

功能材料 及其应用

张骥华 编著



机械工业出版社
CHINA MACHINE PRESS

功能材料及其应用

张骥华 编著



机械工业出版社

本书按金属功能材料、无机功能材料、有机功能材料、特殊功能材料四部分,系统、扼要地介绍了各种功能材料及其应用。金属功能材料部分包括高温合金,阻尼合金,弹性合金,膨胀合金,贮氢合金,非晶合金,磁性材料,电功能合金,形状记忆合金;无机功能材料部分包括半导体材料,高性能结构陶瓷,电功能陶瓷,敏感陶瓷,功能玻璃,微晶玻璃和纤维玻璃,光学晶体,激光晶体,电、磁、力、温度功能晶体;有机功能材料部分包括结构高分子,有机光功能材料,电功能高分子,化学功能高分子,高分子液晶,其他功能高分子,形状记忆高分子,医药功能高分子;特殊功能材料部分包括电、波、热、光功能复合材料,结构功能复合材料,梯度功能材料,纳米功能材料。

本书可供从事功能材料领域的产品设计人员、工程技术人员阅读,也可供相关专业在校师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

功能材料及其应用/张骥华编著. —北京:机械工业出版社, 2009. 1
ISBN 978-7-111-25480-5

I. 功… II. 张… III. 功能材料 IV. TB34

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 168863 号

机械工业出版社(北京市百万庄大街 22 号 邮政编码 100037)

策划编辑:陈保华 责任编辑:高依楠 责任校对:张晓蓉

封面设计:姚毅 责任印制:杨曦

三河市宏达印刷有限公司印刷

2009 年 1 月第 1 版·第 1 次印刷

169mm×239mm·31.25 印张·606 千字

0001—4000 册

标准书号:ISBN 978-7-111-25480-5

定价:55.00 元

凡购本书,如有缺页、倒页、脱页,由本社发行部调换

销售服务热线电话:(010) 68326294

购书热线电话:(010) 88379639 88379641 88379643

编辑热线电话:(010) 88379734

封面无防伪标均为盗版

序

除少数具有一定物理性能的材料，如磁性材料等，早已研发、应用以外，随着科学技术的发展，在 20 世纪后期，各具不同物理、化学、生物功能材料相继涌现，“功能材料”一词应运而生，并与以力学性能为主的“结构材料”交相辉映。尽管有时结构材料同时具有某些特殊性能，如钢中的不锈钢和水泥中的防冻和减声水泥，而功能材料也具有一定的力学性能，因此有人设想发展结构与功能一体化的材料。但一般材料或主要以其力学性能作为结构材料应用，或主要显示其物理、化学或生物性能作为功能材料应用，因此，将材料分为结构材料和功能材料两大类已普遍为材料界所认可。功能材料类别众多，特性各异，不同的材料具有不同的物理基础（如声、光、电等基础），或化学、生物基础。目前国内仅有少量全面介绍功能材料的著作，而研究材料和应用材料（包括机电产品的材料设计）人员普遍需要这类书籍。张骥华教授编著的《功能材料及其应用》一书，即将由机械工业出版社出版，正好顺应社会需求，甚感欣庆。

本书作者在上大学时攻读材料物理，以后又经研究生阶段精修学业。获得博士学位后，曾在中国科学院冶金研究所进行功能材料研究，再转入他的母校上海交通大学的材料学院工作，担任博导，教授“固体物理”及“材料相变”等课程。在教书育人的同时，继续对功能材料的相变课题作深入研究，发表了多篇颇有价值的论文，参与编写研究生教材。本书按金属材料、无机（陶瓷、玻璃、晶体）功能材料、有机功能材料及特殊（复合、梯度、纳米）功能材料分类进行叙述，颇为得体。本书内容丰富，编排得当，适合功能材料知识的普及提高，有利于材料专业人员的学习。本书的出版将对学术繁荣和我国的经济建设作出积极的贡献。为庆贺本书的出版，特略志数语，聊以为序。

徐祖耀

中国科学院院士
上海交通大学教授
《功能材料》刊物顾问

前 言

材料是人类文明的象征，材料的发展史就是人类文明的发展史。通常材料分成结构材料（structural materials）和功能材料（function materials）两大类。结构材料以使用材料的力学性质为基础，能在常温下承受外加载荷而保持其形状和结构稳定，它在物件中起着“结构力学性能”的作用。功能材料是指材料除具有结构力学性能外，还具有一种或几种特定功能的材料，如具有特殊力、电、磁、光、声、热、化学以及生物功能的新型材料，它是信息技术、生物技术、能源技术等高新技术领域和国防建设的重要基础材料，同时也对改造某些传统产业，如农业、化工、建材等起着重要作用。它具有特殊优良的力学、物理、化学和生物功能，在物件中起着一种或多种除结构力学性能外的特殊“功能”作用。

