

氧化物弥散强化高温合金及其 在航空上的应用

冶金部 高 良

氧化物弥散强化高温合金,简称ODS高温合金(Oxide Dispersion Strengthened Superalloys)是粉末高温合金的一大分枝,也是高温合金的一个重要发展方向。

高温合金的氧化物弥散强化是指在高温合金中加入一定量的热力学稳定的氧化物,使其弥散分布于基体中,形成不溶于基体的氧化物弥散相,从而使合金得以进一步强化的一种新的强化途径。

对高温合金进行氧化物弥散强化可以进一步大幅度提高高温合金的使用温度,甚至有可能将合金的长期使用温度提高到 $0.85T_m$ 以上。目前强度水平最高的ODS高温合金,如ODS WAZ-D,其实际工作温度可高达 1200°C ; MA956E合金则在无保护层保护的条件下,可用作 1230°C 的燃烧室材料。此外,氧化物弥散强化还可以显著改善合金的其他性能,尤其是疲劳性能和高温抗氧化性能。

一、ODS高温合金的发展

氧化物弥散强化作用的发现与应用始于二十世纪初。当时由于灯泡工业需要抗蠕变下垂的钨丝而在钨中引入了少量 ThO_2 ,出现了W- ThO_2 合金。以后由于电子工业的发展需要又研制成功了有一定高温强度并能保持高导电率的Cu- Al_2O_3 合金。1949年又出现了Al- Al_2O_3 合金(即SAP铝)。从此,氧化物弥散强化日益为人们所重视并逐渐将注意力更多地集中于镍和镍铬合金的弥散强化研究。先后研究了以 Al_2O_3 、 MgO 、 ThO_2 或 Y_2O_3 为弥散

相的镍合金和钴合金,其中有些还进行过一定规模的工业性或半工业性生产,如TDNi($\text{Ni}-2\%\text{ThO}_2$)、TDNiCr($\text{Ni}-20\%\text{Cr}-2\sim 3\%\text{ThO}_2$)等。但由于 ThO_2 有一定的放射性,给生产和使用带来不便,到六十年代又发展了以 Y_2O_3 作弥散相的ODS合金。近年来,为了提高ODS高温合金的中温强度,改善合金的综合性能,又在复杂高温合金(即含有大量 γ' 相的现代超合金)的基础上引入 Y_2O_3 ,从而又出现了以 YAlO_3 (即 Y_2O_3 与 Al_2O_3 的复合氧化物)为弥散相的ODS超合金。

在ODS高温合金的发展中,国际镍公司所发展的机械合金化技术起了重大的推动作用。它成功地解决了含有氧化物弥散质点的多组元复杂合金粉末的制备问题,从而为高性能ODS高温合金的研制和生产开辟了道路。

二、ODS高温合金的性能

ODS高温合金中氧化物弥散相对合金性能的作用主要表现为:

- ①提高合金的软化温度,使合金有可能在更高的温度下使用;
- ②改善机械疲劳性能,大幅度提高热疲劳性能;
- ③降低强度对温度和应变速率的敏感性;
- ④降低中温及高温塑性;
- ⑤提高高温抗氧化性能,改善在某些介质中的抗热腐蚀性能。

ODS高温合金的这些性能特点将在下面通过几种较成熟的合金,如MA754及MA6000 E

等，具体地加以阐明。

MA754 基本上是一种用 $YAlO_3$ 强化的镍铬合金 ($Ni-20\%Cr-1.2\%YAlO_3$)。MA6000E则是含有大量Al、Ti、W、Mo、Ta和微量B、Zr等元素并用 $YAlO_3$ 加以弥散强化的ODS超合金。化学成分列于表1。

合金中氧化物弥散相的颗粒尺寸为 $100\sim$

表1 化学成分, %

	Ni	Cr	Ti	Al	Y	O	C	Fe	Mo	W	Ta	B	Zr
MA754	基	20	0.5	0.3	0.5	0.4	0.06	1.0	—	—	—	—	—
MA6000E	基	14	2.5	4.5	0.74	0.57	0.07	0.2	2.0	4.0	2.0	0.03	0.07

