

Y₂O₃ 含量和烧结温度对 ODS 镍基合金性能的影响

陈文婷, 熊惟皓, 张修海

(华中科技大学 材料成型与模具技术国家重点实验室, 湖北 武汉 430074)

摘要:采用粉末冶金技术,以不同质量分数(0%~10%)Y₂O₃为弥散相,用不同的烧结工艺制备出 ODS(oxide dispersion strengthened)镍基高温合金,借助 XRD, OM, SEM, EDAX 研究了氧化物含量和烧结温度对 ODS 镍基高温合金性能的影响。结果表明:含 1.5% Y₂O₃ 经 1260 ℃ 保温 2 h 真空烧结的试样具有较佳的综合性能,相对密度为 90.9%,抗拉强度为 669 MPa。对用不同球磨工艺制备的合金粉末进行 XRD 物相分析,并从试样断口显微组织、微区成分上分析氧化物含量和烧结工艺对合金力学性能产生影响的机制。

关键词: ODS 镍基高温合金; Y₂O₃ 含量; 烧结温度; 晶界偏聚

中图分类号: TG 146.1+5

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2010)01-0112-05

ODS 镍基高温合金是将 Y₂O₃、Al₂O₃、ThO₂ 等具备高热稳定性的氧化物均匀弥散于镍合金基体中,通过弥散第二相阻碍位错运动和晶界滑移,降低金属原子的扩散速度,从而提高材料的强度及抗氧化性的一种镍基高温合金^[1]。该类合金突出特点是在高温(1000~1350 ℃)下具有较高的强度、非常好的热稳定性和化学稳定性,使用温度可以达到或超过 0.9T_m(熔点),同时还具有优良的高温抗蠕变性能、优越的高温抗氧化性能,抗碳、硫腐蚀性能^[2]。因此,在先进航空发动机、燃气轮机的耐高温抗氧化部件,以及汽车、石化、玻璃制造等众多领域得到广泛应用。

研究证明,氧化物弥散相的含量可在 1%~15% 范围内选用^[3]。适当增加氧化物含量不仅可显著提高合金的高温抗蠕变性和抗拉强度,还可减小合金密度,减轻航空发动机的质量,提高发动机推重比,在航空发动机材料的研发上具有十分重要的意义。目前,应用成熟的 ODS 镍基高温合金中弥散氧化物的质量分数都在 1.5% 以下^[4-10]。本研究以 Hastelloy X 合金为基体,以不同质量分数(0%~10%)的 Y₂O₃ 作为弥散相,用不同的烧结工艺制备出 ODS 镍基高温合金,分析氧化物含量和烧结工艺对 ODS 镍基高温合金力学性能的影响及其原因。

1 实验

粉末冶金制备流程:配粉→球磨(机械合金化

MA)→模压成型→真空烧结。原材料包括粒度在 500 nm 以下的 Y₂O₃ 粉末(密度 5.01 g/cm³);粒度为 20 μm 的 Hastelloy X 镍基合金粉(密度 8.22 g/cm³)。Hastelloy X 合金粉化学成分如表 1 所示。

配置 Y₂O₃ 质量分数为 0%、0.8%、1.5%、2%、3%、5%和 10%的粉末。用尼龙罐和玛瑙球球磨,为细化粉末和机械合金化,0%Y₂O₃ 合金粉球磨转速 150 r/min,其余成分合金粉球磨转速均为 320 r/min,球磨 48 h,球料比 20:1,添加 2%无水乙醇作过程控制剂。采用钢模压制成型,无成型剂,压强 550 MPa,保压时间 1 min。在 1260、1280、1300 和 1320 ℃ 下进行真空烧结,保温时间 120 min,真空度在 10⁻² Pa 以下。

用 TG328A 分析天平测量试样的相对密度,分析

表 1 Hastelloy X 合金粉化学成分
Table 1 Composition of Hastelloy X alloy powder (ω/%)

Element	Content
Ni	47
Cr	22
Fe	18
Mo	9
Co	1.5
W	0.6
C	0.1
Mn	1
Si	1
B	0.008

收稿日期: 2009-01-23

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(50634060)

作者简介: 陈文婷,女,1984年生,硕士生,华中科技大学材料成型与模具技术国家重点实验室,湖北 武汉 430074;通讯作者:熊惟皓,教授,电话:027-87556247, E-mail: whxiong@mail.hust.edu.cn

