

美国镍基高温合金

冶 军 编

科 学 出 版 社

美国镍基高温合金

冶 军 编

科 学 出 版 社

内 容 简 介

本书是一本工具书，汇集、整理了美国 52 个牌号的镍基高温合金的有关资料，包括：合金的性能、成分、生产工艺和使用情况等。

本书篇首以“镍基高温合金的发展概况”和“高温合金的强化原理”两文作为导论，以便读者能概要地了解镍基高温合金的发展状况、性能指标以及强化理论。

本书可供从事研制、生产和使用高温合金的部门的技术工人、科技人员和有关高等院校师生参考。

美国镍基高温合金

冶 军 编

*

科学出版社出版

北京朝阳门内大街 137 号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1978 年 4 月第 一 版 开本：787×1092 1/16
1978 年 4 月第一次印刷 印张：39 1/4 插页：3
印数：0001—8,560 字数：973,000

统一书号：15031·160

本社书号：930·15—2

定 价： 6.70 元

前 言

高温合金,也称热强合金,是制造现代航空发动机、液体燃料火箭发动机和各种燃气轮机的重要金属材料。三十多年来,随着航空技术的进展,高温合金在品种、质量和生产工艺方面都有了较大的发展;对合金的组织结构也进行了许多研究。镍基高温合金是应用最广泛的高温合金之一。遵照伟大领袖和导师毛主席关于“洋为中用”的教导,我们较系统地整理了美国主要镍基高温合金的有关资料,汇编成册,供国内从事有关工作和学习有关专业的同志参考。

本书收入美国镍基高温合金共 52 个牌号,除航空和动力工业目前常用的镍基合金外,也选编了少数正处于研究试制阶段的新合金。本书介绍了上述 52 个高温合金的有关全面性能数据,并包括合金的组织结构、一般生产工艺和使用情况。为便于概要地了解高温合金的发展状况、性能指标和强化理论,我们在篇首写了“镍基高温合金的发展概况”和“高温合金的强化原理”作为本书的导论,并在书末汇集了主要合金的成分和性能图表作为附录。

由于资料不够完整、有的也不够准确,加上我们水平有限,时间仓促,有些资料可能没有收集编入,错误之处也在所难免,请读者指正。

编 者

1975 年 10 月

3k473/2/

目 录

前言	(i)
镍基高温合金的发展概况	(1)
高温合金的强化原理	(48)
1. AF2-1DA	(61)
2. 713C	(71)
3. 713LC	(88)
4. Astroloy	(106)
5. B-1900	(110)
6. DCM Alloy	(120)
7. GMR-235	(124)
8. Hastelloy C	(132)
9. Hastelloy Alloy C-276	(140)
10. Hastelloy Alloy R-235	(144)
11. Hastelloy X	(150)
12. IN-100	(165)
13. IN-102	(184)
14. IN-731	(189)
15. IN-738	(191)
16. Inconel 600	(202)
17. Inconel 601	(219)
18. Inconel 617	(222)
19. Inconel 625	(228)
20. Inconel 700	(242)
21. Inconel 702	(249)
22. Inconel 718	(256)
23. Inconel 722	(302)
24. Inconel Alloy X-750	(306)
25. Inconel 751	(332)
26. M-252 (J-1500)	(335)
27. Mar-M200	(340)
28. Mar-M246	(368)
29. Mar-M421	(374)
30. Mar-M432	(384)
31. Nicrotung	(390)

32. René 41	(394)
33. René 62	(439)
34. René 63	(443)
35. René 77	(447)
36. René 80	(450)
37. René 85	(458)
38. René 95	(460)
39. René 100	(464)
40. TAZ-8	(467)
41. TAZ-8A	(471)
42. TAZ-8B	(478)
43. TRW-NASA VI-A	(484)
44. TRW-1900	(491)
45. TD-Ni	(494)
46. TD-NiCr	(522)
47. Udimet 500	(531)
48. Udimet 520	(544)
49. Udimet 700	(551)
50. Udimet 710	(576)
51. Waspaloy	(586)
52. WAZ-20	(610)
附录 1 镍基高温合金的成分和主要性能	(614)
附录 2 镍基高温合金的持久性能图	(622)
符号表	(624)