近代功能材料的概念是由美国贝尔研究所 J. A. MoMon 博士在 1965 年首先提出来的。但人类对功能材料的研究和应用远早于 1965 年，因为从材料本身来说，每种材料都具有力学、物理、化学等性能，只是受科学技术发展和应用需求的限制，除它的结构力学性能外，它的其他特殊功能性，如金属材料的导电性、磁性、弹性等，在相当一段时间内发展缓慢。从 20 世纪 50 年代以来，各种现代技术，如微电子、激光、红外、光电、空间、能源、计算机、机器人、信息、生物及医学等技术的兴起，强烈刺激了材料功能性的发展。同时，由于固体物理、固体化学、量子理论、结构化学、生物物理和生物化学等学科的飞速发展，以及各种制备功能材料的新技术和现代分析测试技术的发展，许多新的功能材料不仅已在实验室中研制出来，而且已批量生产和投入实际使用。它们赋予高技术以新的内涵，促进了高技术的发展和应用的实现。功能材料的发展、研究和应用已成为当前科学技术发展的重要支柱和人类社会文明的新里程碑。

鉴于功能材料的重要地位，世界各国均十分重视功能材料技术的研究。1989 年，美国 200 多位科学家撰写了《90 年代的材料科学与材料工程》的报告，建议政府支持的 6 类材料中，有 5 类属于功能材料。从 1995 年至 2001 年，每两年更新一次的《美国国家关键技术》报告中，特种功能材料和制品技术占了很大的比例。2001 年，日本文部省科学技术政策研究所发布的第七次技术预测研究报告中，列出了影响未来的 100 项重要课题，一半以上的课题为新材料或依赖于新材料发展的课题，而其中绝大部分均为功能材料。欧盟的第六框架计划和韩国的国家计划等，在他们的最新科技发展计划中，都把功能材料技术列为关键技术之一加以重点支持。

功能材料也是现代新型材料的代名词，代表了当前新材料发展的趋势。可以认为，现代新材料的发展主要是功能材料的发展。现代科学技术的迅猛发展，使得适应高技术的各种新型功能材料如雨后春笋，不断涌现。材料的功能性涉及全部各类材料，一种材料可集多种特殊功能于一体，它的应用又普及到各个领域，随着科学技术的日新月异，新的功能特性不断出现，应用领域不断扩展。由于功能材料本身的范围不能严格地界定，分类也很难作出清晰明确、达到完全合理统一的认识，故迄今还不能有一个公认的分类方法。现有的分类方法归纳如下：

1) 按材料类型分类，可分为金属材料、无机非金属材料（陶瓷、玻璃、非晶态）、有机功能材料（高分子、塑料）、复合功能材料（梯度材料）。

2) 按材料功能性质分类，可分为磁性材料、电性材料、光学材料、声学材料、力学材料、热学材料、化学功能材料。

3) 按使用领域分类，可分为电子材料、信息材料、仪器仪表材料、能源材料、核材料、航天航空材料、建筑材料、环境材料、生物医用材料。

由于一种材料本身具有多功能的性质，一种功能性质可包含多种不同的材料，而对特定的应用领域会有多种材料和多种功能的交叉情况。因此，难以达到各类工程技术专业人员，各行各业都普遍适用和理想的一种分类法。本书使用按材料类别的分类方法。另外，通常作为结构材料而使用的材料，由于现代科学技术的发展，它的力学功能也得到了新的延伸；由于新材料、新工艺的发展，展现了这些材料新的结构应用特性，使功能材料与结构材料的界限亦变得模糊。本书中对这些新的结构功能也作了部分阐述。

