

# 返回料比例对镍基高温合金 K465 组织和性能的影响

Effect of Recycled Alloy Proportion on Microstructure and Mechanical Properties of Ni-based Superalloy K465

余 乾, 宋尽霞, 王定刚, 曲士昱, 李 青  
(北京航空材料研究院 先进高温结构材料国防科技重点实验室, 北京 100095)

YU Qian, SONG Jin-xia, WANG Ding-gang,  
QU Shi-yu, LI Qing (National Key Lab of Advanced High Temperature  
Structural Materials, Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

摘要: 研究了返回料应用对 K465 合金成分、组织和主要力学性能的影响。结果表明, 返回料合金成分与新料合金相似。返回料的加入对合金中  $\gamma'$  相没有明显影响; 随返回料加入比例的增高, 合金中显微疏松逐渐加重, 100% 返回料合金疏松明显多于新料合金; 当返回料比例在 80% 以内时, 合金中碳化物主要呈骨架状; 而 100% 返回料合金中碳化物呈颗粒状, 但碳化物形态可能主要受凝固工艺条件影响。当返回料比例不超过 80% 时, 返回料的加入对合金的高温持久性能和室温拉伸强度没有明显影响, 但室温延伸率有所下降; 100% 返回料合金的力学性能明显下降, 其高温持久寿命和室温延伸率已不能满足技术条件要求。

关键词: 返回料; 镍基合金; 微观组织; 力学性能

中图分类号: TG113.26 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2006)06-0009-04

**Abstract:** The effects of application of recycled scraps on the composition, microstructure and mechanical properties of K465 alloy were studied. The results show that the compositions of recycle master alloy are similar to that of the fresh alloy. The addition of recycled scraps has no obvious effect on  $\gamma'$  phase. However, the size and amount of microporosity increase with the recycle material proportion, and the microporosity in 100% recycled alloy is much more than that in the virgin alloy. The carbides in recycled alloy are bone-like, except that in 100% recycled alloy are particle-like. It should be noted that the morphologies of carbides may be affected mainly by solidification condition. When the recycle material proportion is less than 80%, the high temperature stress rupture properties and tensile strength at room temperature. of recycled alloy are almost equivalent to that of the fresh alloy, while tensile elongation at room temperature. of the former is lower than that of the latter. However, the mechanical properties of 100% recycled alloy decrease obviously in contrast with the virgin alloy, and its high temperature stress rupture life and tensile elongation at room temperature. could not meet the demand of specifications.

**Key words:** recycled alloy; nickel base alloy; microstructure; mechanical property

K465 合金是一种耐热的普通铸造高温合金, 适于用作 1000℃左右工作的航空发动机涡轮工作叶片和涡轮导向叶片以及其它高温结构件。K465 合金的合金化程度较高, 其中含有大量的难熔元素, 如 Mo, W, Nb 等。作为航空发动机用涡轮叶片和导向叶片的关键材料, 随着 K465 合金的推广应用, 必将带来大量返回料的积存, 如何处理这些返回料, 使其得到再利用成为一个重要的课题。高温合金返回料的应用研究已引起越来越多的关注, 并取得了一些进展<sup>[1-3]</sup>, 在实际应

用中取得了良好效果。本工作着眼于节约资源, 提高经济效益, 对 K465 合金返回料应用进行了初步研究, 研究返回料应用对合金成分、组织以及高温持久和室温拉伸等主要力学性能的影响。

## 1 材料及实验方法

将冒口、底盘等返回料经吹砂、清洗处理后, 在真空感应炉中重熔成返回料母合金锭, 母合金的化学成

分(质量分数/%,下同)为(7.8~10.5)(Al+Ti+ Nb)-(10~13)(Mo+W)-(8.0~8.5)Cr-(9.0~10.5)Co-≤0.3(C+B+Zr+Y+Ce)-Ni,分析其主要成分、杂质、以及气体含量。重熔过程中除添加 0.015% 的脱氧碳外,其他元素均不补充,浇注时采用陶瓷过滤网过滤。将化学成分合格的返回料母合金按一定比例(0,30%,50%,80%,100%)与新料合金搭配,在真空感应炉内浇注成型试棒,经 1210℃/4h,空冷的热处理。采用光学金相显微镜和扫描电子显微镜分析不同比例返回料合金的微观组织;室温瞬时拉伸实验在大气条件下进行,所用试验机为 INSTRON-4507 型,室温瞬时拉伸和高温持久试样在工作部位尺寸均为 φ5mm×25mm;高温持久实验在 975℃/225MPa、大气条件下进行,所采用试验机为 M-3Θ 型蠕变试验机,其温度波动控制在±3℃范围内。

