

稀土元素钇对 K4648 高温合金性能的影响

严 密¹, 贺凯歌², 梁小刚²

(1. 常州大学, 江苏常州 213159; 2. 中国人民解放军第93145部队, 江苏常州 213112)

摘要: 采用不含钇和含0.02%钇的两种配方, 同一工艺路线经过固溶和时效后, 对不加钇和加钇的K4648合金试样分别进行室温拉伸试验、高温持久试验和抗氧化试验。结果表明, 加入0.02%钇后, 断后伸长率平均值由9.6%提升至14.5%; 冲击韧性平均值由21.5 J/cm²提升至24.4 J/cm²; 在环境温度800 °C并施加206 MPa应力下, 试样持久寿命由50 h提升至60 h; 合金的抗氧化性能也得到进一步提升, 但对合金室温拉伸强度影响不大。

关键词: 稀土; 钇; K4648高温合金

稀土元素作为十分重要的战略资源, 有“工业维生素”之称, 我国稀土资源丰富, 虽然在许多行业获得了应用, 但稀土元素在高温合金中的应用还很有限^[1]。关于稀土元素钇在高温合金中的作用, 不少科研人员进行了相关研究: 郭建亭研究发现, 将0.036%~0.054%的稀土元素Y、La和Ce添加到801和310合金, 可使其在900 °C、31 MPa条件下的持久寿命分别提高50%和100%^[2]; 赖灿伟研究表明, Y能提高Ni-20Cr合金的高温抗氧化性能^[3]; 邓波研究表明, 添加适量的钇可改善合金的塑性和持久性能, 提高合金600 °C下的抗氧化性能^[4]。以上研究表明, 在合金中添加适量的稀土元素钇, 对合金的综合性能有积极改善作用, 从而起到“点石成金”的作用。然而关于稀土元素钇对K4648高温合金性能的影响分析鲜见报道。本文通过试验对比分析, 研究了稀土元素钇对K4648合金力学及抗氧化性能的影响。

1 试验方法

按照稀土元素Y在合金中含量为0和0.02%配比, 其他配料成分相同(质量分数): 0.08% C、33.5% Cr、3.0% Mo、5.0% W、1.0% Al、1.0% Ti、1.0% Nb、55.6% Ni, K4648合金配料化学成分参照表1进行计算。分别进行熔炼, 采取同一工艺路线, 如图1所示。

表1 K4648合金主要化学成分
Table 1 Main chemical composition of K4648 alloy

| | | | | | | | | w _B /% |
|-----------|-------|---------|---------|---------|---------|---------|------|-------------------|
| C | Cr | Mo | W | Al | Ti | Nb | Ni | Ce |
| 0.03~0.10 | 32~35 | 2.3~3.5 | 4.3~5.5 | 0.7~1.3 | 0.7~1.3 | 0.7~1.3 | 余 | ≤0.03 |
| B | Y | Ca | Fe | Si | S | P | Mn | |
| ≤0.008 | ≤0.02 | ≤0.02 | ≤0.5 | ≤0.3 | ≤0.01 | ≤0.01 | ≤0.3 | |

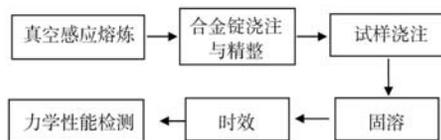


图1 K4648合金锭生产工艺路线图

Fig. 1 K4648 alloy ingot production process flow diagram

作者简介:

严密(1983-), 女, 讲师, 博士, 硕士生导师, 主要研究方向为高温合金质量控制。E-mail: 563844634@qq.com

通讯作者:

贺凯歌, 男, 工程师, 硕士。E-mail: 81337386@qq.com

中图分类号: TG146.1;
TG115.5

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2023)
12-1573-04

收稿日期:

2023-01-13 收到初稿,
2023-05-25 收到修订稿。

1.1 真空感应熔炼

采用真空感应炉熔炼，其中炉内真空度小于1.0 Pa。熔炼前先用干燥的压缩空气吹净坩埚，采用镍板洗炉后生产合金。加料时依次加入：1/2镍板和碳、Cr、Y、1/2镍板、Mo等，Mo等高熔点金属在后期加入。熔炼过程中，为充分排除炉料的吸附气体和有害杂质，刚开始采用小功率送电，缓慢加热，而后逐渐升高功率分段提温，以保证熔化期有较高的真空度，有利于气体与有害杂质的充分排除。稀土元素Y容易浮在合金液表面成为浮渣，采用充氩气和分段添加方式防止稀土Y烧损^[1]。

