

# 我国燃气涡轮用铸造高温合金的发展

北京航空材料研究所 陈荣章 陈婉华

本文综述了我国燃气涡轮用铸造高温合金领域内多年来所取得的成就,包括合金的性能水平和理论研究方面的进展,着重谈到合金元素影响、工艺参数选择以及定向和单晶技术的发展。

## Development of Cast Superalloys for Gas Turbines in Our Country

Chen Rongzhang Chen Wanhua  
(Institute of Aeronautical Materials, Beijing)

This paper summarizes the main achievements, including alloy's property level and the progress on theory research in the field of cast superalloys for gas turbines in our country for many years. The article also emphasizes the effect of alloy elements, selection of technical parameters and the development in directional solidification and single crystal technique.

三十年来,在我国的铸造高温合金领域内所取得的进展可概括为三个方面:第一,采用了真空熔炼和真空铸造工艺,直接导致一系列高性能的铸造高温合金的出现,例如:K403、K417、K19H等。而且,这些工艺很快被引入母合金生产,成为制造燃气涡轮发动机的重要环节。第二,铸造高温合金的发展与熔模精密铸造技术的发展紧密结合,使我国制造的铸造高温合金零件从一些技术较低级的产品(如导向叶片)转向承受苛刻动负荷的关键产品(如:空心涡轮叶片、整体涡轮盘)。这些零件已经投入大量生产并在各种类型的航空和地面燃气涡轮发动机中应用。与此同时,发展出一套控制和检验合金和铸件质量的方法。第三,开展了定向凝固柱晶和单晶技术的研究,发展了合金系列,进行了理论探讨,制成了各类产品。本文将简要地综述我国铸造高温合金的性能水平以及在理论研究方面的主要成就。

表1列出了我国典型的铸造高温合金,包括镍基合金、铁-镍基合金和钴基合金的成分和性能,它们中有普通铸造合金,也有定向凝固合金和单晶合金。图1示出了我国历年来发展的典型高温合金及其承温能力,为了比较,图中也示出了相应的外国合金。从图中可以看出,我国高温合金的性能水平可以与国外相应的合金相媲美。这些合金主要用于制造航空和地面燃气涡轮的导向叶片、涡轮叶片和整体涡轮盘,有一部分合金已大量地在各种类型的发动机上服役。

