

铸造镍基高温合金 K445 的热疲劳行为^{*}

李友林 袁超 郭建亭

(中国科学院金属研究所, 沈阳 110016)

摘 要 利用开有 V 形缺口的平板试样, 研究了新型铸造镍基高温合金 K445 在最高温度分别为 800, 850, 900 °C, 最低温度为室温的热循环下的热疲劳行为. 通过光学显微镜和扫描电镜观察合金的组织 and 热疲劳裂纹形貌, 研究热疲劳损伤机制. 结果表明, 热疲劳主裂纹主要从 V 形缺口处萌生, 沿晶界扩展, 而二次裂纹则穿晶扩展. 当最高循环温度为 800 °C 时, 碳化物的组成和分布起主要作用, (Ti, Ta)C 型碳化物的开裂处以及碳化物与基体的界面处是裂纹优先扩展区域. 当最高循环温度为 900 °C 时, 高温氧化起重要作用, 应力辅助作用下的晶界氧脆是主要损伤机制.

关键词 铸造镍基高温合金, 热疲劳, 碳化物, 高温氧化

中图法分类号 TG132.3

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2006)10-1056-05

THERMAL FATIGUE BEHAVIOR OF CAST NICKEL BASE SUPERALLOY K445

LI Youlin, YUAN Chao, GUO Jianting

Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016

Correspondent: GUO Jianting, professor, Tel: (024)23971917, E-mail: jtguo@imr.ac.cn

Manuscript received 2006-04-04, in revised form 2006-05-23

ABSTRACT Thermal fatigue (TF) behaviors of cast nickel base superalloy K445 was studied in the temperature ranges of 800, 850 and 900 °C to RT, using V-notch plate specimens. Optical microscopy (OM) and scanning electron microscopy (SEM) were used to examine the damage mechanisms of thermal fatigue. Almost all the primary fatigue cracks at elevated temperatures propagate intergranularly and the secondary crack is transgranular. At 800 °C cycling, the cracking of MC carbides either at grain boundaries or within the grain interior, as well as decohesion of MC/matrix interface, are the preferential sites of crack propagation. At 900 °C cycling, the crack propagation is an oxidation-dominant and carbide-assisted process. Stress assisted grain boundary oxygen (SAGBO) embrittlement is the principle mechanism of the environmental degradation to the tested alloy.

KEY WORDS cast nickel base superalloy, thermal fatigue, carbide, oxidation at high temperature

在没有外加载荷情况下, 由于工作温度发生周期性变化, 产生周期性变化的热应变和热应力, 从而引起材料破坏的热疲劳已成为先进燃气轮机中涡轮叶片材料 (镍基高温合金) 主要的寿命控制因素^[1]. 许多学者使用楔形试样和燃烧装置, 采用区域感应加热或高温气体加热等方法研究合金的热疲劳性能^[2,3]. 由于简单可行, 也使用开有 V 形缺口的平板试样^[4,5]. 热疲劳影响因素极为复杂, Glenn 等^[7]用氩气代替氧气, 热疲劳寿命提高了 50%—100%, 氧化-疲劳交互作用被认为是合金主要的热疲劳失效机制. 另外, 材料组织及其变化对合金的热疲劳性能也有重要影响. 增大晶粒尺寸, 可提高裂纹扩展抗力, 但降低了

裂纹萌生寿命^[6]. 袁福河等人^[5]发现 K40S 钴基高温合金在最高循环温度为 950 °C 时有大量二次碳化物析出, 导致裂纹快速扩展.

铸造镍基高温合金 K445 是先进重型燃气轮机三、四级工作叶片所用材料, 使用温度为 850 °C. 为提供合金应用所需的实用数据和理论依据, 有必要了解其在热疲劳应力作用下的断裂失效过程. 本文采用开有 V 形缺口的平板试样, 研究了 K445 合金在室温 $\rightleftharpoons$ 800, 850, 900 °C 冷热循环下的热疲劳行为. 利用扫描电镜等分析手段观察裂纹形貌, 探讨 K445 合金的热疲劳失效机制.