1.2 合金浇注与精整

为防止高温浇注时烫坏模具与产生粘铁，保证得到表面光洁的合金锭，当金属液面温度达到 $1460\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时，带电进行稳速浇注。在锭模室内冷却20 min后，从卸载真空后的锭模室取出锭模。将每根铸锭表面的粘铁、粘附的耐火材料及其他非金属夹杂物清理干净，并100%扒皮或将其打磨至表面呈金属光泽。

1.3 试样浇注

壳型温度： $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，保温时间 $>3\text{ h}$ ；浇注温度： $1420\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

1.4 热处理

试样经表2规定热处理。

表2 热处理制度
Table 2 Heat treatment system

| 工序 | 加热温度/ $^{\circ}\text{C}$ | 保温时间/h | 冷却方式 |
|----|--------------------------|--------|------|
| 固溶 | 1180 ± 10 | 4 | 空冷 |
| 时效 | 900 ± 10 | 16 | 空冷 |

2 试验结果与分析

2.1 室温力学性能

试样经过固溶（ $1180\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，4 h）和时效（ $900\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，16 h）后，按照HB5143—1996《金属室温拉伸试验方法》规定，分别对加钇和不加钇产品各5根试样进行室温下的抗拉强度、断后伸长率、冲击韧性对比试验。室温拉伸在ZDM5型试验机上进行。如图2所示，不加钇产品室温拉伸强度平均值为928 MPa，加钇产品拉伸强度平均值为934 MPa，室温抗拉强度性能略有提升，但影响不大。而产品断后伸长率和冲击韧性在加钇后变化明显（图3、4），其中断后伸长率平均值由9.6%提升至14.5%，性能增长51.0%。冲击韧性平均值由21.5 J/cm²提升至24.4 J/cm²，

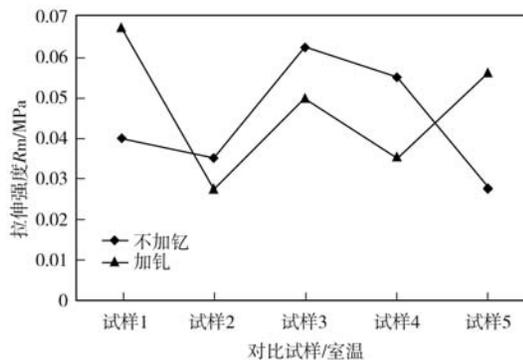


图2 加钇与不加钇试样室温拉伸性能

Fig. 2 Tensile properties of specimens with and without Yttrium at room temperature

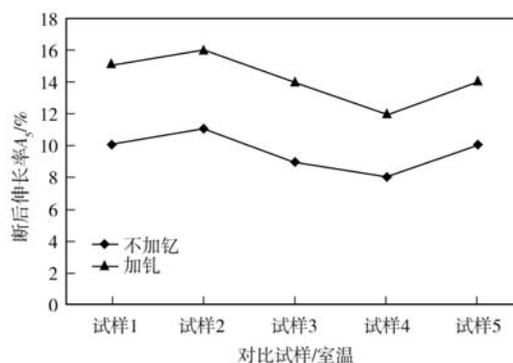


图3 加钇与不加钇试样室温断后伸长率对比图

Fig. 3 Elongation comparisons of specimens with and without Yttrium after breaking at room temperature

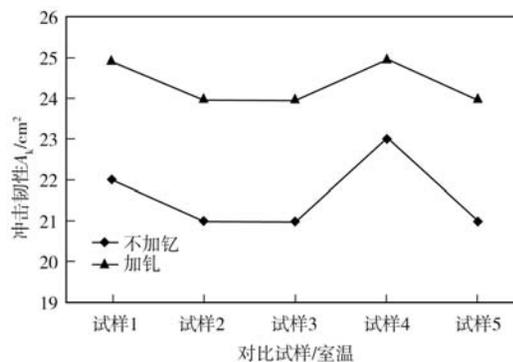


图4 加钇与不加钇试样室温冲击韧性对比图

Fig. 4 Impact toughness comparisons of specimens with and without Yttrium at room temperature