1. 持久强度和蠕变性能

MA754 和 MA6000E 具有良好的持久强度性能，其100小时的持久强度曲线示于图1^[1]，比断裂强度示于图2^[2]。

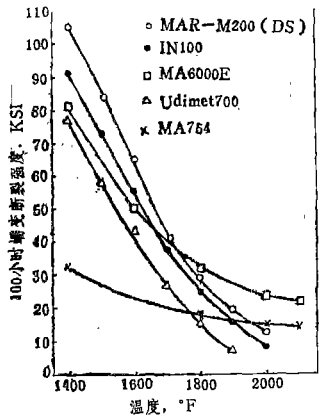


图1 ODS 高温合金和几种超合金的100小时持久强度与温度的关系

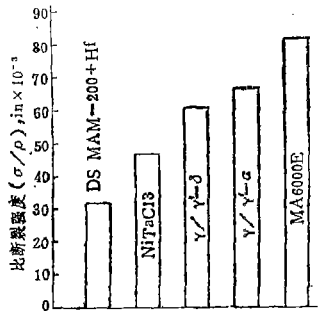


图2 MA6000E 合金的1093°C/100小时比断裂强度与DS MAR-M200+Hf 及几种镍基共晶合金的比较

1000 \AA ，平均颗粒尺寸约为 350 \AA 。弥散相均匀分布于晶内和晶界。合金粉末用机械合金化方法制备，用粉末挤压法开坯，然后轧制成材。经热处理后，MA754为细晶再结晶组织，晶粒纵横比为 $5\sim 10$ 。MA6000E 含有 $50\sim 55\%$ 的 γ' 相。晶粒较粗大，晶粒纵横比 >10 。

由图可见，MA6000E 的100小时持久强度在 960°C 以上就显著高于定向凝固的MAR-M200。在同样应力条件下，MA6000E 的最高工作温度比MAR-M200+Hf (DS) 约高 100°C 。如按 1093°C -100小时的比断裂强度对比，则MA6000E甚至显著优于 $\gamma/\gamma'-\delta$ 和 $\gamma/\gamma'-\alpha$ 等定向共晶合金。

MA754虽然是一种氧化物弥散强化的Ni-Cr简单固溶体，但其100小时的持久强度随温度升高下降缓慢，至 1149°C 时仍保持有 9 kg/mm^2 左右的持久强度。

两种ODS合金的持久强度曲线示于图3、4^[1]。

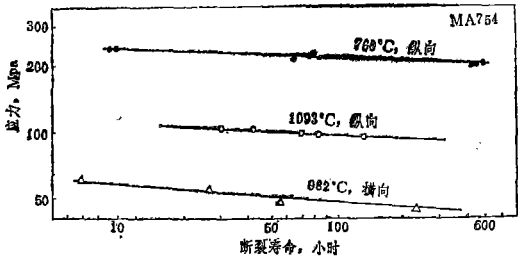


图3 MA754合金的断裂寿命与应力的关系

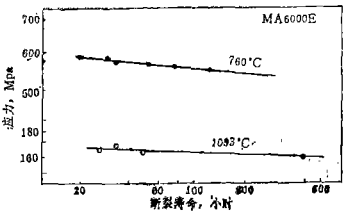


图4 MA6000E 合金的断裂寿命与应力的关系

从上图可见, ODS高温合金具有很高的持久强度, 但曲线斜率小, 说明断裂寿命对应力较敏感。

如前所述, ODS高温合金的晶粒组织呈纤维状, 即使在粗晶情况下, 晶粒的纵横比一般也在10以上。因此, 材料的纵横向性能差别大。这在用作叶片时是极为有利的。用作燃烧室等高温板材构件时, 如能在设计上适当注意, 使用得当, 也可以发挥有利的作用。正因为这样, ODS高温合金还经常需要进行定向再结晶处理, 以便最大限度地发挥和利用由氧化物弥散强化所导致的织构强化作用。

ODS高温合金的蠕变断裂应变与通常的高温合金相比一般都比较低, 而且随温度的升高而降低, 但随应力的增加而有增加的趋势。MA754在760°C、982°C和1093°C的蠕变断裂应变分别为4~16%、1~4%和0.5~2%; MA6000E在760°C、1093°C的蠕变断裂应变分别为2~6%和0.5~3%。这与抗张延伸率的变化规律是一致的。金相观察表明, ODS高温合金在高温拉伸过程中晶粒本身很少参与变形, 合金的塑性实际上主要是晶界滑移的表现。这可能就是ODS高温合金的塑性随温度升高而降低的主要原因。

T.E.Howson等^[1]发现, 一定量的预变形或热等静压处理可以进一步改善合金的中温蠕变断裂性能。MA754经热等静压处理后性能有明显提高(见图5)。作者认为, 这主要是由于在热等静压处理时, 合金中产生不均匀的局部塑性流变, 使晶界和大颗粒夹杂物与基体间的配合得到改善所致。