在研制合金的过程中,专家们对合金元素和工艺

参数的影响进行了一系列重要的研究。

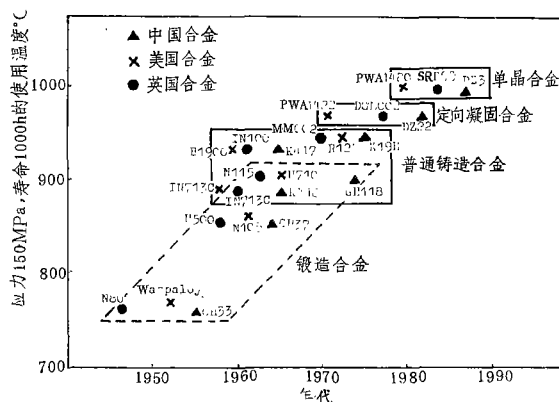


表1 我国铸造高温合金的化学成分和典型性能

合金	成分,wt%												持久强度,MPa					
													700℃		900℃		1000℃	
	C	Cr	Ni	Co	W	Mo	Al	Ti	Fe	B	Zr	其它	100 h	1000 h	100 h	1000 h	100 h	1000 h
K401	0.1	15.5	余	—	8.5	—	5	1.75	—	0.04	—	—	—	—	850℃ 235	—	950℃ 137	—
K403	0.14	11	余	5.2	5.2	4.2	5.5	2.6	—	0.017	0.05	—	791	703	320	201	148	76
K405	0.14	10.2	余	10	4.8	4.0	5.4	2.5	—	0.02	0.07	—	799	716	323	221	150	91
K406	0.15	15.5	余	—	—	4.7	3.6	2.5	—	0.07	0.10	—	669	535	850℃ 382	195	—	—
K6C	0.05	19	余	—	—	4.7	3.6	2.5	—	0.07	0.10	—	696	569	206	127	—	—
K409	0.11	8	余	10	<0.1	6	6	1	—	0.015	0.07	4.2Ta	760℃ 628	539	324	266	147	91
K417	0.17	9	余	15	—	3	4.3	4.7	—	0.017	0.07	0.75V	760	710	314	220	150	95
K417G	0.17	9	余	10	—	3	4.3	4.4	—	0.017	0.07	—	785	696	324	216	147	—
K17F	0.16	9	余	9.5	—	2	5	4.4	—	0.013	—	3.7Ta	863	—	353	—	—	—
K418	0.12	12.5	余	—	—	4.3	6	0.75	—	0.01	0.1	2.2Nb	725	627	274	176	118	—
K18B	0.05	12	余	—	—	4.5	6	0.7	—	0.01	0.1	2.0Nb	690	595	240	156	—	—
K419	0.12	5.8	余	12	10	2	5.5	1.3	—	0.08	0.05	2.9Nb	823	755	382	256	186	116
K19H	0.12	6	余	12	10.1	2	6.1	1.3	—	0.08	0.05	2.5Nb 1.4Hf	897	821	382	235	165	98
K438	0.15	16	余	8.5	2.6	1.8	3.5	3.25	—	0.01	0.1	0.8Nb 1.75Ta	726	628	265	177	—	—
K38G	0.17	16	余	8.5	2.5	1.7	4	3.6	—	0.01	0.1	0.7Nb 1.7Ta	800	686	299	201	135	84
K80	0.17	14	余	9.5	4	4.1	3	5	—	0.015	0.05	—	775	637	980℃ 163	88	162	—
K002	0.15	9	余	10	10	<0.5	5.5	1.5	—	0.015	0.05	2.5Ta 1.5Hf	885	802	362	232	161	98
DZ3*	0.1	10.5	余	5.2	5.2	4.3	5.7	2.6	—	0.015	0.1	—	922	863	343	271	176	132
DZ4*	0.13	9.5	余	5.7	5.5	3.9	6.0	1.9	—	0.018	<0.02	—	912	—	353	274	181	125
DZ5*	0.11	10.2	余	10	5	3.8	5.5	2.5	—	0.015	<0.1	—	916	—	333	—	176	—
DZ22*	0.14	9	余	10	1.2	—	5	2	—	0.015	—	1Nb 1.5Hf	760℃ 804	686	980℃ 207	118	1040℃ 137	93
DZ38G*	0.11	15.9	余	8.5	2.6	1.75	3.9	3.9	—	0.01	—	0.7Nb 1.75Ta	810	710	334	220	142	—
DD3**	<0.01	9.5	余	5	5.5	4	5.9	2.2	—	—	—	—	981	878	368	237	201	147
K213	0.1	15	36	—	5.5	—	1.75	3.5	余	0.08	—	—	510	441	850℃ 216	—	—	—
K214	0.1	12	42.5	—	6.2	—	2.1	4.6	余	0.13	—	—	—	750℃ 420	—	850℃ 200	—	—
K640	0.5	25	10.5	余	7.5	—	—	—	<2.0	—	—	—	380	315	125	—	—	—

\* 定向凝固合金;      \*\* 单晶合金

池所需的熔液量。凝固后期富 Hf 熔体的良好流动性和独特的趋肤效应,就是含 Hf 合金具有良好的可铸性的重要原因。力学性能试验结果证实, Hf 的加入显著地提高了合金的持久性能,特别是定向凝固合金的中温横向持久性能(见图 2)<sup>[2]</sup>,对低周疲劳性能也有重要改善<sup>[5]</sup>。