由于作者水平有限，书中的不足之处在所难免，欢迎广大读者批评和指正。

编 者

目 录

序

前言

第 1 章 金属功能材料 1

1.1 高温合金 1

1.1.1 高温合金的定义和发展 1

1.1.2 高温合金的特性和分类 2

1.1.3 高温合金的高温性能要求 4

1.1.4 提高高温合金性能的途径 和方法 5

1.1.5 高温合金的未来 9

1.1.6 高温合金的应用 12

1.2 阻尼合金 18

1.2.1 材料阻尼性能 18

1.2.2 阻尼合金的分类 21

1.2.3 阻尼合金的特性 27

1.2.4 阻尼合金的应用 29

1.2.5 阻尼合金的其他类型 31

1.3 弹性合金 32

1.3.1 弹性的基本概念 32

1.3.2 弹性合金的分类和应用 35

1.3.3 一般弹簧钢 37

1.3.4 耐腐蚀弹性合金 42

1.3.5 高温弹性合金 45

1.3.6 高导电弹性合金 47

1.3.7 恒弹性合金 49

1.4 膨胀合金 51

1.4.1 概述 51

1.4.2 膨胀合金的分类和特征 53

1.4.3 Fe-Ni 系膨胀合金 55

1.4.4 Fe-Ni-Co 系膨胀合金 58

1.4.5 Fe-Ni-Cr 系膨胀合金 61

1.4.6 Fe-Cr 系膨胀合金 62

1.4.7 其他膨胀合金 63

1.5 贮氢合金 65

1.5.1 贮氢合金概述 65

1.5.2 二元金属氢化物 66

1.5.3 贮氢合金的基本理论 69

1.5.4 金属贮氢合金类型 72

1.5.5 贮氢合金的应用 79

1.6 非晶合金 82

1.6.1 非晶态材料发展概况 82

1.6.2 非晶材料结构 84

1.6.3 非晶合金的形成 86

1.6.4 非晶合金的性能 88

1.6.5 非晶合金的应用 93

1.7 磁性材料 96

1.7.1 固体的磁性 96

1.7.2 永磁材料 99

1.7.3 软磁材料 105

1.7.4 磁微波铁氧体器件和微 波吸收 109

1.7.5 磁记录用的磁性材料及 磁泡 112

1.7.6 磁性材料的特殊用途 115

1.8 电功能合金 117

1.8.1 材料的电性能 117

1.8.2 电阻材料 119

1.8.3 电热材料 123

1.8.4 导电材料和超导材料 126

1.9 形状记忆合金 132

1.9.1 马氏体相变与形状记忆 效应 132

1.9.2 Ni-Ti 系形状记忆合金 135

1.9.3 铜-基形状记忆合金 139

1.9.4 铁基形状记忆合金 142

1.9.5 其他形状记忆合金 145

1.9.6 形状记忆陶瓷	146	2.8.1 激光理论基础	268
1.9.7 形状记忆合金的应用	149	2.8.2 固体激光器	271
参考文献	152	2.8.3 激光晶体类型	274
第2章 无机功能材料	154	2.8.4 目前使用的激光晶体及 应用	278
2.1 半导体材料	154	2.9 电、磁、力、温度功能晶体 ...	281
2.1.1 半导体材料的性质和 分类	154	2.9.1 电光晶体	281
2.1.2 半导体的晶体结构和 特性	156	2.9.2 光折变晶体	284
2.1.3 半导体中的杂质缺陷	164	2.9.3 压电晶体	289
2.1.4 典型半导体材料及应用 ...	166	2.9.4 声光晶体	291
2.2 高性能结构陶瓷	169	2.9.5 磁光晶体	293
2.2.1 结构陶瓷的种类	170	2.9.6 热释电晶体	294
2.2.2 结构陶瓷的强韧机理	178	参考文献	296
2.2.3 结构陶瓷材料的应用	187	第3章 有机功能材料	297
2.3 电功能陶瓷	194	3.1 结构高分子	297
2.3.1 绝缘陶瓷	195	3.1.1 高分子材料的定义、组成 和合成	297
2.3.2 介电、铁电陶瓷	199	3.1.2 高分子材料的命名、类型 和组成	298
2.3.3 压电、热释电陶瓷	205	3.1.3 工程塑料	299
2.3.4 导电陶瓷	208	3.1.4 合成橡胶与合成纤维	306
2.4 敏感陶瓷	210	3.1.5 合成胶粘剂和涂料	307
2.4.1 热敏陶瓷	211	3.2 有机光功能材料	310
2.4.2 压敏陶瓷	213	3.2.1 有机非线性光学晶体	310
2.4.3 气敏陶瓷	215	3.2.2 感光性高分子树脂	314
2.4.4 湿敏陶瓷	219	3.2.3 光致变色高分子	319
2.4.5 多功能化和智能化敏感 陶瓷	221	3.2.4 塑料光导纤维	321
2.5 功能玻璃	224	3.3 电功能高分子	324
2.5.1 光学玻璃	225	3.3.1 导电高分子材料	324
2.5.2 电解质玻璃	232	3.3.2 光电导高分子材料	331
2.5.3 光电子功能玻璃	237	3.3.3 高分子压电材料和热电 材料	332
2.6 微晶玻璃和纤维玻璃	242	3.3.4 高分子超导体	335
2.6.1 微晶玻璃	242	3.4 化学功能高分子	338
2.6.2 纤维玻璃	249	3.4.1 离子交换树脂	338
2.7 光学晶体	254	3.4.2 高吸水性高分子	343
2.7.1 线性光学晶体	255	3.4.3 高分子絮凝剂	347
2.7.2 非线性光学晶体	259	3.5 高分子液晶	350
2.8 激光晶体	268		

3.5.1 液晶的物理结构类型	351	材料	423
3.5.2 液晶化合物的化学结构 ..	354	4.1.4 光学功能复合材料	426
3.5.3 主链高分子液晶	357	4.1.5 热学和力学功能复合	
3.5.4 侧链高分子液晶	359	材料	428
3.5.5 液晶高分子材料的应用 ..	360	4.2 结构功能复合材料	430
3.6 其他功能高分子	363	4.2.1 聚合物基复合材料	430
3.6.1 磁功能高分子	363	4.2.2 金属基复合材料的种类	
3.6.2 功能性高分子分离膜	366	和基本性能	437
3.7 形状记忆高分子	376	4.2.3 陶瓷基复合材料	444
3.7.1 形状记忆高分子原理	376	4.2.4 水泥基复合材料	447
3.7.2 形状记忆聚合物的种类及		4.2.5 碳/碳复合材料	451
结构特征	379	4.2.6 混杂纤维复合材料	454
3.7.3 聚合物形状记忆特征	383	4.3 梯度功能材料	457
3.7.4 形状记忆聚合物的应用 ..	385	4.3.1 梯度功能材料的特点	457
3.8 医药功能高分子	392	4.3.2 梯度功能材料的设计	
3.8.1 医用高分子	392	和制备	458
3.8.2 药用高分子	406	4.3.3 梯度功能材料的应用	461
参考文献	414	4.4 纳米功能材料	462
第4章 特殊功能材料	416	4.4.1 纳米材料的特殊效应	462
4.1 电、波、热、光功能复合		4.4.2 纳米材料的制备	465
材料	416	4.4.3 纳米功能材料与应用	469
4.1.1 功能复合特性与分类	416	4.4.4 纳米技术在军事领域中	
4.1.2 电功能复合材料	418	的应用	484
4.1.3 吸声和吸波功能复合		参考文献	488

