

一种低成本镍基铸造高温合金的高温力学行为

High Temperature Mechanical Behavior of a Cast Nickel-base Superalloy with Low Cost

袁超¹, 郭建亭¹, 冀光²

(1 中国科学院金属研究所, 沈阳 110016;

2 中国人民解放军驻哈尔滨气轮机有限责任公司军事代表室, 哈尔滨 150046)

YUAN Chao¹, GUO Jian-ting¹, JI Guang²

(1 Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China;

2 Military Commissary Department at Harbin Gas Turbine Company Limited of People's Liberation Army of China, Harbin 150046, China)

摘要: 研究了一种无钴镍基铸造高温合金 K46 的高温拉伸、蠕变和持久性能, 并与 K412 合金进行了比较。结果表明, K46 合金的高温拉伸和高温持久强度均高于 K412 合金, 但前者成本低于后者。K46 合金在 950 °C 高温下仍具有强度和塑性, 足以保证 K46 合金的安全使用。K46 合金的高温拉伸蠕变曲线表现出非常长的稳态蠕变阶段, 而较高的蠕变塑性来自于加速蠕变阶段。K46 合金的蠕变机制受位错通过沉淀相的攀移过程所控制。K46 合金的拉伸、蠕变和持久断裂都表现出沿晶(枝晶间)特征。

关键词: 铸造镍基高温合金; 成本; 高温力学行为

中图分类号: TG146.1+5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2004)05-0012-04

Abstract: The tensile, creep and stress-rupture properties at high temperature of a cast nickel-base superalloy K46 without cobalt, as comparison with superalloy K412, were investigated. The results show that the tensile and stress-rupture strength at high temperature of alloy K46 are higher than that of alloy K412, but the cost of the former is lower than the latter. At 950 °C, the alloy K46, usually being worked under 800 °C, has enough strength and ductility to safety use. It is found that the creep curves of alloy K46 consist mainly of a longer steady-state creep stage and an accelerated creep stage, which occupies the most creep strain. It is thought that the creep deformation mechanism of alloy K46 is controlled by the dislocation climb around the particles. It is observed that the tensile, creep and stress-rupture fracture process have the intergranular characteristics.

Key words: cast nickel-base superalloy; cost; high temperature mechanical behavior

镍基高温合金通常要加入 8% ~ 19% 的钴^[1], 但世界钴资源有限^[2-3]。为此, 节钴和代钴一直是高温合金研究的重要课题, 特别对钴资源比较缺乏的我国具有重要意义。

在燃气涡轮发动机中, 相比于涡轮叶片、导向叶片等热端部件, 某些机匣零件承受较低的温度和应力, 要求材料在保证性能的基础上, 应尽量降低成本。使用低成本的无钴高温合金是制造这类零件的一个重要方向。K46 是一种新型的铸造镍基高温合金, 其特点是不含钴, 并以 15% Fe 代替 Ni, 生产成本较低, 同时具有良好的抗热腐蚀性能、焊接性能、铸造性能等, 已取代 K412 合金制作某大型燃气轮机的整流支柱。本工作研究了 K46 合金的高温力学行为, 并与 K412 合金进行了对比, 研究结果将为 K46 合金的安全使用和燃气轮机的可靠运行提供实验基础。

1 实验方法

在真空感应炉内熔炼实验 K46 母合金, 在真空感应炉内重熔并浇铸成尺寸为 16mm × 140mm 试棒, 合金的化学成分见表 1。试棒经标准热处理后, 机加工成 M14 标准拉伸试样和持久试样。K46 合金的标准热处理制度为: 1110 °C/4.5h, AC+ 750 °C/10.5h, AC。拉伸实验在 DCX-25T 型高温拉伸试验机上进行, 实验温度从室温至 950 °C, 变形速率为 2s⁻¹。高温持久与高温蠕变实验在 FC-20 型高温拉伸蠕变-持久试验机上进行, 试样全部拉断, 最长断裂时间超过 1170h。实验期间, 炉温控制在 ±3 °C 以内, 蠕变变形由千分表测量, 精度为 5 × 10⁻⁴。金相组织与断口观察在光学显微镜和配备能谱仪的 S360 型扫描电子显微镜 (SEM) 上进行。

