

文章编号: 1004-0609(2006)03-0453-06

多次返回对镍基合金 K446 组织与性能的影响^①

袁 超¹, 郭建亭¹, 臧志新¹, 赖万慧¹, 刘一鸣², 李洪亮²

(1. 中国科学院 金属研究所, 沈阳 110016;

2. 沈阳黎明航空发动机(集团)责任有限公司, 沈阳 110043)

摘 要: 研究返回次数对 K446 合金成分、组织与力学性能的影响。结果表明: 随返回次数的增加, 返回合金的 N 含量随之增加, 组织中疏松数量也随之增多。返回次数对 K446 合金高温断裂特征和高温拉伸性能没有明显影响, 但降低持久性能。通过控制冶炼过程并在重熔时补加适量 C、Al、Ti 等活泼元素, 多次返回合金性能仍高于技术条件指标要求。

关键词: 镍基高温合金; 返回次数; 返回合金; 组织; 力学性能

中图分类号: TG 132.32

文献标识码: A

Effect of revert recycle times on microstructures and properties of nickel base superalloy K446

YUAN Chao¹, GUO Jian-ting¹, ZANG Zhi-xin¹, LAI Wan-hui¹, LIU Yi-ming², LI Hong-liang²

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

2. Shenyang Liming Aero-Engine (Group) Corporation, Shenyang 110043, China)

Abstract: The effect of the recycle times on the microstructures and mechanical properties of the revert superalloy K446 were systemically investigated. The results show that the N content increases obviously with the increase of the recycle times of revert alloys, the microporosities content is higher than that of virgin alloy. The recycle times has little effect on the fracture mechanism and tensile properties at high temperature, but reduces slightly the stress-rupture life of revert K446 alloys. The revert K446 alloys after recycled 5 times can be generally used in the casting components by controlling the casting process, because their mechanical properties are higher than those of the standard targets.

Key words: cast nickel base superalloy; recycle times; revert alloy; microstructures; mechanical properties

高温合金精铸件的回收率通常为 20%~30%, 某些形状复杂的零件甚至只有 10%, 即高温合金铸造产品 70% 以上都以料头、浇道、冒口、报废零件和切屑等形式存在, 统称为高温合金返回料。许多国家已经开展高温合金返回料的应用研究^[1~5], 英国已对 12 种铸造高温合金返回料进行回收和利用, 美国在 1986 年回收的 2.5 万 t 高温合金中仅约 20% 能降级使用, 法国高温涡轮叶片使用了 50% 的

NW12KCATHf 合金返回料。我国从 20 世纪 80 年代开始开展高温合金返回料研究, 包括镍基 K403、K405、K417G、DZ22 合金和钴基 K640S 合金等^[6~11], 并成功应用于航空发动机。

通常, 高温合金返回料经挑选、分级、预处理后有以下几种使用方式。1) 原级使用: 废料经返回熔炼, 仍和新料一样用于制造重要零件; 2) 搭配使用: 废料和新料以一定比例混合, 不同废料间也可

① 收稿日期: 2005-08-09; 修订日期: 2005-12-09

作者简介: 袁 超(1966-), 男, 副研究员, 博士

通讯作者: 袁 超, 副研究员; 电话: 024-23971930; 传真: 024-83978045; E-mail: ychao@imr.ac.cn

以混合配制成另一种复杂高温合金以避免他们降级使用; 3) 降级使用: 用于制造不太重要零件或配制较低级合金。无论采用何种方式, 高温合金返回料往往需要多次重复使用, 返回重熔次数为关键影响因素^[5, 10]。由于高温合金在冶炼和精密铸造时, 可能发生熔融金属与坩埚材料的相互作用, 部分合金元素的挥发和氧化等往往导致返回料合金的成分、组织和性能与新料合金产生偏差, 从而影响返回料的回收利用。

