

定向凝固抗腐蚀高温合金DZ81的研究

李孙华 周宝珠 仝有莹 刘 宁

摘 要

本文研究表明,降C能提高高温力学性能,但对热腐蚀性能不利,Mo对后者亦不利,通过对合金成分的合理调整,研制成功一种具有较好力学性能和抗热腐蚀性能的DZ81合金。

一、前 言

高温合金的使用寿命不仅取决于合金的力学性能,而且在很大程度上还取决于合金的抗腐蚀性能。国外涡轮部件损坏原因的统计表明,800℃以上严重威胁发动机使用寿命的两个主要因素,一个是硫化腐蚀,另一个是热疲劳损伤^[1]。因此,合金的抗硫化腐蚀性能已成为评价材料使用价值的一个主要指标。我国现有高温合金普遍存在抗腐蚀性能偏低,因而难以满足军用机延寿和民航机发展的需要。国外在抗腐蚀合金研究方面已做过不少工作并相继研究成功一些抗腐蚀高温合金,其中比较优秀的有Udimet500、In738、In939以及In792、Rene80等。不过抗腐蚀性能较好的In738、In939,其力学性能偏低,而力学性能较好的In792、Rene80,其抗腐蚀性能又偏低,因此直到目前为止,还未能找到一种力学性能和抗腐蚀性能兼优的高温合金。我们通过几年的探索研究,目前已找到一种比较合理的元素组成,通过定向凝固成柱晶后,合金具有较高的力学性能和较为满意的抗腐蚀性能,命名为DZ-81合金。表1示出其公称成分。

表 1 DZ-81合金的元素组成

元素, wt%	C	Cr	Co	W	Mo	Al	Ti	B	Ni
合金									
DZ-81	≤0.12	13~15	8.5~10	5.5~8.5	0~2.0	2.5~4.5	3.5~5.0	≤0.18	余

注:本合金属无Hf定向合金,对特殊复杂的薄壁空芯叶片,允许添加0.7~1.5% Hf,以进一步改善合金的可铸性和横向性能。

合金的主要性能指标:

980℃ 186~196 MPa 持久寿命>100小时

760℃ 686 MPa 持久寿命>100小时

室温 $\sigma_b \geq 1030$ MPa, $\delta \geq 6\%$

合金的抗腐蚀性能达到In738合金。

本文简要介绍DZ-81的合金化元素对某些力学性能和抗腐蚀性能的影响。有关合金的相结构、组织稳定性以及合金的全面性能正在作进一步的深入研究,使之更适合于长寿命机种对涡轮叶片的使用要求。

二、试验方法

用50公斤真空感应炉熔炼母合金,在ISP/ⅡDS装置内重熔、调整成分并进行定向凝固,采用氧化铝基精铸壳模,按有关工艺文件热处理,力学性能和抗腐蚀性能的试样按本所标准图号进行机加工。表2列出母合金的基础成分。表3列出成分调整方案。

表 2 母合金的基础成分 (wt%)

C	Cr	Co	W	Al	Ti	B	Ni
≤0.12	14.5	9.5	4.0	3.0	5.0	0.015	余

表 3 成分调整方案

Mo=0.				Mo=4		
Al=3		Al=4		0Hf	1.2Hf	1.7Hf
4W	8W	6W	8W			

持久试验在BII-2型试验机上进行,热腐蚀试验在本所RFL燃气腐蚀旋转装置中进行。

每组试验方案测定:

1. 760℃618MPa持久寿命;
2. 980℃186MPa持久寿命;
3. 900℃100小时的热腐蚀试样减重。

用渡边力芷^[2]的方法计算 γ 、 γ' 的点阵常数、点阵错配度和 γ' 的体积百分数,用光学显微镜和电子显微镜观察合金组织。组织显示液采用 $\text{HNO}_3:\text{HF}:\text{甘油}=1:2:3$ 。

三、试验结果

1. 合金的组织特征

试验合金采用H·R·S工艺进行定向凝固。它具有典型的定向凝固组织特征,[001]择优取向的柱晶较好地相互平行于主应力轴,枝晶较细,枝晶主干也较规则平行排列。图1示出典型炉号的低倍组织。显微组织的相组成:铸态组织除 γ 基体和 γ' 外,晶界和枝晶间有 $\gamma-\gamma'$ 共