表 1 K46 合金与 K412 合金的主要元素含量
(质量分数/%)

Table 1 Contents of the main elements of
superalloys K46 and K412 (mass fraction/%)

Alloy	C	Cr	Fe	W	Mo	Nb	Al	Ti	Ni
K46	0.10	15.77	14.4	5.10	3.62	1.00	2.00	2.50	Bal
K412	0.11~0.16	14.0~18.0	—	4.5~6.5	3.0~4.5	—	1.6~2.2	1.6~2.3	Bal

2 实验结果与讨论

2.1 组织特征

K46 合金的铸造组织为典型的树枝晶结构，由

固溶体基体、沿晶界和枝晶间分布的汉字状碳化物和少量的 M_3B_2 相组成，见图 1a, b。能谱分析表明这些碳化物是 MC 型，M 主要是 Ti, Nb，并含有少量的 W, Mo。经 1100 /4.5h, AC + 750 /10.5h, AC 的标准热处理后，在晶界与枝晶间析出大量碳化物，能谱分析表明是富 W，并含有 Cr, Fe, Mo 的 $M_{23}C_6$ 型碳化物，见图 1c。合金的强化相 相呈球形均匀分布于 基体中，体积分数是 25.8%，见图 1d。相有二种尺寸，即铸态析出并随后在热处理过程中聚集长大的大尺寸 相，尺寸在 0.2~0.5 μm 之间，以及在时效冷却过程中析出的小尺寸 相，尺寸大约在 0.1~0.2 μm 之间。

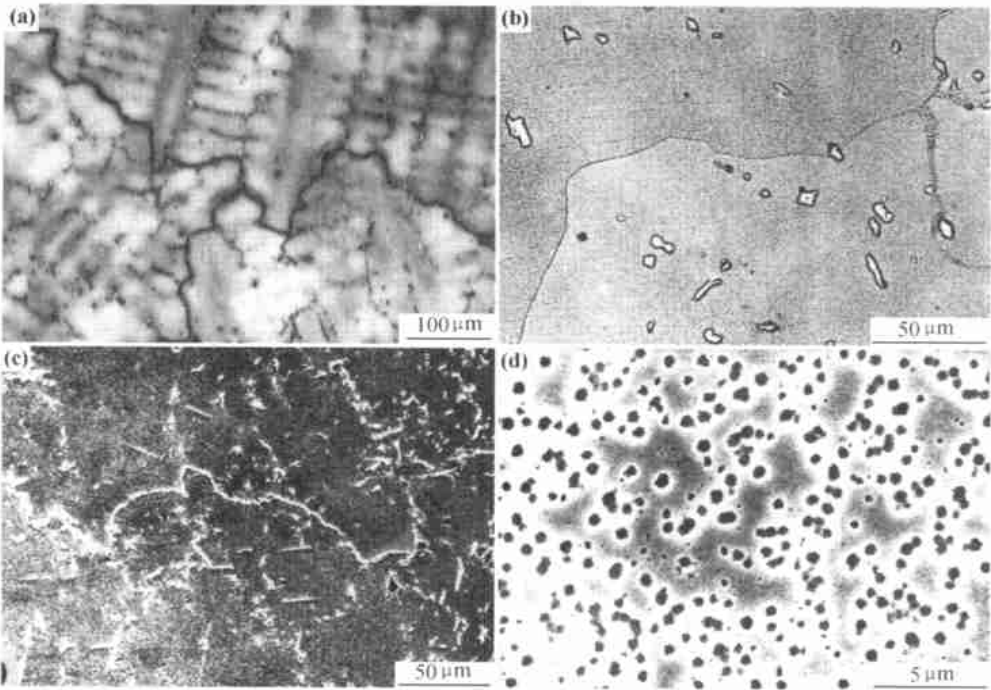


图 1 K46 合金的典型组织 (a) 铸态枝晶组织; (b) 铸态组织; (c) 热处理组织; (d) 相
Fig. 1 Typical microstructure of alloy K46 (a), (b) as-cast; (c) heat-treatment; (d) phases