K446 合金是一种新型的抗热腐蚀铸造镍基高温合金, 其特点是不含钴, 以 15% Fe 代替 Ni, 生产成本较低, 同时具有良好的焊接性能、铸造性能和高温力学性能等^[12], 已取代 K412 合金(俄罗斯牌号为 ЖС3) 制作某大型燃气轮机的整流支柱。整流支柱单件的质量为 20 kg, 采用无余量精铸工艺制造。随着燃气轮机的试制和批量生产, 生产过程中不可避免地产生大量 K446 合金返回料, 回收和利用这些返回料已成为迫切需要解决的问题。为此, 本文作者系统地研究了返回重熔次数对 K446 合金成分、组织与力学性能的影响, 为 K446 合金返回料的回收、利用提供了直接的实验依据。

1 实验

本研究拟定研究 5 次返回重熔对 K446 合金组织与性能的影响。技术条件对 K446 合金成分与性能指标的要求见文献[12]。K446 合金返回料包括浇注母合金时的浇注系统和废旧零件等, 返回料在重熔前均进行吹砂处理, 将表面的粘铁、夹杂和夹砂等清理干净。返回料在 25 kg 真空感应炉内熔炼第一次回炉料(Return alloy)之后, 取样进行化学分析。随后将新料和回炉料以 50% 比例重熔精炼, 根据第一次回炉料成分分析结果进行成分微调, 并浇注第一次返回料(Revert alloy)合金锭, 取样进行化学分析。第一次返回料合金在 25 kg 真空感应炉重熔后浇注力学性能试样。将第一次返回料重熔浇注后的多余试样和废料进行脱壳、清砂、吹砂处理后重熔成第二次回炉料, 并与新料合金按 50% 比例重熔成第二次返回料合金锭。如此反复, 直至完成 5 次返回重熔。其中, O 和 N 气体含量在 TC-436 N/O 分析仪上进行分析。

力学性能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。K446 合金的标准热处理制度为: 1 110 °C, 4.5 h; AC+ 750 °C, 10.5 h; AC。拉伸实验在 DCX-25T 型高温拉伸试验机上

进行, 变形速率为 2 s^{-1} 。高温持久实验在 FC-20 型高温拉伸蠕变-持久试验机上进行, 炉温控制在 $\pm 3\text{ °C}$ 以内。金相组织与断口形貌在光学显微镜和配备能谱仪的 S360 型扫描电子显微镜(SEM)上观察, 试样腐蚀液配比为 50 mL HCl + 50 mL $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ + 10 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ + 50 mL H_2O 。

2 结果与分析

2.1 返回次数对 K446 合金成分与组织的影响

图 1 所示为返回次数对 K446 合金主要元素和气体含量的影响。由图 1 可见, 即使返回 5 次(重熔 10 次)后, 无论在回炉合金还是返回合金中, Cr、W、Mo、Nb、B 和 Zr 元素含量没有明显变化, 而 Al 和 Ti 属于易烧损元素。由于在重熔时进行了适量补加, 其含量也得到了充分保证。随着返回次数的增加, 回炉合金中 C 和 Fe 元素的含量不断下降, 尽管在返回合金中补加了 C, 但其含量仍低于新料合金, 表明 C 和 Fe 元素在重熔过程中较易烧损。Al、C 和 Fe 等元素的烧损有利于合金熔液脱气, 表现为返回合金中 O 和 N 气体含量低于相应回炉合金。但随着返回次数的增加, 回炉合金和返回合金中 N 含量明显增加, 第 4 次返回合金的 N 含量较新料合金的增加了一倍, 第 5 次返回合金中 N 含量虽有所下降, 仍明显高于新料合金的。同时, 回炉合金和返回合金中的 O 含量表现出波动性, 1、2 次返回后合金的 O 含量小于 1.5×10^{-5} , 3~5 次返回后, 合金中的 O 含量与新料合金的相当, 控制在 10^{-5} 以下。