2 实验结果及讨论

2.1 返回料加入对合金成分的影响

返回料母合金铈微量元素的化学成分如表 1 所示,新料成分也列于其中以作比较。由表 1 可见,与新

料合金相比,微量元素 Zr,C 含量没有明显变化,杂质元素含量也符合技术要求;返回料中 O,N,H 气体含量与新料相当,没有明显的变化。

一般来说,合金返回料熔炼中气体的主要来源有两个途径:一是坩埚等辅助材料带入;二是返回料带入。通常情况下,由于冒口、底盘等废料中聚集了大量的非金属夹杂,返回料合金中的氧、氮含量会有所上升。而本研究中返回料母合金铈的氧、氮、氢含量与新料合金相近。这是由于在返回料重熔时添加了适量脱氧碳,使氧含量得到较好的控制;提高熔炼时的真空度可明显地降低氮的溶解度,因此它的含量控制主要通过提高重熔时的真空度来实现;此外浇注时采用陶瓷过滤网过滤,对降低气体含量也很有益处。

气体含量的升高对高温合金的力学性能危害较严重,氧、氮含量升高会促进非金属夹杂和显微疏松的形成<sup>[4]</sup>,所形成的非金属夹杂和显微疏松往往是裂纹产生及扩展的有利位置,将明显导致合金的塑性和低周疲劳性能下降<sup>[5]</sup>,在对 K417 返回料的研究中<sup>[6]</sup>发现显微疏松越严重的合金,疲劳性能就越差。

表 1 返回料母合金铈与新料合金的化学成分(质量分数/%)

Table 1 The chemical compositions of recycled alloys and virgin alloy( mass fraction/ %)

Element	C	Zr	S	P	Si	Mn	O	N	H
Recycled alloy	0.16	0.03	< 0.001	< 0.015	0.06	0.005	0.0004	0.0006	< 0.0001
Virgin alloy	0.17	0.03	-	-	-	-	0.0004	0.0005	0.0001
Specification	0.13~ 0.20	≤0.04	≤0.01	≤0.015	≤0.4	≤0.4	-	-	-

2.2 返回料比例应用对合金组织的影响

研究表明<sup>[7]</sup>,K465 合金中除基体 γ 相外,还含 γ' (包括共晶 γ' 和次生 γ')、MC 型碳化物、M<sub>6</sub>C 型碳化物和 M<sub>5</sub>B<sub>3</sub> 型硼化物。γ' 和碳化物相是 K465 合金中主要的强化相。

微观分析表明,返回料合金的相组成与新料合金

相同,没有新相出现。

2.2.1 返回料比例对显微疏松的影响

图 1 为新料和 100% 返回料两种实验合金中的显微疏松情况。可见,在相同浇注工艺条件下,新料合金(图 1a)中有尺寸较小的点状疏松;而 100% 返回料合金中尺寸达到四级以上的聚集型疏松多达 6、7 处,且