镍基高温合金的发展概况

当前燃气涡轮发动机用高温合金以镍基合金为主,在发动机的热部件中,叶片材料的使用条件最为苛刻。叶片材料的性能一般可代表高温合金的发展水平。下面是以叶片材料为主来叙述高温合金的现状和发展。

一、燃气涡轮叶片的工作条件及其对材料的要求

涡轮叶片是燃气轮机的关键部件,为了提高发动机的效率,必须不断提高涡轮燃气进口温度。先进航空发动机(CF6和JT9D改型)的燃气进口温度已达到1370°C,推力已达22.6吨。一般叶身部分的温度为650—980°C,叶根部分的温度为760°C左右。由于涡轮叶片承受气动力和离心力的作用,产生拉应力和弯曲应力。同时燃气流的高速脉冲,使叶片产生震动应力。叶身部分承受的拉应力平均为14公斤/毫米²,叶根部分承受的拉应力为28—56公斤/毫米²。因此叶片材料要有足够的高温拉伸强度、持久强度和蠕变强度。此外还要有良好的机械疲劳、热疲劳性能,抗氧化,抗热腐蚀性能和适当的塑性^[1-4]。

随着现代航空燃气涡轮的发展,要求材料能长时间使用。如美国的JT3D发动机的寿命为16000小时,英法合制的奥林普斯593的设计寿命为7500小时,英国的RB211发动机的设计寿命为23000小时。运输机用发动机一般要求5000—40000小时,工业燃气涡轮发动机要求5000—100,000小时的寿命。为了保证长期工作的可靠性,必须考虑叶片材料组织和性能的稳定性。特别是工业燃气涡轮使用含S和V较高的低级燃料,对合金产生严重腐蚀。如果用于舰船上,有海盐进入高温涡轮时,海洋气氛中钠盐与燃气中的硫化物生成Na₂SO₄,就会使这种硫化腐蚀加速进行^[5-8]。因此,对燃气涡轮叶片用的镍基合金提出了新课题。如果说以前主要工作是放在改善合金的机械性能方面。那末,由于要提高合金的使用寿命和适应各种腐蚀环境的要求,合金的长期稳定性和热腐蚀问题已成为当前合金发展和使用的关键,解决这些问题甚至比解决强度和塑性更为困难^[1,8-11]。

二、涡轮叶片材料的成分、元素作用及其对性能的影响

1. 发展简况

国外的一些先进发动机,高温合金用量为发动机重量的55—60%^[12]。用做涡轮叶片的主要是镍基合金。关于镍基合金发展简况介绍如下:

镍基高温合金是由镍铬电阻合金(Cr20, Ni80)发展来的。英美等国都开始于30年代末期。在英国由于当时Whittle喷气发动机的出现,要求比奥氏体不锈钢抗蠕变性能更好的板材和棒材。英国Mond镍公司(现称国际镍公司)1941年生产了加入少量C和Ti的Nimonic 75合金,用作短时使用的叶片材料,并广泛用作火焰筒材料,后来加入Al并增加Ti含量,不久发展了Nimonic 80合金^[18],加入B, Zr得到Nimonic 80A,这是最早发展的以Ni₃(Al, Ti)强化的涡

轮叶片材料. 为了进一步改善蠕变和持久性能, 以 Co 代替基体中部分 Ni, 发展了 Nimonic 90, 加入 Mo 得到 Nimonic 100, Nimonic 105 和 Nimonic 115 合金, 形成 Nimonic 系统. Nimonic 系的新合金是 Nimonic 93, 108, 109 和 120. 它们是通过提高冶炼技术、精确控制合金成分, 特别是调整 B 含量而得到的, 这些合金的性能分别优于 Nimonic 90, 105, 115 等合金^[13-16].

