

ODS 镍基超合金的研究进展

Research Progress of ODS Nickel Based Superalloy

章 林, 曲选辉, 何新波, 段柏华, 秦明礼

(北京科技大学 材料科学与工程学院, 北京 100083)

ZHANG Lin, QU Xuan-hui, HE Xin-bo, DUAN Bai-hua, QIN Ming-li

(School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

摘要: γ' 和 Y_2O_3 强化的镍基超合金高于 1000 °C 仍有优异的蠕变性能, 可用作涡轮喷气发动机中的叶片。本文介绍了氧化物弥散强化(ODS) 镍基超合金的制备和三阶段热处理获得柱状晶粒, 重点分析了其独特的二次再结晶行为, 同时阐述了预退火、区域退火速率以及 γ' 和 Y_2O_3 的含量对二次再结晶的影响。讨论了 γ' 溶解诱发二次再结晶、弥散相粗化诱发二次再结晶和晶界形核三种理论, 解释了二次再结晶温度高和活化能高的原因。最后讨论了细晶粒态和粗晶粒态在不同应变速率和不同取向上性能的差异。

关键词: 氧化物弥散强化; 镍基超合金; 蠕变性能; 机械合金化

中图分类号: TL61.3 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2010)06-0090-07

Abstract: Oxide Dispersion Strengthening (ODS) nickel-base superalloy strengthened by γ' and oxide dispersion exhibits excellent creep resistance above 1000 °C, which can be used as turbine blade material in advance jet engine. The fabrication process and three-step heat treatment to obtain coarse elongated grain were introduced. The main focus was on the special recrystallization behaviour and the effects of preannealing were analyzed, the moving speed of hot zone and the content of γ' and Y_2O_3 on secondary recrystallization were analyzed. Three kinds of theories including secondary recrystallization induced by the dissolution of γ' or the coarsening of dispersion and the grain boundary nucleation theory were discussed. The high recrystallization temperature and high activation energy was explained. Finally, the mechanical properties of the material with fine grain and coarse elongated grain, as well as the effects of orientation and strain rate were analyzed.

Key words: oxide dispersion strengthen; nickel based superalloy; creep resistance; mechanical alloying

氧化物弥散强化(Oxide Dispersion Strengthen, ODS)合金主要有 ODS 铁基合金和 ODS 镍基超合金两大类。ODS 铁基合金的工作温度只能到 700 °C, 而 ODS 镍基超合金在 1000 °C 以上仍具有优异的高温蠕变性能、疲劳性能和抗氧化性能^[1,2]。可用作涡轮喷气发动机中的导向叶片或涡轮叶片, 不仅可以在高温下长期使用, 而且还能承受气体腐蚀、蠕变和疲劳载荷^[3]。ODS 镍基超合金优异的高温蠕变性能主要得益于氧化物的弥散强化、 γ' [$Ni_3(Al, Ti)$] 相的析出强化和拉长晶粒抑制晶界滑移^[4]。ODS 镍基超合金的中温(700~900 °C)强度较低, 通过 Al, Ti 和 Ta 的添加形成了 FCC($L1_2$) 有序结构的 γ' 相并与 γ 基体保持共格, 从而提高了中温强度^[5-7]。在更高温度下($T > 1000$ °C)使用时, γ' 由于溶解而失去强化作用, 此时稳定氧化物的强化作用占主导。表 1 是几

种典型的 ODS 镍基超合金的化学成分。MA754, MA758 和 PM1000 的 Al, Ti 含量低, 无 γ' 强化, 中温强度较低。IN-853 只含 15% (体积分数) γ' ^[8]。MA760, MA6000 和 TMQ-2 都是高体积分数 γ' 相和 Y_2O_3 共同强化的, γ' 的体积分数分别为 45%, 52% 和 55%^[8]。MA6000 为第一个商业化的 ODS 镍基超合金, 在 1093 °C, 1000h 的断裂强度为传统 Ni 基合金的两倍^[9]。TMQ-2 中的 Ta 含量较高, 相应的 γ' 相的含量也较高, 其蠕变强度高于 MA6000^[9]。MA754 已用作先进发动机涡轮叶片合金。MA760 中的 Cr 和 Al 含量较高, 其抗硫化腐蚀性和抗氧化性良好。

控制二次再结晶是制备 ODS 镍基超合金的关键。本文重点介绍了二次再结晶的特点和影响因素, 以及不同应变速率下晶粒形貌对力学性能的影响。

表 1 ODS 镍基超合金的化学成分(质量分数/ %)

Table 1 Chemical compositions of ODS nickel based superalloy (mass fraction/ %)

