

XG3232 合金的高温力学性能

李金山¹ 胡锐¹ 张绪虎² 张铁邦¹ 贾新潮²

(1 西北工业大学凝固技术国家重点实验室,西安 710072)

(2 航天材料及工艺研究所,北京 100076)

文 摘 采用光学显微镜、扫描电子显微镜、XRD 和高温力学试验机,研究了固溶强化 XG3232 合金在 1 100℃ 的恒温氧化及 20~1 100℃ 的拉伸变形行为。结果显示,在氧化初始阶段,表面形成了 Cr_2O_3 , NiO 和 $(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Cr})_3\text{O}_4$ 混合氧化膜。长时间氧化后,氧化膜由单层转变为双层,在内层形成连续的 Cr_2O_3 膜,在外层形成可以抑制内层 Cr_2O_3 挥发的致密 NiO 氧化膜。在拉伸实验中,1 100℃ 时强度可达到 131 MPa,延伸率可达 66.2%。在 650℃ 以下,随温度的升高,合金的抗拉和屈服强度缓慢减小,在 650℃ 以上合金的抗拉强度迅速减小,屈服强度基本不变;在 650℃ 以下延伸率和断面收缩率变化较小,在 650℃ 以上则迅速增大。

关键词 Ni-Cr-W 高温合金,高温氧化,拉伸性能,持久性能

Elevated Temperature Mechanical Properties of XG3232 Superalloy

Li Jinshan¹ Hu Rui¹ Zhang Xuhu² Zhang Tiebang¹ Jia Xinchao²

(1 State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072)

(2 Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076)

Abstract The isothermal oxidation behavior at 1 100℃ and tensile deformation behavior at the range of 20℃ to 1 100℃ of solution strengthening XG3232 wrought superalloy were investigated systematically by optical microscopy, scanning electron microscopy, X-ray diffraction and elevated temperature mechanical testing machine. The results show that the oxide film consisting of Cr_2O_3 , NiO and $(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Cr})_3\text{O}_4$ is formed on the alloy surface at the initial stage of oxidation. After long time oxidation, the oxide film transforms from monolayer to bilayer, and continuous Cr_2O_3 film forms in inner layer and compact NiO oxide film restrained volatile of inner layer Cr_2O_3 forms in outer layer. The superalloy exhibits a strength of 131 MPa and elongation of 66.2% at 1 100℃ in tensile test. The ultimate and yield strength of the alloy gradually decrease with increase of temperature when the temperature is below 650℃. Above 650℃, the ultimate strength decreases rapidly and the yield strength remains. Meanwhile, the elongation and section shrinkage varies slightly below 650℃ while increases rapidly above 650℃.

Key words Ni-Cr-W superalloy, Elevated temperature oxidation, Tensile property, Stress rupture property

0 引言

我国航天用耐氧化变形高温合金主要有 GH3128, GH99, GH170, GH3044 以及 GH188 等。这些合金虽然具有良好的综合性能,但是在 1 100℃ 时抗拉强度均不超过 90 MPa,且 100 h 氧化增重率均 > 0.1 g/(m²·h),为抗氧化级。Haynes230 合金在 1

100℃ 强度可达 140 MPa,延伸率 83%^[1]。但是,美国对中国出口的商业级 Haynes230 合金的 1 100℃ 高温强度仅有 90 MPa 左右,与国内合金水平相当。

镍基高温合金在 900℃ 以下具有良好的抗氧化性能,在这一温度范围内,镍基高温合金主要通过在其表面形成 Cr_2O_3 氧化膜,阻止合金的进一步氧化,

收稿日期:2013-04-28

基金项目:国家自然科学基金(51171150)、凝固技术国家重点实验室自主开放课题(62-TP-2011)

作者简介:李金山,1966 年出生,教授,博士生导师,主要从事高温合金的研究。E-mail:ljsh@nwpu.edu.cn

提高合金的高温抗氧化性。但是,在 900℃ 以上时,表面 Cr_2O_3 将与氧气反应生成气态的 CrO_3 [2], 导致其抗氧化性能下降。因此,对 900℃ 以上、特别对合金在 1 100℃ 时的氧化机制的研究并保证其高温强度,显得尤为重要。西北工业大学与航天材料及工艺研究所在十一五期间在 Haynes 230 和 GH170 合金的基础上,以“高钨无钴无钛少铝”原则,开发了 XG3232 (Ni-20Cr-18W-Mo) 变形高温合金,该合金可满足当前特殊热端部件对 1 100℃ 用变形高温合金的需求。