K446 新料合金的组织已在文献[12]中进行了介绍。图 2 所示为不同返回次数 K446 合金的微观组织。由图 2 可见, 返回次数对 K446 合金组织中的晶界形态、枝晶尺寸、碳化物分布没有明显影响, 但返回合金组织中疏松数量增多。

2.2 返回次数对 K446 合金高温拉伸性能的影响

K446 返回合金 800 °C 瞬时拉伸性能如图 3 所示。由图 3 可见, 随着返回次数的增加, 返回料合金的抗拉强度略有增加, 例如新料合金抗拉强度为 743 MPa, 而第 5 次返回合金抗拉强度增加到 820 MPa。返回合金屈服强度基本保持在同一水平。与此同时, 返回料合金的延伸率基本不变, 面缩率略有降低。与新料合金相比, 第 2 次返回合金的拉伸强度下降, 拉伸塑性增高, 这与第 2 次返回合金较低的 C 含量有关。

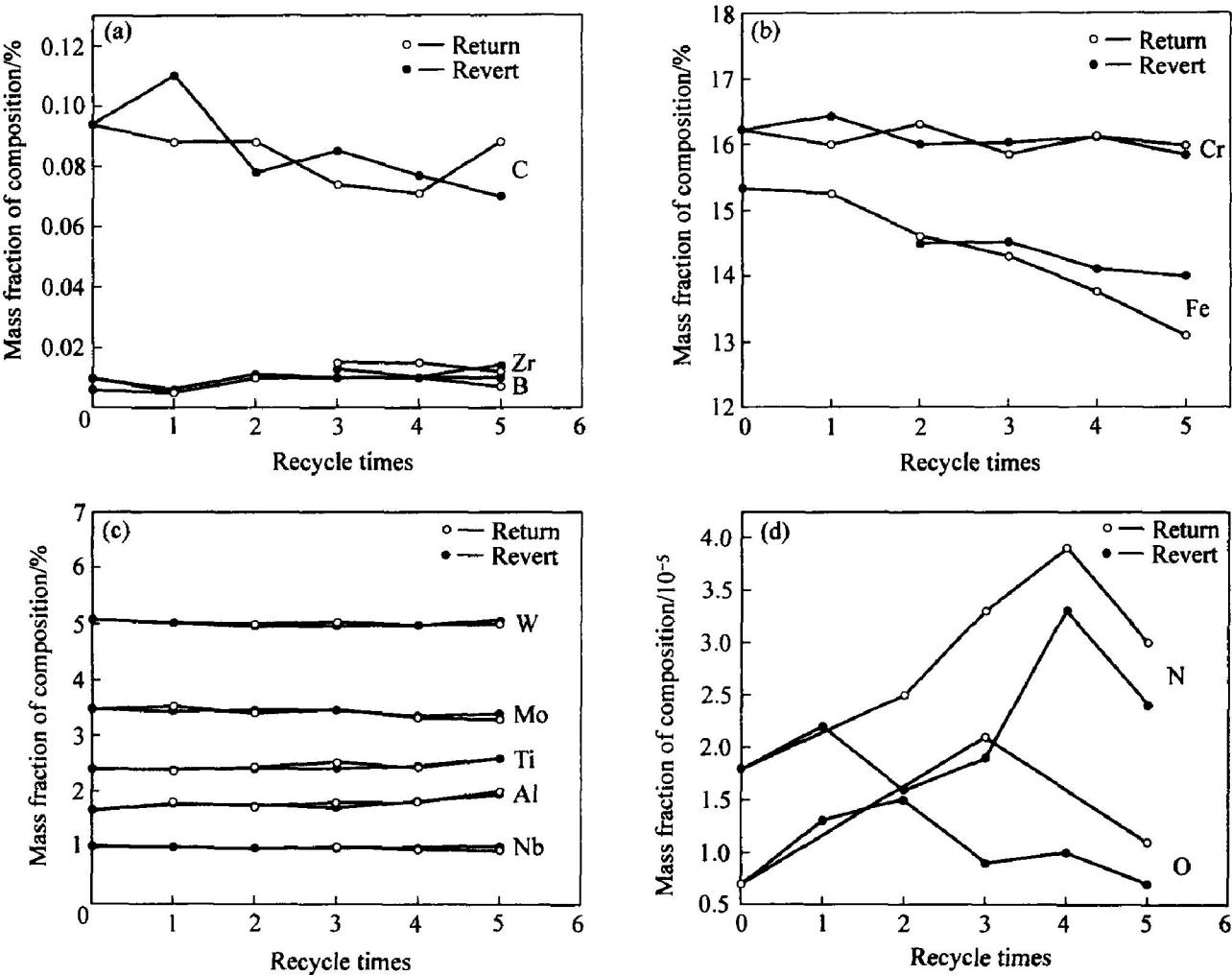