1 实验方法

K445 合金的名义成分 (质量分数, %) 为: C 0.07—0.12, Cr 13.7—14.1, Co 9.5—10.5, W 4.0—4.6, Mo 1.2—1.8, Al 3.7—4.3, Ti 2.4—3.0, Ta 4.4—5.0, B 0.01—0.04, Zr 0.025—0.125, Ni 余量. 在真空感应炉中

^{*} 收到初稿日期: 2006-04-04, 收到修改稿日期: 2006-05-23

作者简介: 李友林, 男, 1981 年生, 硕士生

熔炼、重熔、熔模浇注试棒。随后进行热处理，热处理制度为 1120 ℃ /2 h/AC+850 ℃ /24 h/AC。按照图 1 要求，从热处理态的试棒上线切割热疲劳试样。为了消除表面划痕对裂纹萌生和扩展的影响，两个主要表面经 600—1500 号 SiC 砂纸研磨并机械抛光。实验在马弗炉中进行，循环周期为分别加热到 800, 850, 900 ℃，保温 15 min，然后水冷到室温，保持 5 s。在预定的冷热循环周次后，取出试样，经机械研磨抛光后用读数显微镜测量裂纹长度。裂纹长度值为三个试样六个面主裂纹长度的平均值。使用光学显微镜 (OM) 和扫描电镜 (SEM) 对实验前后的试样进行组织和裂纹观察。

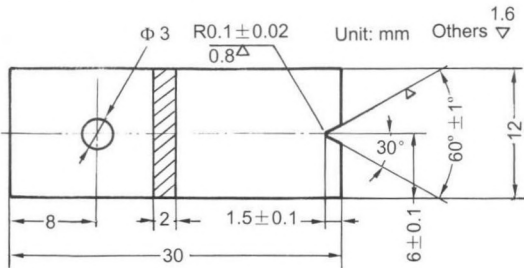


图 1 热疲劳试样的几何形状和尺寸

Fig.1 Geometry shape and dimension of the specimen used in thermal fatigue test

2 实验结果

2.1 热疲劳裂纹扩展动力学

光学显微镜观察表明，每个热疲劳试样两个面上都会有多条热疲劳裂纹萌生扩展，在本实验中只测量主裂纹（通常在 V 形缺口处最先形成）的长度与热循环次数的变化关系。图 2 给出了裂纹长度与热疲劳循环次数的关系曲线，可见随着最高循环温度的升高，热疲劳裂纹长度变长，裂纹扩展速度增大。在热循环初期，热疲劳裂纹扩展速度较快，随后速度降低近似恒速扩展，这一趋势在最高循环温度为 800 和 900 ℃ 时尤为明显。

由图 2b 可见，在恒速阶段，热疲劳裂纹长度和热循环次数符合双对数线性关系，即： $\lg L = \lg b + a \lg N$ ， $L = bN^a$ 。计算结果如表 1 所示。

2.2 热疲劳裂纹观察

测试试样中的主裂纹都从 V 形缺口处萌生，沿着晶界曲折扩展。二次裂纹则倾向于从主裂纹两侧或 V 形缺口的其它位置生长，穿晶扩展，典型开裂形貌示于图 3。图 4a—c 是不同条件下热疲劳裂纹的 SEM 像。如图 4a 所示，当最高循环温度为 800 ℃ 时，K445 合金中分布在晶界上的块状碳化物在热应力和热应变循环作用下易开裂或与基体分离，成为热疲劳裂纹的优先扩展区域，加速裂纹扩展。而在此温度下，裂纹两侧氧化缓慢，对裂纹扩展影响有限。另外，从图 4b 可以看出，在晶界主裂纹附近区域，块状碳化物的开裂诱发二次裂纹的产生。随着最高循环温度的升高，裂纹两侧的氧化现象越发严重。热疲

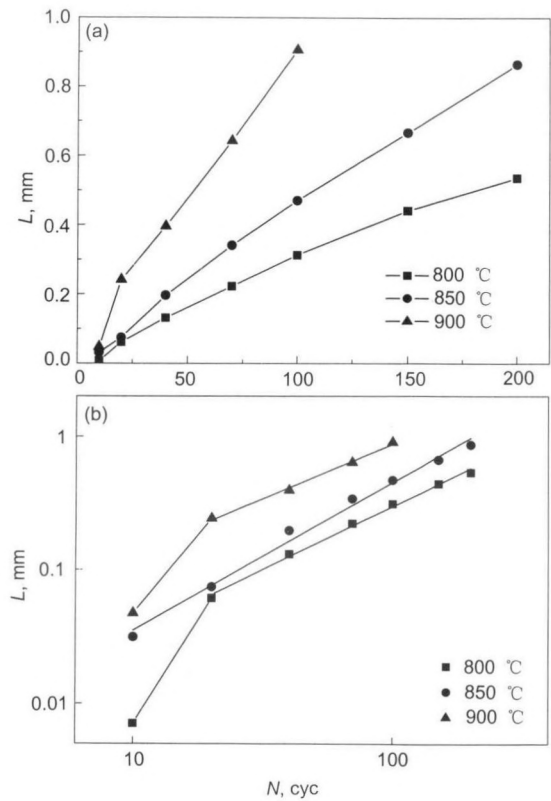


图 2 不同热循环条件下，K445 合金热疲劳裂纹长度 L 与热循环次数 N 的关系曲线

Fig.2 Curves of the longest fatigue crack length L vs thermal cycle number N in common (a) and logarithm (b) coordinates for the alloy K445 at cycling conditions of 800, 850 and 900 ℃ to RT