本文以固溶强化 XG3232 合金为研究对象,研究了该合金在 1 100℃ 下的抗氧化性。

1 实验

1.1 主要原料

XG3232 合金,自制;Haynes230 合金,美国哈氏国际公司。二者的成分对比见表 1。

表 1 XG3232 与 Haynes 230 的化学成分对比¹⁾

Tab. 1 Composition comparison of XG3232 and

Haynes 230 alloy

wt%

alloy	Cr	W	Mo	Co	Fe	Al	C
XG3232	20.82	18.48	1.24	-	-	0.46	0.11
Haynes230	22.50	13.83	1.25	0.09	0.74	0.34	0.10

注:1)其余为 Ni 及微量元素。

1.2 试样制备

采用真空感应熔炼+真空自耗重熔双联工艺制备母合金铸锭。为了减少合金的偏析程度,对母合金铸锭进行了 1 200℃×24 h 的均匀化处理。铸锭经锻造后进行了真空固溶处理,固溶处理工艺为 1 260℃×0.5 h,水淬。在 1 100~1 250℃ 对合金铸锭进行锻造,锻后坯料进行 1 250℃ 固溶处理。采用电火花线切割从合金铸锭切取 30 mm×10 mm×1.5 mm 氧化试样,采用 SiC 水磨砂纸打磨试样的各个表面,超声波丙酮清洗试样 30 min,烘干以备氧化测试。拉伸试样样品参照 GB/T4338—2006 [3] 制备。

1.3 性能测试

在同等条件下进行两种合金的高温性能测试,氧化实验参照 HB5258—2000 进行,氧化温度为 1 100℃,氧化时间为:20、45 min,5、10、25、50、75、100 h。部分试样进行 1 100℃/(5~45)min 氧化实验,用以考察氧化初始阶段的氧化行为。氧化结束后,用 XRD 和 SEM 分析试样氧化膜组成与形貌。高温拉伸试验在 Zink-150 拉伸试验机上进行,试验温度为 20~1 100℃,测试介质为空气。拉伸测试标准参照 GB/T4338—2006 [3]。

2 结果与讨论

2.1 合金的氧化性能

表 1 为 XG3232 合金与国内不同高温合金在不

同温度下氧化 100 h 的平均氧化速率对比。可以看出,XG3232 合金的氧化速率要远小于其他合金,且为完全抗氧化级。

表 2 几种合金在不同温度下氧化 100 h 的平均氧化速率

Tab. 2 The 100 hours average oxidation speed of superalloys in different temperatures

Alloy	氧化速率			
	1000℃	1050℃	1100℃	1150℃
XG3232	0.036	0.052	0.064	0.122
GH170	0.043		0.162	
GH3128	0.236		0.269	

2.1.1 恒温氧化动力学

根据图 1 数据及 HB5258—2000,计算 Ni-20Cr-18W-Mo 试样在 1 100℃ 下氧化 100 h 的平均氧化速率为 64 mg/m²·h,依据这个指标,XG3232 合金为完全抗氧化级。XG3232 合金在 1 100℃ 的氧化增重随温度的升高而增加,氧化初期速率较快,随氧化时间的延长,合金氧化速率逐渐减慢,最后过渡到平稳期。这些现象完全符合耐氧化金属抛物线氧化规律。