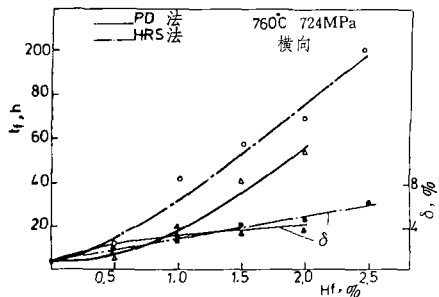


图 2 钪含量对 DZ22 合金中温横向性能的影响

孟昭钰等人<sup>[6]</sup>研究了钽对铸造高温合金的作用,发现钽的加入不仅提高了合金的拉伸强度和蠕变性能(图 3),而且还提高塑性和热疲劳性能。相分析表明,大约 80% 的 Ta 进入  $\gamma'$  相,大约 15% 的 Ta 形成 MC 型碳化物,其余进入  $\gamma$  基体。因此, Ta 不仅增加了  $\gamma'$  相的强化效果,而且还复合以良好的固溶强化。另外, Ta 还提高抗海洋性燃气腐蚀性能和高温下长期曝晒的组织稳定性。

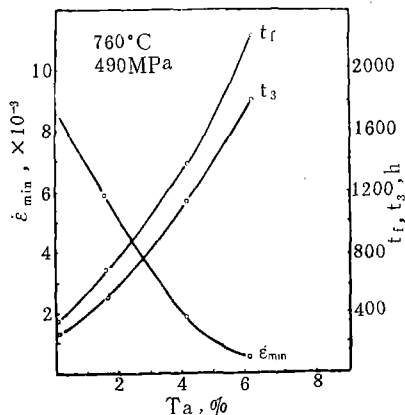


图 3 钽对 K409 合金蠕变性能的影响

在铸造高温合金的发展史上,曾出现过一种称之为“中温低谷”的“流行病”,即早期研制的镍基铸造合金在 700~800°C 范围内的持久性能、特别是塑性很低,往往在第二阶段蠕变过程中断裂,这种现象可能导致涡轮叶片发生无预兆的破坏。世界各国同行对此问题曾进行了研究,并于 70 年代初取得突破。蔡玉林等人<sup>[7]</sup>的研究表明:合金中加入 Hf、B、Zr 使共晶  $\gamma'$  明显增多并呈合理分布状态,可明显提高中温

性能。另外,通过在固-液范围的快速凝固可细化枝晶和第二相并增加共晶  $\gamma'$  的量,有利于提高中温性能。

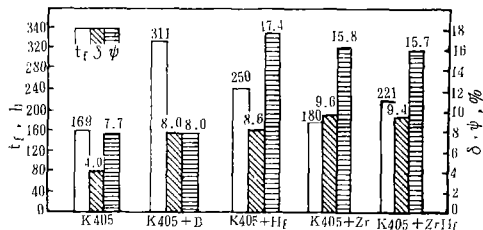


图 4 B、Hf 和 Zr 对 K405 合金中温持久性能的影响

70 年代中期,国外出现了一个新的铸造高温合金系列—BC 合金,即高硼低碳合金<sup>[8]</sup>,这类合金的突出特点是硼含量高,铸造疏松的倾向性小。朱耀宵<sup>[9]</sup>等人对这一影响机理进行了研究,结果指出,硼在固溶体中的溶解度很小,凝固时富集于凝固固体前沿的液体中。高硼(>0.1%B)合金凝固时,凝固的固体周围包了一层富硼的低熔点液体,形成枝晶间网状补缩通道,从而扩大了可补缩的温度区间,减少了不能补缩的剩余液体量,因此,这种合金的疏松少。而低硼合金(含硼约 0.01%)在凝固后期不能形成液体补缩网,因而易形成较大的孤立液池,便形成较严重的疏松。郑运荣等人<sup>[10]</sup>也研究了高硼合金的凝固顺序,认为硼与钪对合金凝固特性的作用极为相似,在  $L \rightarrow \gamma + \gamma'$  共晶反应前很宽的温度范围内保持较多的液体,因而具有良好的可铸性。

高温合金中微量杂质的影响问题,一直引人注目。中国科学院金属研究所的专家们研究了 P、Si 等杂质元素对高温合金偏析的影响<sup>[11]</sup>。发现,采用特殊的工艺方法把磷含量降至很低(例如:0.0005%以下),可以大大改善枝晶偏析,从而大幅度提高性能。他们把这一发现应用于铸造高温合金,发展出一系列新合金(如:K17F、K40、K38G 等)<sup>[12]</sup>。