表 1 K445 合金在稳态阶段裂纹长度与循环次数的关系式
Table 1 Relationship between L and N at the stability stage obtained from Fig.2

Maximum temperature, ℃	Crack length L , μm	Correlation coefficient R
800	$3.82N^{0.947}$	0.998
850	$2.76N^{1.11}$	0.996
900	$20.2N^{0.819}$	0.998

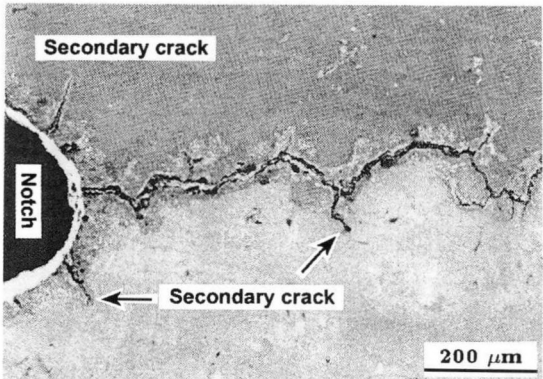


图 3 K445 合金在最高循环温度为 850 ℃ 时，200 次热循环后的热疲劳裂纹形貌

Fig.3 Crack morphologies of alloy K445 after 200 cyc thermal fatigue at 850 ℃ to RT, showing primary crack initiated at notched position