2.2 拉伸性能

图 2 给出了 K46 合金室温至 950 的高温拉伸性能，每个数据点是至少 3 个实验结果的平均值，并与 K412 合金进行了比较。由图 2 可见，在室温至 700 范围内，K46 合金拉伸强度几乎没有变化，但超过 700 后高温拉伸强度下降。与 K412 合金相比，K46 合金的室温至高温强度都明显超过 K412 合金，如 K46 合金室温抗拉强度、屈服强度都比 K412 合金高 200MPa，而 800 抗拉强度、屈服强度分别高 200, 150MPa。在实验温度范围内，K46 合金的延伸率都在 5% 以上，而 K412 合金的高温塑性小于 4%，说明 K46 合金缺口敏感性更小。此外，K46 合金的设计使

用温度为 800 ，而拉伸实验结果表明，即使在 950 高温下，K46 合金仍具有大约 400MPa 的拉伸强度和 17% 的延伸率，这对 K46 合金的安全使用是十分有利的。

2.3 蠕变性能

图 3 给出了 K46 合金典型的高温拉伸蠕变曲线，表现出非常长的稳态蠕变阶段，而较高的蠕变塑性 (8%~13%) 集中于加速蠕变阶段。通常用稳态或最小蠕变速率 (简称蠕变速率) 来表征金属和合金的抗蠕变变形能力，蠕变速率与应力和温度的关系可用 Dorn 等式来表示：