天平的最小分度值为 0.1 mg。用德国 ZWICK Z-10 电子万能拉伸试验机测试试样的抗拉强度，拉伸试样采用非标，其尺寸如图 1 所示。用 D/MAX2YB 型 XRD 仪对粉末进行物相测定；用 OlympusPMG3 金相显微镜进行试样断口的金相观察；用 JSM25510LV 型扫描电镜 (SEM) 和 EDAX 能谱仪对试样进行显微组织观察和微区成分分析。

2 结果与讨论

2.1 性能比较

图 2 为不同烧结温度下，Y₂O₃ 含量对试样相对密度的影响。可见，同一烧结温度下，相对密度在 Y₂O₃ 含量为 0%~1.5% 时，随 Y₂O₃ 含量的增大而增加，含 1.5%Y₂O₃ 试样的相对密度最高，分别为 90.9% (1260)、88.7%(1280)、93.7%(1300)和 90.3%(1320)。但超出此范围之后，试样相对密度随 Y₂O₃ 含量增大而降低：含 2%和 3%Y₂O₃ 试样的相对密度略有下降，而含 5%和 10%Y₂O₃ 试样的相对密度则急剧下降。在 Y₂O₃ 含量相同的情况下，试样相对密度随烧结温度的提高整体呈上升趋势。

基体 Hastelloy X 合金的固-液相线温度区间为 1260-1355 ，本研究中所采用的烧结温度均在此区间内，故可采用 German 借助粘性流动理论提出的超固

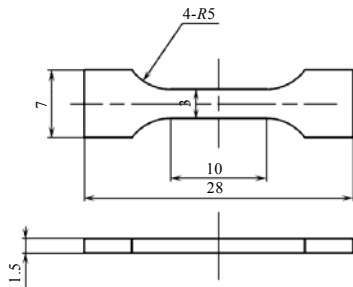


图 1 拉伸试样尺寸

Fig.1 Dimension of tensile sample (mm)

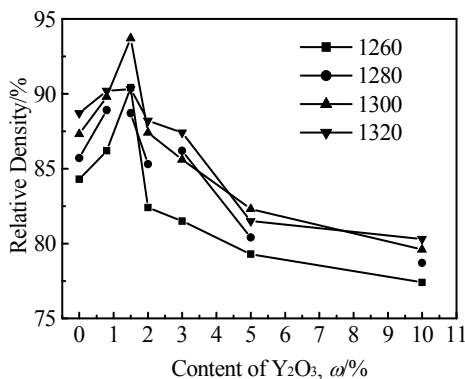


图 2 不同烧结温度下 Y₂O₃ 含量对试样相对密度的影响

Fig.2 Effect of Y₂O₃ content on relative density of sample at different sintering temperatures

相线液相烧结的颗粒重排致密化机制模型^[11]来讨论试样相对密度变化的原因。当 Y₂O₃ 含量为 1.5% 时，氧化物弥散均匀且粒子间距较小，可能会促进试样致密化，从而使相对密度达到峰值；当 Y₂O₃ 含量超过 1.5% 后，由于氧化物熔点高且热稳定性强，含量过高的 Y₂O₃ 会使基体产生液相和粘性流动的趋势受阻，对颗粒重排致密化造成障碍，从而使相对密度降低。根据这个模型^[11]，当超固相液相烧结产生的液相量超过临界值以后，粉末颗粒或晶粒变软，在毛细管力的作用下，发生粘性流动的晶粒重排，使得相对密度迅速提高。因此，在 Y₂O₃ 含量相同的情况下，试样相对密度会随着烧结温度的升高而增加。

图 3 为不同烧结温度下 Y₂O₃ 含量对试样抗拉强度的影响。可见，同一烧结温度下，试样抗拉强度的变化趋势与相对密度的变化趋势相同，含 1.5%Y₂O₃ 试样的抗拉强度最高，分别为 669 MPa (1260)、644 MPa (1280)、552 MPa (1300)和 538 MPa (1320)。与相对密度变化趋势不同的是，在 Y₂O₃ 含量相同的情况下，抗拉强度随着温度的升高整体呈现下降趋势。