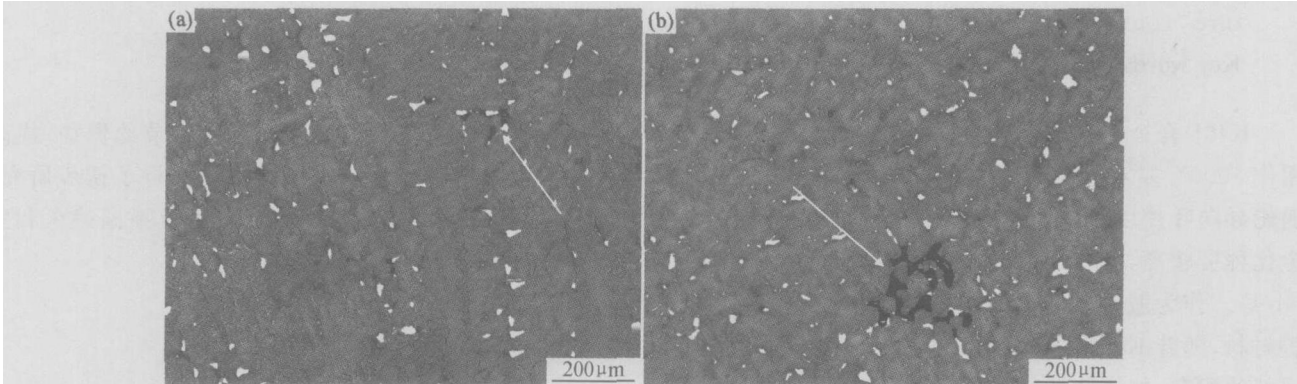


图 1 K465 合金中的显微疏松 (a) 新料;(b) 100% 返回料

Fig. 1 Microporosity in K465 alloy (a) virgin alloy; (b) 100% recycled alloy

分布位置在试样表皮下及试样中, 点状、单个的疏松数量更多。此外 30%, 50%, 80% 返回料合金中疏松数量随返回料比例提高而增加, 但都没有 100% 返回料的疏松严重。100% 返回料合金中形成大量疏松的原因应与气体含量的增加有关, 因为气体含量升高会促进显微疏松的形成<sup>[4]</sup>。在对 K417 返回料的研究中发现<sup>[6]</sup>, 显微疏松存在于试样表皮下和试样中, 且多与 MC 型碳化物共存, 与本研究中的情况相似, 这种组织可使中温持久性能急剧下降。

2.2.2 返回料比例对碳化物组织的影响

图 2 为不同比例的返回料合金中的碳化物组织。由图 2 可见, 新料合金的碳化物呈汉字草书状(图

2a), 即点状、条状, 偶见骨架状; 30%, 50%, 80% 返回料合金的碳化物(图 2b- d) 主要由骨架状碳化物组成; 而 100% 返回料合金的碳化物数量明显减少, 形态呈颗粒状。众所周知, 能决定碳化物形态的因素主要有成分和浇注工艺参数<sup>[4]</sup>, 对于 K465 合金来说, 影响其碳化物组织的因素主要有稀土 Y 的含量、浇注温度、壳型温度等<sup>[7]</sup>, 稀土 Y 适量的添加, 可以作为变质剂改变组织, 使碳化物呈颗粒状。从表 1 的成分分析结果来看, 未发现返回料合金成分出现异常, 此外不同比例的返回料合金中碳化物形态并没有表现出随返回料比例变化的规律, 因此返回料合金中碳化物形态的变化可能主要归因于重熔浇注时的凝固条件的波动。

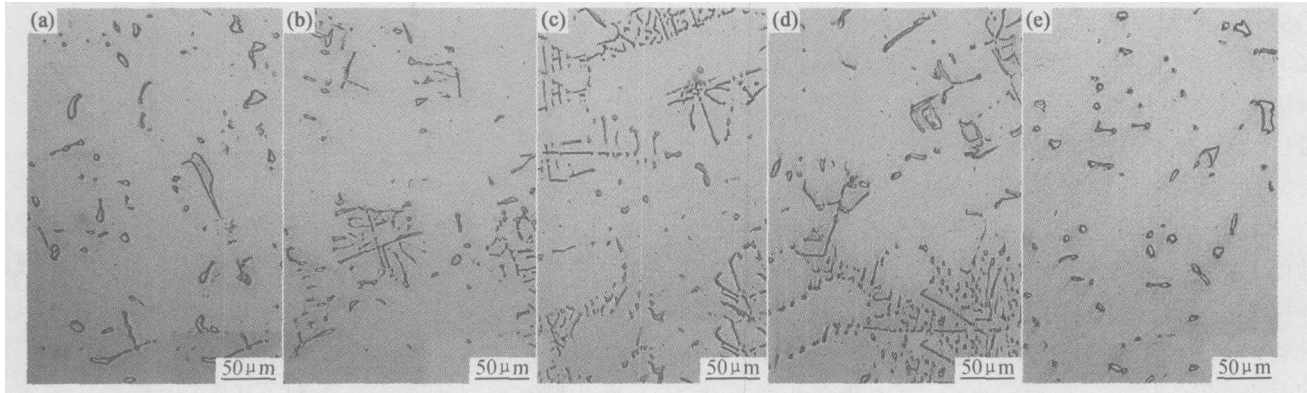


图 2 不同比例的 K465 返回料合金中的碳化物组织 (a) 0; (b) 30%; (c) 50%; (d) 80%; (e) 100%

Fig. 2 Carbides in K465 alloys with various recycle material proportion (a) 0; (b) 30%; (c) 50%; (d) 80%; (e) 100%

2.2.3 返回料比例对  $\gamma'$  相的影响

图 3 为不同比例的 K465 返回料合金中枝晶杆区的  $\gamma'$  相。由图 3 可以看出, 5 种合金的枝晶杆上均分布着大小两种尺寸的  $\gamma'$  相, 形态相似。大  $\gamma'$  相多在