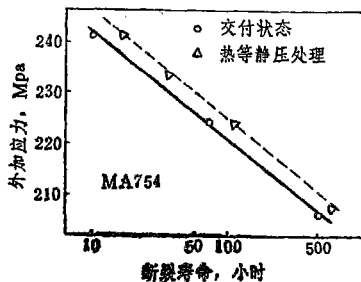


图5 热等静压处理对MA754蠕变断裂性能的影响

某些ODS高温合金还表现出良好的缺口性能。例如, 带有缺口的MA754试样, 其高应力下的蠕变断裂寿命远高于光滑试样(见图6)。

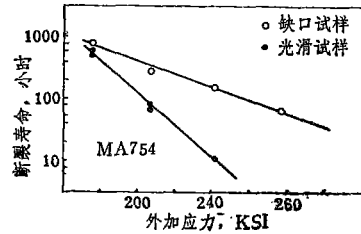


图6 MA754合金的缺口($K_t=3$)持久强度

ODS高温合金具有高的蠕变性能。MA754和MA6000E合金的拉伸蠕变性能示于图7、8^[1]。图中标出的双对数曲线表示两种合金的稳态蠕变速率与所加应力的关系, 其特点是, 曲线斜率大, 应力指数为19~20。显然, 稳态蠕变速率对应力也较敏感。但是, 对ODS合

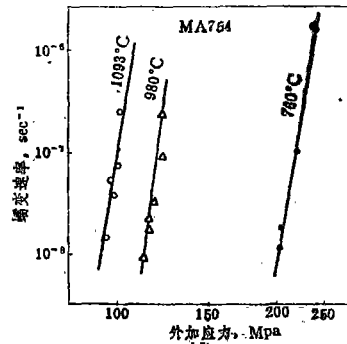


图7 MA754合金在760°C、980°C和1093°C下的最小蠕变速率与外加应力的关系

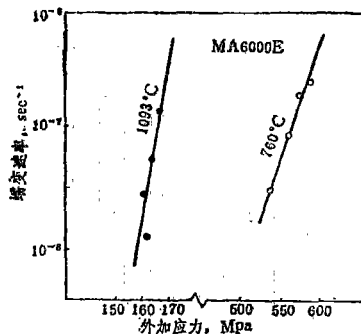


图8 MA6000E合金在760°C和1093°C下的最小蠕变速率与外加应力的关系

金来说,重要的不是蠕变强度而是蠕变门槛值。在门槛值以下工作,合金横向晶界上不会产生“空洞”,合金的长期性能是稳定的。在这种情况下,所谓断裂寿命和稳态蠕变速率对应力的敏感性问题上实际上也就失去其重要意义。

2. 疲劳性能

ODS高温合金的高温塑性低,但疲劳性能却比较高。这是ODS高温合金的又一特点,尤其是耐疲劳性能更为突出,一般比通常的高温合金高十几倍至几十倍。

1) 低周疲劳

MA6000E在760℃的应变控制低周疲劳性能显著高于 MAR-M200 合金(不管是普通铸造的还是定向凝固的),见图9^[2]。

通常的沉淀硬化型高温合金不仅在室温,而且在中温都显示有疲劳硬化现象。但 MA6000E仅在室温下有此现象。这是由于在沉淀硬化型 ODS 合金中,γ'相不易被剪切和无序化所致,沉淀硬化型ODS合金的低周疲劳性能高,也可能与合金中位错分布较均匀有关。

2) 高周疲劳

MA6000E的室温、中温和高温10⁷高周疲劳(迴转弯曲疲劳)性能显著高于通常的铸造合金和变形合金,见图10^[2]。

此外,MA6000E等 ODS 合金的10⁷室温疲劳强度与室温抗张强度之比也显著高于 Udimet700、Inconel718等沉淀硬化型合金,见表2。

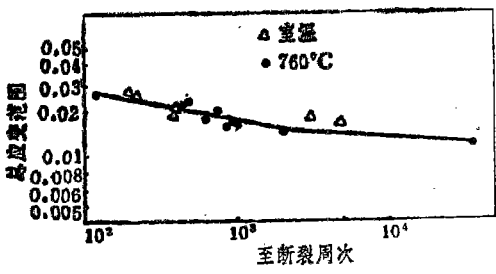


图9 MA6000E的低周疲劳行为

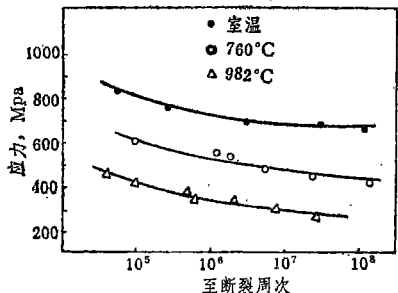


图10 MA6000E的高周疲劳行为

表2

合金	10 ⁷ 疲劳强度 Mpa	抗张强度 Mpa	耐久比	备注
MA6000E	676.6	1290.3	0.52	引 自 (2)
MA753	558.9	1161.1	0.48	
Udimet 700	276.0	1407.6	0.20	
Waspaloy	303.6	1276.5	0.24	
Inconel 718	558.9	1390.4	0.40	
Inconel 706	499.5	1274.7	0.39	

