

苏联高温合金发展动态 (三)

北京航空材料研究所 黄福祥

本文简要介绍了苏联关于叶片合金长期使用中精细结构的变化、合金的腐蚀与防护涂层的研究,以及在宇航技术中应用时高温合金的氢脆倾向等问题。

三、高温合金的应用研究

ЖС系列高温合金在苏联广泛用于制造航空发动机铸造导向叶片和工作叶片。铸造叶片具有许多优点,如热强性比相同成分的变形合金高、材料利用率高、劳动强度较低、可获得复杂的空心叶片以提高叶片工作温度等。因此,目前在高性能发动机上大多采用铸造合金来制造工作叶片和导向叶片。

高温蠕变和疲劳断裂是叶片在长期使用中常见的两种破坏形式。有关文献对ЖС型合金的使用性能进行了研究。ЖС型合金蠕变断裂过程的裂纹扩展动力学可分为三个阶段:起始阶段为一条或少数初始裂纹缓慢生成;第二阶段为许多裂纹的生成,因而单个裂纹的生长减缓;最终阶段为一条或几条裂纹的快速发展至完全断裂。因此从生成长度为0.01mm的裂纹开始至完全破坏的相对寿命取决于所施加的温度和应力,温度或应力越高,相对寿命越短,温度或应力降低,则相对寿命增加。对一个合金来说,在一定的温度和一定的寿命期间存在一个“门槛”应力,低于此应力时裂纹实际上不扩展(图1)。所作用的应力水平决定零件短期超温的危险程度,因为在超温时可使裂纹成核,当随后作用的应力高于“门槛值”时已成核的裂纹可以大大加速,最终导致破坏,若随后的工作条件较于“门槛值”,则对总寿命的影响不大。

有的文献对ЖС型合金在高温蠕变时和使用过程叶片的精细结构进行了研究。在非稳态蠕变阶段,塑性变形是靠位错切割 γ' 相质点,形成复杂的超结构堆垛层错,此时合金还保持原始状态的性能水平。在稳态蠕变阶段形成位错网络,随时间增加位错密度增加,合金开始软化。接近第三蠕变阶段时位错网布满整个固溶体晶粒,位错密度趋向于一个极限值—— $7 \times 10^9 \text{cm}^{-2}$ 时,在晶粒边界上开始生

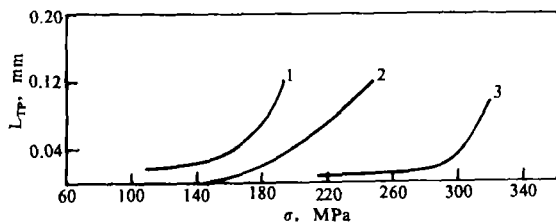


图1 ЖС6КП合金 100h 寿命的“门槛”应力
温度: 1-980℃; 2-950℃; 3-900℃

成亚显微裂纹。如ЖС6У合金在1000℃ 120 MPa试验至500h后位错密度达到 $0.7 \times 10^{10} \text{cm}^{-2}$,其后300h内变化不大(图2)。ЖС6КП合金叶片的叶身高温区,在发动机上工作1500h后组织中可见到堆垛层错,在更长时间工作

后(5300~10000h)在 γ/γ' 界面上发现有位错网。这一工作说明,可以按高温区位错的形态来评定叶片的工作能力。如果有位错网、晶界位错堆集、 γ' 相质点拉长,这都说明合金已开始软化。要想使叶片经长期使用后的组织和性能通过恢复热处理得以有效的恢复,一个必要的条件就是位错密度不能超过上面说的极限值,即固溶体中容许的位错密度应低于临界值并小于 $1 \times 10^9 \text{cm}^{-2}$,当位错密度达到临界值 $7 \times 10^9 \text{cm}^{-2}$ 时,沿晶界可生成显微裂纹,使得恢复合金工作能力的努力成为不可能。