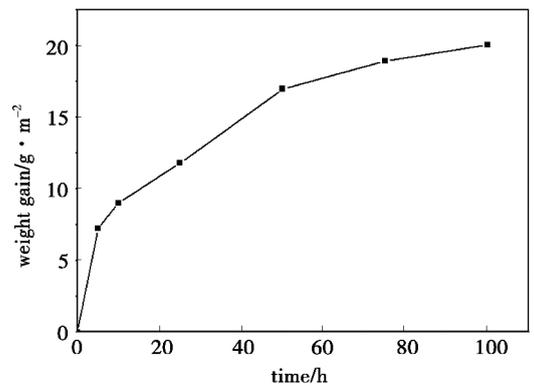


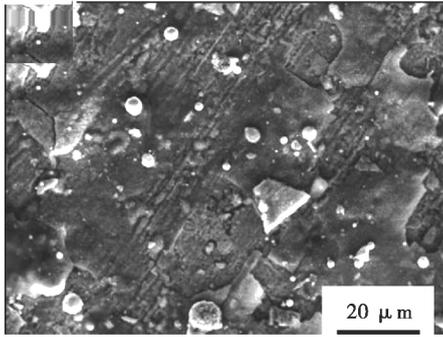
图 1 XG3232 合金的氧化动力学曲线

Fig. 1 Oxidation kinetics curves of wrought superalloy XG3232

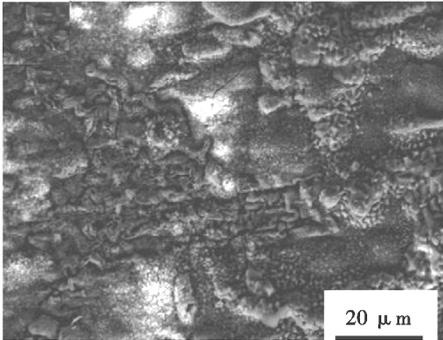
2.1.2 短期氧化产物形貌及相分析

XG3232 合金经 1 100℃ 高温短时氧化后,其产物表面形貌如图 2 所示。该合金在空气中氧化 10 min 后,试样表面形成的氧化物呈黑色,白亮块状氧化物不均匀分布在氧化膜表面,用能谱分析仪分析试样表面不同区域金属元素平均含量,可知白亮块状氧化物含有 Ni、Cr、W 元素,相对于基体的氧化物富 W 贫 Ni,由此可以推断白亮块状物为 M_6C 的氧化产物。 M_6C 的氧化物有明显的突起并高于基体,说明 M_6C 与氧有极强的亲和力,暴露在试样表面的 M_6C 发生了选择性氧化。和难熔元素一样,这些富难熔元素的碳化物的氧化后不能形成具有保护能力的氧化膜,因此在数十分钟内就能把暴露于表面的碳化物颗粒完全氧化。当氧化时间为 45 min 时,表面小颗粒氧化

物明显增多,能谱分析表明,氧化产物的主要组成元素为 Ni、Cr、W、Mn。



(a) 20 min



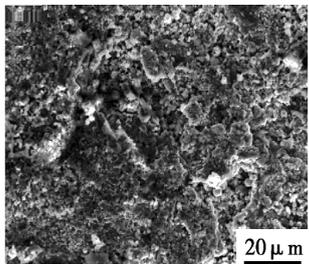
(b) 45 min

图2 XG3232合金经氧化后,表面氧化物形貌

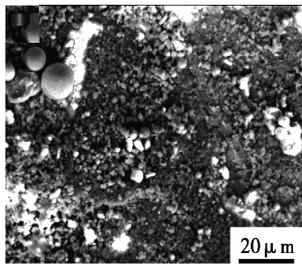
Fig.2 Oxide morphology of wrought superalloy XG3232

2.1.3 长期氧化产物相及形貌分析

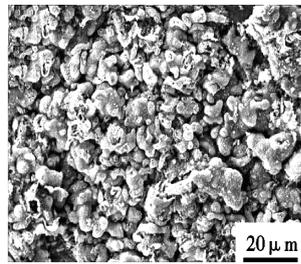
当氧化时间为5 h时,从图3可知,氧化膜主要相为 Cr_2O_3 和 NiCr_2O_4 ,主要是 Cr 元素的选择性氧化能力较 Ni 强,所以在氧化初期,表面形成的氧化物以 Cr_2O_3 为主。但是随着氧化时间的延长, Cr_2O_3 峰的



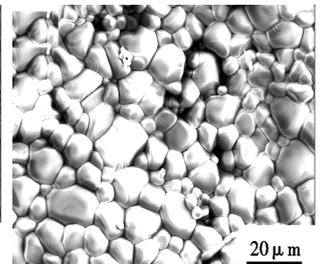
(a) 5 h



(b) 10 h



(c) 50 h



(d) 100 h

图4 XG3232合金在1 100℃氧化的表面氧化膜

Fig.4 Oxidation film at 1 100℃ of XG3232 wrought superalloy

根据瓦格纳的选择性氧化理论,对于 NiCrW 三元合金,在氧化初期, NiO 、 Cr_2O_3 和 WO_3 三种氧化物同时生成, W 对高温合金的抗氧化和抗热腐蚀性能是不利的,因为 W 易氧化生成挥发性的物质,导致很难形成致密的氧化膜。随着氧化时间的延长,氧化物颗粒逐渐增多,并且逐渐增大,并覆盖整个表面。由于表面氧化物 Cr_2O_3 的继续氧化而挥发,此时合金内元素含量最多的 Ni 会参与氧化应,在表面生成 NiO 、 Cr_2O_3 和类似 Mn_3O_4 的 $(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Cr})_3\text{O}_4$ 型氧化物,特