当 Y₂O₃ 含量为 1.5% 时，氧化物粒子弥散均匀，间距较小，提高了对位错运动的阻力，使 ODS 效果达到最佳，从而抗拉强度也达到峰值；当 Y₂O₃ 含量超过 1.5% 后，氧化物粒子不易在基体中均匀弥散，聚集在一起形成连续的氧化物陶瓷相，引起合金脆性断裂，导致抗拉强度下降。当 Y₂O₃ 含量相同时，烧结温度越高，合金中液相量越多，这虽然在一定程度上可提高试样相对密度，但在没有外形固定的情况下压坏很容易发生塌陷变形。氧化物的平均粒度和分散均匀度是影响 ODS 高温合金性能的重要因素^[12]。Y₂O₃ 密度较小，很可能会随着烧结温度升高和液相量增多在液相基体中产生偏聚，从而破坏了氧化物的均匀弥散分布，导致抗拉强度下降。

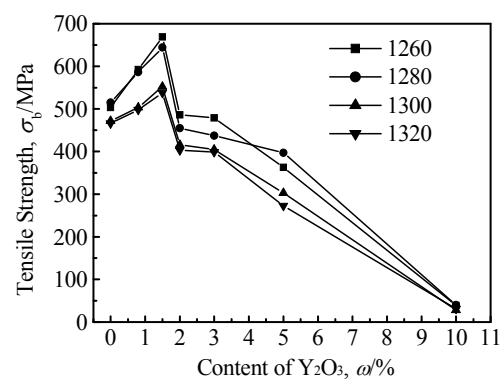


图 3 不同烧结温度下 Y₂O₃ 含量对试样抗拉强度的影响

Fig.3 Effect of Y₂O₃ content on tensile strength of samples at different sintering temperatures

2.2 XRD 分析

氧化物含量不同的粉末采取不同的球磨工艺。球磨 0% Y_2O_3 粉末采用较低转速 150 r/min；由于要求 Y_2O_3 颗粒均匀弥散分布，其余成分粉末的球磨转速提高至 320 r/min。选取氧化物含量分别为 0%、2%和 5% 的粉末进行 XRD 分析，其结果如图 4 所示。可以看出，基体中 $Fe_{0.64}Ni_{0.36}$ 和 Cr 的衍射峰几乎重合，为粉末的主要物相。当 Y_2O_3 含量为 5% 时，其衍射峰显著。随球磨转速提高，与不添加 Y_2O_3 的粉末相比，含 2% 和 5% Y_2O_3 粉末的低角度峰和高角度峰均发生宽化，且衍射峰强度大大降低。低角度衍射峰宽化主要是晶粒细化引起的；高角度衍射峰宽化主要是高速球磨对粉末所施加的应力和应变引起的；衍射峰强度下降则是晶格畸变加剧、晶体完整性降低引起的。因此，提高球磨转速对粉末细化及机械合金化是有益的。

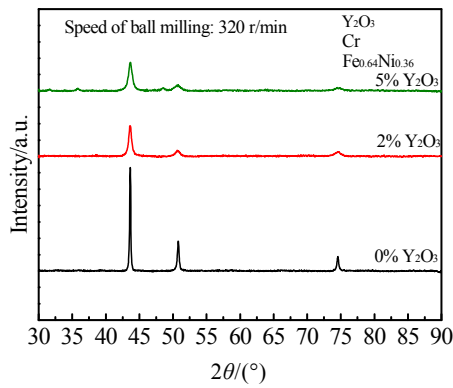


图 4 不同 Y_2O_3 含量粉末的 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of powder prepared with different contents of Y_2O_3