1939 年美国国际镍公司发展了 Ni—Cr—Fe 系固溶强化的 Inconel 600, 在此合金的基础上加入 Al, Ti 得到一系列以 γ' 强化的合金, 形成了 Inconel 系统, 其中 Inconel X-750 为加入 Al, Ti, Nb 的得到广泛应用的合金. 50 年代初期 Pratt & Whitney 飞机公司, 通用电气公司, 特殊金属公司分别研制出 Waspaloy, M-252 和 Udimet 500 等合金. 以后又陆续出现了一系列新合金, 形成了 Udimet, Mar-M 和 IN 系统, 美国高温合金逐年发展情况见图 1.

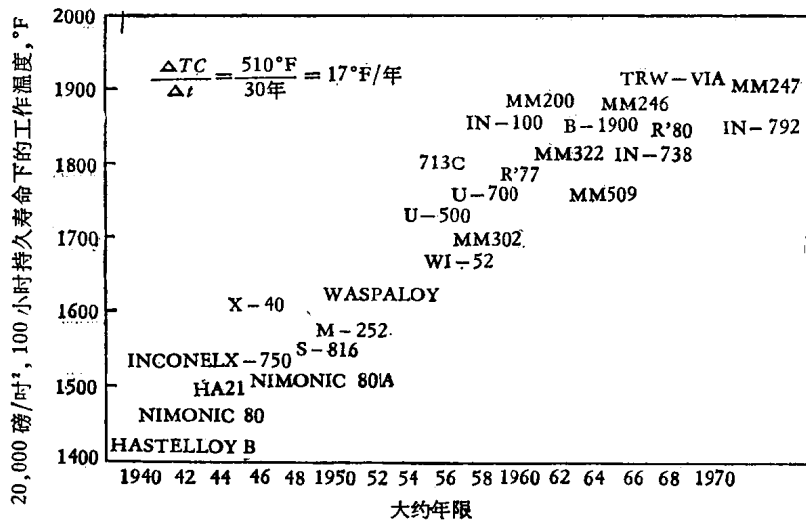


图 1 美国高温合金发展情况

1949—1950 年苏联开始仿制 Nimonic 80 和 Nimonic 80A, 称为 ЭИ 437 和 ЭИ 437A, 1952 年在 ЭИ 437A 中加入 B, 称为 ЭИ 437B. 同时开始在 Ni—Cr—Al—Ti 合金基础上加入 7%W 和 3% Mo, 1954 年研制成 ЭИ617, 1957 年研制成 ЭИ929 等一系列合金, 形成了 ЭИ 系统(图 2), 以后又出现更新的变形合金 ЭП57, ЭП220 和高铬的 ЭП99 等合金, 同时研制成 АНВ-300, ЖС-3, ЖС-6, ЖС6-К, ЖС6-КП 等铸造合金^[17].

涡轮叶片合金的发展速度平均每年提高约 10°C, 目前合金最高的使用温度为 1000—

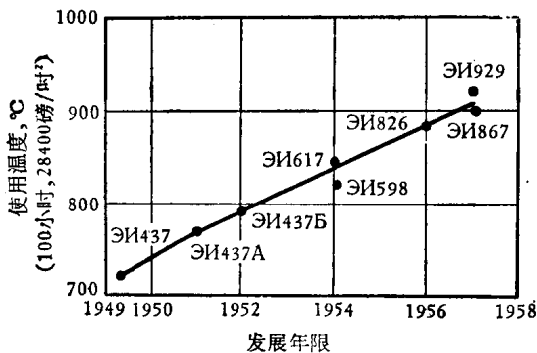


图 2 苏联高温合金发展情况

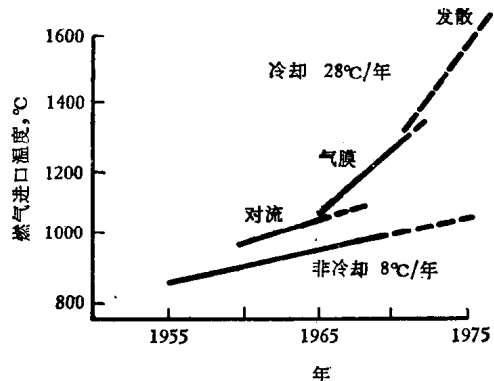


图 3 合金发展和空冷技术对提高燃气进口温度的贡献^[17]

