渐发展成为针状相,这种相足够多时,呈魏氏体排列。固溶态试样长时间时效时,直接析出针状相。上述点状相和针状相经电子衍射鉴别为 $\sigma$ 相(图1)。

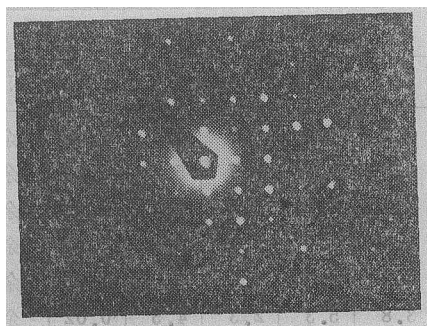
从金相观察可以看到,在一个晶粒内部,总是有几组互相平行的呈魏氏排列的 $\sigma$ 相,当它充分发展时,针状相可能贯穿整个晶粒,但不能穿越晶界。这说明 $\sigma$ 相的析出与基体有着严格的位向关系。



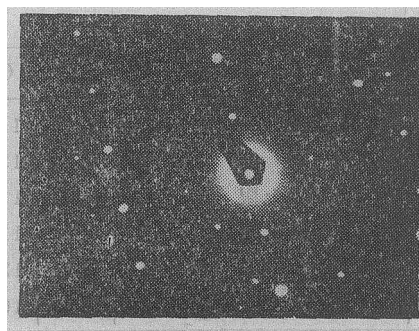
a.  $\sigma$ 相金相照片  $\times 1000$



b. 萃取复型图象



c. 点状相  $\sigma$  [001]



d. 针状相  $\sigma$  [100]

图1 K3合金 $\sigma$ 相的金相照片、萃取图象和电子衍射斑点

当时效温度高时, $\sigma$ 相析出速度快,其形态大多是粗而长的针;当温度低时, $\sigma$ 相析出较慢,而且针细而短。

关于镍基高温合金中 $\sigma$ 相的化学组成,普遍认为属于NiCrMoCo型,结构式为 $(Cr, Mo)_x(NiCo)_y$ ( $x, y$ 为1~7)。我们对K3合金 $\sigma$ 相的结构,根据化学相分析结果作了粗略的估算,初步确定其近似式为 $Cr_7CoNiMo$ 。

金相观察发现,并经电子衍射证实: $\sigma$ 相常常与 $M_{23}C_6$ 碳化物相联结(图2),有的还

从针状 $M_6C$ 碳化物长出。还发现,经高温长期时效后虽已析出大量的 $M_{23}C_6$ ,但 $\sigma$ 相才刚刚开始析出。上述情况说明 $\sigma$ 相的析出与碳化物有一定的关系。C. T. Sims等人曾指出, $\sigma$ 相与 $Cr_{23}C_6$ 的晶体结构十分近似,在几何学上,假如把 $Cr_{23}C_6$ 晶格中所有碳原子去掉,只须稍微移动一下原子关系,就会变成 $\sigma$ 相的结构。G. P. Sabal等人也指出过,晶界和两相边界常常成为 $\sigma$ 相成核的地方,因为在此处成核只需要最小的表面自由能。K3合金 $\sigma$ 相的析出,正

是首先在两相边界（晶界、碳化物或 $\gamma'$ 共晶边缘）处特别是 $M_{23}C_6$ 附近成核，然后长大。如果在某两相边界附近Cr、Mo、Co等 $\sigma$ 相形成元素的浓度很高时，长期时效的外界条件（高温和长时间）为它们的原子扩散提供足够的能量， $\sigma$ 相便易于在此处成核长大。众所周知，

$M_{23}C_6$ 碳化物往往具有 $Cr_{21}Mo_2C_6$ 的型式，即富有组成 $\sigma$ 相的元素，而两者的晶格之间又存在着很大程度的共格关系。这就解释了K3合金的 $\sigma$ 相优先在 $M_{23}C_6$ 处成核长大的现象，也解释了 $\sigma$ 相往往集中分布在晶界附近、枝晶之间以及碳化物或 $\gamma'$ 共晶周围的现象。