高温合金的热处理,是重要的研究课题,文献[13~15]报道了这方面的研究成果。结果表明,提高固溶温度,再辅以合适的时效处理,可以明显改善定向合金的持久寿命和蠕变性能。但是,文献[15]指出,过高的固溶温度对于含 Hf 定向合金的中温横向性能和持久寿命不利(图 5),原因是过高的处理温度使晶界状态变坏了。

郭建亭等人<sup>[16]</sup>和徐建庭等人<sup>[17]</sup>分别研究了热等静压处理对 K417 和 K418 合金的影响,一致认为,热等静压处理对于愈合合金内部的显微空穴、改善合金组织、提高合金性能、特别是疲劳性能有好的

作用 (见图 6)。合适的工艺参数是: 温度, 1150~1200℃; 压力, 100~120MPa; 时间, 3h。研究还发现, 对于因长期工作而导致组织和性能退化的合金, 经过热等静压处理, 可以得到改善, 这为修复和利用已经达到使用寿命而报废的涡轮叶片提供了一条可能复苏的途径。

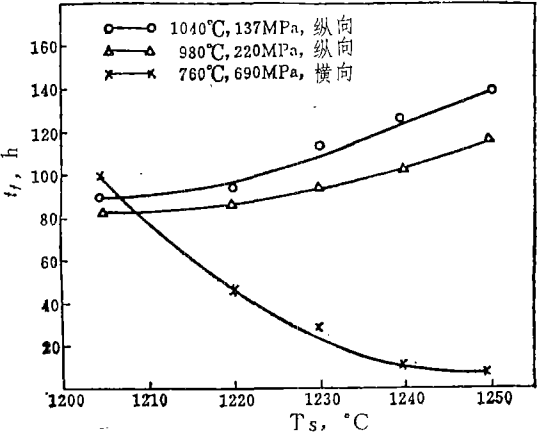


图 5 固溶温度对 DZ22 合金中温和高温持久性能的影响

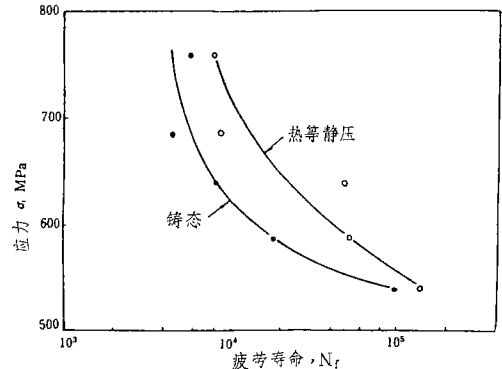


图 6 热等静压处理对 K417 合金疲劳性能的影响

在其它方面, 也进行了卓有成效的研究, 例如各种合金的高温长期曝晒的组织稳定性<sup>[18,19]</sup>, 热腐蚀对蠕变和低周疲劳交互作用的影响<sup>[20]</sup>, 高温合金的净化途径<sup>[21]</sup>, 铸造高温合金用防护涂层<sup>[22]</sup>等。

60 年代中期, 我国开始研究高温合金的定向凝固技术。专家们先后成功地应用了功率降低 (PD) 法、移动铸型 (HRS) 法和液体金属冷却 (LMC) 法<sup>[23]</sup>。迄今已成功地研究出一系列水平较高、颇有特色的定向凝固合金和单晶合金 (见表 1)。这些合金具有高的中、高温综合性能和优异的热疲劳性能, 适用作先进的航空燃气涡轮叶片材料。现在, 这些合金与先进的熔模精铸技术和叶片冷却技术相结合, 已