表1 美国涡轮叶片合金成分^{1,10-22,823}

合金	C	Cr	Ni	Co	Mo	W	Nb	Ti	Al	B	Zr	其他	注
AF2-IDA	0.35	12	基	10	3.0	6.0	—	3.0	4.6	0.015	0.010	1.5Ta \leq 0.5Fe	
Alloy 713C	0.12	12.5	基	—	4.2	—	2.0	0.8	6.1	0.012	0.10	—	
Alloy 713LC	0.05	12.0	基	—	4.5	—	2.0	0.6	5.9	0.010	0.10	—	
Astroloy	0.06	15.0	基	15	5.25	—	—	3.5	4.4	0.03	—	—	
B-1900(PWA1455)	0.10	8.0	基	10	6.0	\leq 0.1	\leq 0.1	1.0	6.0	0.015	0.08	4.3Ta \leq 0.35Fe	
B-1910	0.10	10.0	基	10	3.0	—	—	1.0	6.0	0.015	0.10	7.0Ta	
DCM	0.08	15.0	基	—	5.25	—	—	3.5	4.6	0.08	—	5.0Fe0.10Cu	
Ford 406	—	6.0	基	10	1.0	8.5	2.0	2.0	4.5	—	—	6.0Ta	
GMR-235	0.15	15.5	基	—	5.25	—	—	2.0	3.0	0.06	—	10Fe	
GMR-235D	0.15	15.5	基	—	5.0	—	—	2.5	3.5	0.05	—	4.5Fe	
IN-100	0.18	10	基	15	3.0	—	—	4.7	5.5	0.014	0.06	1.0V	
IN-162	0.12	10	基	—	4.0	2.0	1.0	1.0	6.5	0.02	0.10	2.0Ta	
IN-643	0.50	25	基	12	0.5	9.0	2.0	0.25	—	—	0.25	3.0Fe	
IN-731	0.18	9.5	基	10	2.5	—	—	4.65	5.5	0.015	0.06	0.95V \leq 0.5Fe	
IN-738	0.17	16	基	8.5	1.75	2.6	0.9	3.4	3.4	0.01	0.10	1.75Ta \leq 0.5Fe	
IN-792	0.21	12.7	基	9.0	2.0	3.9	—	4.2	3.2	0.02	0.10	3.9Ta	
Inconel 700	0.12	15.0	46	28.5	3.75	—	—	2.2	3.0	—	—	—	
Inconel X-750	0.04	15.0	73	—	—	—	0.85	2.5	0.8	—	—	6.75Fe	
M-252(J-1500)	0.15	19	基	10	10	—	—	2.5	1.0	0.005	—	—	
Mar-M200	0.15	9	基	10	—	12.5	1.0	2.0	5.0	0.015	0.05	—	
Mar-M211	0.15	9	基	10	2.5	5.5	2.75	2.0	5.0	0.015	0.05	—	
Mar-M246	0.15	9	基	10	2.5	10	—	1.5	5.5	0.015	0.05	1.5Ta	