图 1 返回次数对 K446 合金主要元素和气体含量的影响

Fig. 1 Effects of recycle times on revert composition of K446 alloy

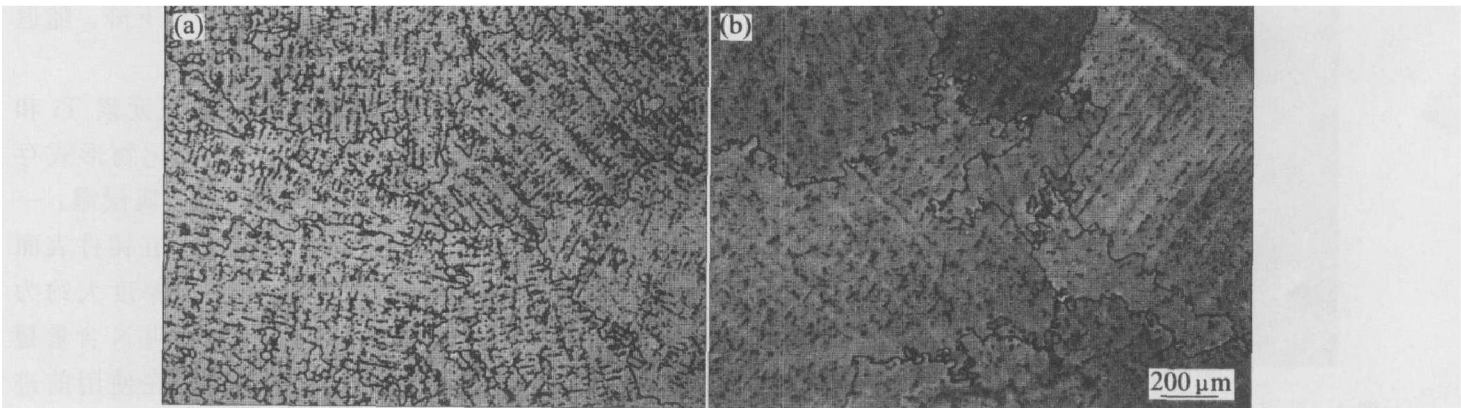


图 2 返回次数对 K446 合金微观组织的影响

Fig. 2 Effect of recycle times on microstructure of K446 alloy

(a) —Virgin; (b) —Fifth revert

图 4 所示为不同返回次数 K446 合金高温拉伸断口的形貌。拉伸断口分析表明, K446 返回合金表现出与新料合金相同^[12] 的沿晶断裂特征(图 4(a)), 裂纹在枝晶间碎裂的碳化物或显微疏松处的形成(图 4(c)) 以及沿枝晶间扩展、连接造成最终