第 1 章 金属功能材料

1.1 高温合金

1.1.1 高温合金的定义和发展

高温合金是能在 $600 \sim 1200^{\circ}\text{C}$ 高温下仍能保持按设计要求正常工作的金属材料。其发展和使用温度的提高与航空航天事业的需要密切相关，它的使用温度不断提高和改善，应用范围也在不断扩大。现在它的应用领域已涉及舰艇、火箭、核反应堆等要求在高温下使用的零部件。

图 1-1 是一台航空燃气轮机，其中，由高温合金构成的重量占发动机重量的 70%。发动机的涡轮盘的温度、推力、油耗和寿命，都与所使用的高温合金的性能和质量密切相关。如把涡轮盘温度从 900°C 提高到 1300°C ，则发动机的推力将增加 130%，油耗大幅度下降。20 世纪 80 年代的波音 757 和 767，比 20 世纪 60 年代的波音 727 的油耗降低了 35%。波音 767 使用单晶涡轮叶片，使整个发动机的热效率提高 30% 左右。

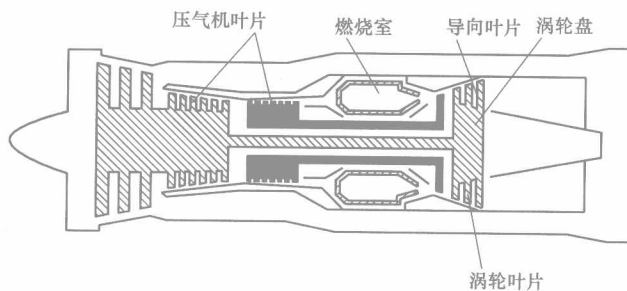


图 1-1 航空燃气轮机

1939 年英国 Mond 镍公司（后称国际镍公司）首先研制成一种低碳且含钛的镍基合金 Nimonic 75，但不久，性能更优越的 Nimonic 80 合金问世。该合金含铝和钛，蠕变性能至少比 Nimonic 75 高 50°C 。此后，该公司在合金中加入硼、锆、钴、钼等合金元素，相继开发了 Nimonic 80A、Nimonic 90 等合金，形成 Nimonic 合金系列。1942 年，Hastelloy B 镍基合金用于 GE 公司的 Bell P-59 喷气

发动机及其后的 I—40 喷气发动机。1944 年，西屋公司的 Yan Keel9A 发动机，则采用了钴基合金 HS 精密铸造叶片。在这一时期、美国的 PW 公司、GE 公司和特殊金属公司，分别开发出 waspall、M—252 和 Udmit 500 等合金，并在这些合金发展基础上，形成了 Inconel、Mar—M 和 Udmit 等牌号系列。20 世纪 40 年代到 50 年代中期，主要是通过合金成分的调整来提高合金的性能。真空熔炼技术的出现，合金中有害杂质和气体的去除，特别是合金成分的精确控制，使高温合金前进了一大步，出现了一大批如 Mar—M 200、IN100 和 B1900 等高性能的铸造高温合金。20 世纪 60 年代之后，定向凝固、单晶合金、粉末冶金、机械合金化、陶瓷过滤、等温锻造等新型工艺的研究开发蓬勃发展，成为高温合金发展的主要推动力。采用定向凝固工艺制出的单晶合金，其使用温度接近合金熔点的 90%。高温合金的发展过程如图 1-2 所示。

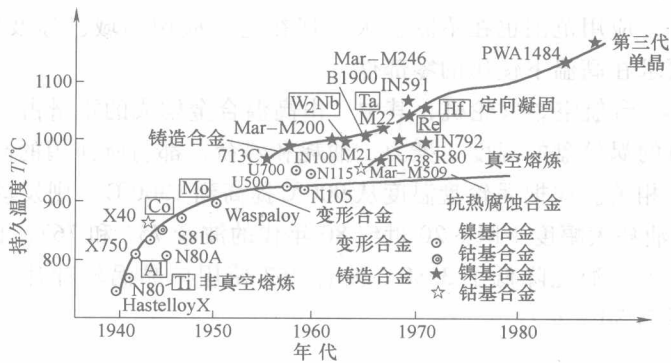


图 1-2 高温合金的发展过程

从 20 世纪 40 年代到 70 年代期间，镍基高温合金平均以每年提高 10 $^{\circ}\text{C}$ 的速度，使其使用温度几乎达到基体金属熔化的极限。随着人类飞向太空，核动力火箭、光子火箭的研制和发展，对高温的要求进一步提高，将超出金属高温合金的极限，需要发展其他类型的高温材料。