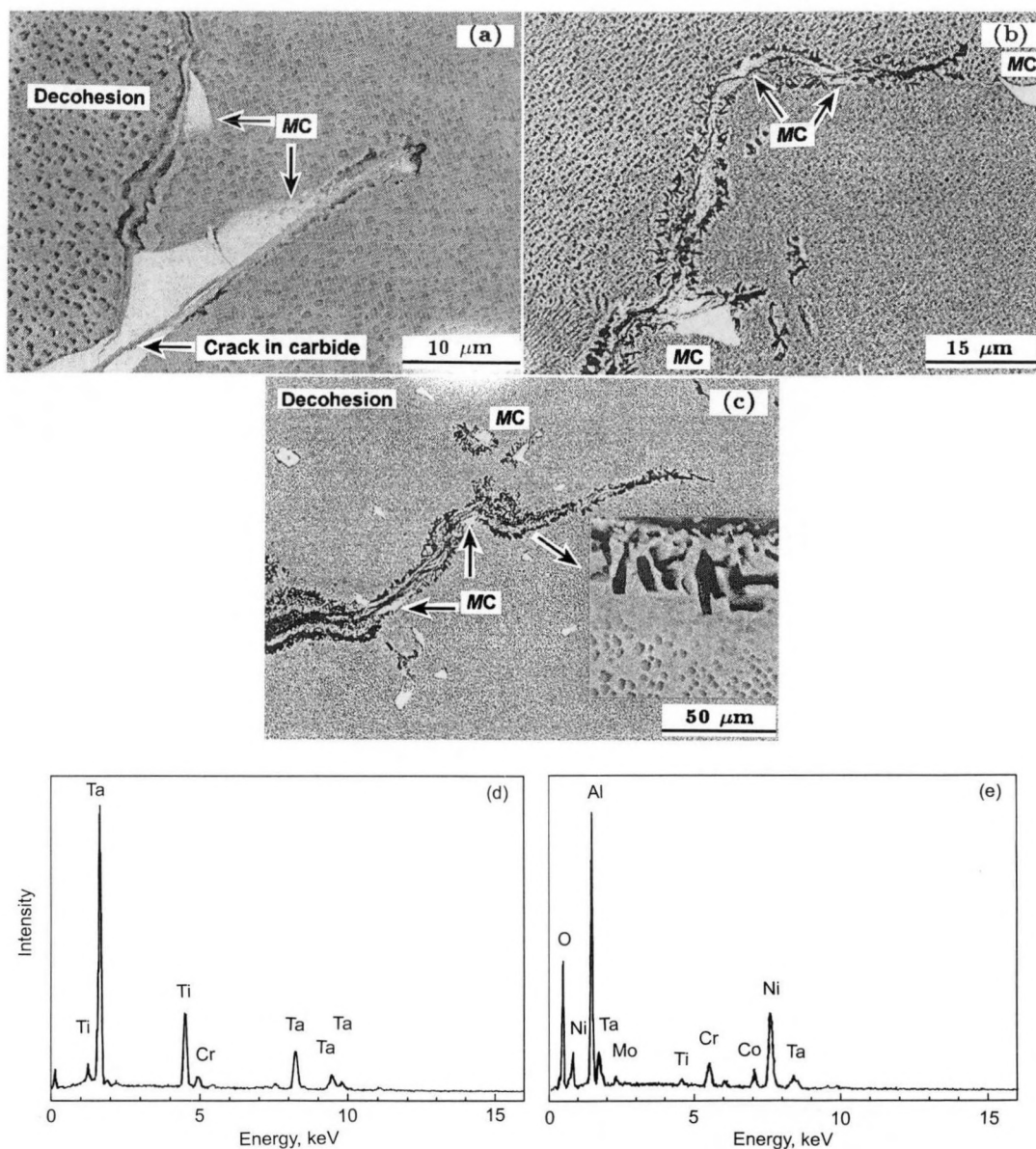


图4 K445 合金在不同热疲劳实验后的裂纹形貌以及相应的碳化物和内氧化产物的 EDS 分析

- Fig.4** SEM images of the crack morphologies and EDS of MC and oxide in alloy K445 after thermal fatigue tests
- (a) 800 °C $\rightleftharpoons$ RT, 200 cyc, decohesion of MC and matrix induced crack growing
 - (b) 850 °C $\rightleftharpoons$ RT, 200 cyc, internal oxidation appeared and cracking of MC induced the second crack growing within grain
 - (c) 900 °C $\rightleftharpoons$ RT, 100 cyc, severe internal oxidation and γ' free zone appeared along two sides of crack (inset)
 - (d) EDS of MC in Fig.4a
 - (e) EDS of internal oxide in Fig.4c, showing Al_2O_3 formed

劳裂纹同样沿着在晶界上分布的碳化物扩展, 且裂纹宽度越来越小 (图 4c), 说明裂纹主要是在降温阶段沿着晶界扩展 [6,8]。裂纹两侧氧化现象 (包括内氧化) 比循环温度较低 (800 °C) 时严重, 在部分区域已形成连续的内氧化膜, EDS 分析结果表明, 内氧化产物仍然主要为 Al_2O_3 。在此循环条件下部分碳化物同样开裂, 还被严重氧化 (图 4c) [9]。

从图 4c 中还可观察到 γ' 贫化现象, 即在热疲劳裂

纹两侧存在一层 γ' 贫化带。能谱分析表明, 氧化带富 Al, Cr 和 Ti 元素, γ' 贫化带中 Al, Cr 和 Ti 的含量低于基体区, Ni 等元素的含量高于基体区。裂纹两侧的氧化现象和 γ' 贫化现象与合金元素和氧的亲合力有关。Al, Cr 和 Ti 原子易向外扩散与氧反应, 生成相应的氧化物, 造成 Al, Cr 和 Ti 原子的贫化区域。Al, Ti 是 γ' 形成元素, 因而 γ' 相数量将明显减少。另外, Cr 元素的缺乏促使 γ' 相在基体的固溶度提高。这双重原因造成裂纹两

侧 γ' 贫化带的形成 [4,6]。

3 讨论

3.1 K445 合金中的碳化物分布

K445 合金在热处理态的组织主要由 γ 基体、 γ' 沉淀相 (图 5 中黑点)、 $\gamma+\gamma'$ 共晶和碳化物相 (图 5 中白色相) 组成。从图 5 中可以看出, K445 合金晶界上分散着一些不规则形状的碳化物, EDS 分析结果显示碳化物富含 Ti, Ta 两种元素, 说明在 K445 晶界上分布的碳化物为 (Ti, Ta)C。K445 合金晶粒内部同样分布有块状或条状的 (Ti, Ta)C 型碳化物。