破坏。枝晶干表现为韧性断裂特征, 由韧窝型撕裂棱相连接, 韧窝的核心是次生碳化物沉淀相。

2.3 返回次数对 K446 合金持久性能的影响

返回次数对 K446 合金在 800 ℃, 294 MPa 条

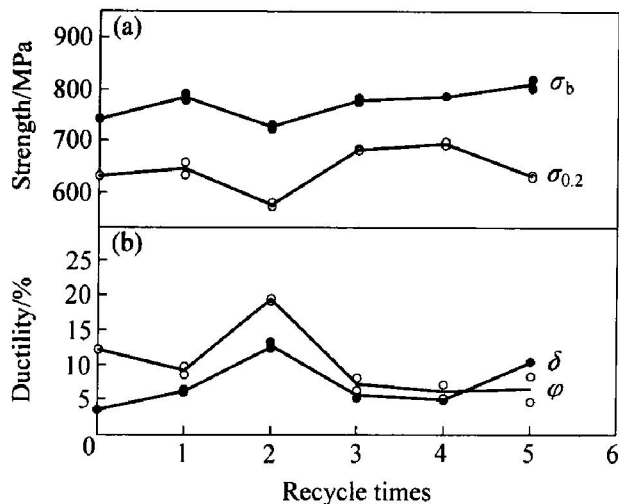


图 3 返回次数对 K446 合金 800 °C 高温拉伸性能的影响

Fig. 3 Effects of revert recycle times on tensile properties of K446 alloy at 800 °C
(a) —Strength; (b) —Ductility

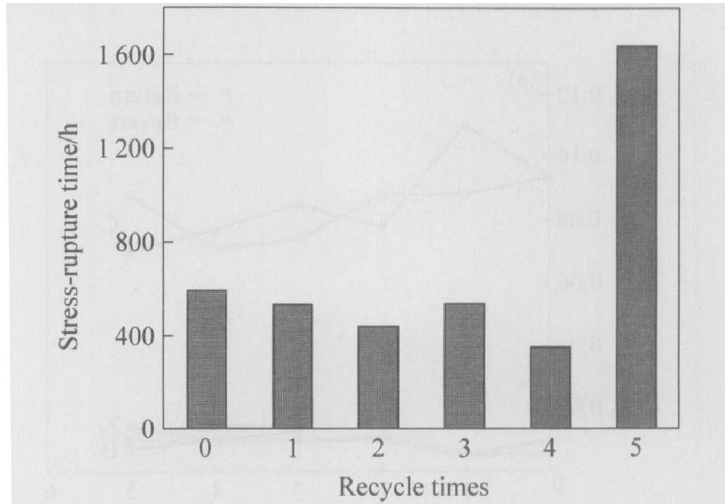


图 5 返回次数对 K446 合金持久性能的影响

Fig. 5 Effect of recycle times on stress-rupture properties of K446 alloy at 294 MPa and 800 °C

明, 返回次数增加使 K446 合金持久强度略有下降, 但通过补加适量强化元素可以提高合金的持久强度。断口分析表明, K446 返回合金持久断口也与新料合金的相同, 表现为沿晶(枝晶间)断裂特征。

3 讨论

由于对冶炼过程进行控制并适当补充易烧损合金元素, 返回次数对 K446 合金的主要合金元素含量无明显影响, 但 C、Fe 元素含量略有下降。随返回次数增加, 合金中 N 含量明显升高。

由于 K446 合金中存在强烈的亲氮元素 Ti 和 Al, 因此合金中 N 主要以难分解的氮化物形式存在。由于氮化物密度小且不易被液态金属浸湿, 一般在精炼搅拌时倾向于漂向液体表面, 在铸件表面富集形成疏松和夹杂, 造成铸件表层(厚度大约为 200 μm)内的 N 含量较高, 且有实验证明 N 含量超过 10^{-4} ^[13]。本研究所使用的返回料仅在使用前进行机械吹砂处理去除表层(厚度大约为 100 μm), 使得在随后重熔时带入一定量 N。同时, 返回合金中 N 含量增加还和真空感应炉冶炼过程有关。冶炼新料时通常先将 C 与不易反应的元素如 Ni、Co、Cr、Mo 等加入熔化, 此时由于 C 脱氧产生沸腾去除坩埚内气体, 活泼元素则在沸腾除气后加入。冶炼返回合金时则没有这种沸腾除气过程, 因此由坩埚带入的夹杂将引起 N 含量增加。且随返回次数增加, 返回合金中 N 含量明显增加。