相对强度明显减弱,而 NiO 与 NiCr_2O_4 峰的相对强度明显增强,随着氧化膜中的 Cr^{3+} 的减少, Ni 元素的氧化逐渐增多,同时逐渐增多的 NiO 会与膜中 Cr_2O_3 反应生成尖晶石结构的 NiCr_2O_4 ,氧化膜外部生成的 NiCr_2O_4 可以阻碍氧元素向内部扩散,减缓 Cr_2O_3 的氧化挥发,提高合金的抗氧化性能。

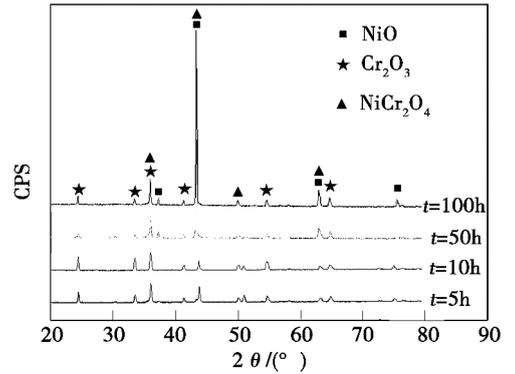


图3 Ni-20Cr-18W-Mo合金经1 100℃氧化后氧化膜薄膜衍射图

Fig.3 XRD patten of oxidation film Ni-20Cr-18W-Mo superalloy at 1 100℃

随着氧化的进行,表面颗粒状氧化物(图4)逐渐增大。当氧化时间为5 h时,合金表面形成的氧化膜[图4a)]主要由颗粒状氧化物组成,合金表面生成了一层很薄但非常致密的 Cr_2O_3 氧化膜。虽然该合金成分较为复杂,但是合金在氧化过程中生成的氧化膜中的氧化产物以 Cr_2O_3 为主,说明该合金的氧化过程属于选择性氧化。

特别是尖晶石结构的 NiCr_2O_4 ,随着氧化反应的进行,合金中 Cr 元素向外扩散,氧化膜中 Ni 元素向基体内部扩散,氧化膜/合金基体界面处 Cr 元素向外扩散速率大于 Ni 元素向基体内部的扩散速率。氧化膜中的主要氧化物 Cr_2O_3 在 900℃ 以上的环境中会与 O_2 反应生成气态的 CrO_3 而挥发,降低新型镍基高温合金的抗氧化性能,但是由于形成的尖晶石结构的 NiCr_2O_4 在高温下较为稳定,所以致密的 NiCr_2O_4 氧化膜可以阻碍氧离子向内部扩散,减少内部 Cr_2O_3 氧化物与空

气氧的有效接触面积,从而减少 Cr_2O_3 因氧化而产生挥发,从而提高了新型高温合金在 $1\ 100^\circ\text{C}$ 时的长期抗氧化性。从图 5(a) 中可以看出在氧化 50 h 后氧化产物几乎完全过渡为立方尖晶石结构,表面致密,对合金的抗氧化性起到决定性的作用。根据多元合金选择性氧化的基本规律,合金化元素中 Cr 元素的浓度高而 Al 元素的浓度低,Al 元素的活性虽然很

高,但在氧化时主要发生 Cr 的选择性氧化,同时发生 Al 的内氧化^[5]。对于 XG3232 合金 $1\ 100^\circ\text{C}$ 恒温氧化,随着氧化时间的延长,由于外层的氧化层较为疏松,给氧的内扩散造成通道,氧深入基体首先与标准生成自由能更负的 Al 元素反应,形成内氧化物 Al_2O_3 [图 5(b)]。