$$\dot{\epsilon}_s = A \sigma_a^n \exp(-Q_c / RT)$$

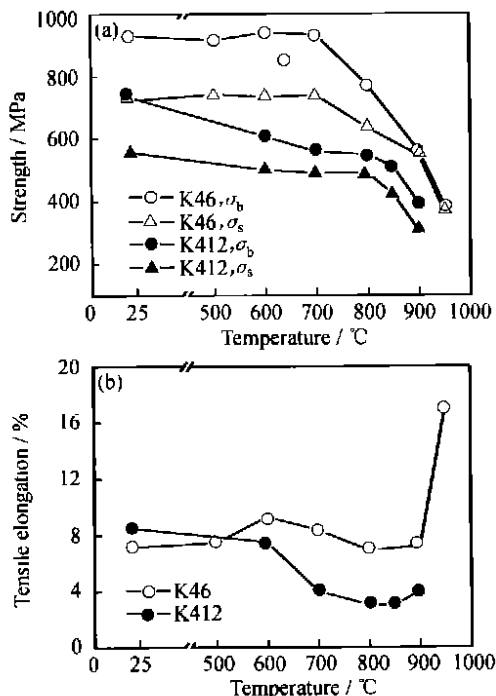


图2 K46合金与K412合金拉伸性能的比较

(a) 抗拉强度和屈服强度;
(b) 延伸率

Fig. 2 Comparison of the tensile properties in alloy K46 with alloy K412

(a) tensile and yield strength;
(b) elongation

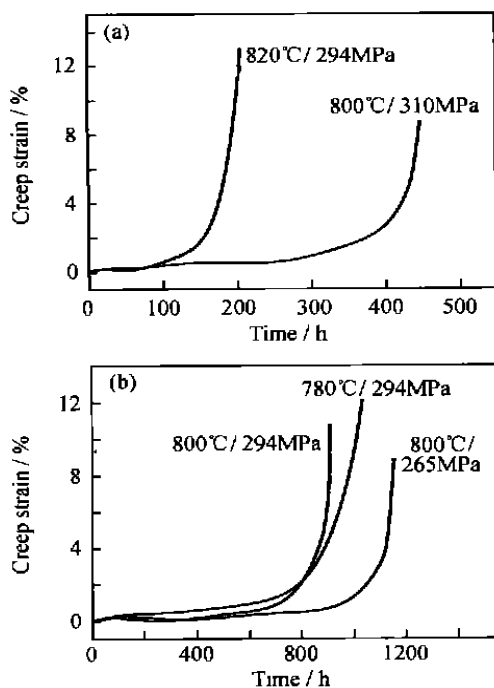


图3 K46合金的蠕变曲线

Fig. 3 Creep curves of alloy K46

式中: $\dot{\epsilon}$ 是蠕变速率; σ 是应力; T 是温度; A 是常数; R 是气体常数; n 是应力指数; Q_c 是表观蠕变激活能。在温度或应力恒定情况下, 可分别测定 n 和 Q_c 值, 进而推断出蠕变变形机制。在 800 °C 恒定温度, 不同应力条件下 K46 合金蠕变速率与应力的关系见图 4a, 得到的应力指数值为 6.86。在 294MPa 恒定应力条件下, K46 合金蠕变速率与不同温度的关系见图 4b, 得到的蠕变激活能为 289.2kJ/mol, 接近于 Ni 在奥氏体中的自扩散激活能 (265 ~ 285kJ/mol)。

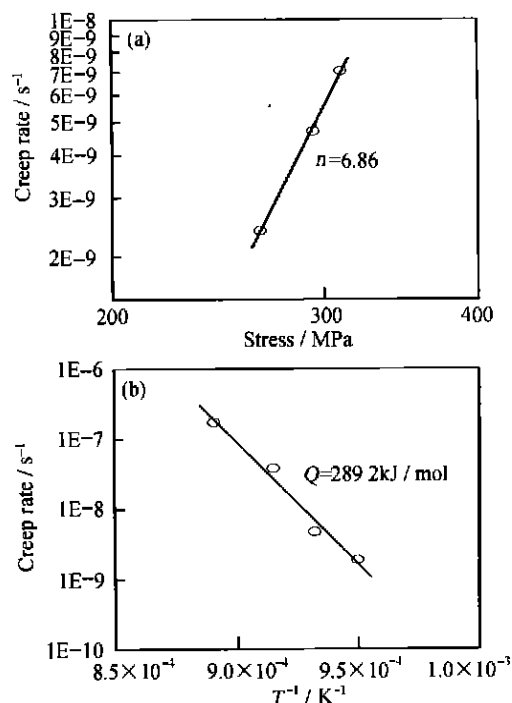


图4 K46合金蠕变速率与应力 (a) 和温度 (b) 的关系

Fig. 4 Relationship of the creep rate with stress (a) and testing temperature (b) in alloy K46

在纯金属和固溶合金中, 可以根据 n 值和 Q_c 值判断蠕变变形机制, $n=1$ 为纯扩散机制, $n=3$ 为位错粘滞性滑移机制, $n=4 \sim 6$ 为位错攀移机制, Q_c 值相当于原子的晶格扩散激活能^[4]。在粒子强化系统中, 较高的 n 和 Q_c 值则归因于强化相的贡献^[5]。在高温变形期间, 相将阻碍位错在基体中的运动, 位错必将以某种方式通过相障碍才能使变形得以继续进行。位错通过相障碍的可能方式有三种: 切割、绕越或攀移机制。K46合金的 n 值和 Q_c 值表明, 蠕变机制更可能是位错攀移机制。作者的先期研究工作表明^[6], 在较低应力条件下 (小于大约 300MPa), 铸造镍基高温合金的蠕变变形主要受控于位错借助热激活攀移通过粒子的过程。以上分析说明 K46 合金在实验条件范围内的蠕变变形受位错攀移机制所控制, 攀移机制的细节需要进一步的实验研究。