返回合金中 N 含量的增加将降低合金流动性

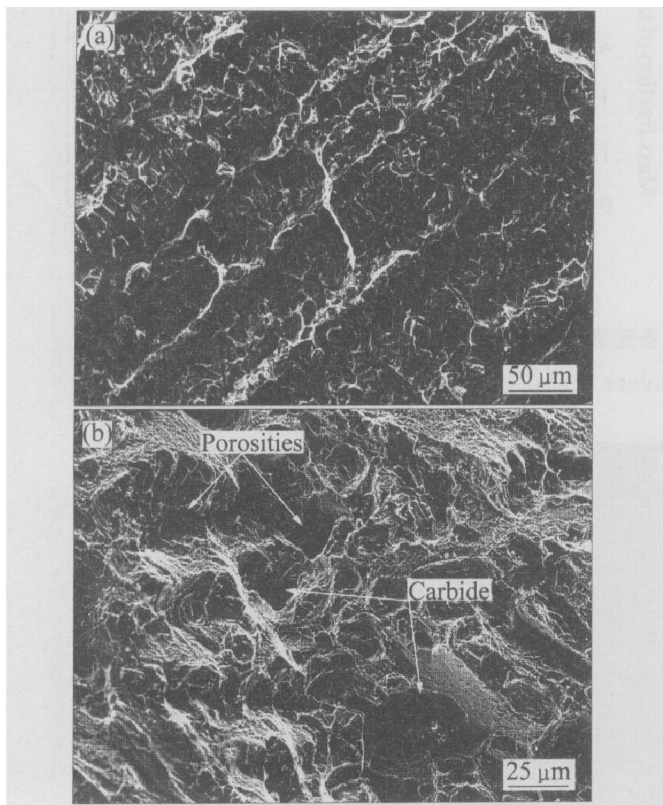


图 4 返回次数对 K446 合金高温拉伸断口形貌的影响

Fig. 4 Effect of recycle times on micrographs of tensile fracture for K446 alloy at high temperature
(a) —First revert; (b) —Fifth revert

件下持久性能的影响如图 5 所示。由图 5 可见, 随返回次数的增加, 返回合金的持久强度略有下降, 其中 4 次返回合金持久寿命由初始的 590 h 下降到 350 h。5 次返回合金由于补加的 Al 和 Ti 含量较高, 其持久寿命反而提高到 1 640 h。上述结果表

及补缩性^[14],导致返回合金组织中疏松数量和尺寸增加,从而影响返回合金力学性能。一方面,N主要以间隙原子形式存在于晶体(四面体或八面体)间隙内,对位错运动起着钉扎作用,使得返回合金高温拉伸强度略高于新料合金;另一方面,返回合金中氮化物和显微疏松往往是高温拉伸裂纹的形核源(图4(b)),从而降低了合金的拉伸塑性。

在镍基和钴基高温合金中均已发现^[11, 15]返回合金中的N含量较高,导致组织中存在较多显微疏松,这些显微疏松是合金蠕变裂纹的形核源,从而加快了蠕变第三阶段应变速率,导致返回合金高温持久与蠕变寿命下降。由图6可见,K446返回合金的持久断口附近组织中同样存在较多显微疏松,破坏了基体的连续性,在高温和应力作用下,显微疏松周围往往优先形成裂纹并扩展,造成K446返回合金持久性能的下降。