0.2~0.5μm 之间, 是铸态下形成的次生  $\gamma'$  相在热处理过程未完全固溶, 并长大而成; 小  $\gamma'$  相尺寸在 0.1μm 以下, 为热处理空冷过程中从  $\gamma$  相中重新析出的次生  $\gamma'$  相。

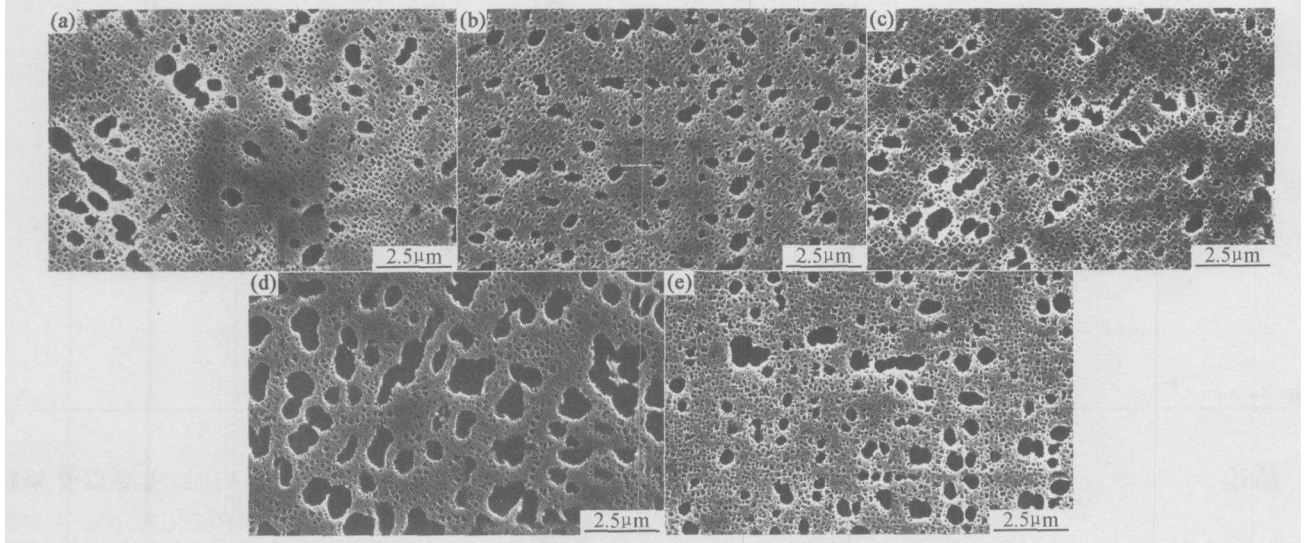


图 3 不同比例 K465 返回料合金中枝晶杆区的  $\gamma'$  相 (a) 0; (b) 30%; (c) 50%; (d) 80%; (e) 100%

Fig. 3  $\gamma'$  phase in dendritic core area of K465 alloys with various recycle material proportion

(a) 0; (b) 30%; (c) 50%; (d) 80%; (e) 100%

2.3 返回料比例对合金主要力学性能的影响

2.3.1 返回料比例对持久性能的影响

表 2 为不同比例的 K465 返回料合金在 975℃/225MPa 条件下的持久性能。从表 2 可见, 30% 返回料合金的持久寿命与新料合金相当; 50% 和 80% 返回料合金的持久寿命都明显高于新料合金; 100% 返回料合金的持久寿命明显低于前四种合金, 甚至有一个数据已低于技术条件要求。这说明, 30%, 50%, 80% 返回料合金在成分没有变化的前提下, 虽然疏松数量有所增加, 但其尺寸、数量还没有到达影响持久寿命的程度, 合金性能仍然以工艺条件为主要影响因素, 在单炉浇注时, 凝固条件优于新料合金, 持久性能呈现上升的趋势。工艺条件的波动从碳化物形态的变化也可见。100% 返回料合金中显微疏松严重, 应是其持久寿命显著降低的重要原因之一; 同时其碳化物呈颗粒状, 且数量少, 也可能对其高温强度不利。