3) 热疲劳

优异的热疲劳性能是 ODS 高温合金突出的优点。Y.G.Kim 等的流态床热疲劳试验结果列于表3。可见,MA6000E,尤其是加有 NiCrAlY 防护层的 MA6000E 合金,其热疲劳性能优于或远优于其他高温合金,包括定向凝固并加有涂层的合金,甚至可与 MAR-M200 单晶相媲美。

表3 MA6000E的热疲劳性能与其他合金的比较
(316℃⇌1088℃)

合金	至出现第一条 裂纹的周次数
MA 6000E	10,250
MA 6000E+NiCrAlY涂层	12,750
IN 738	100
MAR—M509	238
B—1900	400
DS IN 100	2,400
DS MAR—M200	2,450
DS MAR—M200+NiCrAlY涂层	6,500
NASA TAZ—8A+RT—XP涂层	12,500
MAR—M200单晶	>15,000

注:引自〔2〕

ODS 高温合金热疲劳性能优异的原因可能与合金的组织有关。

3. 抗氧化和抗热腐蚀性能

在金属或合金中弥散分布的某些氧化物可显著提高抗氧化性能。Harold T. Michels⁵较系统地研究了 ThO_2 、 Y_2O_3 、 Al_2O_3 及 La_2O_3 等氧化物对 Ni-Cr 合金高温抗氧化性能的影响, 其结果列于表 4。一般认为, 多种热力学稳定的氧化物都有提高合金高温抗氧化的作用, 但作用的大小, 则依氧化物性质、含量及温度的不同而定。

表 4 不同 Ni-Cr 合金的抗氧化性能

合 金	在干燥空气中的100小时等温氧化增重 毫克/厘米 ²	
	1100°C	1200°C
Ni-20Cr	3.50	6.0
Ni-20Cr-2.38ThO ₂	0.30	0.42
TDNi	0.25	0.34
Ni-20Cr-1.13Y ₂ O ₃	0.30	0.75
Ni-20Cr-0.24Y ₂ O ₃	1.0	1.50
Ni-20Cr-1.48Al ₂ O ₃	0.35	0.85
Ni-20Cr-1.6La ₂ O ₃	0.25	0.30

注: 引自 [3]

一般认为, 氧化物弥散相之所以能提高合金的抗氧化性能, 是因为当合金生成含 Cr_2O_3 的保护层时, 存在于保护层中的氧化物弥散质点通过离子, 尤其是三价离子与 Cr_2O_3 的作用, 使 Cr_2O_3 保护膜的结构缺陷浓度降低, 从而使 Cr 的扩散受到抑制。

ODS 高温合金与同样成分但不含氧化物弥散体的高温合金相比, 还表现出较好的抗热腐蚀性能。例如, MA6000E, 其含 Cr 量仅 14%, 而且含铝量高于钛, 但合金的抗热腐蚀性能却远优于同样成分的普通高温合金, 甚至优于 IN738 合金。

4. 焊接性能

ODS 高温合金不能用通常的氩弧焊、等离子焊进行焊接, 但可以进行快速冷却的电阻焊, 能顺利地进行钎焊和扩散焊。

三、ODS 高温合金的应用和前景

由于 ODS 高温合金具有良好的高温性能, 已成为制作先进航空发动机的一种重要材料。ODS Ni-Cr 合金和固溶强化型 ODS 合金可用作燃烧室、加力燃烧室等高温低应力部件, 其中有些还可用作导向叶片。沉淀硬化型 ODS 合金则可用作导向叶片和涡轮叶片。用作低应力部件时, ODS 合金的最高工作温度可高达 1300°C 以上; 用作高应力部件时, 最高工作温度可高达 1200°C。

目前 ODS 高温合金已开始用在航空发动机获得应用。例如, 美国的 F101 发动机已采用 MA754 合金作导向叶片; F18 飞机的 F404 发动机也已采用 ODS 高温合金作导向叶片和环形件。其他如 TF30 等发动机也在相继采用 ODS 合金作高温部件。