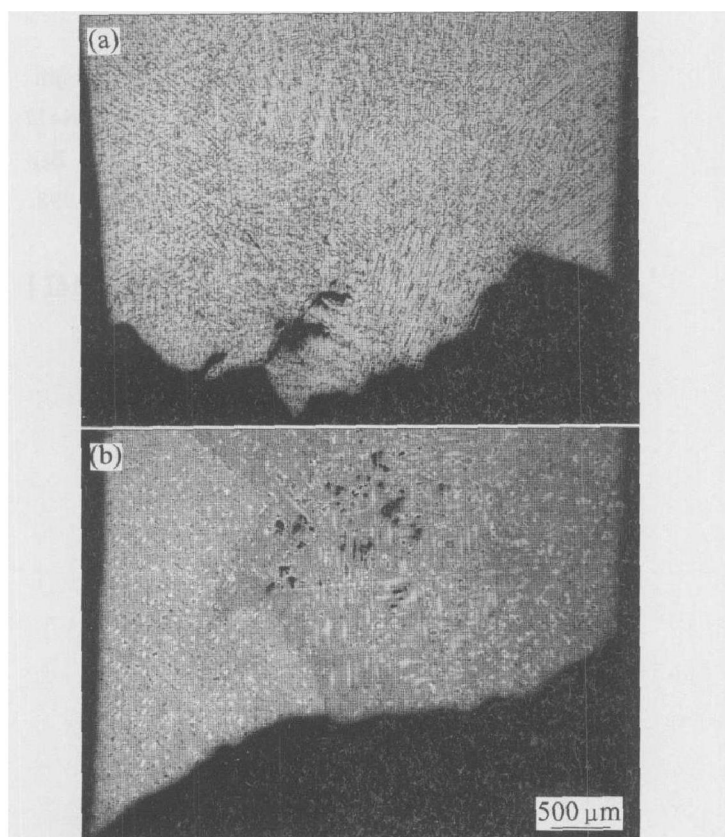


图6 K446合金中的显微疏松组织

Fig. 6 Microstructures of microporosities in K446 alloy

(a) —Virgin; (b) —Revert of K446 alloy

由于采用了合理冶炼工艺并在返回重熔时补加适量的C、Al、Ti等活泼元素,返回合金中N、O含量控制在低水平,使多次返回合金的性能仍高于技术条件指标要求。如采用陶瓷过滤网净化技术,

相信K446返回合金性能会得到进一步提高。

4 结论

1) 返回次数对返回合金主要元素Cr、W、Mo、Nb、B、Zr含量没有明显影响。由于重熔时适量补加Al、Ti,其含量得到充分保证。C、Fe元素含量由于烧损而下降。

2) 随返回次数的增加,返回合金中N含量也随之增加,返回合金组织中的疏松数量也随之增多。

3) 随返回次数的增加,返回合金的高温抗拉强度略有增加,屈服强度和延伸率基本保持不变,面缩率略有降低。同时,返回合金在800℃、294MPa条件下的持久强度略有下降。