Alloy	Ni	Cr	Co	Mo	W	Ta	Re	Al	Ti	Fe	C	B	Zr	Y ₂ O ₃
IN853	Bal	19	—	—	—	—	—	1.2	2.4	—	—	—	0.07	1.1
MA754	Bal	20	—	—	—	—	—	0.3	0.5	1.0	0.05	—	—	0.6
MA757	Bal	16	—	—	—	—	—	4.0	0.5	—	—	—	—	0.6
MA758	Bal	30	—	—	—	—	—	0.3	0.5	—	—	—	—	0.6
MA6000	Bal	15	—	2.0	4.0	2.0	—	4.5	2.5	—	0.05	0.01	0.15	1.1
MA760	Bal	20	—	2.0	3.5	—	—	6.0	—	—	0.05	0.01	0.15	1.0
PM1000	Bal	20	—	—	—	—	—	0.3	0.5	3.0	—	—	—	0.6
PM3000	Bal	20	—	2.0	3.5	—	—	6.0	—	—	0.05	0.01	0.15	1.1
PM3030	Bal	17	—	2.0	3.5	2.0	—	6.0	—	—	0.05	0.01	0.15	0.95
TMO-2	Bal	6	9.7	2.0	12.4	4.7	—	4.2	0.8	—	0.05	0.01	0.15	1.1
Alloy 1C3	Bal	5	9.0	2.0	6.0	6.0	3.0	5.6	—	—	0.05	0.01	0.15	2.0

1 制备工艺

ODS 镍基超合金采用机械合金化(MA)+ 热挤压工艺制备。三个重要步骤分别是机械合金化、热力学变形(热挤压+ 轧制)和热处理。每个工艺对最终材料的显微组织都有重要影响。机械合金化是在高纯 Ar 气氛中将 Y₂O₃ 颗粒均匀分散在 Ni 基体中,然后将 MA 合金粉末用低碳钢包套并在 900~ 1175℃ 热挤压。热挤压后的棒材进行轧制(1040℃) 得到最终形状。应变量、应变速率和挤压温度对最终的显微组织有重要影响^[10]。在过高温度下热挤压或挤压比过小都会因为储能降低而不能在后续区域退火中得到柱状晶粒,只能得到等轴晶粒^[11]。

热力学变形后的 ODS 镍基超合金采用三阶段热处理以获得柱状晶粒:(1) 区域退火热处理,就是将样品以一定的速率通过热区,使细晶粒在温度梯度作用下发生二次再结晶,再结晶前沿随着热区前进,得到显著的各向异性晶粒(柱状晶粒),提高了高温应力断裂性能。对温度梯度而言,最有效的不是静态温度梯度,而是让样品逐步通过热区。(2) 固溶热处理,目的是使区域退火后的炉冷过程中析出的不规则且较粗大(1.8μm)的一次 γ' 相溶解。固溶处理温度(1232~ 1280℃) 要足以溶解一次 γ' 相,介于 γ' 的固相线(1070~ 1170℃) 和液相线(1330~ 1350℃) 之间;(3) 回火热处理,目的是使 γ' 以更细小的尺寸析出。回火处理的温度为 850~ 950℃^[12]。固溶和回火热处理影响到 γ' 的粒径、体积分数和粒径分布。这对 ODS 镍基超合金的应力断裂性能有重要影响。1232℃固溶处理得到较细的 γ' (0.3μm) 和部分粗的残余一次 γ' (0.9μm)。1280℃×0.5h 固溶处理时,二次析出的 γ' 为 0.41μm,一次 γ' 的数量明显减少。1280℃×2h 固溶处理时,得到均匀的 0.53μm 的 γ',无一次 γ' 残留。

适当粒度的 γ' 才能提高蠕变性能。当 γ' 为 0.53μm 时,位错在 γ' 周围以奥罗万形式扩展。当 γ' 为 0.3μm 时,基体中出现大量的滑移而发生变形。由此可见,γ' 粒径过大或过小都会导致应力断裂寿命降低。当 γ' 为 0.41μm 时,以剪切模式变形,γ' 被 1/3<112>型位错剪切并形成超晶格层错,此时蠕变强度最高^[12]。

2 二次再结晶行为

热力学变形后的组织为非常细小的等轴晶粒,不利于高温下使用。进行区域退火得到柱状晶粒,其形状因子(GAR) 为^[2]:

$$GAR = \frac{d_l}{\sqrt{d_h \cdot d_{st}}} \tag{1}$$

d_l, d_h 和 d_{st} 分别是三维晶粒的纵向、横向长边和横向短边的尺寸。对再结晶行为的研究有助于更好的控制显微组织,这对提高力学性能至关重要。

2.1 二次再结晶的特点

ODS 镍基合金具有独特的再结晶行为。从二次再结晶前的显微组织来看,虽然 ODS 镍基超合金和 ODS 铁基合金的制备工艺相似,但是热力学变形后却得到不同的显微组织。ODS 铁基合金为冷变形组织,沿冷加工方向形成超细的拉长晶粒(直径为 500nm,长径比为 10~ 20),晶内位错密度高。ODS 镍基超合金为非常细小的等轴晶粒(0.14μm),晶内位错密度低且生成的退火孪晶的孪晶界平直,亚晶界不是由缠绕位错构成,无变形特征。这表明该显微组织是由一次再结晶形成的^[3]。Baloch^[11] 和 Sha^[15] 根据回复组织的亚晶粒的取向差小,而再结晶组织的相邻晶粒的取向差大的特点,通过研究相邻晶粒的取向分辨出这种组织是一次再结晶组织,而不是回复组织。从而得出二次再结晶在区域退火中的驱动力是晶界能的降低。