将 ODS 超合金用作涡轮叶片的试验工作正大力进行并已取得可喜的进展。某些试验结果说明, 在涡轮进口温度为 1350~1400°C 的发动机上可以采用 ODS 超合金作二级涡轮的实心涡轮叶片。这样, 既可以简化涡轮结构, 也有利于提高涡轮效率。

从综合性能看, ODS 高温合金最适宜于制作多层扩散焊空心叶片。这种叶片具有复杂的冷却孔道和定向组织结构, 在叶片的冷却效果为 300~350°C 的条件下, 有可能用于燃气初温为 1400~1500°C 的高温涡轮。

主要参考资料

- [1] T.E. Howson et al., Creep Deformation and Rupture of Oxide Dispersion Strengthened Inconel MA754 and MA6000E.

(Superalloys 1980, Proceedings of the Fourth International Symposium on Superalloys)

(下转第29页)

表 4 分析结果

标 钢 号	W, %			Si, %			V, %			Al, %			Ti, %		
	标准值	标样 曲线	合成 曲线	标准值	标样 曲线	合成 曲线	标准值	标样 曲线	合成 曲线	标准值	标样 曲线	合成 曲线	标准值	标样 曲线	合成 曲线
151-2 GH49	5.82	5.87	5.85				0.30	0.30	0.31	3.56	3.50	3.60	1.83	1.88	1.73
		5.82	5.80					0.32	0.33		3.60			1.75	1.80
157 GH37	5.93	6.08	5.85	0.40	0.42	0.40	0.26	0.27	0.27	1.98	2.00	2.00	1.91	1.93	1.92
		5.90	5.91		0.42	0.39		0.27	0.28		1.92	1.92		1.84	
157-2 GH37	6.93	6.88	6.95	0.59	0.59	0.62	0.38	0.38	0.39	2.27	2.30	2.29	2.29	2.25	2.24
		6.92	6.94		0.57	0.61		0.40	0.40		2.25	2.25		2.24	2.24
K2	5.68	5.80	5.70	0.46	0.48	0.49				4.25	4.31	4.27	2.32	2.30	2.36
		5.78	5.78		0.48	0.48					4.27	4.31		2.30	
153-2 GH43	2.78	2.70	2.70	0.52	0.54	0.53							2.54	2.55	2.55
		2.69	2.76		0.54	0.54									
152-4 GH49	4.45	4.40		0.26	0.26	0.27	0.15	0.15					2.55		2.13
		4.47			0.25	0.25									
152-5 GH49	3.46	3.45								2.02	2.05		2.56		2.55
		3.44													
152-2 GH49							0.39	0.39	0.41						
								0.38	0.40						
152-1 GH49	6.97	6.96					0.69	0.68	0.67	5.48	5.44		1.01		1.05
		7.10						0.67	0.70						

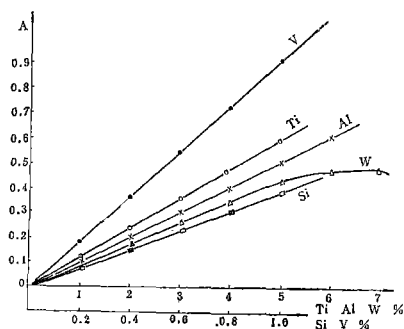


图 3 钨、硅、钒、铝、钛的标准曲线

二、结 束 语

1. 采用原子吸收分光光度法测定镍基高温合金中钨、硅、钒、铝、钛五元素, 分析速度快, 准确度较高, 能满足高温合金分析的要求, 有较大的实用性。

2. 高温合金中化学成分复杂, 大部分都含有钨、铌、钼、锆等元素。我们认为使用盐酸-硝酸-氢氟酸介质, 在70℃以下水浴上溶样和分析, 试样溶解快, 溶液保存时间长, 喷射时积炭少。

2. 使用氧化二氮-乙炔火焰进行原子吸收

分析时, 这两种气体的纯度、压力和流量对被测元素的影响很大, 必须严格控制。

◆ ◆ ◆ ◆

(上接第42页)

[2] Y. G. Kim, H. F. Merrick, Fatigue Properties of MA6000E, A γ' Strengthened ODS Alloy.

(Superalloys 1980. Proceedings of the Fourth International Symposium on Superalloys)

[3] Harold T. Michels, The Effect of Dispersed Reactive Metal Oxides on the Oxidation Resistance of Ni-20Cr Alloys.

(Met. Trans., Vol. 7A, March 1976)