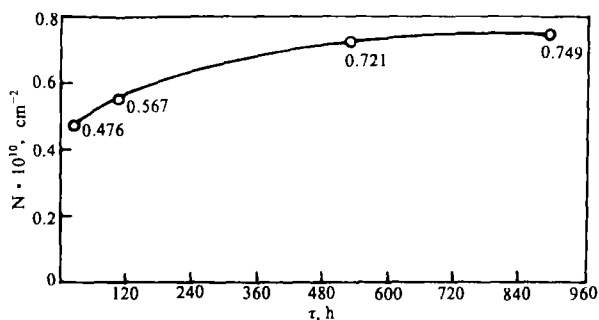


图2 ЖС6У合金在1000℃ × 120MPa蠕变过程中位错密度的变化

用ВЖЛ-12У合金制造的涡轮工作叶片(渗Al),在某燃气涡轮发动机上经长期使用后产生裂纹故障。经分析,裂纹产生在叶片高温区的进气边,裂纹起始区属热疲劳性质,继续扩展时转为疲劳性质。裂纹产生的主要原因是叶片上Al涂层的热疲劳开裂促进了叶片的最终疲劳破坏。

高温合金原来主要在航空发动机上应用,其使用寿命为几百到几千小时,后来随着技术的发展推广应用于固定式燃气涡轮,其使用寿命为几万小时。为适应长期工作的需要应提高合金的热稳定性和塑性储备以及抗燃气腐蚀的能力。

ЭИ929合金原来主要用作航空发动机涡轮工作叶片,使用温度为900℃,热处理制度为1200℃,2h+1050℃,4h+850℃,8h,均空冷。后来用于固定式燃气涡轮叶片,工作温度为800℃,比广泛使用的ЭИ893合金使用温度可提高75~100℃。为提高合金的使用性能,研究了以下新的热处理制度:1180℃,2~3h,以25~40℃/min冷却到1050℃,再炉冷到1000℃,保温1h,空冷,时效850℃,10~16h。采用这种规范热处理后形成弯曲晶界,合金的塑性和韧性都提高了,并具有高的热强性和持久塑性,可使叶片具有更高的综合性能水平。

高温合金在固定式燃气涡轮导向叶片和工作叶片应用中遇到的一个重要问题是燃料燃烧产物对材料的腐蚀。因为大多数合金在硫化-氧化腐蚀条件下的抗力不足,因此叶片的防腐问题成为燃气涡轮制造中的主要问题之一。解决这个问题最有效的措施是镍基合金的合理合金化和采用保护层。

镍基合金抗硫化-氧化腐蚀的能力主要取决于化学成分,只在很小程度上与组织状态有关。对用于制造涡轮叶片的 21 种工业镍基合金在下述合成灰分中进行腐蚀试验: 66.2% Na_2SO_4 , 1.8% V_2O_5 , 20.4% Fe_2O_3 , 8.3% NiO , 3.3% CaO (wt%)。所测定的三种腐蚀特性与合金成分之间有以下回归方程:

$$q = 0.281 - 0.009\text{Cr} - 0.036\text{Ti} + 0.037\text{Al} - 0.028\text{Mo} + 0.035\text{W} - 0.170\text{Mn};$$

$$q_3 / q_a = 1378.1 - 48.5\text{Cr} - 119.2\text{Ti} + 251.1\text{Al} - 154.0\text{Mo} + 23.0\text{W} - 34.0\text{Co} - 913.8\text{Mn};$$

$$T_{\text{KP}} = 651.95 + 4.90\text{Cr} + 8.19\text{Ti} - 0.42\text{Al} - 1.52\text{Mo} - 0.30\text{W}$$

式中: q —腐蚀重量损失, $\text{g} / \text{cm}^2(800^\circ\text{C}, 200\text{h})$;

q_3 / q_a —在灰分中和空气中重量损失之比,表明硫化-氧化腐蚀比空气中氧化加剧程度 ($800^\circ\text{C}, 500\text{h}$);

T_{KP} —灾难性硫化-氧化腐蚀的临界转变温度, $^\circ\text{C}$ ($500 \sim 950^\circ\text{C}, 500\text{h}$)。

元素符号代表该元素在镍基合金中的重量%。

对 19 种镍基合金在 800°C 的合金灰分中腐蚀 10000h 后,发现腐蚀失重和这样的元素比值如: Ti / Al , $\text{Cr}^{1/2}$, Ti / Al 和 Cr / Al 之间存在一定的函数关系,当这些元素比值达到一定的边界值以后,腐蚀失重实际上就没有变化了。另外也发现,硫化-氧化腐蚀临界温度和上述元素比值之间也有相似的关系。