2.4 持久性能

研究了 K46 合金在温度 (700~900) 和应力 (100~550MPa) 范围内的持久性能, K46 合金与 K412 合金的 Larson-Miller 曲线比较见图 5。图 5 中, K46 合金包含 19 个数据点, K412 合金包含 5 个数据点, T 为绝对温度。结果表明, K46 合金的持久强度高于 K412 合金, 在同一温度下大约高 70~80MPa。比较 K46 合金与 K412 合金的化学成分 (表 1) 可见, K46 合金含有较多的 Ti, 形成的 相数量要多于 K412 合金, 沉淀强化效果更高; 同时, K46 合金含有 1% 的 Nb, 也具有更强的固溶强化效应。因此, K46 合金比 K412 合金具有更高的高温强度, 包括拉伸强度和持久强度。K46 合金含有大约 15%Fe, 不仅密度 (8.17g/cm³) 相比于 K412 合金 (8.2g/cm³) 略有下降, 而且合金的生产成本明显降低。

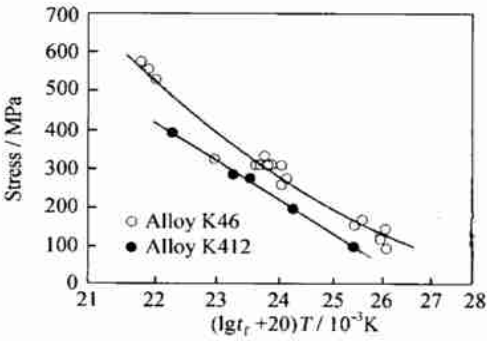


图 5 K46 合金与 K412 合金的持久强度比较
Fig. 5 Comparison of the stress-rupture properties in alloy K46 with alloy K412