2.3.2 返回料比例对室温拉伸性能的影响

表 3 为不同比例的 K465 返回料合金的室温拉伸性能。如表 3 所示, 从新料到 100% 返回料合金的拉伸强度( $\sigma_b$ ) 都远远超过技术条件要求, 其中新料和 30%, 50%, 80% 的返回料合金的  $\sigma_b$  值相当, 100% 返回料合金的  $\sigma_b$  略低; 屈服强度( $\sigma_{0.2}$ ) 也呈现相同趋势。返回料的加入对延伸率( $\delta_5$ ) 有明显影响, 四种返回料合金的延伸率均明显低于新料合金, 特别是 100% 返

回料合金中已有一个数据低于技术条件要求。

表 2 不同比例的 K465 返回料合金的 975℃/ 225MPa 持久性能

Table 2 Stress rupture properties under 975℃/ 225MPa of K465 alloys with various recycle material proportion				
Recycle proportion/ %	T/ ( h : min)		$\phi$ / %	
	Measurement	Average	Measurement	Average
0	57: 30	63: 35	7. 1	9. 46
	69: 40		11. 82	
30	65: 30	65: 30	4. 15	4. 15
	80: 10		10. 13	
50	72: 10	76: 10	11. 29	10. 71
	82: 50		10. 89	
80	78: 40	80: 45	11. 64	11. 26
	54: 15		13. 14	
100	33: 00	43: 22	4. 74	8. 94
	41: 50		3. 56	
Specification	$\geq 40h$			

由此可见, 室温拉伸延伸率对返回料加入比例最为敏感。这可能是由于返回料的使用, 合金中显微疏松等缺陷的数量和尺寸随着加入比例的增加而增加, 分布于试样内部及表面, 大大降低合金的塑性, 从而对返回料合金的性能产生影响。100% 返回料合金中显微疏松显著增多, 从而导致其室温拉伸延伸率不能满足技术条件要求。

表 3 不同比例的 K465 返回料合金的室温拉伸性能

Table 2 Room temperature tensile properties of K465 alloys with various recycle material proportion								
Recycle	$\sigma_b$ /MPa		$\sigma_{0.2}$ /MPa		$\delta_5$ /%		$\phi$ /%	
proportion/ %	Measurement	Average	Measurement	Average	Measurement	Average	Measurement	Average
0	1010	1004	895	883	6.0	6.2	12.0	13.7
	998		871		6.4		15.4	
30	971	990	895	889	4.0	4.0	12.6	11.7
	1009		883		4.0		9.7	
	1003		894		3.0		13.8	
50	1040	1009.3	883	887	4.4	4.2	15.9	13.77
	985		884		5.2		11.6	
	1013		906		4.0		13.7	
80	986	1002	875	894	3.8	3.6	12.5	12.8
	1007		901		3.0		12.2	
	986		839		5.6		13.3	
100	949	972.6	850	853.6	2.6	3.3	12.0	12.1
	983		872		3.8		11.0	
Specification	$\geq 830$				$\geq 3$			

3 结论

(1) 随返回料比例的增加, K465 合金中显微疏松数量增加, 100% 返回料合金中疏松数量显著多于新料合金。返回料合金中碳化物的数量和形态主要受浇注

工艺影响, 返回料比例在 80% 以内时, 主要以骨架状和草书状存在; 100% 返回料合金中碳化物形态变为颗粒状。返回料的加入对次生  $\gamma'$  相没有明显影响。

(2) 当返回料加入量不超过 80% 时, 对 K465 合金  
(下转第 39 页)

the galvanizing progress in a Zn-0.1% Ni bath[J]. J Mater Sci, 1998, 33: 4759- 4768.

[ 10] KREPSKI R P. Nickel-based pretreatments to solve the silicon steel galvanizing problem[ A ]. Proc 15<sup>th</sup> Inter Galva Conf[ C ]. Rome: EGGA, 1988. 1- 4.

[ 11] SCHULZ W D, SCHUBERT P, THIELE M. An alternative approach to explaining the effect on the galvanizing reaction [ A ]. Proc 20th Inter Galva Conf[ C ]. Amsterdam: EGGA, 2003. 61- 64.

[ 12] 表面处理工艺手册编审委员会. 表面处理工艺手册[ M ]. 上海: 上海科学技术出版社. 1991. 240- 248.

[ 13] 大西正己, 若松良一, 佐佐木辉一. Fe-Zn 拡散対における金属間化合物相の形成について[ J ]. 日本金属学会誌, 1973, 37(7): 24- 730.

[ 14] GEORGE P, VASSILEV, TOMAS G A, et al. Thermodynamic optimization of the Ni-Zn system[ J ]. J Phase Equilibria, 2000, 21(3): 287- 290.