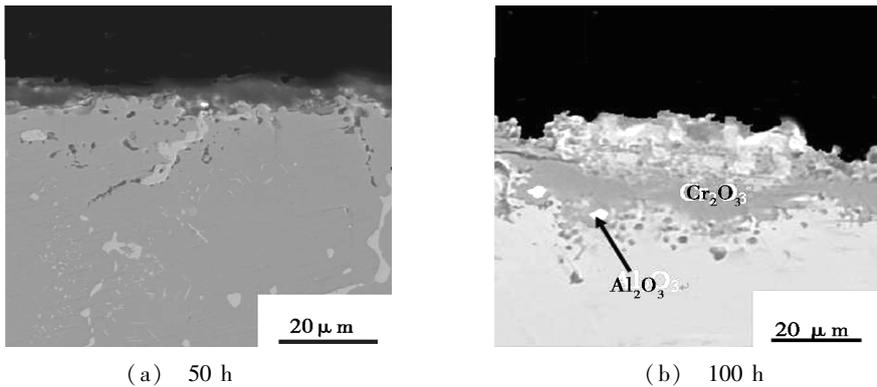


图 5 XG3232 合金经 $1\ 100^\circ\text{C}$ 氧化后,氧化膜横截面背散射电子图像

Fig. 5 BSE analysis of oxidation film cross section at $1\ 100^\circ\text{C}$ of XG3232 wrought superalloy

2.2 合金的高温力学性能

2.2.1 拉伸性能

温度对合金拉伸性能的影响如图 6 所示。随着温度的升高,合金的抗拉和屈服强度均呈下降趋势。在 $20\sim 650^\circ\text{C}$,抗拉强度缓慢下降;当温度高于 650°C 时,抗拉强度迅速减小[图 6(a)]。在其他的高温合金中也存在相似的温度-抗拉强度依赖关系^[3-4]。在 $1\ 100^\circ\text{C}$ 时合金的抗拉强度依然能够达到 $131\ \text{MPa}$ 。在 $20\sim 650^\circ\text{C}$,屈服强度和抗拉强度的变化趋势相似,在 $650\sim 900^\circ\text{C}$ 时,随着温度的升高,屈服强

度一直保持在 $275\ \text{MPa}$ 左右[图 6(a)],当温度 $> 900^\circ\text{C}$ 时,屈服强度则呈下降趋势。与温度-强度变化规律不同,在 $200\sim 650^\circ\text{C}$,延伸率没有发生多大变化;当温度 $> 650^\circ\text{C}$ 时,延伸率迅速上升。合金的断面收缩率与延伸率具有相似的变化规律,当温度达到 900°C 时延伸率最大,为 77.5% [图 6(b)]。合金的性能分析结果表明,XG3232 合金具有优异的高温强度及塑性。其抗拉强度超过了 Haynes 230 合金的实测强度。

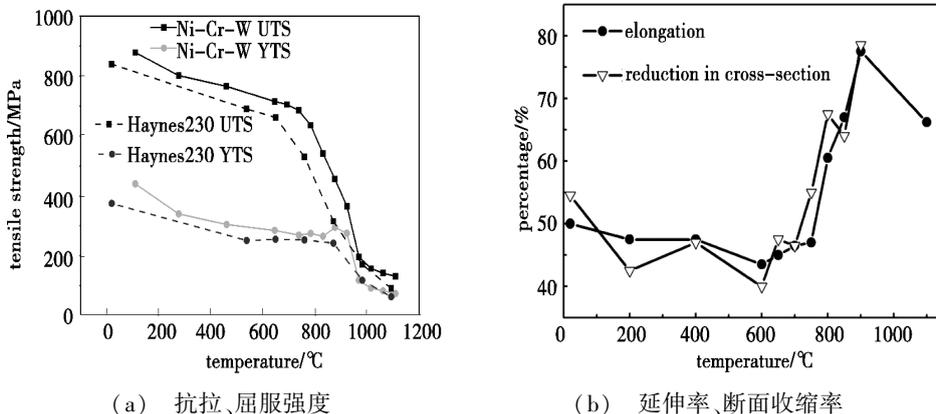


图 6 温度对 XG3232 及 Haynes 230 合金拉伸性能的影响

Fig. 6 Effect of temperature on tensile properties of XG3232 wrought superalloy

2.2.2 持久拉伸性能

对 Ni-Cr-W 基高温合金材料在 $1\ 100^\circ\text{C}/30\ \text{MPa}$ 、 $1\ 000^\circ\text{C}/30\ \text{MPa}$ 、 $1\ 000^\circ\text{C}/40\ \text{MPa}$ 、 $800^\circ\text{C}/150\ \text{MPa}$ 、 $900^\circ\text{C}/150\ \text{MPa}$ 等条件下的持久性能进行测试。获取蠕变断裂应变、蠕变断裂时间、稳态蠕变速