1.1.2 高温合金的特性和分类

高温合金是指以铁、镍、钴为基体，能在 600 $^{\circ}\text{C}$ 以上的高温及一定应力下长期工作的一类合金材料。在高温下合金能具有较高的强度，良好的疲劳性能、断裂韧性，以及强的抗氧化和抗热腐蚀性能，并保持良好的组织稳定性和可靠的使用性等综合性能。表 1-1 列出耐热合金和高温合金的分类。

1. 铁基（铁镍基）高温合金

铁基高温合金由奥氏体不锈钢发展而来，在 18—8 型不锈钢中加入钼、铌、钛等合金元素，使其在 500 ~ 700 $^{\circ}\text{C}$ 温度下的持久强度提高。例如美国的加工硬

表 1-1 耐热合金和高温合金的分类

耐 高 温 金 属 材 料	耐热钢	低合金耐热钢 铁素体系耐热钢 奥氏体系耐热钢		500℃ ↓ 700℃
	高温合金	铁基(铁镍基)高温合金 钴基高温合金 镍基高温合金 弥散强化合金	狭义 高温 合金	700℃ ↓ 1200℃
		定向凝固高温合金 钼基、铬基、钨基高温合金		

化型奥氏体耐热钢 Fe-25Ni-16Cr-6Mo，沉淀强化型 Fe-Ni-Cr，Fe-Ni-Co-Cr 系的 A286；Incoloy 901 等；德国、日本的 Fe-Cr-Mn、Fe-Ni-Cr-Mn 系；中国的固溶强化型和沉淀强化型的 GH130、GH135、GH140、K13、K14 等。

镍能起稳定奥氏体的作用；铬用于提高合金的抗氧化性和抗燃气的腐蚀性；钼和钨可强化晶界；铝、钛、铌用于沉淀硬化。其基体为奥氏体，主要强化相为 γ' ($\text{Ni}_3(\text{Ti、Al})$) 和 γ'' (Ni_3Nb)，以及其他微量碳化物、硼化物。铁基高温合金由于沉淀硬化型的组织不稳定，抗氧化性差，高温强度不够，仅可使用于 800℃，但其成本低，可用于制作一些使用温度较低的航空发动机和工业燃气机上的涡轮盘、导向叶片、涡轮叶片，以及一些承力件、紧固件等。

2. 镍基高温合金

以镍为基体， $w_{\text{Ni}} > 50\%$ ，可在 700 ~ 1000℃ 温度范围内使用。20 世纪 40 年代，英国首先研制的定名为 Nimonic 75 (Ni-20Cr-0.4Ti)，后来加入铝的 Nimonic 80 ($\text{Ni-20Cr-2.5Ti-1.3Al}$)；之后美国、前苏联、中国相继投产。最初采用变形加工，由于强度很高，变形困难，改用精密铸造，进而发展了定向凝固、粉末冶金、单晶等工艺。

镍基高温合金可溶解较多的合金元素，具有较好的组织稳定性，高温强度较高。强化相为有序的 A_3B 型金属间化合物 γ' ($\text{Ni}_3(\text{Ti、Al})$)、含铬的镍基合金，比铁基高温合金有更好的抗氧化性和抗腐蚀性。组织为 γ 奥氏体基体上弥散分布 γ' 相和硼化物等， γ 和 γ' 相的比例， γ' 相的分布、形态，对高温合金的性能都有影响。现代喷气发动机中的涡轮叶片几乎全部采用镍高温合金。

3. 钴基高温合金

w_{Co} 在 40% ~ 60% 的奥氏体高温合金，工作温度可达 730 ~ 1100℃。在 20 世纪 30 年代，钴基合金的最早研制是用于活塞式航空发动机中的涡轮增压器中。1942 年，美国首先研制成 Vitallium (Co-27Cr-5Mo-0.5Ti) 合金，后来加入 $w_{\text{Ni}} = 2.6\%$ ，将 w_{C} 降至 0.3%，以减少因碳化物析出引起的脆性，发展了 HA—21 和

X—40, 使用温度达 $850 \sim 870^{\circ}\text{C}$ 。在 20 世纪 60 年代, 生产出 WI—52 (Co-21Cr-11 (W-Mo)-2 (Nb-Ta)-Ni-C), X—45 (Co-25Cr-7.5 (W-Mo)-10Ni-0.25C), Mar—M509 (24Cr-7 (W-Mo)-3.5 (Nb-Ta-0.6C) 和 FSX—414 (Co-29.5Cr-7 (W-Mo)-10Ni-0.35C)。由于钴是一种重要的战略物资, 世界上大多数国家缺乏, 以致其发展受到限制。

一般钴基高温合金含 $w_{\text{Ni}} = 10\% \sim 22\%$ 和 $w_{\text{Cr}} = 20\% \sim 30\%$, 以及钨、钼、钽、铌等固溶强化和碳化物形成元素, 其含碳量较高, 是以碳化物为主要强化相的高温合金, 缺少共格类的强化相, 中温强度不如镍基高温合金; 但当温度高于 980°C 时, 其强度很高, 抗热疲劳、热腐蚀和耐磨腐蚀性都很佳, 适合于制作航空发动机, 工业燃气轮机, 舰船燃气轮机的导向叶片和喷嘴导向叶片以及柴油机的喷嘴等。