2.5 断裂方式

断口分析表明, 无论在拉伸还是高温持久条件下, K46 合金均表现为沿晶 (枝晶间) 断裂特征, 而

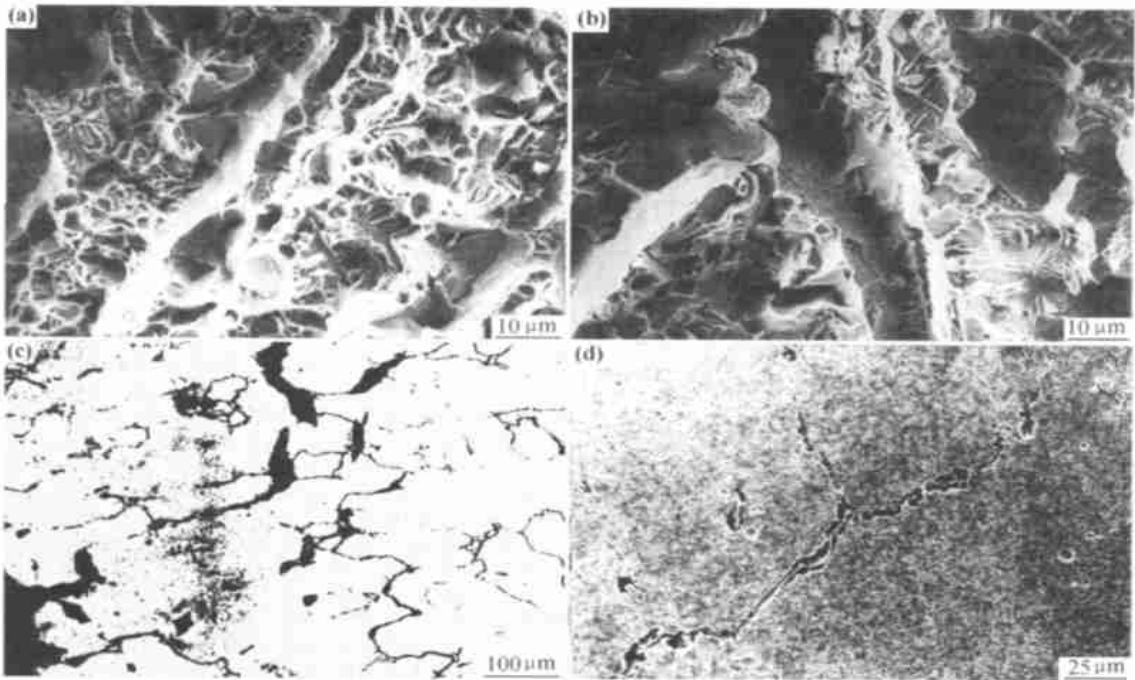


图 6 K46 合金的断裂特征 (a) 室温拉伸断口; (b) 高温拉伸断口; 高温持久裂纹的形成、扩展 (c) 与连接 (d)
Fig. 6 SEM observation on the fracture surfaces of alloy K46 in R.T. tensile (a), high temperature tensile (b), high temperature stress-rupture, showing the formation, propagation (c) and linkage (d) of the cracks

枝晶干表现出韧性特征, 见图 6a, b, c。在变形过程中, 由于碳化物本身很硬, 很难与基体协调变形, 往往在其边界处形成裂纹。同时, 碳化物又很脆, 在应力作用下破碎, 碎裂的碳化物本身就是裂纹的形核地。已形成的裂纹沿晶界或枝晶间扩展、连接而造成最终破坏 (图 6d)。

3 结论

(1) K46 合金的高温拉伸与高温持久强度, 均高

于 K412 合金, 但生产成本小于 K412 合金。
(2) K46 合金在 950 高温下仍具有足够的强度和塑性, 能保证在 800 下安全使用。
(3) K46 合金的高温拉伸蠕变曲线表现出非常长的稳态蠕变阶段, 而较高的蠕变塑性来自于加速蠕变阶段。合金的蠕变变形受位错通过 沉淀相的攀移过程所控制。
(4) 无论在拉伸还是高温持久条件下, K46 合金均表现为沿晶 (枝晶间) 断裂特征。 (下转第 39 页)

功率在 20 ~ 27.5W 之间时, 纳米块体材料的缺口抗冲击强度随着激光功率的增加而增加。但激光功率超过 27.5W 时, 缺口抗冲击强度却有所下降, 采用 30W 和 32.5W 激光功率烧结的试件在做缺口抗冲击强度试验时, 均发生脆断的现象。

由于采用激光直接烧结法, 聚合物粉末直接完全熔化, 粉末材料在高温下通过不同的扩散途径使颗粒间接触界面扩大、孔洞缩小、致密化程度较高, 冷却凝固后更趋坚硬。烧结试件具有一定的机械强度。同时, 由于纳米粒子的小尺寸、大比表面积等特性, 使得无机粒子和聚合物之间存在很大的相互作用界面, 纳米 Al_2O_3 粒子对聚合物起到增韧、增强的作用。但激光功率高于 30W, 粉末吸收的激光能量超过了材料气化所需的能量, 烧结时聚合物粉末被碳化和烧损甚至气化, 聚合物的长链结构被打断从而变脆, 大大降低了烧结件的质量。

3 结论

(1) 采用选择性激光烧结法制备出了纳米 Al_2O_3 均匀分散在聚合物基体中的聚合物/ Al_2O_3 纳米复合块体材料。

(2) 通过对激光烧结工艺参数的综合控制, 可以制得不同性能的聚合物/无机纳米复合材料; 在 SLS 的扫描速度、扫描间距、扫描路径和铺粉厚度一定的条件下, 激光功率对纳米复合材料的洛氏硬度和缺口抗冲击性能等力学性能具有显著的影响; 激光功率为 30W 和 27.5W 时, 纳米复合材料的洛氏硬度和缺口抗冲击强度最好。