率等指标(表 3)。

从测试结果可见,增大加载应力,持续时间缩短很明显,在 $30\ \text{MPa}$ 时,试样寿命较长。在 $1\ 100^\circ\text{C}$ 、 $30\ \text{MPa}$ 条件下试样的蠕变测试时间为 $13.6\ \text{h}$ 。从蠕变曲线(图 7)可以看出,合金的初始蠕变阶段(I)和

加速蠕变阶段(Ⅲ)持续时间较长,而稳态蠕变阶段(Ⅱ)则持续时间较短,说明合金高温变形的加工硬化时间和回复软化时间较长。在蠕变初期变形速率很快,材料的变形抗力很小,随后由于变形引起的加工硬化,蠕变速率逐渐降低。随着加工硬化程度的增加动态回复速率也逐渐增加,最终加工硬化和回复软化过程达到稳态蠕变。但合金的这个阶段持续时间较短。第三阶段蠕变速率上升与试样内部产生蠕变空洞导致应力集中、试样截面积减小和发生颈缩导致实际应力升高以及合金组织内部结构变化等因素有关。

表3 XG3232合金在不同预应力下的持久性能

Tab.3 Result of high temperature creep experiments in different prestresses

温度/℃	应力/MPa	时间/h	延伸率/%	蠕变速率/ %·h ⁻¹
800	150	41.7	3.79	0.09
800	150	96	17.1	0.178
900	150	3.43(断)	25.7	7.47
900	150	4.00(断)	21.7	5.70
1000	40	50.1(断)	-	-
1000	30	244(断)	-	-
1100	30	13.6	-	-

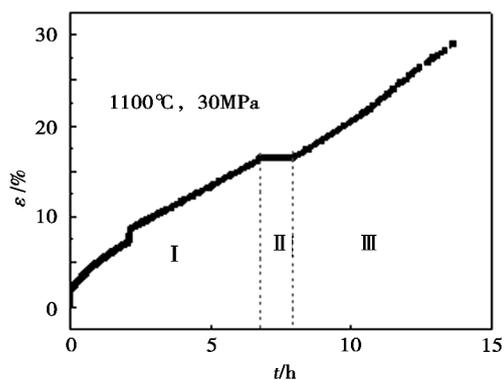


图7 1100℃、30 MPa合金的蠕变性能

Fig.7 Creep experiment of XG3232 wrought superalloy at 1100℃,30 MPa

3 结论

(1)XG3232合金1100℃下氧化100h的平均氧

化速率为64 mg/m²·h,为完全抗氧化级。

(2)XG3232合金在1100℃空气中恒温氧化过程中,表面的碳化物颗粒在短时间内完全氧化,氧化初期表面生成了以Cr₂O₃为主的氧化膜。随着氧化时间的延长,表面氧化物颗粒逐渐长大,氧化膜由单层变成了双层,外层由NiO及致密的NiCr₂O₄形成的氧化膜阻碍了内层Cr₂O₃的挥发。

(3)XG3232合金具有优异的高温强度及塑性,1100℃时强度可达到131 MPa,同时延伸率可达66.2%。该合金的高温强度与Haynes 230公布的最高强度相当。

(4)当温度<650℃时,合金的抗拉和屈服强度缓慢减小,当温度>650℃时,合金的抗拉强度迅速减小,屈服强度基本不变;在650℃以下延伸率和断面收缩率变化较小,在650℃以上则迅速增大。

(5)XG3232合金在800~900℃,150 MPa高温持久蠕变断裂时间>3 h,1000~1100℃,30~40 MPa高温持久蠕变断裂时间>13 h。

参考文献

- [1] Sajjadi S A, Nategh S, Isac I et al. Tensile deformation mechanisms at different temperature in the Ni-base superalloy GTD-111[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2004, 155/156:1900-1904
- [2] Balikci E, Mirshams R A, Raman A. Fracture behavior of the superalloy IN738LC with various precipitate microstructures [J]. Materials Science and Engineering, 1999, A265:50-62
- [3] 中国国家标准化管理委员会. GB/T 4338-2006 金属材料高温拉伸试验方法[S]//中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. 中国国家标准化管理委员会,北京:中国标准出版社,2007
- [4] Hu R, Bai G H, Li J S, et al. Precipitation behavior of grain boundary M23C6 and its effect on tensile properties of Ni-Cr-W based superalloy [J]. Materials Science and Engineering, 2012, A548:83-88
- [5] Campbell C E, Boettinger W J. Development of a diffusion mobility database for Ni-base superalloys [J]. Acta Materialia, 2002, 50:775-792

(编辑 吴坚)