综合多种腐蚀试验结果,为了保证合金具有良好的抗腐蚀性能,合金中的元素含量应符合表 1 的要求。

不难看出, Cr 、 Ti 、 Y 、 Ce 、 Zr 、 Mn 对合金的硫化-氧化腐蚀抗力有良好的作用,而 Al 、 Mo 、 W 则对合金耐蚀性有不良作用。当合金能满足上述合金化条件时,则硫化-氧化腐蚀在临界温度以下进行,在合金和腐蚀产物层的边界生成稳定的 Cr-Ti 和 Cr-Ti-Ni 的硫化物,腐蚀产物层的表面为 M_2O_3 , M_3O_4 和 TiO_2 ,这些致密的氧化物阻碍 S 、 O 和金属离子进入反应区。如叶片的工作温度高于合金的硫化-氧化腐蚀临界温度,则在合金表面生成 $\text{Ni}_3\text{S}_2\text{-Ni}$ 共晶体,从而产生灾难性腐蚀。

现在使用的高温合金大多数是从热强性角度出发研制的,多数不能满足表 1 的要求。为了防止在工作中产生灾难性腐蚀,要在叶片表面采用保护层。涂层要满足各种要求,但主要是保证高的耐腐蚀能力。图 3 为无涂层和带

涂层叶片的腐蚀深度随工作时间而变化的示意图。涂层的腐蚀耐久性 τ_n 为介质腐蚀作用开始的时间到防护层破坏的时间。虽然涂层厚度相对说是很小的,但由于腐蚀介质与涂层的作用比与叶片材料的作用要迟缓得多,因此 $\tau_n \gg \tau_0$, $\tau \gg \tau_0$ 显然叶片寿命增加 $(\tau - \tau_0)$ 愈多,涂层就愈好。按现代燃气涡轮制造的要求,涂层必须保护叶片几万小时无腐蚀。试验结果表明,涂层厚度与其耐久性呈直线关系,涂层越厚,耐久性越好。因此对叶片上涂层的厚度应进行严格检验 (叶片型面表面的分布和不同叶片上的厚度的差别)。

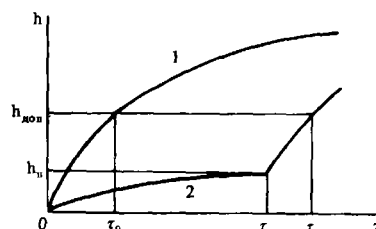


图 3 燃气涡轮叶片腐蚀深度与工作时间的关系

1—无涂层; 2—带涂层; h_{0n} —叶片允许腐蚀深度;

h_n —涂层厚度; τ_n —涂层耐久性

Al 涂层目前在涡轮叶片上得到了广泛的应用,因为它的熔点较低,可以很好地浸润在叶片表面上,并起到良好的保护作用。涂层中添加 Si 、 B 和稀土可使 800°C 下的腐蚀耐久性大大提高 (图 4)。 Si 可以提高 Al 的流动性,影响涂层中内应力的性质,在一系列情况下可将拉应力转变成压应力。

对 10 余种涂层成分系统进行筛选试验表明,电子束 CoCrAlY 、空气等离子 CoCrAlY 、热扩散 CrFe 和料浆 AlSi 涂层具有最好的耐久性 (图 5)。将各种涂层涂在 ЖС6K 合金叶片上,厚度为 $0.25\mu\text{m}$,在 800°C 进行腐蚀试验并测定其相对耐久性,见表 2。电子束 CoCrAlY 涂层具有最好的防护性能,并具有良好的热稳定性,在 800°C 长期时效 5000h 后未发现化学元素在分布上的明显变化。

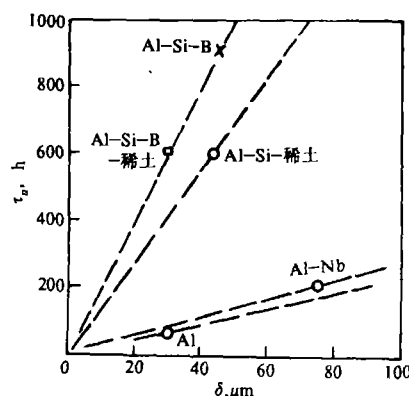


图 4 ЖС6K 合金上各种 Al 涂层在 800°C 时的耐久性

表 1 Ni 基耐蚀合金中合金元素的极限含量(wt%)和边界条件

Cr	Ti	Al	Mo	W	Mn	Y	Ce	Zr	Ti / Al	$\text{Cr}^{1/2} \cdot \text{Ti} / \text{Al}$	Cr / Al
$>18 \sim 20$	$>3 \sim 4$	$<1.5 \sim 2$	<4	<4	>0.5	$0.02 \sim 0.05$	$0.02 \sim 0.05$	$0.05 \sim 0.1$	>1.0	>4	>5