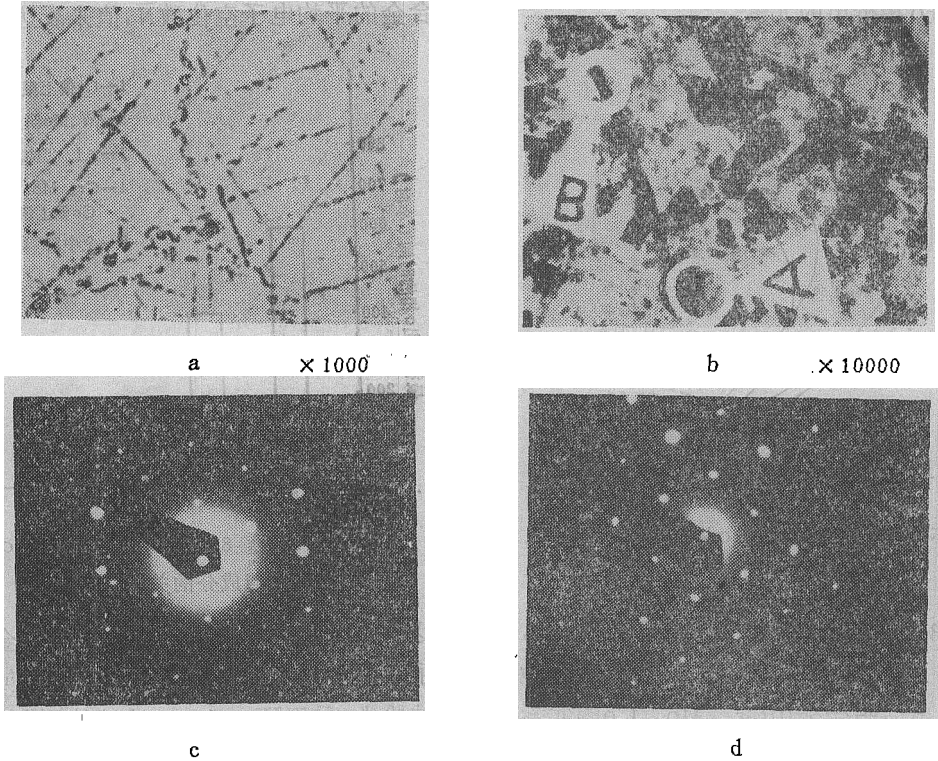


图 2  $\sigma$ 相从 $M_{23}C_6$ 成核长大的情况  
a— $\sigma$ 相(针)从 $Cr_{23}C_6$ 长出的金相照片；  
b— $\sigma$ 相和 $Cr_{23}C_6$ 的萃取电子图象；  
c—在图b的A处（颗粒）的电子衍射斑点 $Cr_{23}C_6$  {111}；  
d—在图b的B处（针）的电子衍射斑点 $\sigma$  {121}。

## 2) K3合金 $\sigma$ 相析出的动力学特点

为了确定 $\sigma$ 相析出的动力学曲线，对各种成分的固溶态试片在700、750、800、850、900、950和975℃进行时效，记下最初发现 $\sigma$ 相的时间，把结果绘成图3所示的曲线。它表明：K3合金 $\sigma$ 相的等温转变过程符合“C”曲线规律。其析出温度范围为750~975℃，析出峰视化学成分而异，当合金中Cr、Mo、Co、Al、Ti偏上限时，析出峰在900~950℃；当合金成分在

中限时，则为850~900℃。合金的平均电子空位数 $\bar{N}_v$ 值高，“C”曲线及其峰值就向短时和高温方向移动。在800℃以下时效， $\sigma$ 相的析出显著减慢，低于750℃就难于析出了。在700℃时效3000小时以上，即使是成分偏上限的试片，也不析出 $\sigma$ 相。

## 2. 影响 $\sigma$ 相析出的主要因素及其控制

### 1) 化学成分的影响

图4示出各种成分方案的试片最初析出 $\sigma$ 相

的时间。由此图和图3综合结果可以看出：中限成分的试片析出 $\sigma$ 相最为迟缓。随着Al、Ti、Cr、Mo、Co诸元素的增加，开始析出的时间缩短，以Al、Ti偏上限的成分析出最快。而成分在全下限的试片即使时效到3009小时，也未发现 $\sigma$ 相。试验情况表明：Al、Ti、Cr、Mo、Co是促进 $\sigma$ 相析出的元素。