经用于制造带有复杂内腔的定向凝固涡轮叶片, 而且叶身部分不需要加工。图 7 示出其中的一种叶片。

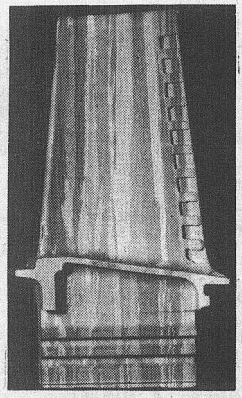


图 7 DZ22 合金制的一种定向空心叶片

孙传琪和林栋梁等人研究成功不含 Hf 的定向凝固合金 DZ4<sup>[24,25]</sup>。这种合金不含昂贵的 Hf, 但其力学性能和可铸性仍然很好, 而且密度较小, 成本较低。表 2 列出了 DZ4 合金的持久比强度及其与其他合金的比较。唐亚俊等人<sup>[26]</sup>研制的定向合金 DZ38G 具有良好的热腐蚀性能和热疲劳性能, 是工业涡轮和船用涡轮叶片的较好材料。吴仲棠等人<sup>[27]</sup>进行了单晶合金成分设计和试验研究, 发展出低成本、高强度的单晶合金 DD3。该合金的密度较小, 不含贵重元素 (Hf、Ta 等), 但它的某些性能可同单晶合金 SRR99 相媲美<sup>[28]</sup>。他们还研究了合金的蠕变性能以及结晶学取向对持久性能<sup>[29]</sup> (图 8)、低周疲劳<sup>[30]</sup>和裂纹扩展速率<sup>[31]</sup>的影响。

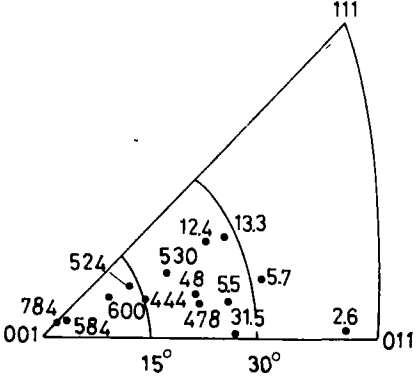


图 8 结晶学取向对 DD3 合金持久寿命的影响

(图中数字的单位为小时)

姚德良等人<sup>[32]</sup>在研究中发现, DZ3 合金在中温高应力下的第一阶段蠕变量较小, 与普通铸造的 K403 合金相当 (图 9)。这是该合金的一大优点。他们认为, 这主要是由于 DZ3 的点阵错配度较大, 在

蠕变过程中位错攀移越过 $\gamma'$ 粒子所致。

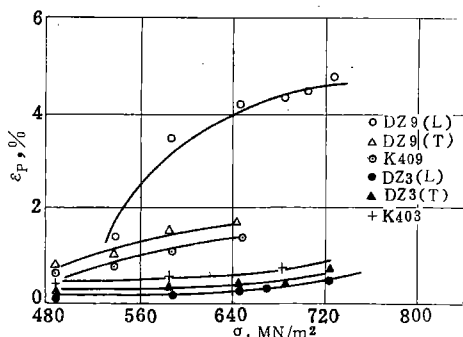


图9 DZ3和DZ9合金在760°C不同应力下的第一阶段蠕变量 $\varepsilon$ 及其与普通铸造合金K403、K409的比较(图中L为纵向、T为横向)

郑运荣等人<sup>[33]</sup>研究了DD3单晶合金的凝固过程。结果指出, DD3合金的液相线比K403合金高23°C, 最终凝固温度高60°C, 当Ti降低至1.5%时, 可消除 $\gamma'$ 共晶, 使液相线和固相线分别进一步提高10°C和60°C。他们认为, 低Ti无 $\gamma'$ 共晶的单晶合金具有更好的可铸性。

在定向凝固过程中热参数的选择是获得优质合金和铸件的重要因素。温仲元等人<sup>[34]</sup>对定向凝固过程进行了热分析, 提出了计算各种热参数(包括温度梯度G、界面位置d、凝固速度R和冷却速度GR等)的数学模式:  $\log \Delta T = a + b \cdot \log(Vt)$ 。计算的结果正确地反映了凝固过程中各种热参数的变化规律, 为研究定向合金和单晶合金提供了可靠的选用参数的依据。王罗宝等人<sup>[35]</sup>研究了定向凝固中铸型移动速度对合金组织和性能的影响, 确定在现有设备条件下合适的移动速度为6~7mm/min。