1.1.3 高温合金的高温性能要求

高温合金工作在 $600 \sim 1200^{\circ}\text{C}$ 高温, 高温性能要求: ①高温下的力学性能; ②高温下的抗腐蚀性能。

1. 高温下的力学性能

(1) 蠕变 这是指温度高于 $0.5T_{\text{熔点}}$ 下, 材料承受远低于屈服强度的应力时, 随着时间的持续增加而产生的缓慢塑性变形的现象。典型的蠕变曲线见图 1-3, 根据变形速率随时间的变化, 可将蠕变曲线分为三个阶段。

蠕变的第一阶段, 即蠕变的减速阶段。

随着时间的增加, 形变量增加, 变形速率降低, 见图 1-3 中的 AB 段。蠕变的第二阶段, 即恒定蠕变阶段, 此时蠕变变形速率随加载时间的延长而保持不变。见图 1-3 的 BC 段。蠕变的第三阶段为蠕变的加速阶段。蠕变变形速率显著增加, 当达图中的 D 点, 材料断裂。 t_r 为蠕变断裂时间, 温度越高, 承受应力越大, 蠕变断裂时间越短。

(2) 持久强度 这是指合金在一定温度、一定时间下的断裂强度。要求获得此条件下的最大强度, 是合金的重要高温性能, 以 $\tau = A\sigma^{-B}$ 表示。其中 A, B 为材料常数, τ 为时间 (h), σ 是应力 (MPa)。持久强度与温度梯度和波动, 材料的缺口和应力集中等因素有关。

(3) 热疲劳 随热循环应力增加, 循环温度或平均温度的增加而下降; 循环

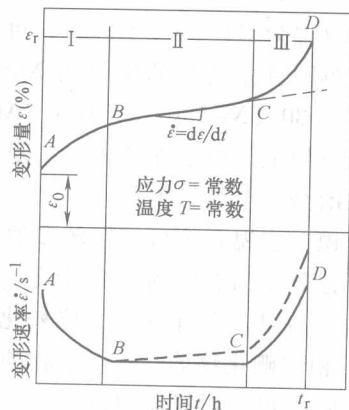


图 1-3 典型的蠕变曲线

频率增加,热疲劳强度增加。另外应力集中也会降低金属热疲劳强度。

(4) 松弛 零部件在高温长期应力作用下,其总变形不变,零部件所受的应力随时间的增长而自发地逐渐降低的现象。此为高温下合金内部组织不稳定引起。

提高位错在滑移面上运动的阻力,减缓位错扩散型运动过程,改善晶界结构状态,以增加晶界强化作用,或消除晶界在高温时的薄弱环节,以提高高温合金高温力学性能。

2. 抗腐蚀性

提高抗氧化、硫化、氮化、碳化、热腐蚀性,可采用在合金中加入其他元素,或在合金表面涂层的方法,如在合金的表面渗铝、渗硅或铬铝、铬硅共渗,陶瓷涂层等。

1.1.4 提高高温合金性能的途径和方法

1. 结构强化

(1) 固溶强化 加入其他元素,如不同原子尺寸的元素钴,钨,钼等,引起基体金属的点阵畸变;钨,钼可减缓基体金属扩散;钴降低合金基体的堆垛层错能,从而提高合金的高温稳定性。固溶强化与下列因素有关:

1) 溶质和溶剂原子大小差。溶质原子产生点阵畸变的长程内应力场,阻碍位错运动。

2) 溶质和溶剂原子的弹性模量的差别。改变溶质原子处的位错的弹性应力场。

3) 静电交互作用。晶体中刃位错产生的弹性畸变会引起费密能变化,导致金属导电电子从受压缩区域流向受拉伸区域,产生电偶极子。溶质原子的导电电子参与分布,使之成为一个带正电荷的离子;从而在它与位错之间出现短程的静电交互作用,使位错运动阻力增加。但这种作用比弹性交互作用要小很多。

4) 化学交互作用。溶质原子在面心立方金属中层错处的平衡浓度不同,这种不均匀分布,即所谓铃木气团(Suzuki气团)。它的强化作用比体心立方金属中的Contrell气团和Snoek气团产生的弹性交互作用要小一个数量级,但其稳定性较高,将位错从铃木气团脱钉出所需的激活能高达1eV。因此对于位错运动阻力,它的作用较大。

5) 短程有序原子。当溶质原子数量较多,并且异类原子之间的作用能不同于同类原子时,固溶体可能出现一定程度的短程有序。位错运动通过有序区时,由于全部或部分破坏原子有序关系而增加了位错运动阻力。

6) 层错能降低的强化。层错能是影响蠕变变形的重要因素。对纯金属而言,蠕变第二阶段变形速率与层错能的3.5次方成比例,低层错能合金的高温强度较

高。对于高温合金，降低合金层错能的固溶元素，有利于降低蠕变变形。可以粗略地把合金元素对层错能影响归纳为线性关系。合金元素对镍的层错能的影响依次递减： $W > Ti > Cr > Co > Cu > Fe$ 。