涂层的力学和腐蚀-力学性能试验表明, 热扩散 CrFe 涂层具有高的硬度, 但塑性和热疲劳性能下降。简单渗 Al 也使 Ni 基合金的持久性能和疲劳性能下降, AlSi 涂层不降低持久性能, 但降低疲劳强度。电子束 CoCrAlY 和 CoCrFeZrO₂ 在作腐蚀持久强度试验时的保护耐久性与无应力时的持久性相同, 涂层的塑性较好, 因而有较高的疲劳强度。电子束 CoCrAlY 和料浆 AlSi 涂层可用于工作叶片和导向叶片的防护, 而热扩散 CrFe 涂层只能用于导向叶片的防护。

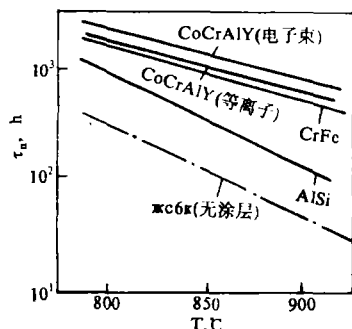


图 5 涂层和 ЖС6К 合金在 800~900℃ 时的耐久性

表 2 不同防护涂层在 800℃ 时的相对耐久性

涂层类型	涂层方法	相对耐久性
CoCrAlY	电子束	7.9
CoNiCrAlY	电子束	4.2
CoCrAlHf	电子束	2.6
CoCrAlY	空气等离子	5.4
CrFe	热扩散	4.7
AlSi	料浆	2.9
Al	热扩散	1.0~1.5

利用涂层的耐久性试验结果和带涂层与无涂层叶片在不同类型燃气涡轮装置上使用后的腐蚀数据, 可以对防护涂层在叶片实际使用中的耐久性进行预报, 计算结果见表 3。说明电子束 CoCrAlY 和热扩散涂层可以对烧液体燃料的涡轮叶片进行有效的保护, 而料浆 AlSi 涂层在这种条件下使用就不合适了。对烧天然气的涡轮叶片采用何种涂层, 不仅应从其耐久性, 而且应考虑一系列其他因素: 如涂层价格、设备、无涂层叶片的使用寿命、涂层对叶片性能的影响等。

表 3 涂层在 750~800℃ 时耐久性的计算值

涂层类型	基体材料	耐久性, h	
		液体燃料	天然气
电子束 CoCrAlY	ЖС6К	15000	50000
电子束 CoCrAlY	9 [#] 合金	20000	> 50000
热扩散 CrFe	ЖС6К	10000	30000
料浆 AlSi	ЖС6К	5000	30000

60 年代以来高温合金在火箭-宇航技术中得到了广泛应用。和动力涡轮相反, 在火箭-宇航技术领域材料在高温高应力作用下的使用寿命很短, 只有几分钟甚至只有几秒钟。对这种条件可以采用保证高强度水平而稳定性要求较低的强化方法, 在苏联研制成功了一些专用的高温合

金。对现用的高温合金则进行了大量工作研究适用于这种工作条件的热处理制度。影响高温合金短时热强性水平的因素是晶粒大小和 γ' 相的状态。如对 ЭИ437А 合金进行的短时热强性试验结果表明, 在高温和较低应力下 (900℃, $\sigma=130\text{MPa}$, 15min) 蠕变变形随晶粒尺寸增大而减小, 最合适的晶粒尺寸是 90~100 μm , 可在 1080~1100℃ 保温 1~2h 后获得, 在 700℃ 时效 15h 后可使蠕变变形大大下降。在较低温度和较高应力下 (700℃, $\sigma=620\text{MPa}$), 随晶粒尺寸增大短时持久强度连续下降, 此时最佳的热处理制度为 950℃ 固溶+700℃ 时效。因此高温合金在短时使用条件下, 应根据具体的温度-受力条件来选择可获得最佳晶粒尺寸的淬火制度和可获得 γ' 相最佳强化效果的时效制度。