此外,ODS 铁基合金很容易通过等温退火就获得

柱状晶粒,其优先长大方向始终为平行于挤压方向。ODS 镍基合金的柱状晶粒往往要通过区域退火得到,且柱状晶粒的方向可以通过控制区域退火方向来改变^[16]。ODS 镍基超合金的二次再结晶体现出与普通合金不同的特点,其二次再结晶温度高,活化能高。MA 合金具有比传统材料更高的储能,本应该在较低的温度就发生二次再结晶,然而其再结晶温度却高达 $0.9T_m$ ^[17]。与正常晶粒长大不同,ODS 镍基超合金只有超过一定的温度才能获得柱状晶粒。一旦发生再结晶,在很窄的温度范围内进行。高温下晶粒粗化具有快的动力学,在几分钟内就迅速完成,表明二次再结晶的活化能大^[15]。

2.2 二次再结晶的影响因素

ODS 镍基超合金的二次再结晶受一次晶粒度、织构、冷变形(冷轧)、氧化物弥散相和 γ' 析出相等因素的影响。

2.2.1 预退火的影响

区域退火前的退火称为预退火。由于二次再结晶行为的差异是由于热力学变形后的一次晶粒度引起的,因此预退火可以通过改变一次晶粒度来达到控制二次再结晶后的 GAR^[18]。预退火的上限温度低于二次再结晶的起始温度,下限受 γ' 溶解温度的影响。预退火温度为 1135℃,位于 γ' 的溶解温度(1050~1170℃)范围内。预退火过程中晶粒为正常长大,在 1100℃退火 0.4h 和 14h 所对应的晶粒度分别为 0.28、0.37 μm 和 0.47 μm ^[19]。

为了在区域退火后得到柱状晶粒,存在一个最佳的一次晶粒度范围。图 1 为区域退火后的 GAR 与一次晶粒度的关系^[19]。Park^[19]得出当一次晶粒尺寸为 0.45~0.55 μm 时, GAR 最大。当一次晶粒小于 0.45 μm 时,区域退火后得不到柱状晶粒。这是由于随着一次晶粒度的减小,晶界对形核的钉扎力增大,再结晶温度升高,二次再结晶就变得困难。当一次晶粒大于 0.55 μm 时,再结晶也变得困难,原因是预退火过程中的回复降低了再结晶的驱动力,晶界迁移速率下降,容易在更多位置形核并得到等轴晶粒^[20]。Holtzler^[10]也得出相似的结论:当一次晶粒度大于一个临界值时将由于晶界储能的降低和弥散相的钉扎而不能发生二次再结晶,并得出 MA6000 的临界晶粒度为 0.5 μm 。提高预退火温度引起从柱状晶粒向等轴晶粒的转变也是由于一次晶粒的长大。如在 1130℃保温 1h 或在 1065℃保温 24h 使 MA6000 失去了转变为柱状晶粒的能力^[21]。

2.2.2 区域退火速率的影响

区域退火速率指样品通过热区的速率。随着区域

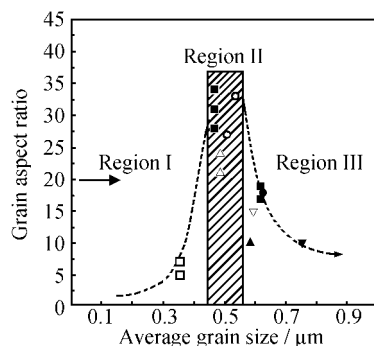


图 1 区域退火后的 GAR 与一次晶粒度的关系

Fig. 1 Variation of primary grain size with GAR after zone annealing

退火速率的增加,将发生柱状晶粒向等轴晶粒的转变。这可以通过对比晶界迁移速率和区域退火速率来解释。假设存在一个最大速率 $\dot{\epsilon}$, 在此速率下再结晶前沿的晶界可以在 T_1 温度下运动。当样品运动的速率超过 $\dot{\epsilon}$ 时会发生柱状晶粒向等轴晶粒的转变。由于一次再结晶的驱动力与温度无关,因此可以用式(2)来计算不同温度(T_2)下发生转变的速率^[14]:

$$\ln\left(\frac{v_1}{v_2}\right) = \frac{Q}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (2)$$

式中: Q 是原子在晶界迁移的活化能; R 是气体常数; T_1 , T_2 是绝对温度。假设 $Q = 284.7 \text{ kJ/mol}$ (Ni 的自扩散活化能), 通过 1160℃ 时测得的转变速率 ($v_1 = 4.1 \text{ mm/min}$) 可计算出 1200℃ 和 1300℃ 时的转变速率分别为 7.8 mm/min 和 34 mm/min。

因此,当晶界迁移速率大于区域退火速率时二次再结晶形成柱状晶粒。若再结晶前沿形成的速率小于区域退火速率,得到的是不完全再结晶组织或等轴组织^[22]。在较低的区域退火速率下容易得到柱状晶粒,而在较高的区域退火下将得到等轴晶粒。随着峰值温度的升高,再结晶前沿的运动速率加快,从柱状晶粒转变为等轴晶粒的速率也增大。