续表 1

合金	C	Cr	Ni	Co	Mo	W	Nb	Ti	Al	B	Zr	其他	注
Mar-M421	0.15	15.5		10	1.75	3.5	1.75	1.75	4.25	0.015	0.05	≤1.0Fe	
Mar-M432	0.15	15.5		20	—	3.0	2.0	4.3	2.8	0.015	0.05	2.0Ta	
MM002	0.15	9.0		10	10	—	—	1.5	5.5	0.015	0.05	2.5Ta, 1.5Hf, 1.0Fe	(713LC-Hf)
MM004	0.05	12.0		—	4.5	—	2.0	0.6	5.9	0.010	0.10	1.3Hf	(B-1900-Hf)
MM007	0.10	8.0		10	6.0	≤1.0	≤1.0	1.0	6.0	0.015	0.075	4.25Ta, 1.3Hf	
MM008	0.07	14.6		15.2	4.4	—	—	3.35	4.3	0.015	0.03	1.3Hf	
NX-188	0.04	—	基	—	18.0	—	—	—	8.0	—	—	—	
PWA1422 定向	0.11	9.0	基	10	—	12.5	1.0	2.0	5.0	0.015	—	1.5Hf	(Mar-M200-Hf)
René 41	0.09	19	基	11	10	—	—	3.1	1.5	≤0.01	—	—	
René 77	≤0.15	15	基	18.5	5.2	—	—	3.5	4.25	≤0.05	—	≤1.0Fe	
René 80	0.17	14	基	9.5	4.0	4.0	—	5.0	3.0	0.015	0.03	—	
TAZ-8B	0.125	6	基	5	4.0	4.0	1.5	—	6.0	0.004	1.0	8Ta	
TRW-VIA	0.13	6	基	7.5	2.0	5.8	0.5	1.0	5.4	0.02	0.13	9Ta, 0.5Re, 0.43Hf	
U-500(变)	0.08	18		18.5	4.0	—	—	2.9	2.9	0.006	0.05	—	
U-500(铸)	0.07	18		19	4.2	—	—	3.0	3.0	0.007	0.05	—	
U-520	0.05	19		12.0	6.0	1.0	—	3.0	2.0	0.005	—	—	
U-700	0.08	15		18.5	5.2	—	—	3.5	4.3	0.03	—	—	
U-710	0.07	18		15.0	3.0	1.5	—	5.0	2.5	0.02	—	—	
Unitemp-1753	0.24	16.25	基	7.2	1.6	8.4	—	3.2	1.9	0.008	0.06	9.5Fe	
Waspaloy	0.07	19.5	基	13.5	4.3	—	—	3.0	1.4	0.006	0.09	—	
WAZ-20	0.15	—	基	—	—	18.5	—	—	6.2	—	1.5	—	

1050°C,而先进发动机的燃气进口温度已达 1370°C. 这一差距需要采用冷却技术加以弥补,冷却技术的改进平均每年提高约 30°C,是材料改进速度的 3 倍. 如英国于 1960 年首次使用的空气冷却发动机(Conway)可提高进口温度 100°C, 70 年代初期的新型发动机 (RB211, Olympus, RB199)由于改进冷却技术可提高进口温度 300°C 以上^[1]. 冷却方式目前可分对流、气膜和发散三种,不同冷却方式和合金发展对提高燃气进口温度的效果见图 3.

2. 涡轮叶片用主要合金的化学成分(美、英、苏三国涡轮叶片合金成分见表1、2、3)

表 2 英国涡轮叶片合金成分^[13,23-24]