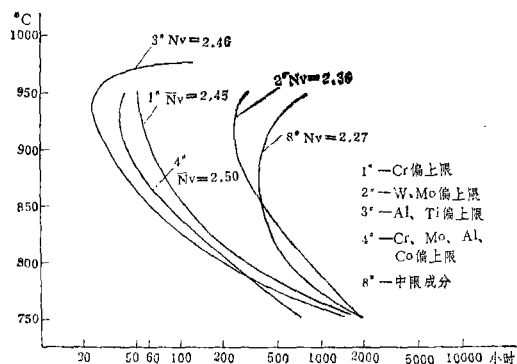


图 3 不同成分的K3合金 $\sigma$ 相等温转变曲线。

从K3合金 $\sigma$ 相近似式 $Cr_7MoCoNi$ 可知，它富有Cr、Ni、Mo、Co等元素。通常认为， $\sigma$ 相从基体析出。当合金中Cr、Mo、Co等元素含量高时，基体中含量也就高，势必促进 $\sigma$ 相的析出。而其中Cr是 $\sigma$ 相最主要的组成元素，所以它的影响应比Mo、Co强烈。这与本试验结果完全符合。

尽管Al、Ti不是 $\sigma$ 相的组成元素，但实验表明它们的影响却比Cr、Mo、Co强烈，这是由于合金中Al、Ti含量高时，促进 $\gamma'$ 相即 $Ni_3(Al, Ti)$ 的形成，耗费大量的Ni原子，使基体中其它元素(Cr、Mo、Co等)相对含量增高，也有利于促进 $\sigma$ 相析出。

由于硼和碳与合金中的Ti、Mo、Co等元素形成碳化物和硼化物，消耗一部分形成 $\sigma$ 相的元素，故有利于抑制 $\sigma$ 相析出。本试验结果说明了这一点。例如：有两炉其他成分基本相同的叶片，一炉含B0.012%、C0.12%，另一

炉含B0.031%、C0.16%，结果前者最初析出 $\sigma$ 相的时间为600小时，而后者为800小时。

综上所述，合金元素Al、Ti、Cr强烈地促进 $\sigma$ 相的析出，Mo、Co次之，而B和C则有抑制 $\sigma$ 相析出的作用。

化学成分对 $\sigma$ 相析出倾向的影响，往往用合金的平均电子空位数 $\bar{N}_v$ 值来表达。目前广

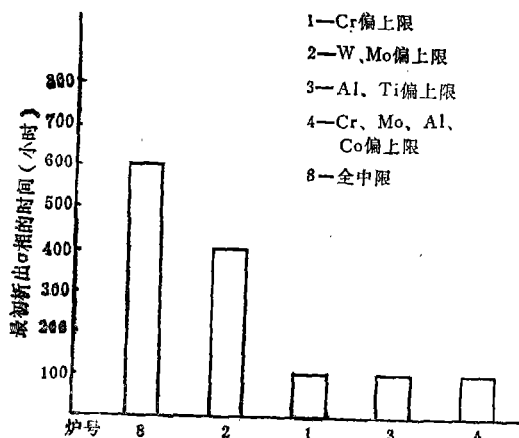


图 4 K3合金850°C时效最初析出 $\sigma$ 相的时间与成分的关系

泛应用的相分算法，正是根据合金的平均电子空位数来预测和控制 $\sigma$ 相析出倾向的。在本试验中，采用Woodyatt法计算了各炉的 $\bar{N}_v$ 值。结果表明：凡是 $\bar{N}_v$ 值在2.27以上的炉号，在850°C长期时效后都析出 $\sigma$ 相， $\bar{N}_v$ 值越大，析出 $\sigma$ 相的倾向越强烈。我们还进行过另外一些叶片的试验，结果表明凡是 $\bar{N}_v$ 值在2.25以下的，都不析出 $\sigma$ 相。因此，我们认为把K3合金的临界平均电子空位数定为2.25是适宜的。