2.2.3 γ' 相和 Y_2O_3 含量的影响

γ' 和 Y_2O_3 的含量关系到一次晶粒度,这就影响到二次再结晶的驱动力,从而改变了二次再结晶温度。图 2 所示为 γ' 含量对二次再结晶温度的影响^[23]。在 0%~45% 范围内二次再结晶温度随 γ' 的增加而降低。二次再结晶温度可以认为是晶界迁移的驱动力大于钉扎力的结果。由于 γ' 相能更有效的抑制一次再结晶晶粒的长大,所以挤压态的一次晶粒度随 γ' 体积分数的增加而降低,从而提高了二次再结晶的驱动力,使二次再结晶温度下降。不含 γ' 时的一次晶粒度为 0.53 μm , 含 75% γ' 时为 0.25 μm 。细小的晶粒为晶粒长大提供了更大的驱动力。 γ' 的体积分数为 65%~

75% 时, 二次再结晶温度反而随着 γ' 的增加而提高。此时, 二次再结晶温度非常接近 γ' 的溶解温度, γ' 的溶解诱发二次再结晶, 二次再结晶温度取决于 γ' 。提高 γ' 的体积分数提高了 γ' 的固相线温度, 因此二次再结晶温度随 γ' 的增加而升高。

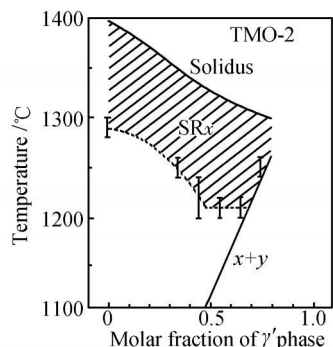


图 2 γ' 含量对二次再结晶温度与的影响

Fig. 2 Influence of γ' content on the secondary recrystallization temperature

Y_2O_3 对二次再结晶温度的影响和 γ' 对二次再结晶温度的影响机理相同。 Y_2O_3 也能控制一次再结晶晶粒的粒径, 但是其影响没有 γ' 那么显著。细小的 Y_2O_3 颗粒钉扎一次再结晶晶粒的晶界, 抑制一次再结晶晶粒的长大。二次再结晶温度随着 Y_2O_3 含量的增加而升高。

2.3 二次再结晶的理论

2.3.1 γ' 溶液诱发二次再结晶

早期的 ODS 镍基超合金将高的再结晶温度归因于 γ' 析出相的存在^[23]。Hotzler 认为 MA6000E 的二次再结晶温度受 γ' 相溶解的限制, 理由是发生二次再结晶的最小温度(1165 °C)与 γ' 的固相线温度(1175 °C)很接近, 因此得出 γ' 的溶解诱发二次再结晶。同时, 当达到 γ' 的溶解温度后, 反应相当迅速。然而, 其他合金的二次再结晶温度并不对应 γ' 的溶解温度, 而是远高于 γ' 的溶解温度。如 MA760 和 TMO-2, 它们与 MA6000 有类似的 Y_2O_3 颗粒和含量, 但是二次再结晶温度(1210~1250 °C)比 γ' 的溶解温度高得多。TMO-2 的再结晶温度为 1210 °C, 而 γ' 的溶解温度为 1160 °C。MA760 中 γ' 的溶解温度只有 1050 °C ± 10 °C^[24]。MA754 虽然只由 γ 相构成, 也发生二次再结晶。因此, 二次再结晶不完全是由 γ' 相诱发的^[18]。而且, 对不含 γ' 的铁基合金其再结晶温度也很高。

2.3.2 弥散相粗化诱发二次再结晶

该观点认为由于弥散相的长大, 其对晶界运动的钉扎力就减小而诱发二次再结晶。氧化物对晶界迁移的钉扎力为:

$$P = - \frac{3f \cdot \gamma}{2r_0} \quad (3)$$

式中: r_0 为晶界能; f , γ 分别为颗粒的体积分数和粒径。高温下晶界的迁移能克服弥散相的拖曳而突然加快, 因此诱发再结晶。MA 合金含有细颗粒的 Y_2O_3 - Al_2O_3 化合物, 该观点看似合理, 当这些弥散相发生粗化时晶界就能够迁移并发生再结晶。但是这与实验结果不一致, 再结晶热处理过程中并没有显著的粗化, 而且再结晶温度对钉扎力的变化不敏感^[25]。

2.3.3 晶界形核理论

Bhadashia^[17] 提出晶界形核理论, 如图 3 所示^[16]。该模型的一个重要观点是当二次再结晶之前合金中的晶粒足够小时, 不能将晶粒孤立的来看待。再结晶的形核是通过晶界的凸出形成的。在传统合金由于晶粒足够大, 晶界不会对形核造成障碍。而对晶粒非常细小的 ODS 合金来说, 三叉晶界对晶界凸出形成钉扎^[27]。再结晶晶粒的形核需要很大的活化能, 比 Ni 的自扩散系数(Q_d)大几个数量级。