高温合金中、合金元素的固溶强化作用，首先是与溶质和溶剂原子尺寸因素差别相关联；此外，两种原子的电子因素差别和化学因素差别都有很大影响，而这些因素也是决定合金元素在基体中的溶解度的因素。固溶度小的合金元素较之固溶度大的合金元素，会产生更强烈的固溶强化作用，但其溶解度小又限制其加入量；固溶度大的元素可以增加其加入量而获得更大的强化效果。

(2) 沉淀强化 通过高温固溶后淬火时效的方法，使过饱和的固溶体中析出共格第二相的 γ' ， γ'' ，碳化物等细小颗粒均匀分布于基体上，产生阻碍位错运动，起到强化作用。 B_3A 有 Ni_3Al (γ') 及 Ni_3Ti (η) 两种。 γ' 相是共格析出的主要强化相； Ni_3Ti 不是共格强化相、但当含铝时，在析出 Ni_3Ti 前就先时效析出共格的 γ' 过渡相。第二相的错配度，大小和数量对强化影响很大。

1) 错配度。错配度 $\varepsilon = \frac{a_{\gamma'} - a_{\gamma}}{a_{\gamma}}$ 共格应力强化是 γ' 相强化的一个重要因素，错配度越大，强化越高。图 1-4 示出 Ni-Al-Me 合金高温最大硬度与错配度关系在 γ' 相强化的 Ni-Al 二元合金中加入铌、钽、钒、硅、锰、镓及碳等元素，高温硬度随晶格错配度线性增加，其 760℃ 高温抗拉强度也有相同变化趋势。

共格应力强化作用大约在 650 ~ 700℃ 以下有效 (约为 0.67 倍熔点温度)。高温下，错配度大的 γ' 及 γ' 相不稳定，倾向通过聚集长大和改变为位错型界面结构而松弛弹性应力。对更高温度使用的高温合金，错配度较小的 γ' 析出相更加稳定，这可以通过加入主要进入 γ 基体的合金元素，减小 γ - γ' 的错配度。

2) 沉淀相尺寸。 γ' 相大小是一个非常重要的参数，其存在

一个临界质点尺寸，临界尺寸处可获得最大的强化效果。临界质点尺寸与 γ' 相含量有关， γ' 相含量越多，临界尺寸越大。一般 γ' 相的体积分数少于 20% 时， γ' 相的适宜尺寸为 10 ~ 30nm， γ' 有共格应力。此时无论是镍基或铁基，质点大小的影响更大于 γ' 相含量的影响。 γ' 质点少量长大， γ' 质点间距增加较大，强度很快下降。对于短时强度和蠕变强度，其合适质点的大小是不同的。一般对蠕

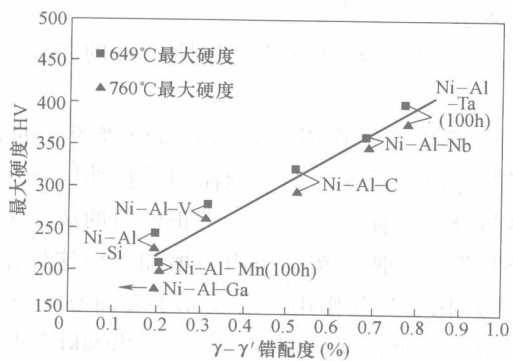


图 1-4 Ni-Al-Me 合金高温最大硬度与错配度 (871℃ / 50h 时效) 关系

变, 质点尺寸要小一些, 以使质点间距更小, 而变形速率与间距的平方成比例。当 γ' 的体积分数在 40% 以上, 临界尺寸比较大, γ' 相尺寸可达 200nm, 形貌为立方, 无共格应力, 此时 γ' 相尺寸的影响较小, 而 γ' 相含量及本质有更大影响。图 1-5 示出 Ni-Cr-Al-Ti 合金中 γ' 相尺寸对高温性能的影响。