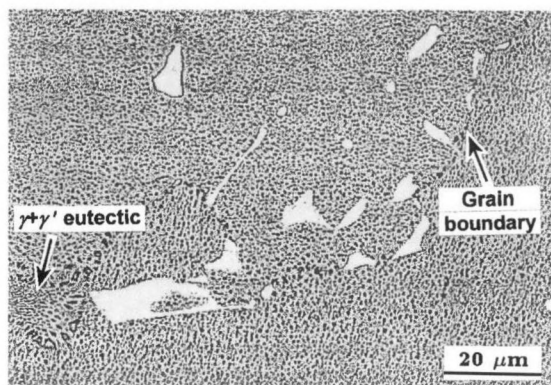


图 5 K445 合金的热处理组织

Fig.5 SEM microstructure of alloy K445 treated at 1120 °C for 2 h and 850 °C for 24 h, consisted of γ matrix, γ' precipitate (small black particles), $\gamma+\gamma'$ eutectic and carbides (white phase)

3.2 碳化物对热疲劳性能的影响

高温合金中碳化物相主要以 MC , $M_{23}C_6$, M_6C , M_7C_3 等形式存在, 是高温合金中重要的晶界强化相。研究表明, 细小、离散分布在晶界上的块状 $M_{23}C_6$ (如 $Cr_{23}C_6$) 碳化物能够有效阻止晶界滑动, 提高材料的高温强度和蠕变、疲劳等力学性能 [10,11]; 在晶内或晶界存在的粗大的或“汉字”形 MC 碳化物则会降低材料的蠕变和拉伸性能 [11], 脆性相 MC 型碳化物是裂纹萌生区域和扩展的途径 [12]。

如图 4 和 5 所示, K445 合金中碳化物主要以块状和长条状 (Ti, Ta)C 形式分散在晶界和晶内。(Ti, Ta)C 的热膨胀系数 (CTE) (在 23—848 °C 范围内, TiC 和 TaC 的 CTE 分别为 7.6×10^{-6} 及 6.6×10^{-6} °C⁻¹ [13]) 低于基体的 CTE (在 20—900 °C 内, Ni 的 CTE 为 16.3×10^{-6} °C⁻¹ [14]), 因而在热疲劳降温阶段晶界上碳化物受拉应力作用, 而且碳化物为脆性相, 极易开裂或与基体分离 [8], 若此拉应力大于碳化物的强度或碳化物与基体间的结合强度, 则碳化物开裂或与基体分离, 成为裂纹优先扩展通道。因此, 在热循环过程中, 块状 MC 型碳化物的存在加速裂纹扩展, 对热疲劳性能有害。K445

合金中热疲劳主裂纹主要沿着晶界上分布的开裂碳化物或其与基体的分离界面处扩展 (图 4a)。晶内分布的 (Ti, Ta)C 碳化物会引发二次裂纹的产生, 裂纹穿晶扩展 (图 4b)。

3.3 高温氧化对热疲劳行为的影响

由于最高循环温度为 800 °C 时氧化程度较低, 只表现为碳化物对裂纹萌生和扩展的影响。但在 900 °C, 氧化较严重时, 就应该考虑合金的氧化行为对裂纹萌生和扩展的影响 [15]。

当最高循环温度为 900 °C 时, K445 合金中主裂纹仍然沿晶扩展。外应力作用会加重环境因素引起的损伤 [16]。在冷热循环疲劳过程中, 温度场急剧变化产生应力集中, 并周期性变化。因此, 可以用应力辅助作用下的晶界氧脆理论 [17,18] 解释应力集中区 (如裂纹尖端) 的断裂行为。氧分子由环境介质向裂纹尖端区传输并吸附在裂纹表面。在弹性应力梯度作用下, 氧通过应力诱导扩散并富集在裂纹尖端等高应力集中区, 降低原子间结合力, 引起脆性。当氧的浓度超过其在合金中的固溶度时, 则发生氧化反应 (尤其是沿晶氧化), 促进裂纹扩展。图 6 给出了 K445 合金在 900 °C / 25 h (25 h 相当于试样在最高循环温度下放置时间的总和) 恒温氧化实验后的截面形貌像。氧化初期, 形成疏松的 $NiCr_2O_4$ 和 TiO_2 氧化物层, 易于氧原子向内部传输, 裂纹扩展速率较高。然后, 形成致密连续的 Cr_2O_3 保护性氧化物层, 能够阻碍氧原子的扩散, 降低裂纹扩展速率。在热疲劳过程中, 温度快速变化产生很大的内应力, 氧化膜的破坏速度大于修复速度, 裂纹两侧不能形成致密的保护性氧化膜, 裂纹尖端持续被氧化, 从而产生动态脆化, 加速裂纹的扩展。同时由于循环应力的作用, 氧化膜内存在贯穿裂纹, 金属表面直接暴露在气氛中, 增加氧化速度, 并形成 Al_2O_3 内氧化层 (图 4b)。在 900 °C / 25 h 恒温氧化实验中, 没有观察到内氧化现象。热疲劳过程中, 晶界氧化会加速裂纹的扩展, 而循环应力的作用会加速氧化过程的进行。