试验表明, 用选择性激光烧结(SLS) 法制备聚合物基 Al_2O_3 纳米复合材料是一种简单实用的新方法, 其烧结复合机理还有待于进一步研究和探讨。

参考文献

- [1] TSENG CHEN-RUI, et al. Crystallization kinetics and crystallization behavior of syndiotactic polystyrene/clay nanocomposites [J]. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 2001, 39: 2097—2107.
- [2] 余晴春, 黄海燕, 等. PEG/VXG 纳米复合材料的新研制方法 [J]. *材料工程*, 2001, (3): 42—44.
- [3] 李笛信, 黄伯云. 聚合物/无机物纳米复合材料研究现状 [J]. *材料导报*, 2002, 5: 55—58.
- [4] KATHURIA Y P. Microstructuring by Selective Laser Sintering of Metallic Powder [J]. *Surface and Coating Technology*, 1999, 116: 643—647.
- [5] 郝向阳, 刘吉平, 等. 聚合物基纳米复合材料的研究进展 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2002, 7: 38—41.
- [6] HOCKIN H K XU, et al. Effect of thermal cycling on whisker-reinforced dental resin composites [J]. *Journal of Materials Science in Medicine*, 2002, 13: 875—883.

- [7] 肖泳, 等. 聚环氧乙烷/ $\text{Li}_x\text{M}_y\text{O}_3$ 纳米复合材料的制备及性能 [J]. *材料工程*, 2001, (3): 7—9.
- [8] 余希林, 宋国君, 等. 插层法制备聚合物/粘土纳米复合材料及其应用进展 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2003, 1: 32—37.
- [9] 杨华明, 曹建红, 等. 无机粒子/聚合物复合材料的结晶行为 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2003, 19 (3): 68—71.
- [10] DONG GUO, et al. Gelcasting based solid freeform fabrication of piezoelectric ceramic objects [J]. *Scripta Materialia*, 2002, 47: 383—387.
- [11] 李鹏, 等. 选择性激光烧结的原理及应用 [J]. *材料导报*, 2002, 6: 55—58.
- [12] NIU H J and CHANG I T H. Selective laser sintering of gas and water atomized high speed steel powders [J]. *Scripta Materialia*, 1999, 41 (1): 25—30.
- [13] MURALI K, et al. Direct selective laser sintering of iron-graphite powder mixture [J]. *J Materials Technology*, 2003, 136: 179—185.
- [14] FISCHER P, et al. Sintering of commercially pure titanium powder with a Nd: YAG laser source [J]. *Acta Materialia*, 2003, 51: 1651—1662.

基金项目: 江西省材料科学与工程研究中心基金资助项目 (ZX200301020)

收稿日期: 2004-02-27; 修订日期: 2004-03-18

作者简介: 张坚 (1961-), 男, 南京航空航天大学博士研究生, 南昌航空工业学院教授, 主要从事特种加工及激光快速成形研究, 联系地址: 江西南昌上海路 173 号, 南昌航空工业学院院办 (330034)。

* * * * *

(上接第 15 页)

参考文献

- [1] JARRETT R N, TIEN J K. Effect of cobalt on structure, microchemistry and properties of a wrought nickel-base superalloy [J]. *Metall Trans A*, 1982, 13A: 1767—1774.
- [2] TIEN J K, HOWSON T E, CHEN G L, XIE X S. Cobalt availability and superalloys [J]. *JOM*, 1980, 10: 12—20.
- [3] STEPHENS J R. NASA's activities in the conservation of strategic aerospace materials [R]. Cleveland: NASA Lewis Flight Center, 1980.
- [4] NABROFF R, DEVILLIERS H L. The physics of creep [D]. London: Taylor & Francis, 1995.
- [5] YUAN C, GUO J T, YANG H C, WANG S H. Deformation mechanism for high temperature creep of a directionally solidified nickel-base superalloy [J]. *Scripta Mater*, 1998, 39: 991—997.
- [6] GUO J T, YUAN C, YANG H C, LUPIN V, MALDINI M. Creep-rupture behavior of a directionally solidified nickel-base superalloy [J]. *Metall Mater Trans A*, 2001, 32A: 1103—1110.

收稿日期: 2003-09-05; 修订日期: 2004-03-09

作者简介: 袁超 (1966-), 男, 博士, 副研究员, 主要从事高温合金研究, 联系地址: 沈阳市文化路 72 号, 中国科学院金属研究所高温合金研究部 (110016)。