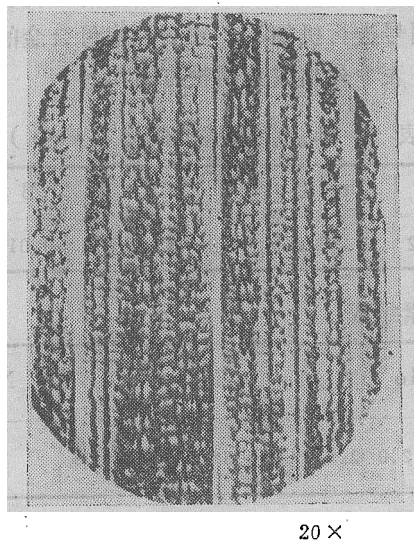


图 1 合金的低倍组织

晶相存在,微量相有MC和 M_3B_2 ;经热处理后,合金的偏析程度得到改善,铸态的 γ' 和 $\gamma-\gamma'$ 共晶回溶,组织除 γ 基体外,析出二次 γ' ,其形态主要有两种:立方形和长方形。此外,还有极少量细小的球状 γ' ,碳化物除MC外还有 M_{23}C_6 和 M_6C ;硼化物为 M_3B_2 ,主要分布在晶界和枝晶间,数量较少。晶界由 γ' 、MC、 M_{23}C_6 和 M_6C 组成。合金化程度较高的个别炉号,除在枝晶间有共晶相存在外,局部区域还有少量针状 σ 相析出。图2示出试验合金的铸态组织和热处理后的组织。图3是基体上 γ' 呈规则排列的电子照片。