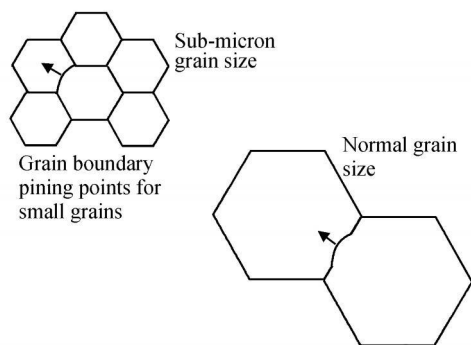


图 3 晶界形核示意图

Fig. 3 Schematic of nucleation of recrystallization grain

该模型解释了 ODS 合金高的再结晶温度并预测了再结晶温度-晶粒度(储能)的曲线应该有个最小值。图 4 为一次晶粒度和二次再结晶温度的关系。再结晶温度随一次晶粒度的减小而提高, 由于三叉晶界的钉扎变得显著, 再结晶受到阻碍。然而, 较低温度下的预退火将导致晶粒粗化, 再结晶也变得困难, 因为再结晶的驱动力(晶界能)大幅度降低, 再结晶温度随之升高。因此, 通过再结晶形核高的活化能就解释了 ODS 合金高的再结晶温度。Sha^[28] 通过不同加热速率下的再结晶温度计算出活化能, 证实了 ODS 合金的活化能高, 再结晶温度就高。

3 力学性能

ODS 镍基超合金的力学性能与晶粒形貌密切相

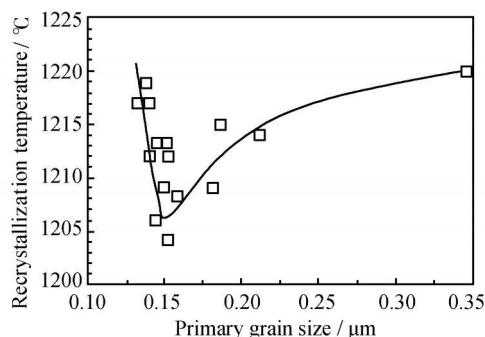


图4 一次晶粒度对二次再结晶温度的影响

Fig. 4 Effects of primary grain size on secondary recrystallization temperature

关。主要有两种晶粒形貌:一种是热力学变形后的细等轴晶粒;另一种是区域退火得到的柱状晶粒,该组织决定了力学性能的各向异性。力学性能受晶粒度、形状因子(GAR)和晶粒织构等因素的影响。此外,不同应变速率下的高温强度和延性也体现出很大差别。正确评价 ODS 合金在不同方向的蠕变性能有重要意义。

3.1 细晶粒态

ODS 镍基超合金主要是利用纵向优异的高温蠕变性能,而对细晶粒态性能的研究很少。MA 754 可用作先进气冷核反应堆的第二流动循环的承压管道,工作温度为 850~950 $^{\circ}\text{C}$ 、内气压达到 10 MPa。内压力导致周向应力的存在,横向(细晶粒态)性能就变得很重要。粗晶粒态的 MA 754 的蠕变强度优于典型的锻造合金,但是该合金横向具有蠕变脆性,延伸率几乎为 0,这种脆性行为对用作承受压力的管道来说是不能接受的。为了提高蠕变机制下的延性, Totemeier 研究了细晶粒态的 MA 754 的抗拉和蠕变性能,抗拉实验和蠕变实验时的应变速率分别为 $1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 和 $3 \times 10^{-9} \text{ s}^{-1}$ [29]。

在高应变速率下(抗拉实验),细晶粒态 MA 754 的抗拉强度在室温下很高而在高温下却很低。这是由于室温下弥散相和高位错密度提高了强度,而高温下由于高晶界密度有利于晶界滑移而降低了强度。抗拉延性与抗拉强度的趋势相反,在低温下的延性小而在高温的延性高。

在低应变速率下(蠕变实验),细晶粒态 MA 754 的晶界密度高,其在各个温度下的蠕变强度仅为细晶粒态的 $1/5$ [29]。细晶粒态 MA 754 在抗拉实验中的延性高,但是在蠕变实验中的延性很低,断裂延伸率小于 5% 且无缩颈,断口上出现大量孔隙(17%),这是由于低的外应力有利于孔隙和亚临界裂纹稳定的长大。900 $^{\circ}\text{C}$ 时的延伸率为 2.4%,显微组织中也有很多孔隙(11%) [29]。蠕变条件下孔隙的出现和无缩颈的特征

表明蠕变变形主要为孔隙的形核和长大,而不是均匀塑性变形。蠕变条件下孔隙的形成是由于晶粒内部抵抗变形和高密度的相对薄弱的晶界的联合作用。ODS 合金的晶粒内部的变形特征为临界应力行为,低于临界应力时不发生蠕变。高温下晶界相对薄弱,当外应力较低时,容易发生晶界滑移,晶粒内部由于不能容纳变形而导致孔隙的快速形成。在高应力和应变速率下,外加应力超过了晶粒内部变形的临界应力,由于没有足够的时间进行扩散,抑制了晶界滑移,有利于更均匀的变形,故高温下抗拉延性高。

因此,在蠕变条件下细晶粒态的性能与区域退火粗晶粒相比没有优势。细晶粒态的蠕变和断裂强度比粗晶粒态低,且表现为蠕变脆性。因此有必要通过热力学过程得到柱状晶粒。

3.2 粗晶粒态

二次再结晶后得到柱状晶粒形貌,具有显著的各向异性。纵向的 GAR 为 8,横向接近等轴晶粒 ($\text{GAR} < 1$)。Totemeier [30] 比较了 MA 754 在不同应变速率下的横向和纵向性能的差异。