高温合金在宇航技术中应用时另一个值得注意的问题是氢脆问题。这里利用高压氢作为发动机的燃料。有关的研究表明, 尽管氢在镍中有较高的溶解度, 但镍基合金在氢作用下有氢脆敏感性; 对高强度合金, 氢脆的倾向性更大。在氢脆过程中在最大的三向应力集中的地方产生递增的扩散, 并在此处发生显微裂纹的成核。曾采用多种试验方法来测定镍基合金的氢脆倾向, 结果认为比较敏感的是将光滑试样在 500~560℃ 下气相预先渗氢并随后在室温下将试样拉断, 测定材料强度和塑性的变化 (与空气中拉伸相比较), 最为敏感的是用光滑试样在电流密度 5A/m² 下连续阴极渗氢, 同时以缓慢变形速度将试样拉断, 用试样的强度和塑性变化作为材料氢脆敏感性的标志。对 Ni-18Cr-15Fe-5Mo-3Nb-Al 系合金的氢脆倾向的试验结果表明, 时效硬化镍基合金抗氢脆能力很大程度上取决于强化相 γ' 的数量和尺寸, 随着合金强度的提高, 氢脆倾向增加。合金在强化温度下时效 5h 后具有最大的脆化程度, 可能和 γ' 相析出造成的应力状态有关, 时效时间增加到 15~50h, γ' 相共格程度减小, 质点聚集长大使应力降低, 使脆化的倾向减少。这些合金用 V 合金化可以提高其氢脆抗力 (在 1300MPa 的强度水平上), 用 Cu 合金化也可提高这种合金的抗氢脆能力, 但当合金中 Cu 含量超过 1.75% 以后, 合金中生成 μ 、 ϵ -Cu 等过剩相, 使氢脆抗力下降。

高温合金还有一个较大的应用领域是在高温抗氧化和在特定的腐蚀介质中工作, 像炉子构件、燃气管道、燃烧装置、热传感器和其他高温设备和化工设备。合金的抗氧化性和最高工作温度主要取决于合金中的 Cr, 但是工作温度提高, 合金中的 Ni 也要提高, 以稳定奥氏体。如工作温度在 800~850℃ 时含 Ni 量为 8~10%, 1000~1050℃ —18~20% Ni, > 1000~1050℃ 只有用 Ni 基合金。XH45Ю (ЭП747) 合金可在 1200~1300℃ 下在氧化性气氛中工作, 但在含 N 的弱氧化性气氛中 (如天然气燃烧产物) 长期工作时, 由于组织中生成 AlN 而使基体贫 Al, 合金抗氧化性下降。另外像 XH35Ю, XH45Ю 这类合金在 700~900℃ 温度范围内热暴露时, 由于析出金属间化合物 Ni₃Al 和 NiAl 以及少量 M₂₃C₆ 而使合金脆化, 因此这类合金在工作时不宜在此温度范围内长期停留。对在含碳的气氛中工作的零件可采用下述合金: 作敞开的加热元件

时可采用 X23IO5T, X27IO5T, XH60IO3 合金; XH70IO 和 X20H80M 合金只推荐用于震动较大和形状复杂的加热元件; 对负荷较大的零件可根据工作温度不同而选择不同的合金: 至 950℃—20X23H18, 40X24H12CЛ, 高于 950℃—12X25H16Г7AP, 20X25H19C2Л, 工作温度不高于 1050℃ 的特殊用途高承载零件可采用 ЖС6К, ЭП202 和 ЭИ652 合金。XH80MT 型镍基合金在熔融的氟化盐中具有高的耐蚀性, 但在含有碲 (Te) 的融盐中其耐蚀性就不足了, 如在 XH80M 合金中添加 1%Nb 可大大提高合金在含碲的熔融氟化盐中的耐蚀性, 并可提高在 650~800℃ 这些介质中工作构件的工作可靠性。

在某些情况下结构材料必须保证零件在很宽的温度范围内 (从超低温到高温) 可靠地工作, 此时材料必须具有一定的热稳定性和低温稳定性。许多时效强化的铁镍基和镍基奥氏体合金都可满足这方面的要求, 即这些材料既可作为高温合金使用, 也可在深冷条件下应用。

(全文完)

※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※

热塑性结构型吸波材料 在隐身技术中的应用

近几年, 不少研究人员都很重视发展热塑性混杂增强吸波复合材料, 将热塑性 PEEK、PEK、PPS、PET、PBT 和 LCP 等树脂纺成的单丝和复丝分别与非圆形横截面的特殊碳纤维其他纤维交叉混杂成纱束, 然后把混杂纱编织成各种织物或轻质夹芯。这些编织物制成的复合材料具有优良的吸收雷达波性能, 又兼具复合材料重量轻、强度高、韧性好等特点。用这种复合材料制造飞机机身、机翼和导弹壳体等部件, 不仅力学性能可靠, 而且能大幅度减少各种飞行器的雷达散射截面。