2. 合金元素对力学性能的影响

以Rene80作为研究基础,把Rene80合金中的Zr去掉并降低C量,与Rene80原成分的等轴晶和柱晶的性能进行对比,结果见图4。试验

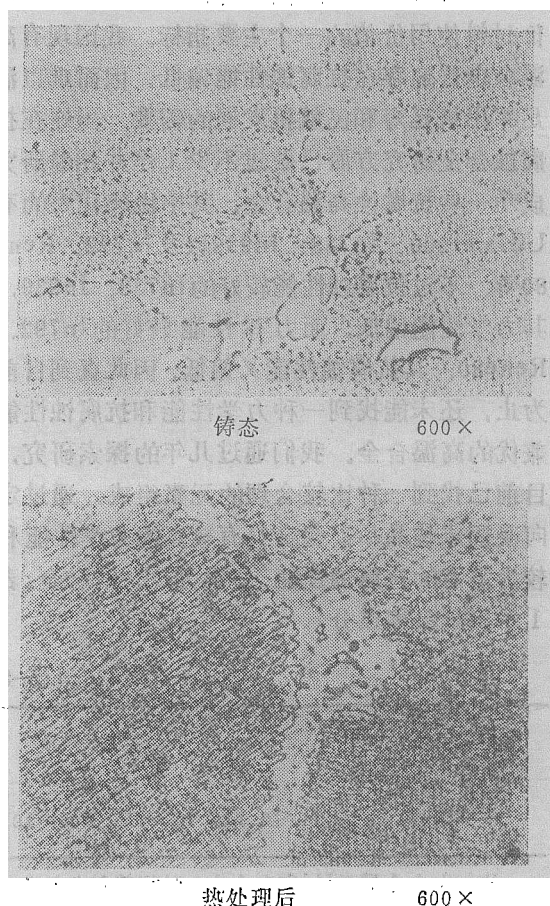


图 2 合金的显微组织



图 3 γ' 的电子照片

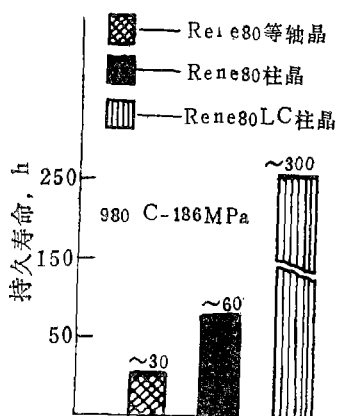


图 4 C、Zr对持久性能的影响

表明,合金去Zr降C后性能不但没有下降,反而有较大幅度的提高。对于Hf的影响,国外已有很多资料报道,认为Hf能提高合金的中温性能,改善定向合金的可铸性以及提高定向合金的横向性能,因此许多定向合金都含有一定量的Hf。图5示出添加不同Hf量后对去Zr降C的Rene80合金性能的影响。试验表明Hf使合金性能下降,这可能与合金的合金化程度过饱和和有关。组织检查发现,加Hf后合金组织中出现大量又粗又大的共晶相,而且在HfNi₅的周围还有针状 σ 相析出(图6)。这些对性能不利的大量出现是造成合金性能下降的主要原因。关于W、Mo对合金固溶强化的影响,已有很多资料报道,但W、Mo在不同合金中所起

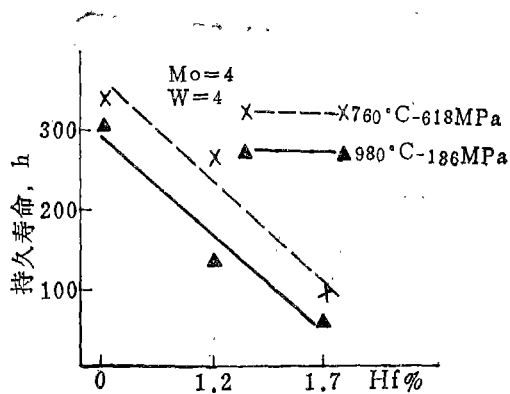


图 5 Hf量对持久性能的影响

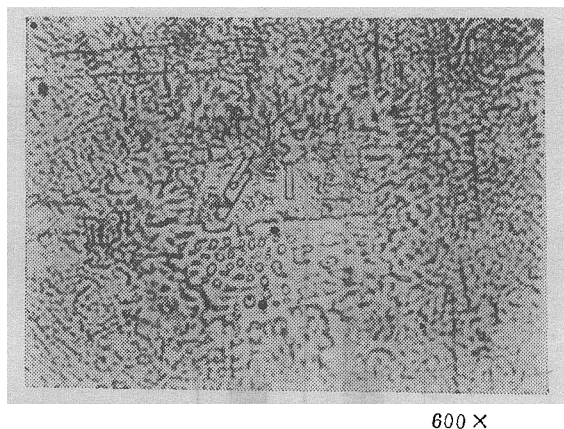
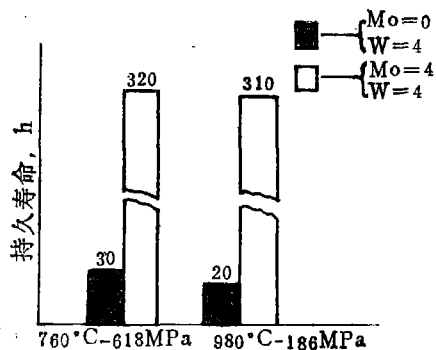
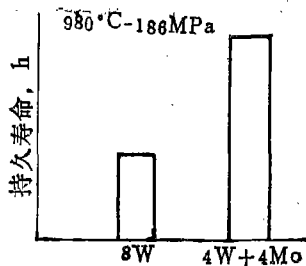


图 6 含Hf合金中的共晶相

的作用往往是不尽相同的,这可能与每种合金的具体元素组成有关。为探索W、Mo两种元素在去Zr降C后的Rene80合金成分中所起的各自强化效果,我们测定了Mo=0和用4W代替4Mo后的合金性能。图7示出不同W、Mo含量对合金性能的影响。试验表明,当合金中W=4、Mo=4时,930°C186MPa的持久寿命可达310小时左右,而当W=4、Mo=0时,持久寿命则只有20小时。当把4Mo换成4W,使合金W=8、Mo=0时,持久寿命也只有115小时左右,寿命下降60%。图8是Al分别为3和4时,W量对持久性能的影响。试验表明,W能提高合金的高温持久性能,但提高的幅度不如Mo。估算合金中4W和4Mo的原子百分数分别为1.242和2.380。用渡边力芷的方法估算W、Mo在 γ' 中的分配值为1.096和1.095(at%),而