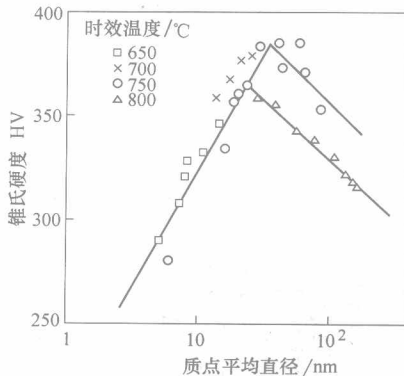


图 1-5 Ni-Cr-Al-Ti 合金中 γ' 相尺寸对高温性能的影响

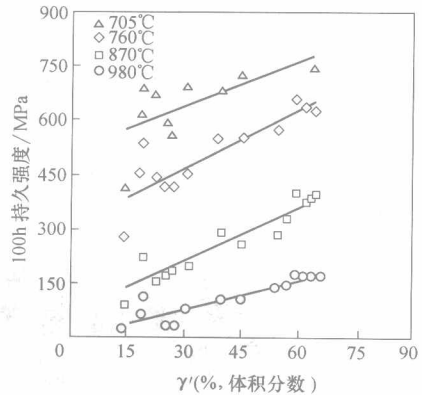


图 1-6 γ' 相含量对镍基合金性能的影响

3) 沉淀相含量。 γ' 相的量是获得强化效果的基本条件。对镍基合金, 可以通过加入铝、钛、铌等 γ' 相形成元素而大量增加 γ' 相含量, 也可以用钴、铁、铬等元素降低 γ' 相的溶解度来增加 γ' 相含量。镍基合金 γ' 相含量已从约 10% 增加到 65% 以上, γ' 尺寸也较大 (250 ~ 300nm)。图 1-6 示出 γ' 相含量对镍基合金性能的影响。对于镍基合金的 γ' 相含量的增加有所限制 (约 20% 体积分数)、过多的铝、钛会生成 β 相和 Ni_3Ti 相。

(3) 晶界强化 晶界在低温下是位错滑移的阻碍, 对于在低温工作的合金, 细化晶粒将有利于合金的强度提高。但是晶界在高温下易发生蠕变, 因此在高温下使用的合金希望减少晶界的粗晶结构; 另外为了提高晶界的高温强度, 通常采用控制有害杂质, 加入微量的硼、锆或稀土元素, 强化晶界。

1) 弯曲晶界。用特殊的方法得到弯曲的晶界, 可降低晶界滑移的速率。图 1-7 示出 GH220 高温合金的蠕变性能。在 850°C、343MPa 条件下, 从图中看出, 弯曲晶界有效地提高了合金的蠕变性能。

2) 控制有害杂质。这些杂质元素往往是低熔点的, 偏析在晶界, 并与基体生成低熔点的化合物或共晶体。如氮气、氧气、氢气含量, 对高级的镍基高温合金, 氧和氮的质量分数必须小于 10×10^{-6} , 一般的高温合金氮的质量分数约 $40 \times 10^{-6} \sim 50 \times 10^{-6}$ 。对合金的含硫和磷的质量分数控制在小于 5×10^{-6} , 可明显提高高温热强性。稀土和碱土元素对气体, 硫, 磷等有害杂质有较大的亲和

力,形成难熔化合物,起净化作用。

3) 强化晶界元素。这些微量元素有硼,钡,锆,镁,铅等,偏析于晶界,改善晶界第二相(碳化物等)的分布形态和分布,以及晶界附近区域的组织(如贫 γ' 区),从而改善晶界强度和塑性。图 1-8 示出 GH220 合金中镁对晶界碳化物 M_6C 相分布的改善。

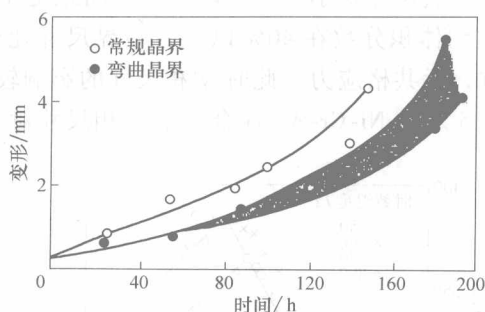


图 1-7 GH220 高温合金的蠕变性能

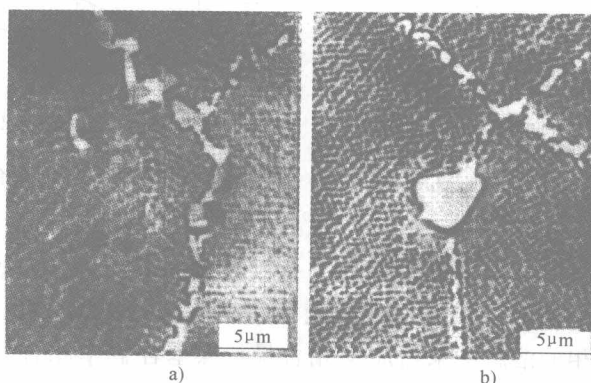


图 1-8 GH220 合金中镁对晶界碳化物 M_6C 相分布的改善

a) 无 Mg b) $w_{Mg} = 0.0048\%$

(4) 碳化物和氧化物强化 碳化物硬而脆,与基体呈非共格,阻挠位错切割。一些碳化物在高温下易溶解,低温可析出,高温具有一定的稳定性,不易长大。此类碳化物有 VC, $M_{23}C_6$, NbC 等,增加碳化物的含量和它的弥散度有利于提高强化效果,但过高的饱和度形成大块的碳化物析出,会引起脆性。通过粉末冶金方法,在合金中加入高温下保持稳定的细小氧化物颗粒,如 ThO_2 , Y_2O_3 , Al_2O_3 等,呈弥散分布,起到钉扎位错和阻碍位错运动的作用。

2. 工艺强化

(1) 定向凝固 由于高温合金中存在多种合金元素,塑性和韧性都很差,通常采用精密铸造工艺成形。铸造结构中的等轴晶粒的晶界,处于垂直于受力方向时,最易产生裂纹。叶片旋转时所受的拉应力和热应力,平行于叶片的纵轴,采用定向凝固工艺形成沿纵轴方向的柱状晶粒,消除垂直于应力方向的晶界,可使热疲劳寿命提高 10 倍以上。