[ 15] PERROT P, REUMONT G. Thermodynamic description of cross formation when galvanizing silicon steels in Zn-Nickel baths[ J ]. J Phase Equilibria, 1994, 15(1): 479- 482.

收稿日期: 2005-05-25; 修订日期: 2005-12-01

作者简介: 卢锦堂(1946- ), 男, 教授, 博导, 主要从事金属材料表面物理与化学研究, 联系地址: 广州市华南理工大学材料科学与工程学院(510640)。

(上接第 12 页)

金的高温持久性能没有影响, 但室温拉伸延伸率与新材料合金相比有所下降; 当返回料加入量为 100% 时, 其高温持久寿命和室温拉伸延伸率均不能满足技术条件要求。

参考文献

[ 1] B B 谢多洛夫. 铸造高温合金冶炼工艺中的冶金原则[ J ]. 航空材料学报, 1996, 11(增刊): 6- 13.

[ 2] 袁超, 郭建亭, 王铁利, 等. 返回料添加比例对铸造钴基高温合金 K640S 组织与性能的影响[ J ]. 金属学报, 2000, 39(9): 961- 965.

[ 3] 陈荣章, 王罗宝, 王玉屏. 高强度定向凝固高温合金 DZ22 的研究与应用[ J ]. 航空材料学报, 1991, 11(1): 1- 11.

[ 4] 黄乾尧, 李汉康. 高温合金[ M ]. 北京: 冶金工业出版社, 2000.

[ 5] FEGAN S, KATTAMIS T Z, MORRAL J. Variation of MC carbide geometry with local solidification time in cast inconel 713C alloy[ J ]. Mater Science, 1975, 10(7): 103- 104.

[ 6] 周波, 赵明汉, 赵京晨. 返回炉料添加量对 K4169 合金性能的影响[ J ]. 钢铁研究学报, 2003, 15(7): 196- 199.

[ 7] 王定刚, 肖程波, 张国庆, 等. 壳型温度对 K465 合金微观组织和力学性能的影响[ J ]. 钢铁研究学报, 2003, 15(7): 208- 211.

收稿日期: 2005-10-28; 修订日期: 2006-03-26

作者简介: 余乾(1969- ), 女, 工程师, 本科, 主要从事铸造高温合金的研究, 联系地址: 北京 81 信箱 1 分箱(100095)。

(上接第 16 页)

[ 4] LUO Z P, SONG Y G. A TEM study of the microstructure of SiC<sub>p</sub>/ Al composite prepared by pressureless infiltration method [ J ]. Scripta Materialia, 2001, 45(10): 1183- 1189.

[ 5] PECH-CANUL M I, KATZ RN, MAKHLOUF M M. Optimum conditions for pressureless infiltration of SiC<sub>p</sub> preforms by aluminum alloys [ J ]. Journal of Materials Processing Technology, 2000, 108: 68- 77.

[ 6] SAHIN Y, ACLAR M. Production and properties of SiC<sub>p</sub> reinforced aluminium alloy composites [ J ]. Composites A, 2003, 34: 709- 718.

[ 7] ZULFIA A, HAND R J. The production of Al-Mg alloy/SiC metal matrix composites by pressureless infiltration [ J ]. Journal of Materials Science, 2002, 37(5): 955- 961.

[ 8] CHO KYUNG-MOX, CHOI II-DONG, PARK IKMIN. Thermal properties and fracture behavior of compositionally graded Al-SiC<sub>p</sub> composites [ J ]. Materials Science Forum, 2004, 479-

452: 621- 624.

[ 9] LOGN KATHRYN. Spray deposition processing of Al/SiC MMC armor materials and Ta alloys for army applications [ R ]. Washington: US Army Research Office, 1998.

[ 10] SKAGGS S R. A brief history of ceramic armor development [ J ]. Ceramic Engineering and Science Proceedings, 2003, 24(3): 337- 349.

[ 11] 崔岩. SiC<sub>p</sub>/6061Al 复合材料的制备及界面研究[ D ]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 1997.

[ 12] 蒋咏秋, 陆逢开, 顾志建. 复合材料力学[ M ]. 西安: 西安交通大学出版社, 1990.

收稿日期: 2005-12-09; 修订日期: 2006-03-13

作者简介: 陈续东(1982- ), 男, 硕士研究生, 主要从事金属基复合材料的研究, 联系地址: 北京 81 信箱 3 分箱(100095)。