3.2.1 高应变速率下的性能

抗拉实验中的应变速率高($1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$)。纵向和横向的屈服强度和断裂强度的差异较小。强度差别在 700 $^{\circ}\text{C}$ 时最大,高于 700 $^{\circ}\text{C}$ 时,强度差异随着温度的升高而降低,在 1000 $^{\circ}\text{C}$ 时强度几乎相等 [30]。这是因为晶界变形在较高的应变速率下对变形的影响不大。纵向和横向延性的差异较大,并随着温度的升高而增大,这是由于横向样品的晶界密度高,高温下容易发生晶界分离而导致断裂。

3.2.2 低应变速率下的性能

蠕变实验中的应变速率低($3 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-10} \text{ s}^{-1}$)。GAR 对蠕变性能有显著影响。纵向和横向强度与延性的差异很大,并随着蠕变速率的降低而增大。这是由于纵向和横向的晶界密度不同造成的。沿纵向的高温蠕变性能远高于横向。800 $^{\circ}\text{C}$ 时横向强度为纵向的 85%。900 $^{\circ}\text{C}$ 和 1000 $^{\circ}\text{C}$ 时,横向强度分别为纵向的 50% 和 33% [30]。疲劳和蠕变裂纹长大发现横向比纵向容易出现裂纹加速长大。

3.2.2.1 纵向性能

纵向为粗柱状晶粒。高温应力-断裂性能对 GAR 敏感。高温下晶界与晶粒内部更薄弱。粗柱状晶粒形貌抑制了晶界滑移,扩散蠕变受到抑制。高的 GAR 具有更高的蠕变活化能和高的临界应力。蠕变强度随着 GAR 的增大而增加。GAR 最好大于 20 以提高高温蠕变断裂性能。对于相同的 GAR,粗柱状晶粒比细柱状晶粒更好,原因是减小晶界面积有助于抑制蠕变

裂纹的萌生。ODS 镍基超合金的应力-应变速率关系符合经典的蠕变等式($\dot{\epsilon} = A D_v (\sigma/E)^n$), 具有高的应力指数(n)和高活化能(Q)^[31]。这种高的应力敏感性可引入临界应力来描述:

$$\dot{\epsilon}_{\min} = A' \left[\frac{\sigma - \sigma_{th}}{E} \right]^n \exp \left[\frac{-Q}{RT} \right] \quad (4)$$

式中: $\dot{\epsilon}_{\min}$ 是最小应变速率; σ_{th} 为临界应力; Q 为活化能。小于 σ_{th} 时, 蠕变速率非常小。 σ_{th} 的物理本质是应力场在颗粒/基体界面通过滑移和扩散释放使位错和颗粒相互吸引, 位错脱离氧化物的一侧被钉扎而起到强化作用^[1, 33]。760℃时的临界应力为 190 MPa, 982℃时为 101 MPa^[30]。纯金属或固溶合金的应力指数仅为 3~5, 而 MA754 的应力指数为 19~33 (760~1093℃)^[32]。760℃和 982℃时的活化能分别为 506 kJ/mol \pm 125 kJ/mol 和 658 kJ/mol \pm 112 kJ/mol, 这远高于 Ni-10Cr 固溶体的自扩散活化能 285 kJ/mol。纵向的蠕变机制主要为位错蠕变, 具有高的应力指数^[33, 34]。在 800, 900℃和 1000℃时应力指数相近表明位错蠕变是纵向样品的主要蠕变机制。在 1000℃时的长程蠕变实验中出现扩散蠕变的特征。由于提高了扩散蠕变而使得富 Cr 相析出。可以预测在更高的温度和更低的应力下, 扩散蠕变占主导。纵向样品的蠕变断裂形貌主要为穿晶断裂, 少量的沿晶断裂。纵向的延性随着温度的升高而降低, 在各个温度下, 延性随时间的延长而降低。而纵向的延伸率从 800℃的 10%~20% 降低到 1000℃的 1%~4%^[30]。

3.2.2.2 横向性能

晶界对横向性能的影响显著。横向的应力指数随着温度的升高而降低。900℃和 1000℃时的蠕变强度低, 临界应力随温度的升高而降低。800, 900℃和 1000℃的临界应力分别为 185, 145 MPa 和 115 MPa^[30]。横向样品呈蠕变脆性, 延伸率小于 1%。

位错蠕变、晶界变形和扩散蠕变对总变形量的贡献随温度而变化。应力指数反映了变形机制的变化。横向蠕变的应力指数随温度的升高而降低, 从 800℃的 24 降低到 1000℃的 5^[30]。800℃的应力指数高, 位错蠕变占主导。1000℃时, 晶界滑移和空位形成占主导, 变形既有扩散蠕变也有晶界滑移, 这种滑移没有容纳晶内变形并导致孔隙的形成和长大, 最终导致断裂。此外, 横向样品在 1000℃时出现扩散蠕变, 但是在高应力下则不会出现。横向样品的断裂主要是沿晶断裂, 这是由于蠕变变形在横向晶界处形成孔隙和裂纹, 而在垂直于外加应力的方向的纵向晶界, 长的晶界为裂纹扩展提供了更容易的路径, 降低了横向断裂强度和延性, 导致明显的蠕变脆性。因此, 横向样品在蠕变