4) 由于采用合理冶炼工艺并在重熔时补加适量的C、Al、Ti等活泼元素,返回合金中的气体含量控制在低水平,使多次返回合金的性能仍高于技术条件指标要求。

REFERENCES

- [1] Durbar G L R, Osgerby S, Quested P N. Effect of small amounts of nitrogen and silicon on microstructure and properties of MAR-M002 nickel-base superalloy [J]. Met Technol, 1984, 11(4): 129 - 137.
- [2] Apelian D, Sutton W H. Utilization of ceramic filters to produce cleaner superalloy melts [A]. Superalloys 1984 [C]. Warrendale: TMS, 1984. 421 - 432.
- [3] Papp J F. Superalloy recycling 1976 - 1986 [A]. Superalloys 1988 [C]. Warrendale: TMS, 1988. 367 - 376.
- [4] Quested P N, Mclean M, Winstone M R. Evaluation of electron-beam cold hearth refining (EBCHR) of virgin and revert IN738LC [A]. Superalloys 1988 [C]. Warrendale: TMS, 1988. 387 - 396.
- [5] Си лров В В. 铸造高温合金熔炼工艺中的冶金原则 [J]. 航空材料学报, 1991, 11(S1): 9 - 13.
Си лров В В. Metallurgical principle for the remelting in cast superalloys [J]. J Aeronautical Mater, 1991, 11 (S1): 6 - 13.
- [6] 陈荣章, 王罗宝, 陈新予. DZ22合金返回料的应用研究 [A]. 铸造高温合金论文集 [C]. 北京: 中国科学技术出版社, 1993. 239 - 243.
CHEN Rong-zhang, WANG Lou-bao, CHEN Xin-yu. Investigation on reverting scrape of superalloy DZ22 [A]. Proceedings on Cast Superalloys 1993 [C]. Bei-

- jing: Chinese Science and Technology Press, 1993. 239 - 243.
- [7] 张 匀, 陈福旺, 刘玉林, 等. K17G 镍基铸造高温合金返回料的若干特征[J]. 金属学报, 1995, 31(S1): S379 - 382.
- ZHANG Yun, CHEN Furwang, LIU Yulin, et al. Some characteristics of revert superalloy K17G [J]. Acta Metall Sinica, 1995, 31(S1): S379 - 382.
- [8] HUANG Xuebing, ZHANG Yun, HU Zhuangqi. Effect of small amount of nitrogen on carbide characteristics in unidirection Ni-base superalloy [J]. Metall Mater Trans A, 1997, 28A(10): 2143 - 2147.
- [9] HUANG Xuebing, ZHANG Yun, HU Zhuangqi. Effect of small amount of nitrogen on properties of a Ni-based superalloys [J]. Metall Mater Trans A, 1999, 30A(7): 1755 - 1761.
- [10] 王铁利, 郭建亭, 杨洪才. 返回次数对钴基高温合金 K640S 返回料组织和性能的影响[J]. 金属学报, 1999, 35(S2): S258 - 261.
- WANG Tielì, GUO Jian-ting, YANG Hong-cai. Effect of recycle times on microstructure and mechanical properties of cobalt-base superalloy K640S revert [J]. Acta Metall Sinica, 1995, 35(S2): S258 - 261.
- [11] 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, 36(9): 961 - 965.
- YUAN Chao, GUO Jian-ting, WANG Tielì, et al. Effect of recycle proportion on microstructure and properties of a cast cobalt-base superalloy K640S [J]. Acta Metall Sinica, 2000, 36(9): 961 - 965.
- [12] 袁 超, 郭建亭, 冀 光. 一种低成本镍基铸造高温合金的高温力学行为[J]. 材料工程, 2004(5): 12 - 15.
- YUAN Chao, GUO Jian-ting, JI Guang. High temperature mechanical behavior of a cast nickel-base superalloy with low cost [J]. J Mater Eng, 2004(5): 12 - 15.
- [13] Durber G L R, Boneham M. Trace element control in vacuum induction and consumable-electrode melted Ni superalloys [J]. Met Technol, 1984, 11(10): 428 - 437.
- [14] Ford D A, Hooper P R, Jennings P A. Foundry performance of reverted alloys for turbine blades [A]. High Temperature Alloys for Gas Turbines and Other Applications 1986 [C]. Liege: Dordrecht, 1986. 51 - 64.
- [15] 张行安, 刘志中, 夏慧琴. K417 合金返回料蠕变三阶段性能研究 [A]. 铸造高温合金论文集 [C]. 北京: 中国科学技术出版社, 1993. 244 - 250.
- ZHANG Xing-an, LIU Zhizhong, XIA Hui-qin. Study on creep process of revert superalloy K417 [A]. Proceedings on Cast Superalloys 1993 [C]. Beijing: Chinese Science and Technology Press, 1993. 244 - 250.

(编辑 李艳红)