## 2) 铸造工艺因素的影响

本试验比较了不同冷却速度的铸造工艺对 $\sigma$ 相析出的影响。结果发现，模组大、模温高、散热条件差即冷却慢的炉号，铸态枝晶组织粗大，析出 $\sigma$ 相的倾向也大；反之，即模组小、模温低的，因冷却快，铸态枝晶细密，析出 $\sigma$ 相的倾向也小。这是因为铸造合金的枝晶组织与元素显微偏析密切相关，正如表3所列分析结果所示，枝晶粗大，元素偏析严重；而枝晶细

密，元素偏析就小。

K3合金的Cr、Al、Ti、Mo表现为正偏析，而Co则为负偏析。显而易见，元素偏析度大，即枝晶间富集的Cr、Mo、Al、Ti等促进 $\sigma$ 相析出的元素浓度大，有利于 $\sigma$ 相的析出。而高温长期时效又为Co原子扩散和 $\sigma$ 相成核提供能量条件， $\sigma$ 相就容易析出。反之，元素偏析度小， $\sigma$ 相析出就迟缓。因此，合金浇注后的冷却速度，在很大程度上影响 $\sigma$ 相的析出。

预冷铸型法由于冷却速度较大，枝晶偏析小，显著减弱 $\sigma$ 相的析出倾向。

总的说来，K3合金的化学成分对 $\sigma$ 相析出倾向性起决定作用。但是，铸造工艺因素也有很大的影响。尤其是当化学成分在中限时，铸造工艺因素往往有着决定性影响，若冷却速度控制得当，就可能不析出或减缓析出 $\sigma$ 相。反之，若控制不当，就有可能加快 $\sigma$ 相的析出。

表 3 电子探针分析枝晶偏析平均结果（半定量）

炉 号	G 1 (枝晶粗大， $\sigma$ 相析出倾向大)				G 3 (枝晶细密， $\sigma$ 相析出倾向小)			
	枝晶轴	枝晶间	偏析值	偏析度%	枝晶轴	枝晶间	偏析值	偏析度%
Cr%	11.10	13.30	+2.20	+16.5	9.87	10.67	+0.80	+7.5
Co%	4.84	2.98	-1.84	-62.4	5.19	4.79	-0.40	-8.3

四、结 论

1. K3合金成分偏上限或虽在中限但铸造工艺控制不当时，便有 $\sigma$ 相析出。合金成分对 $\sigma$ 相析出有决定性影响。K3合金的临界平均电子空位数 $\bar{N}_v$ 值应控制在2.25，即 $\bar{N}_v > 2.25$ 时，可能析出 $\sigma$ 相。合金元素Al、Ti、Cr和Mo、Co促进 $\sigma$ 相析出，其中Al、Ti、Cr的影响最为强烈，Mo、Co次之，B和C有抑制作用。

2. K3合金的 $\sigma$ 相首先在两相边界特别是 $M_{23}C_6$ 等碳化物边界上生核长大。等温转变过程符合“C”曲线规律。析出温度范围为750~975℃，析出峰的温度与成分有关，当成分偏上限时，为900~950℃，成分在中限时则为850~900℃。低于750℃长期时效或使用，不析出 $\sigma$ 相。

3. 铸造工艺因素对K3合金 $\sigma$ 相析出有重要的影响。尤其当合金成分在中限时，这种影响更为显著。凡使铸件慢冷的工艺因素（如：模温高、模组大、散热条件差等）都可能促进

$\sigma$ 相析出。而快速冷却，尤其是预冷铸型法，则可以明显减缓 $\sigma$ 相的析出倾向。

（上接第4页）

技术和无损检验等的发展也异常迅速，这是现代科学研究中不可缺少的物质和技术基础。

三、结束语

回顾过去，预测未来，归根到底是要促进我国航空材料研究的发展。我们目前的发展水平与国际先进水平相比尚有一定差距，仍需在一定时期内，在吸取和借鉴别人的技术经验和理论的基础上结合国情和自己的经验，集中几个主要方面进行工作。当前应以发展高强轻质材料、耐热材料及工艺、精密铸、锻工艺和防护及焊接技术等方面为主，同时要相应地开展理化性能及无损检验技术的研究。

（本文在准备过程中，得到陈德厚、俞克兰、全宏声等同志的大力协助，特此致谢。）