过程中, 晶界的作用随着温度的升高和时间延长变得越来越明显, 导致应力指数随温度升高而降低。

4 结束语

ODS 镍基超合金中的氧化物粒径 (15~50 nm) 比 ODS 铁基合金中的弥散相 (3 nm) 粗大得多。Y₂O₃ 容易与基体中固溶的 Al 反应生成一系列的 Y-Al-O 复杂氧化物 (Al₂Y₄O₉, Al₅Y₃O₁₂, AlYO₃) 和 Al₂O₃^[7], 引起氧化物的粗化。减小氧化物的粒径对保证长期组织稳定性和进一步提高力学性能是一个重要的研究方向。作为高温下承压管道使用时, 横向性能变得很重要, 但是 ODS 镍基超合金的横向力学性能差, 限制了其应用。从强化晶界以减少晶界滑移的角度出发, 解决柱状晶粒带来的力学性能的各向异性, 特别是横向蠕变脆性问题是扩大 ODS 镍基超合金应用的关键。此外, 需要优化合金成分以获得适量的 γ' 相以进一步提高中温强度并研究 γ' 相与镍基超合金中不同的析出特征及粗化行为^[35]。织构对再结晶和蠕变性能有重要的影响^[36-38]。有关热力学处理对织构的影响, 织构对柱状晶粒形成的影响也有待进一步研究。如何抑制孔隙的形核以提高高温性能, 进一步研究晶粒形貌和孔隙长大的相互作用。

参考文献

- [1] ZAKINE C, PRIOUL C, FRANCOIS D. Creep behaviour of ODS steels [J]. *Mater Sci Eng A*, 1996, 219(1): 102-108.
- [2] ESTRIN Y, HEILMAIER M, DREW G. Creep properties of an oxide dispersion strengthened nickel base alloy [J]. *Mater Sci Eng A*, 1999, 272(1): 163-173.
- [3] HEILMAIER M, MAIER H J, JUNG A, et al. Cyclic stress-strain response of the ODS nickel-base superalloy PM 1000 under variable amplitude loading at high temperatures [J]. *Mater Sci Eng A*, 2000, 281(1-2): 37-44.
- [4] MUJAHID M, MARTIN J W. The effect of oxide particle coherency on zener pinning in ODS superalloys [J]. *J Mater Sci Lett*, 1994, 13(3): 153-155.
- [5] KANG S K, BENN R C. Microstructural development in high volume fraction gamma prime Ni-base oxide-dispersion strengthened superalloys [J]. *Metall Trans A*, 1985, 16(7): 1285-1294.
- [6] NGANBE M, HEILMAIER M. Modelling of particle strengthening in the γ' and oxide dispersion strengthened nickel base superalloy PM3030 [J]. *Mater Sci Eng A*, 2004, 387-389: 609-612.
- [7] HEILMAIER M, REPPICH B. Creep lifetime prediction of oxide-dispersion strengthened nickel base superalloys [J]. *Metall Mater Trans A*, 1996, 27(12): 3861-3869.
- [8] MINO K, NAKAGAWA Y G. Abnormal grain growth behaviour