2.3 显微组织及成分分析

为进一步研究 Y_2O_3 添加量对试样性能的影响，对比了不同 Y_2O_3 含量的试样在 1260 °C 保温 2 h 真空烧结的金相组织，如图 5 所示。由图 5 可知，试样晶粒度随氧化物含量提高而明显减小。图 5a 中未添加 Y_2O_3 试样的平均晶粒尺寸约为 70 μm ，随氧化物含量的提高，晶粒尺寸越来越小。图 5f 中含 5% Y_2O_3 试样的平均晶粒尺寸为 2~5 μm ，图 5g 中含 10% Y_2O_3 的试样中出现了比较明显的细长条状晶粒。基体 Hastelloy X 合金是一种固溶强化型镍基高温合金。其强化机制主要是 Cr、Co、W 等几种合金元素固溶强化作用，合金中 Ti、Al 含量低，不会析出时效沉淀硬化相 γ' (Ni_3AlTi)，因此该合金是一种单相组织合金。单相组织的晶粒在烧结保温阶段容易长大，故未添加 Y_2O_3 试样的平均晶粒尺寸比较大。 Y_2O_3 含量提高之后，未均匀弥散的 Y_2O_3 偏聚在晶界处形成片状、网状的氧化物陶瓷相，合金由单相组织变为双相组织，两相竞争生长抑制了基体晶粒长大，甚至在某些生长方向受限，形成条状晶粒。当氧化物含量在 0%~1.5% 范围内变化时，一种黑色颗粒状物质（经能谱分析该物质主要成分为 Y_2O_3 ）在基体晶界和晶内均匀分布；含 2% 和 3% Y_2O_3 试样的组织中，该黑色物质呈长片状集中分布于晶界处；当 Y_2O_3 含量为 5% 和 10% 时，黑色物质则连成网状集中偏聚于晶界处，贯穿于整个基体内。

为确定组织中黑色物质的成分，对含 2% Y_2O_3 的试样拍摄 SEM 显微照片，并对晶界 a 点处黑色物质进行微区成分分析，其结果如图 6a、6b 所示。

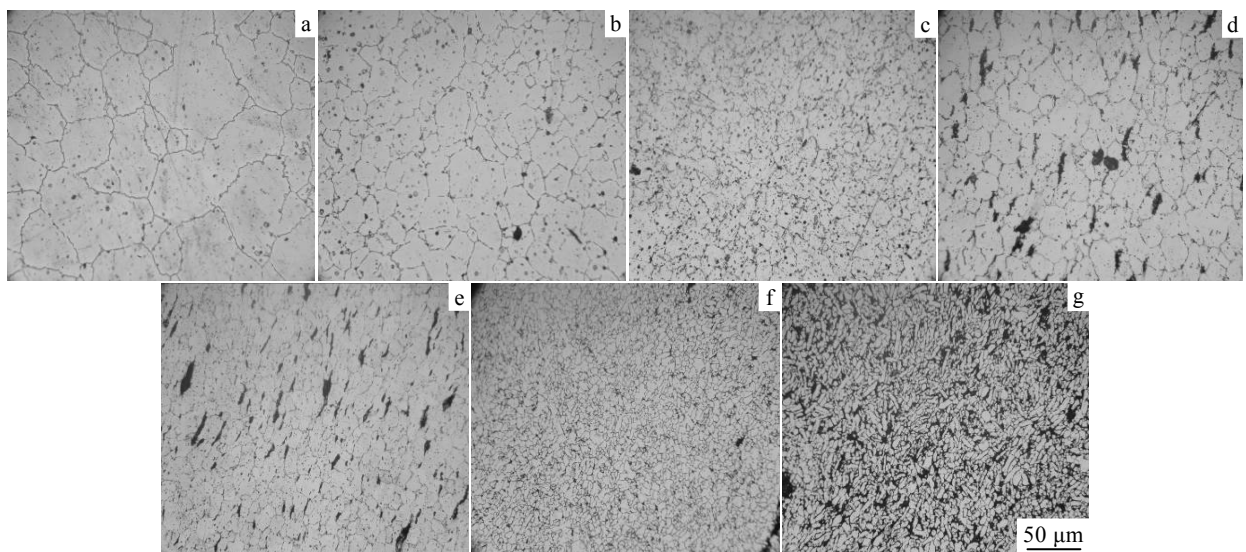


图 5 不同 Y_2O_3 含量试样在 1260 °C 保温 2 h 真空烧结的金相组织

Fig.5 Metallographic structures of samples with different contents of Y_2O_3 sintered at 1260 °C for 2 h: (a) 0%, (b) 0.8%, (c) 1.5%, (d) 2%, (e) 3%, (f) 5%, and (g) 10% (corrosive agent: 1.5 g $CuSO_4$, 40 mL HCl and 20 mL ethanol)