为了满足生产定向凝固薄壁空心叶片的特殊要求, 北京航空材料研究所研究了一种氧化硅系陶瓷型芯材料——XD-1芯料<sup>[36]</sup>, 这种材料具有较好的高温性能, 并且容易脱芯, 可用来制造壁厚小至0.5mm的空心叶片。图10示出了用该芯料制造的一种型芯及其相应的定向凝固涡轮叶片。

综上所述, 可以看出, 我国铸造高温合金专家们多年来所进行的研究已经取得了丰硕的成果, 这些成果正在继续深化和扩大。但是, 还应该看到, 我国在这一领域的现状同其他技术先进国家相比, 还存在较大的差距, 尤其是在合金净化、熔炼设备、质控手段、定向和单晶的广泛应用、单晶取向的测定以及返回料的应用等方面, 尚属落后之列。然而, 我们相信, 随着我国航空发动机的发展, 铸造高温合金领域

表2 DZ4合金的持久比强度与其它合金的比较

合金	密度 g/cm <sup>3</sup>	持久比强度*							
		700°C	800°C	850°C	900°C	950°C	980°C	1000°C	1040°C
DZ4	8.15	10.06	8.46	6.50	4.41	3.06	2.57	2.26	1.77
DZ3	8.10	9.75	7.90	6.17	4.32	2.96	2.59	2.20	1.72
DZ5	8.12	9.42	7.88	6.40	4.18	3.07	2.58	2.21	—
DZ22	8.56	9.57	—	6.30	—	—	2.45	—	1.63
DZ9	8.22	8.68	7.41	5.71	4.23	2.79	2.31	2.00	—
DZ17G	7.75	9.29	7.74	—	4.25	2.83	2.32	2.00	—
DZ002	8.50	8.89	7.64	6.11	4.32	3.00	—	2.17	1.67
K17	7.80	—	7.17	5.51	4.10	2.69	—	1.92	—
K3	8.10	—	6.54	5.06	3.70	2.71	—	1.85	—

\* 持久比强度为持久强度极限与合金密度之比值

内将呈现出更加兴旺的景象。

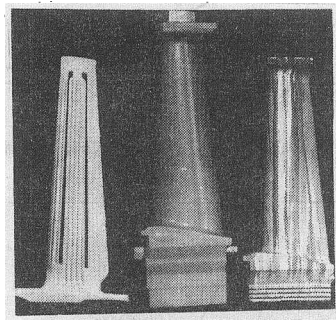


图10 用XD-1芯料制造的一种陶瓷型芯及其相应的定向凝固叶片

#### 参考文献

- (1) 郑运荣、蔡玉林, 金属学报, 1980, 19 (3), A190.
- (2) 王罗宝, 陈荣章, 王玉屏, 航空材料 (学报), 1982, 2 (2), 1.
- (3) 郑运荣, 金属学报, 1986, 22 (2), A119.
- (4) Zheng Yurong, Li Chengong, Superalloys 1988 Proc. 6th Int. Sym. on Superalloys, 1988, 475.
- (5) Zheng Yurong et al., Superalloys 1988, Proc. 6th Int. Sym. on Superalloys, 1988, 335.
- (6) Meng Zhaoyu et al., Superalloys, 1984, Proc. 5th Int. Sym. on Superalloys, 1984, 566.
- (7) 蔡玉林、郑运荣, 铸造高温合金文集, 1986, 78.
- (8) 陈荣章、吴仲棠, 国际航空, 1979, No.1, 48.
- (9) 朱耀宵等, 金属学报, 1985, 21 (1), A1.
- (10) 郑运荣、蔡玉林、高平, 航空材料 (专刊), 1983, 3 (1), 23.