- of an oxide dispersion strengthened superalloy [J]. *Metall Trans A*, 1987, 18(6): 777– 784.
- [9] MINO K, ASAKAWA K. An oxide dispersion strengthened nickel-base superalloy with excellent high temperature strength [J]. *ISIJ*, 1987, 27(10): 823– 829.
 - [10] HOTZLER R K, GLASGOW T K. The influence of γ' on the recrystallization of an oxide dispersion strengthened superalloy-MA6000E [J]. *Metall Trans A*, 1982, 13(10): 1665– 1674.
 - [11] HUMPHREYS A O, SHAW S W K, MARTIN J W. Effect of process variables on the structure of directionally recrystallized MA-6000 [J]. *Mater Charact*, 1995, 34(1): 9– 13.
 - [12] PARK L J, KIM Y G, HONG S H. Effect of solution treatment on the stress rupture property of MA ODS Ni-base superalloy at 760℃ [J]. *Scripta Metall Mater*, 1995, 33(7): 1127– 1132.
 - [13] SHA W, BHADESHIA H K D H. Directional recrystallization in mechanically alloyed oxide dispersion-strengthened metals by annealing in a moving temperature gradient [J]. *J Mater Sci*, 1995, 30(6): 1439– 1444.
 - [14] BALOCH M M, BHADESHIA H K D H. Directional recrystallization in INCONEL MA6000 nickel base oxide dispersion strengthened superalloy [J]. *Mater Sci Technol*, 1990, 6(10): 1236– 1246.
 - [15] SHA W, BHADESHIA H K D H. Characterization of mechanically alloyed oxide dispersion-strengthened nickel-base superalloy MA760 [J]. *Metall Mater Trans A*, 1994, 25(4): 705– 714.
 - [16] BHADESHIA H K D H. Recrystallisation of practical mechanically alloy iron-base and nickel-base superalloys [J]. *Mater Sci Eng A*, 1997, 223(1– 2): 64– 77.
 - [17] BHADESHIA H K D H. Mechanically alloyed metals [J]. *Mater Sci Technol*, 2000, 16(11– 12): 1404– 1411.
 - [18] ZBIRAL J, JANGG G, SPORER D, et al. Influence of heat treatments on the constitution and the recrystallization response of the γ' -strengthened ODS-Ni-base alloy PM 3030 [J]. *Scripta Metall*, 1992, 27(8): 1055– 1060.
 - [19] PARK L J, RYU H J, HONG S H, et al. Microstructure and mechanical behavior of mechanically alloyed ODS Ni-base superalloy for aerospace gas turbine application [J]. *Adv Performance Mater*, 1998, 5(4): 279– 290.
 - [20] SHA W, BHADESHIA H K D H. Modelling of recrystallization in mechanically alloyed materials [J]. *Mater Sci Eng A*, 1997, 223: 91– 98.
 - [21] SINGER R F, GESSINGER G H. The influence of hot working on the subsequent recrystallization of a dispersion strengthened superalloy-MA 6000 [J]. *Metall Trans A*, 1982, 13(8): 1463– 1470.
 - [22] BAKER I, HIESCU B, LI J, FROST H J. Experiment and simulations of directionally annealed ODS MA 754 [J]. *Mater Sci Eng A*, 2008, 492(1– 2): 353– 363.
 - [23] KUSUNOKI K, SUMINO K, KAWASAKI Y. Effects of the amount of γ' and oxide content on the secondary recrystallization temperature of nickel-base superalloys [J]. *Metall Trans A*, 1990, 21: 547– 555.
 - [24] MHJAHID M, MARTIN J W. Development of microstructures of high grain aspect ratio during zone annealing of oxide dispersion strengthened superalloys [J]. *Mater Sci Technol*, 1994, 10(5): 703– 710.
 - [25] HAYAMA A O F, SANDIM H R Z, LINS J F C. Annealing behaviour of the ODS nickel-based superalloy PM 1000 [J]. *Mater Sci Eng A*, 2004, 371(1– 2): 198– 209.
 - [26] ROSLER J, ARZT E. A new model-based creep equation for dispersion strengthened materials [J]. *Acta Metall Mater*, 1990, 38(4): 671– 681.
 - [27] CAPDEVILA C, BHADESHIA H K D H. Manufacturing and microstructural evolution of mechanically alloyed oxide dispersion strengthened superalloys [J]. *Adv Eng Mater*, 2001, 3(9): 647– 655.
 - [28] SHA W. Recrystallization activation energy in mechanically alloyed oxide-dispersion-strengthened metals measured by differential scanning calorimetry [J], *Metallur Mater Trans A*, 1999, 30(7): 1885– 1887.
 - [29] TOTERNEIER T C, LILLO T M, SIMPSON J A. Elevated temperature strength of fine-grained INCONEL alloy MA 754 [J]. *Metall Mater Trans A*, 2005, 36(9): 2552– 2555.
 - [30] TOTEMEIER T C, LILLO T M. Effect of orientation on the tensile and creep properties of coarse grained INCONEL alloy MA 754 [J]. *Metall Mater Trans A*, 2005, 36(13): 785– 795.
 - [31] SCHAFFER G B, LORETTO M H, SMALLMAN R E. The stability of the oxide dispersion in INCONEL alloy MA6000 [J]. *Acta Metall*, 1989, 37(9): 2551– 2558.
 - [32] HOWSON T E, STULGA J E, TIEN J K. Creep and stress rupture of oxide dispersion strengthened mechanically alloyed Inconel alloy MA 754 [J]. *Metall Trans A*, 1980, 11(9): 1599– 1607.
 - [33] HAUSSLER D, REPPICH B, BARTSCH M, et al. Interaction processes between dislocation and particles in the ODS nickel-based superalloy INCONEL MA 754 studied by means of situ straining in an HVEM [J]. *Mater Sci Eng A*, 2001, 309– 310(1– 2): 500– 504.
 - [34] HAUSSLER D, BARTSCH M, MESSERSCHMIDT U. HVTEM in situ observation of dislocation motion in the oxide dispersion strengthened superalloy MA754 [J]. *Acta Mater*, 2001, 49(18): 3647– 3657.
 - [35] RYU H J, HONG S H. Effect of elastic interaction energy on coarsening of γ' precipitates in a mechanically alloyed ODS Ni-base superalloy [J]. *J Mater Sci*, 1999, 34: 329– 336.
 - [36] GATER C A, MARTIN J W. Grain reorientation during zone annealing of MA6000 [J]. *Mater Sci Technol*, 1996, 12(4): 613– 614.
 - [37] SANDIM H R Z, HAYAMA A O F, RAABE D. Recrystallization of the ODS superalloy PM-1000 [J]. *Mater Sci Eng A*, 2006, 430(1– 2): 172– 178.
 - [38] HEILMAIER M, MULLER F E H, EISENMEIER G. The influence of texture on the creep behaviour of the ODS nickel-base alloy PM1000 [J]. *Scripta Mater*, 1998, 39(10): 1365– 1370.

收稿日期: 2008-10-24; 修订日期: 2009-09-10

作者简介: 章林 (1980—), 男, 博士研究生, 现从事金属基复合材料和 ODS 合金的研究, 联系地址: 北京市海淀区学院路 30 号, 北京科技大学材料学院 (100083), E-mail: zhanglinsu@163.com