性能增长13.5%。这是因为稀土元素Y的原子半径较大，约为180 pm，而Ni和Cr原子半径仅为135 pm和140 pm，Y具有较低环境敏感镶嵌能，优先占据晶界位置，起到净化晶界作用，提高了晶界结合力，改善合金晶界塑性^[5-6]。

2.2 高温持久性能

按照HB5150—1996《金属高温拉伸持久试验方法》，分别对加钇、不加钇产品各5根试棒在环境温度800℃并施加206 MPa应力的条件下，直至试样断裂，持久试验在FC-20型高温持久试验机上进行。测得高温拉伸持久持续时间如图5所示。从图中可以看出，不加钇试样高温持久时间平均在50 h左右，而加钇后，试样持久寿命大多在60 h以上，持久寿命提升了20%左右。

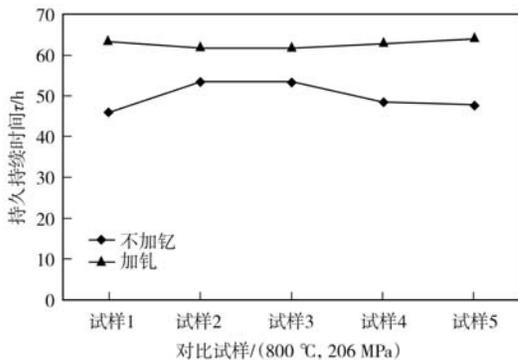


图5 加钇与不加钇试样高温持久性能对比图

Fig. 5 Comparison of high temperature endurance properties of specimens with and without Yttrium

主要因为稀土钇元素具有细化枝晶组织的作用^[7]；此外，稀土钇元素与O、N、S等杂质元素具有较强的亲和力，在熔炼过程中可以形成难熔化合物，起到脱O、N、S作用^[8]；另外，钇元素偏聚于晶界，延缓晶界滑动和裂纹的形成扩展，强化了晶界结合力，从而增强了合金的持久性能^[1]。

2.3 抗氧化性能

按照HB5258—2000《钢及高温合金的抗氧化性测定试验方法》，采用增重法，试验温度为950℃，试验总时间为100 h。试样表面研磨并洗净干燥后，放入恒重的坩埚中称重，随后在马弗炉中持续保温，每隔25 h试样连同坩埚称重。试验100 h的抗氧化性评级，采用50~100 h时间间隔内试样的重量增加值，按HB5258—2000公式(5)计算氧化速度，抗氧化试验结果见表3。从氧化速度结果来看，试样抗氧化性能均小于0.1 g/(m²·h)，评定为完全抗氧化，这是因为K4648合金含有高达32%~35%的Cr元素，抗氧化性能较好。从图6来看，不加钇试样氧化速度明显高于加钇试样，说明钇元素对K4648合金抗氧化有一定改善作用。钇元素化学性质活泼，在合金熔炼时，加入的金属钇迅速氧化，形成高温下稳定的Y₂O₃等氧化物，并以细小

表3 抗氧化性能试验结果
Table 3 Results of antioxidant test

| 试样 | 面积/cm ² | 原始质量/g | 氧化后质量/g | | | | 氧化速度/(g·m ⁻² ·h ⁻¹) |
|------|--------------------|----------|----------|----------|----------|----------|--|
| | | | 25 h | 50 h | 75 h | 100 h | |
| 加钇1 | 5.87 | 42.884 4 | 42.889 1 | 42.890 9 | 42.891 7 | 42.892 3 | 0.048 |
| 加钇2 | 5.86 | 41.034 3 | 41.039 1 | 41.040 9 | 41.041 6 | 41.042 2 | 0.044 |
| 加钇3 | 5.87 | 46.498 9 | 46.503 7 | 46.505 6 | 46.506 3 | 46.507 1 | 0.051 |
| 不加钇1 | 5.84 | 45.509 0 | 45.514 0 | 45.515 2 | 45.516 2 | 45.516 9 | 0.058 |
| 不加钇2 | 5.92 | 39.974 4 | 39.977 6 | 39.980 8 | 39.981 8 | 39.982 7 | 0.064 |
| 不加钇3 | 5.89 | 41.464 2 | 41.469 2 | 41.470 4 | 41.471 4 | 41.472 1 | 0.058 |