(下转第25页)

將此平面在吳氏網中标出，即圖 3 的 Q 點。

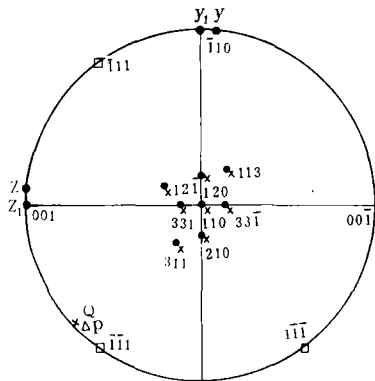


图 3 极射赤面投影

用 X 射线衍射仪对 X 轴的取向进行标定, 其背反射劳厄象见图 4。将其在吴氏网中标出并转到与标准投影图相重合, 此时 Q 点即变成 P 点 (图 4)。从图中可知此小面 P 的取向为  $(\bar{1}\bar{1}1)$ , 误差为  $6^\circ$ 。

借助 X 射线背反射劳厄法和扫描电子显微镜, 利用图象测量标定法, 可以准确地求出单晶疲劳断口结晶学小面的取向。该技术还可对粗大的多晶材料的穿晶断口表面进行定量分析。

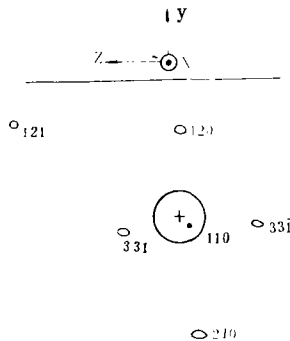


图 4 背反射劳厄象

注：本项工作是在王庆绥老师的直接指导下完成的，在此表示感谢。

## 参考文献

- (1) Cullity, B.D., X射线金属学, 中国工业出版社, 1965.
- (2) Piazzesi, G., photogrammetry with the SEM, J.phys. (E), 1973, Vol.6, PP392~396.
- (3) Wart, J. A., and Robertson, Determination of Crystallographic Facet Orientation on Fracture surfaces, Metallograph, 1982, 15-4, PP367~381.

(上接第6页)

- (11) 朱耀宵, 新型涡轮盘材料—低偏析高温合金, 第六届全国高温合金会议论文, 1987。
- (12) 中国航空材料手册, 第二卷, 高温合金, 中国标准出版社, 1989。
- (13) 林栋梁等, 机械工程材料, 1979, No.5, 1。
- (14) 黄颂惠、林栋梁、文矛, 航空材料, 1978, N.5, 8。
- (15) Chen Rongxhang, Wang Luobao, Wang Yuping, Chin, J. Met, Sci. Technol., 1989, 5(1), 14。
- (16) 郭建亭、黄荣芳、于继成, 铸造高温合金文集, 1986, 165。
- (17) 徐建庭、许静君, 铸造高温合金文集, 1980, 170。
- (18) 王素坤、张炳大、胡壮麒, 金属学报, 1987, 23(1), A6。
- (19) 姚德良、周宝珠, 铸造高温合金文集, 1986, 102。
- (20) Guo Jianting et al., Metall. Trans, 1983, 14A(11), 2329。
- (21) 赵先国, 航空制造工程, 1988, No.9, 19。
- (22) 莫龙生, 杨忠林, 中国腐蚀与防护学报, 1981, 1(4), 5。

- (23) 薛延禄, 国际航空, 1982, No.5, 39.
- (24) 孙传琪, 航空材料, 1986, No.1, 10.
- (25) Lin Dongliang et al., Superalloys 1988, Proc 6th Int. Sym on Superalloys, 1988, 345.
- (26) 唐亚俊等人, 机械工程材料, 1987, No.5, 10.
- (27) 吴仲棠、温仲元、陈德厚, 金属学报, 1987, 23 (4), B171.
- (28) 吴仲棠、陈德厚、钟振刚, 航空材料, 1987, No.5, 1.
- (29) Chen Dehou et al., High Temperature Alloys for Gas Turbines, 1986, 1441.
- (30) 刘长达、王海清, 铸造高温合金文集, 1986, 120.
- (31) 张惠斌、张国焕, 航空材料 (学报), 1987, 7 (2), 1.
- (32) 姚德良等金属学报, 1985, 21 (3), A219.
- (33) 郑运荣、阮中慈, 航空材料 (学报), 1983, 3 (1), 23.
- (34) 温仲元等铸造高温合金文集, 1986, 31.
- (35) 王罗宝等, 航空学报, 1985, 6 (3), 236.
- (36) 马德文, 航空制造工程, 1984, No.2, 7.