(a) Mo量对持久性能的影响



(b) 等量W和Mo的强化效果比较

注: 8W为110小时; 4W+4Mo为310小时。

图 7

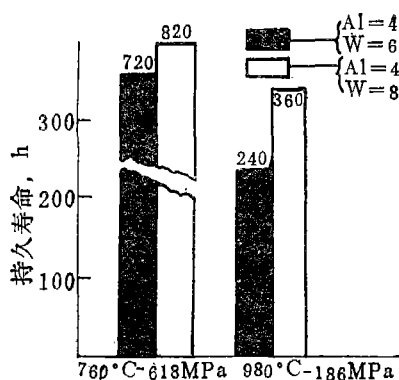
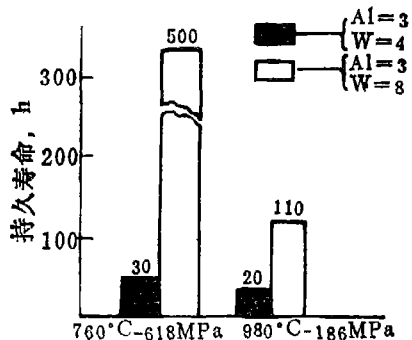


图 8 W量对持久性能的影响

在 γ 中的分配值则为1.322和3.503 (at%),说明等量的W和Mo在 γ 中的原子百分数Mo比W大2倍,可见Mo的强化效果与其在 γ 中所占据的原子百分数密切相关。图9表示Al量对合金持久性能的影响。试验结果表明,Al对合金高温力学性能有显著影响,当合金中W=8时,Al从3%增到4%,760°C和980°C的持久性能都有较大幅度提高,尤其980°C的持久寿命增加更大,从110小时左右增加到360小时。Al提高合金高温力学性能的原因与合金中 γ' 量的增加有直接关系。引用渡边力芷的相分计算方法计算表明,当合金中Al从3%增加到4%后, γ' 的体积百分数从51.6%增加到57.4%, $\gamma'-\gamma$ 的晶格常数差值从0.008下降并接近于零,显然这两个因素的变化都促使合金高温性能的提高。

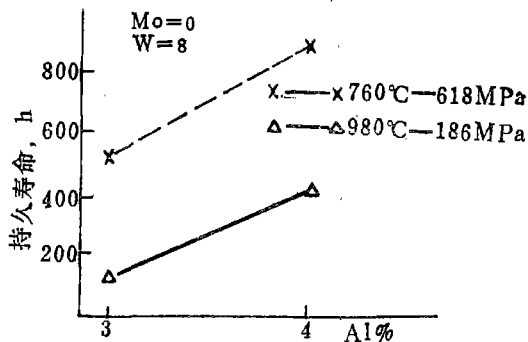


图 9 Al量对持久性能的影响

3. 合金元素对抗腐蚀性能的影响

合金元素对合金抗腐蚀性能的影响十分复杂,往往由于合金体系不同,元素表现出来的影响力亦异。图10示出本合金中几种元素对

900℃抗腐蚀性能的影响。试验表明：(1) C能提高合金的抗腐蚀性能，合金降C后，抗腐蚀性能明显下降；(2) Hf提高合金的抗腐蚀性能，Hf含量越多，抗腐蚀性能越好；(3) Mo降低合金的抗腐蚀性能，当合金不加Mo时，抗腐蚀性能明显提高；(4) W对合金抗腐蚀性能没有明显影响；(5) Al对合金抗腐蚀性能起有利影响。