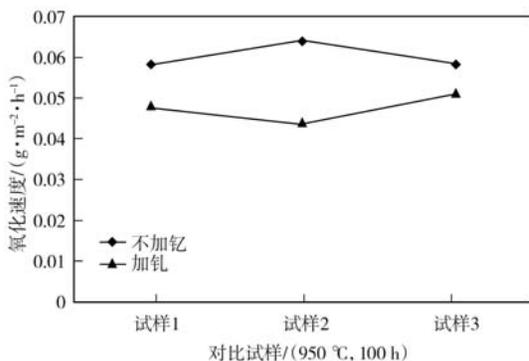


图6 加钇与不加钇高温抗氧化性能对比图

Fig. 6 Comparison of high temperature oxidation resistance

的颗粒弥散分布在晶界处，极大阻碍了镍离子和氧离子在氧化膜的扩散，增大氧化膜与基体的附着力。另外，钇的添加使得Cr择优氧化形成Cr₂O₃，且氧化膜致密度高，所以加钇后进一步降低了合金的氧化速度^[3, 9-10]。

3 结论

(1) 在K4648合金中添加0.02%的稀土元素钇后，对合金的塑性和持久性能影响较大。其中断后伸长率平均值由9.6%提升至14.5%，性能增长51.0%；冲击韧性平均值由21.5 J/cm²提升至24.4 J/cm²，性能提升13.5%；在环境温度800℃并施加206 MPa应力的条件

下, 试样持久寿命由50 h提升至60 h, 提升20%左右。

(2) 添加0.02%的稀土元素钇对合金室温拉伸强度影响不大。

(3) 添加0.02%的稀土元素钇能够降低合金氧化膜生长速率, 进一步提高K4648合金的在950 °C的高温抗氧化性能。

参考文献:

- [1] 张弛, 党乾, 刘国怀, 等. 稀土钇的开发及应用 [J]. 材料导报, 2023, 37 (3): 102-109.
- [2] 郭建亭. 几种微量元素在高温合金中的作用与机理 [J]. 中国有色金属学报, 2011, 21 (3): 465-475.
- [3] 赖灿伟, 张修海, 李伟洲, 等. Y含量对Ni-20Cr合金高温抗氧化性能的影响 [J]. 广西大学学报(自然科学版), 2014, 39 (6): 1426-1431.
- [4] 邓波, 冯涤, 王旭东, 等. 稀土元素钇对低膨胀合金GH909组织和性能的影响 [J]. 钢铁研究学报, 2003, 15 (7): 111-114.
- [5] 郭建亭, 周兰章, 李谷松. 高温结构金属间化合物及其强韧化机理 [J]. 中国有色金属学报, 2011, 21 (1): 1-34.
- [6] 周永军, 张国英. 镍基高温合金晶界区稀土元素与杂质交互作用的电子理论研究 [J]. 稀有金属材料与工程, 2007, 36 (12): 2160-2162.
- [7] PAN X L, YU H Y, TU G F, et al. Effect of rare earth metals on solidification behaviour in nickel based superalloy [J]. Materials Science and Technology, 2012, 28 (5): 560-564.
- [8] 史振学, 刘世忠, 李嘉荣. 稀土Y对单晶高温合金组织和高温持久性能的影响 [J]. 稀有金属材料与工程, 2014, 43 (5): 1138-1142.
- [9] JIN H M. Influence of yttrium implantation on oxidation behavior of Co-40CR alloy [J]. Journal of Rare Earths, 1999, 17 (1): 34-38.
- [10] 干梦迪, 种晓宇, 冯晶. 航空航天高温结构材料研究现状及展望 [J]. 昆明理工大学学报(自然科学版), 2021, 46 (6): 24-36.

Effect of Rare Earth Element Yttrium on Properties of Superalloy K4648

YAN Mi¹, HE Kai-ge², LIANG Xiao-gang²

(1. Changzhou University, Changzhou 213159, Jiangsu, China; 2. The 93145 Army of the People's Liberation Army of China, Changzhou 213112, Jiangsu, China)

Abstract:

After solid solution and aging, the samples of K4648 alloy without yttrium and with yttrium addition were prepared by the same process, using two formulations without yttrium and with 0.02% yttrium. Tensile test at room temperature, high temperature endurance test and anti-oxidation test were carried out respectively. The results showed that after adding 0.02% yttrium, the average elongation increased from 9.6% to 14.5%, the average value of impact toughness increased from 21.5 J/cm² to 24.4 J/cm², and the sample's durable life increased from 50 h to 60 h. However, it had little effect on the tensile strength at room temperature.

Key words:

rare earth; yttrium; K4648 superalloy