热塑性混杂纱及其织物都很柔软, 具有优良的高温韧性、抗冲击性能和耐环境腐蚀性能, 易于编织。混杂纱吸波复合材料采用非圆形横截面的特殊纤维。这种有棱角的特殊碳纤维与热塑性 PEEK 细丝混杂织物制成的复合材料, 对吸收电磁波特别有效。

混杂纱复合材料的吸波性能与混杂纱在各个方向上的铺叠取向、排布和混杂纤维的比例等因素有密切关系。现在已能够采用混杂、编织和缠绕等新工艺使混杂纱在各个方向上达到合理排布和取向, 有效地解决材料的“电匹配”问题, 解决碳纤维电阻率各向异性的问题。混杂三向织物增强使混杂纱在三个主要方向上都得到定向铺叠增强, 因此在三个方向都保持优异性能。

APC (HTX) 是用 Celion G30-500 碳纤维与 PEEK 复丝混杂三向织物增强的品级, 可在 225℃ 温度下长期工作。APC (HTX) 符合美国先进隐身战斗机 (ATF) 的要求, 预料 ATF 上将大量采用 APC (HTX) 和 PSA-B 吸波复合材料。Boeing 公司为 ATF 制造的 APC (HTX) 机翼长达 12m。

APC-2 是 Celion G40-700 碳纤维与 PEEK 复丝混杂纱单向带增强的品级, 特别适宜制造直升机旋翼和导弹

壳体, 美国 AH-64 直升机旋翼铺叠条带就是用 APC-2 制造的。

美国 Bell 公司和 Sikorsky 公司正相继制造全 APC 的直升机和几种机身全 APC 的飞机。美国隐身直升机 LHX 也采用了这类混杂纱吸波复合材料。

混杂纱织物增强 PEEK 吸波复合材料的其他应用还有: 美国海军潜水艇壳体, 能有效地屏蔽电磁波; 无人驾驶飞机机身和隐身导弹壳体, 巡航导弹头锥, 火箭发动机壳体等。

(莫美芳)

※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※

复合材料网球拍的注射成形

复合材料密度约为木材密度的 2 倍, 因此, 复合材料网球拍通常都是中空结构, 这样重量既轻, 又强度高。这种中空球拍的模具设计比较复杂, 每个穿线孔周围都有一个与球拍框架成一整体的增强柱, 用于支撑球拍框架外壁并便于穿线, 在制造上是有一定难度的。Dunlop 体育用品公司已成功地采用注射成形工艺制造了这种中空复合材料网球拍, 并取得了专利。该公司已用这种工艺生产 Max 系列网球拍逾 100 万个。

该工艺关键是使用一种低熔点合金作型芯。型芯组装在模具内, 与模壁之间留一定空间。将热塑性树脂和短碳纤维增强体注入该空间。注塑件脱模后, 加热使低熔点合金型芯流出即成中空网球拍。低熔点合金可反复使用。

热塑性聚合物注射到模内时, 不得熔化低熔点型芯。为此, 注射时间必须很短, 聚合物熔点必须比型芯熔点高出 130℃ 左右。Dunlop 公司选用铋锡合金作为型芯材料, 熔点 138.5℃, 所用注射料为碳短纤维增强尼龙料, 熔点约为 270℃。这种短碳纤维增强尼龙球拍框架壁厚应保证纤维有次序的排列, 使球拍能经受高的静态和动态应力。整个注射周期约为 3min。

Dunlop 公司采用高性能 PEEK 作网球拍网线。这种网线蠕变小, 弹性恢复好, 耐潮湿, 耐阳光照射。据报道, 由于这种网线反弹力大, 回球性好, 不易松弛, 有利于控制击球方向。

(马艳秋)

※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※

低压等离子喷涂装置

低压等离子喷涂装置包括一个 120kW 直流等离子枪, 可以三轴向运动; 一个零件传送室, 包括零件预热和清理; 以及零件旋转机械手和操纵台。涂层沉积是在一个 1.2m 宽×2.4m 深的水冷真空室中进行的。两个机械手可以搬运 135kg 重的零件作简单的转动, 而 45kg 重的零件可作线性运动和旋转。冶金配套设备包括粉末处理系统、试样制备试验室等。这种低压等离子喷涂装置广泛用于工业和航空上先进的热喷射涂层的研究和生产。

(傅孙靖)