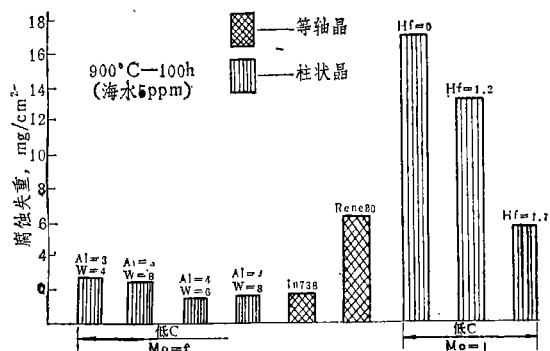


图 10 合金元素对腐蚀减量的影响

四、讨 论

通过合金元素的调整试验，发现C、Zr对合金性能和抗腐蚀性能的影响很大，按常规的认识，C、Zr对合金晶界起强化作用。当合金由等轴晶变为定向柱晶后，由于消除了与应力轴垂直的横向晶界，对于强化晶界的元素用量须重新考虑并作相应调整，有些元素的添加可能变得不必要，甚至是有害的，例如元素Zr就是一个比较典型的例子。从以往定向合金的研

究中，发现Zr对定向合金的可铸性起不利影响，因此定向合金往往把Zr排除或降得很低。C对合金性能的影响取决于C在合金中存在的形式，C除极少量固溶于基体外，大部分C以C化物形式存在，C化物在合金中起好作用或坏作用，取决于合金本身的合金化饱和程度。对于饱和程度较高的合金，通过C对合金的组织进行调整，可能获取较为满意的性能；而对饱和程度不高的合金，添加C量过多，形成过量不合适形态的C化物(尤其是大块骨骼状的MC型C化物)将使合金性能恶化。等轴晶的Rene80含有0.15~0.19C，这些C组成MC和 $M_{23}C_6$ ，不仅在基体中起作用，在晶界上也起重要的调节性能作用。当Rene80由等轴晶改为柱晶后，由于消除了与应力轴垂直的横向晶界，从而减少了合金的晶界总面积，采用同量的C必然会造成C化物的过剩，而且在许多合金中都发现，过量C化物及其不合适的C化物形态，往往是合金受力首先导致开裂的策源地。^[3,4]金相观察中也发现DZ81的C化物数量和形态都明显不同于Rene80(图11)。由于DZ81含C较低，合金中MC型C化物的数量和形态都变得细小而无害，被C夺取的W、Mo、Ti、Cr元素减少，从而使这些元素在合金中所起的有效强化作用得到增强，合金力学性能便得到较大幅度提高。