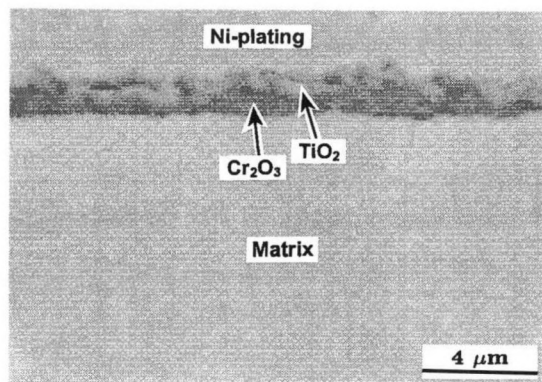


图 6 900 °C / 25 h 氧化后 K445 合金的截面形貌

Fig.6 Cross-sectional SEM micrograph of scales formed on the surface layer of K445 alloy oxidized at 900 °C for 25 h

4 结论

(1) K445 合金中热疲劳主裂纹从 V 形缺口处萌生, 沿晶界扩展, 二次裂纹则穿晶扩展;

(2) 当最高循环温度较低时 (800 °C), 碳化物的组成和分布起主要作用, 粗大块状和条状 (Ti, Ta)C 碳化物的开裂处及其与基体分离的界面处是裂纹优先扩展通道;

(3) 当最高循环温度较高 (900 °C) 时, 沿晶界的高温氧化起重要作用, 应力辅助作用下的晶界氧脆机制是裂纹尖端的主要失效机制.

参考文献

- [1] Varin J D. In: Sims C T, Hagel W C eds, *The Superalloys*, New York: John Wiley & Sons, 1972: 242
- [2] Blümm M, Demestral B, Eggeler G, Rézal-Aria F. *Scr Metall Mater*, 1995; 33: 719
- [3] Felberbaum L, Voisey K, Gäumann M, Viguiet B, Mortensen A. *Mater Sci Eng*, 2001; A299: 152
- [4] Li Z J, Zhou L Z, Guo J T, Yao J. *J Mater Eng*, 2005; (8): 24
(李志军, 周兰章, 郭建亭, 姚 俊. 材料工程, 2005; (8): 24)
- [5] Yuan F H, Sun X F, Guan H R, Hu Z Q. *J Mater Eng*, 2001; (Suppl): 22
(袁福河, 孙晓峰, 管恒荣, 胡壮麒. 材料工程, 2001; (增刊): 22)
- [6] Woodford D A, Mowbray D F. *Mater Sci Eng*, 1974; 16: 5
- [7] Glenny E, Taylor T A. *J Inst Met*, 1959–1960; 88: 449
- [8] Bhattachar V S. *Int J Fatigue*, 1995; 17: 407
- [9] Reuchet J, Rémy L. *Mater Sci Eng*, 1983; 58: 33
- [10] He L Z, Zheng Q, Sun X F, Guan H R, Hu Z Q, Tieu A K, Lu C, Zhu H T. *Mater Sci Eng*, 2005; A397: 297
- [11] Chen Q Z, Jones C N, Knowles D M. *Mater Sci Eng*, 2004; A385: 402
- [12] Kaufman M. In: Gell M, Kortovich C S, Bricknell R H, Kent W B, Radavich J F eds, *Superalloy 1984*, Warrendale PA: AIME, 1984: 43
- [13] Elliott R O, Kempter C P. *J Phys Chem*, 1958; 62: 630
- [14] Brandes E A. *Smithells Metals Reference Book*. 6th Edition, London: Butterworths, 1983: 14
- [15] Reuchet J, Rémy L. *Mater Sci Eng*, 1983; 58: 19
- [16] Florren S, Kane R. *Metall Trans*, 1979; 10A: 1745
- [17] Li M S. *High Temperature Corrosion of Metals*. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2001: 349
(李美栓. 金属的高温腐蚀. 北京: 冶金工业出版社, 2001: 349)
- [18] Kang B, Liu X B, Cislou C, Chang K M. *Mater Sci Eng*, 2003; A347: 205