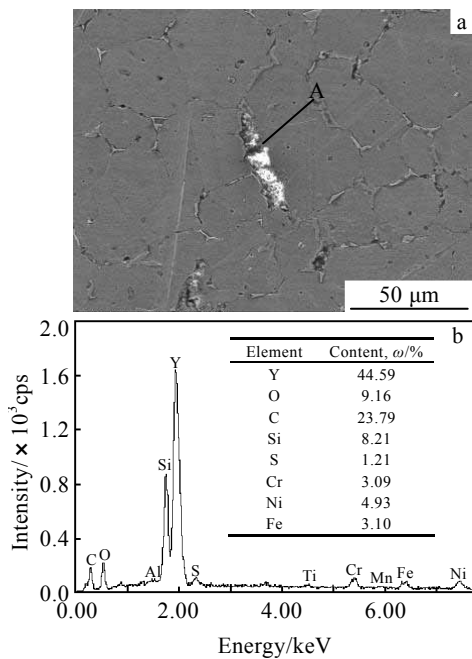


图 6 含 2% Y_2O_3 试样 SEM 照片及 A 点的 EDS 能谱

Fig.6 SEM micrograph of samples with 2% Y_2O_3 (a) and result of energy spectrum analysis of point A(b)

由微区成分能谱分析结果可知, A 点除含少量 Cr、Fe、Ni 等基体主要合金元素之外, 主要含 Y、O、C、Si 4 种元素。

C、Si、S 等元素属于易偏聚晶界元素^[12]; Cr、Fe、Ni 为基体主要合金元素。因此, 这两类元素在晶界 A 点处存在属正常现象。 Y_2O_3 是一种稳定氧化物, 一般不会发生分解, Y 元素在该点所占的质量分数接近 50%, O 元素也接近 10%, 故可判断 A 点的主要成分为 Y_2O_3 , 也可据此判断金相中偏聚晶界处的黑色物质应是 Y_2O_3 。

细化晶粒是强化合金的重要手段, 且根据氧化物第二相弥散强化机制, 抗拉强度应随着试样中 Y_2O_3 含量的增加而提高。但在本试验中, Y_2O_3 含量增加却造成了抗拉强度的降低, 原因有二: 第一是因为晶界处偏聚的 Y_2O_3 使该处晶界滑移量在远小于正常弥散相分布的晶界滑移量时就使该处的孔洞形核、长大并导致沿晶断裂, 使合金在远低于抗拉强度的情况下就发生断裂。弥散相的偏聚就必然会导致某些区域弥散相的贫化, 这些贫化区在高温状态下原子和空位扩散速度加快, 位错运动更加容易, 导致晶界孔洞的形核和长大^[13]。第二则与位错绕过第二相质点的 Orowan 机制相关^[3]。ODS 镍基高温合金通常是用各种合金单粉与氧化物粉末进行机械合金化, 经模压、真空烧结制得。本试验中基体 Hastelloy X 粉末已合金化, 氧化

物弥散相生成自由能负值大^[3], 扩散激活能高, 在基体合金中十分稳定, 在机械合金化过程中并不能与基体产生相溶扩散而达到合金化, 而只是被机械镶嵌在基体的粉末颗粒中^[14]。根据 Orowan 机制^[3], 当第二相质点强度很高, 或者第二相为非共格析出时, 运动位错难于切割这类质点, 可弯曲并最终绕过第二相质点。其产生的强化效果可以用以下公式来描述:

$$\Delta\tau = 0.2Gb\phi\frac{2}{\lambda}\ln(h/2b) \quad (1)$$

式中: G 是切变模量, b 是柏氏矢量, ϕ 是第二相的含量, λ 是质点的间距, h 是质点的大小。

可见, 对于一种第二相强化相, 其强化效果主要与质点的间距 λ 和质点的大小 h 有关, 因此氧化物颗粒的均匀分布对合金强度起着重要作用。球磨中高含量 Y_2O_3 在基体中弥散不均匀, 在晶界处的偏聚相当于增大了质点的间距 λ , 从而降低了对位错运动的阻力 (τ), 导致强度降低。因此, 应通过改善 MA 工艺, 增加球料比、提高球磨转速或延长球磨时间来达到使 Y_2O_3 在基体中均匀弥散的目的。

3 结 论

1) 含 1.5% Y_2O_3 , 在 1260 °C 下保温 2 h 真空烧结得到的镍基高温合金试样具有较佳的综合性能, 其相对密度为 90.9%, 抗拉强度为 669 MPa。

2) 随着氧化物含量的提高, 试样相对密度和抗拉强度均下降、最佳的氧化物添加量为 1.5%; 弥散不均匀的 Y_2O_3 呈片状、网状黑色物质偏聚于晶界, 大大降低了合金的力学性能。