关于C对合金抗腐蚀性能的影响，目前还众说不一。Rentz^[5]认为合金在热腐蚀过程中，由于C形成C化物要消耗基体中的Cr，因

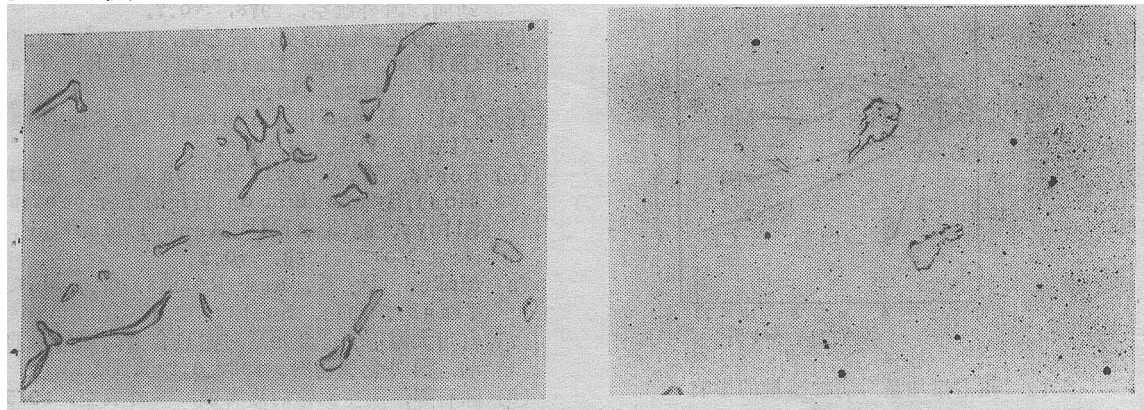


图 11 等轴晶Rene80(左)与DZ81(右)中的C化物比较

600×

此过量C将大量消耗合金基体中的Cr, 对合金的抗腐蚀性能不利; 减少C量, 有利于合金抗腐蚀性能的提高。McKee^[6]等人也认为C在合金表面的沉积, 有着强烈的还原作用, 它能使 Na_2SO_4 还原成具有更为强烈腐蚀作用的 Na_2S , 因此认为过量C对合金的抗腐蚀性能将起有害作用。我们的试验得出与上述相反的结果, 当合金中的C含量下降之后, 力学性能虽显著提高, 但抗腐蚀性能却明显下降。由于C对合金抗腐蚀性能影响的机理比较复杂, 我们的试验数据还不足以阐述清楚, 有待今后作进一步的深入研究。还有的资料认为金属材料承受氧化腐蚀后, 内部形成三层结构, 表层为氧化层, 次层为硫化带, 里层是金属本体。抗腐蚀性能取决于表层能形成保护性氧化膜的元素Cr、Ti、Al等的总量以及次层硫化带中溶解的C量, 次层要有足够量的C才能吸引里层基体中的Cr、Ti进入硫化带。此外, C还能使硫化带中的固溶体晶格产生畸变, 使Cr、Ti等的扩散激活能降低, 促使进入表层形成保护性氧化膜的元素量增加, 从而使合金的抗腐蚀性能提高, 因此认为合金中要有一定量的C, 以保证合金具有良好的抗腐蚀性能。

本文的试验还显示出Mo对抗腐蚀性能的

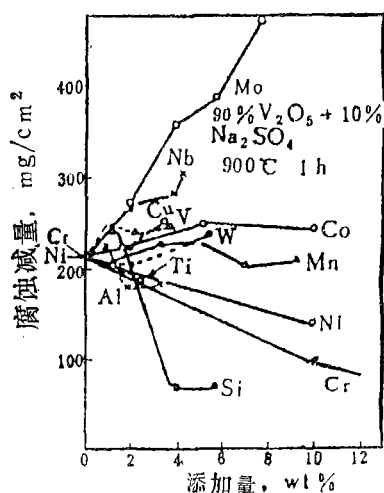


图 12 元素添加量对腐蚀减量的影响
(Fe-20Cr-10Ni)

不利影响, 而且十分明显。资料[7]介绍Fe-20Cr-10Ni合金中各种元素添加量对腐蚀减量的影响, 见图12。可以明显看出Mo对抗腐蚀性能有害影响。Mo的有害性表现在它所形成的氧化物(通常是 MoO_3)容易破坏金属表层那些具有保护性的氧化膜, 从而使金属表面的保护层受损而引起加速氧化和腐蚀, 所以一般认为Mo对抗腐蚀性能是不利的, 这个结论与我们的试验结果是吻合的。但也必须看到, 热腐蚀是一种十分复杂的过程, 它受许多因素的影响, 尤其对化学成分十分复杂的高温合金来说, 各元素之间存在着相互影响的问题^[7], 因此要单独肯定地评价每种元素的影响是很困难的。

五、结 论

1. Rene80通过降C去Zr之后, 高温力学性能有较大提高, 但抗腐蚀性能明显下降。

2. Mo能提高合金的高温力学性能, 却降低合金的抗腐蚀性能, 合金去Mo后, 抗腐蚀性能明显提高。

3. Al对抗腐蚀性能起有利影响, 合金增加1% Al, 高温力学性能明显提高。

4. W提高合金的力学性能, 但提高幅度比Mo约小一倍。

5. Hf对抗腐蚀性能起有利影响。

参 考 文 献

- [1] 陈荣章、陈石卿, 铸造涡轮叶片合金发展的几点动向, 国外航空, 1978, No.7.
- [2] 渡边力芷·九重常男, 铁と钢, 1975, No.9.
- [3] Gell, M. and Leverant, G.R., Trans AIME, 1968, No.9.
- [4] Gell, M. and Leverant, G.R., Trans AIME, Vol.245, 1969.
- [5] Rentz, W.A., Sulfidation (Hot Corrosion), Symposium on High Temperature Alloys, 95th AIME Annual Meeting, New York, 1966, No.2.
- [6] McKee, D. K. and Romes, G., Met. Trans., 1973, No.4.
- [7] 宫川大海等, 合金元素对耐热合金高温腐蚀的影响, 国外金属材料, 1983, 6, 24页.
- [8] 陈石卿, 航空涡轮的热腐蚀, 国外航空, 1975, No.11~12.