3) 提高烧结温度可整体上提高试样相对密度, 但液相烧结可能会导致 Y_2O_3 的偏聚, 从而降低其力学性能。最佳烧结温度为粉末熔点(1260 °C) ± (10~20 °C), 既可保持 Y_2O_3 的均匀弥散分布, 又不会降低试样相对密度。

4) 通过改善 MA 工艺, 增加球料比、提高球磨转速或延长球磨时间, 可以改善 Y_2O_3 偏聚晶界的状态, 使氧化物可均匀弥散于合金基体中, 提高材料性能。

参考文献 References

- [1] Liu Gongzu(柳光祖), Tian Yun(田 耘), Shan Bingquan(单秉权). *Powder Metallurgy Technology*(粉末冶金技术)[J], 2001, 19 (1): 20
- [2] Zhou Ruifa(周瑞发). *High Temperature Structure Materials*(高温结构材料)[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2006: 91
- [3] Huang Peiyun(黄培云). *Powder Metallurgy Principle*(粉末冶

- 金原理[M]. Beijing: Metallurgy Industry Press, 1997: 402
- [4] Zhuang Yi(庄毅), Zeng Bingsheng(曾炳胜), Tong Xiukun(佟秀崑) et al. *Journal of Iron and Steel Research(钢铁研究学报)*[J], 1984, 4(2): 163
- [5] Cairns R L, Curwick L R, Benjamin J S. *Metallurgical Transactions A*[J], 1975, 6A: 180
- [6] Howson T E, Mervyn D A, Tien J K. *Metallurgical Transactions A*[J], 1980, 11A: 1609
- [7] Benjamin J S, Kundig J A. *Journal of Metals*[J], 1977, 12: 166
- [8] Josef Motsch, Manfred Ruhle, Ralf Schneider et al. *Prakt Metallogr*[J], 1992, 9: 453
- [9] Gao Zhanyong(高占勇), Deng Junjie(邓俊杰), An Xiaohui(安晓惠) et al. *Journal of Inner Mongolia University of Science and Technology(内蒙古科技大学学报)*[J], 2007, 26(2): 119
- [10] Sha Wei(沙维). *Nonferrous Metals(有色金属)*[J], 1994, 46(2): 69
- [11] Zeng Delin(曾德麟), Zhang Huaiquan(张怀泉). *Powder Metallurgy Industry(粉末冶金工业)*[J], 1995, 6(1): 6
- [12] Wang R M, Song Y G, Han Y F. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2000, 311(1): 60
- [13] Wu Weidong(吴卫东), Liu Guangzu(柳光祖), Li Hualin(李华林) et al. *Journal of Materials Engineering(材料工程)*[J], 1996(8): 9
- [14] Zhao Liang(赵亮). *Preparation and Properties of Y₂O₃/Ni Superalloy(Y₂O₃/Ni 高温合金的制备与性能研究)*[D]. Lanzhou: Lanzhou University, 2006: 30

Effect of Y₂O₃ Content and Sintering Temperature on Mechanical Properties of ODS Nickel-Based Superalloy

Chen Wenting, Xiong Weihao, Zhang Xiuhai

(State Key Laboratory of Materials Forming and Die Technology, Huazhong University of Science & Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: ODS nickel-based superalloys with different contents of Y₂O₃ (mass fraction from 0% to 10%) as dispersion phase were prepared by powder metallurgy (PM) method by different sintering technologies. Effects of oxide content and sintering temperature on the mechanical properties of ODS nickel-based superalloys were studied. Results reveal that the sample with 1.5% Y₂O₃ sintered at 1260 °C for 2 h has optimal comprehensive properties, whose relative density is 90.9% and tensile strength is 669 MPa. The phases of alloy powder prepared by different milling technologies were determined by XRD. The mechanism for the effect of Y₂O₃ content and sintering temperature on the mechanical properties of the ODS superalloys was analyzed through fracture microstructure observation and micro-area chemical composition analysis.

Key words: ODS nickel-based superalloy; Y₂O₃ content; sintering temperature; grain boundary segregation

Corresponding author: Chen Wenting, Candidate for Master, State Key Lab of Materials Forming and Die Technology, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, P. R. China; Xiong Weihao, Professor, Tel: 0086-27-87556247, E-mail: whxiong@mail.hust.edu.cn