合 金	C	Cr	Ni	Co	Mo	W	Nb	Ti	Al	B	Zr	其 他
Nimonic 80A	0.05	20	基	—	—	—	—	2.3	1.3	0.003	0.05	
Nimonic 81	0.05	30	基	2.0	0.3	—	—	1.8	0.9	0.002	0.06	
Nimonic 90	0.08	20	基	17	—	—	—	2.5	1.5	0.003	0.05	
Nimonic 93	0.10	20	基	17	—	—	—	2.75	1.5	0.008	0.08	
Nimonic 105	0.15	15	基	20	5.0	—	—	1.2	4.7	0.006	0.10	
Nimonic 108	0.14	14.9	基	20	5.25	—	—	1.25	5.0	0.03	—	
Nimonic 115	0.16	15	基	15	3.5	—	—	4.0	5.0	0.014	0.04	
Nimonic 118	0.14	15	基	15	4.0	—	—	4.0	5.0	0.03	—	
Nimonic 120	0.04~0.08	12.5	基	10	5.75	—	—	3.6	4.6	0.025	0.05	
EPK55(IN-587)	0.05	28.5	基	20	—	—	0.7	2.3	1.2	0.003	0.05	
EPK57(IN-597)	0.05	24.5	基	20	1.5	—	1.0	3.0	1.5	0.012	0.05	
Nimocast-PK24	—	10	基	15.2	3.0	—	—	4.9	5.5	—	—	
Nimocast-258	0.2	10.6	基	20	5.0	—	—	3.8	5.1	0.02	—	
G94	0.08	9	基	10	4.0	4.0	4.0	—	6.0	—	—	
G104	0.08	5	基	15	3.5	8.0	—	—	6.0	0.10	0.05	8.0Ta
M20	0.10	10	基	10	4.0	—	—	5.0	5.3	0.015	0.12	—
M21	0.13	5.7	基	—	2.0	11	1.5	—	6.0	0.02	0.12	—
M22	0.13	5.7	基	—	2.0	11	—	—	6.3	—	0.6	3.0Ta

表 3 苏联涡轮叶片合金成分^[17-19]

合 金	C	Cr	Ni	Co	W	Mo	Al	Ti	B	Ce	其 他
ЭИ437Б	≤0.06	20.5	基	—	—	—	0.75	2.5	0.006	—	—
ЭИ445Р	≤0.08	18.5	基	—	4.5	4.5	0.7	2.5	≤0.01	≤0.01	≤4Fe
ЭИ598	≤0.12	17.5	基	—	2.8	5.0	1.4	2.4	≤0.01	≤0.02	0.9Nb
ЭИс17	≤0.12	15	基	—	6.0	3.0	2.0	2.0	0.005	—	0.3V
ЭИ826	≤0.12	14.5	基	—	6.0	3.2	2.6	2.0	≤0.015	≤0.02	≤5Fe, 0.3V
ЭИ867	≤0.10	9.0	基	5	5.0	10.3	4.5	—	≤0.02	≤0.02	≤4Fe, 0.6V ≤ 0.1Ba
ЭИ129	≤0.12	10.5	基	14	5.5	5.0	4.0	1.7	≤0.02	—	≤5Fe, 0.6V ≤ 0.1Ba
ЭИ157	0.1/0.2	9/12	基	14/16	5/7	4/6	3.7/4.7	2.0/2.8	≤0.02	—	0.2/0.8V ≤ 5Fe
ЭП99	≤0.1	21/24	基	5/8	6/8	3.5/5.0	2.5/3.5	1.0/1.5	0.005	0.02	≤5Fe
ЭП109	≤0.1	8.5/10.5	基	11/13	6.0/7.5	6.5/8.0	5.4/6.2	—	≤0.02	0.01/0.02	≤1.5Fe
ЭП220	≤0.08	9/12	基	14/16	5.0/7.0	5.0/8.0	3.9/4.8	2.2/2.9	≤0.02	—	0.2/0.8V ≤ 3Fe
ЭП238	≤0.08	7.5/9.0	基	13.5/16.0	6.0/8.0	3.0/5.5	6.1/6.7	—	≤0.02	≤0.02	≤1.0Fe
ЖС6	0.11/0.18	12.5	基	—	7	4.8	5.0	2.5	0.02	—	≤2Fe
ЖС6-К	0.12/0.2	11.5	基	4.5	5	4	5.5	2.8	0.02	—	≤2Fe
ЖС6-КП (变形)	0.1/0.15	10/12	基	5/9	3/5	5/6.5	4.3/5.0	2.6/3.5	≤0.02	≤0.02	≤1.5Fe
ЖС6-КП (铸造)	0.1/0.16	9/11.5	—	5/8	3/5	4/6	4.2/5.0	2.4/3.3	≤0.03	≤0.015	≤2.0Fe

根据表中和近年来新研制的镍基合金成分有如下特点:

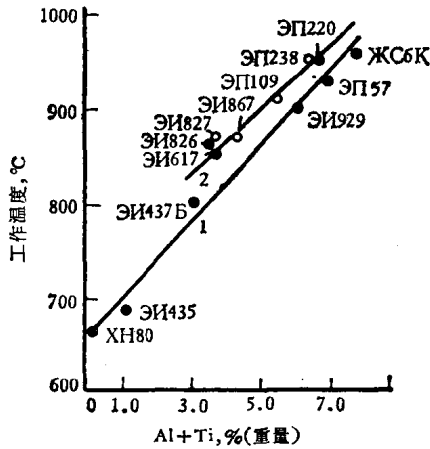
(1) 加入大量的 γ' 形成元素 Al, Ti, Nb, Ta

铸造合金 TRW-VI A 是当前性能最高的合金, γ' 形成元素之和已达 16%。统计表 1 中若干合金的 Al, Ti, Nb, Ta 的含量与高温强度的关系见表 4。

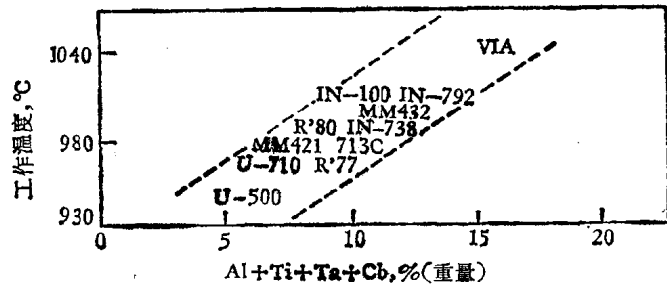
表 4 镍基合金中 Al, Ti, Nb, Ta 含量与持久强度的关系

合 金	Al + Ti + Nb + Ta	815°C, 100 小时 持久应力, 公斤/毫米 ²	980°C, 100 小时 持久应力, 公斤/毫米 ²
Mar-M246	8.5	56	19
AF2-1D	9.1	49	15
Mar-M211	9.7	53	17
IN-738	10.5	53	18
IN-162	10.5	46	18
Mar-M432	11.1	46	14
IN-792	11.3	51	15
B-1900	11.4	51	18
Ford406	14.5	60	22
TRWVIA	15.9	57	22

从表中看出, 一般 Al, Ti, Nb, Ta 总量越高, 持久强度越高, 但其中 Mar-M246 的 γ' 形成元素的总量最低, 持久强度却较高, 这是由于该合金的 W, Mo 含量较高 ($W + Mo = 12.5\%$) 的原因。而 IN-162 和 Mar-M432 合金的持久强度偏低, 是由于 W, Mo 含量较低之故。图 4^[2,19] 也反映出合金的使用温度随着 Al + Ti + Nb + Ta 的总量的增加而提高。但有人指出形成 γ' 元素的总量为 8—10% (重量) 时, 高温强度最好^[24]。



(a) 苏联镍基合金的工作温度(20 公斤/毫米², 持久 100 小时)和 Al, Ti 含量的关系
1. 含 Al, Ti 合金, 2. 只含 Al 合金



(b) 美国镍基合金的工作温度和 Al + Ti + Nb + Ta 含量的关系

图 4 合金的工作温度与 Al + Ti + Nb + Ta 总量的关系

(2) 加入大量的难熔金属固溶强化

美国早期的合金 (M-252, Waspaloy, Udimet 500 等) 主要以 Mo 强化, 但比较新的使用温度更高的合金, 特别是镍基铸造合金却同时加入大量的 W, Mo 或单独使用大量的 W (Mar-

M200—12.5%W, WAZ-20—18.5%W) 进行强化。大量应用的镍基合金 W + Mo 含量一般为 3—13%。苏联很早有人认为是 Mo 对镍基合金的耐热性能和塑性的影响最好,同时加入 10—15% (W + Mo) 则耐热性能更好^[25]。近来有人认为 Mo + W 的适宜含量为 6—9%, 而且 W/Mo ≥ 2 最好^[24]。据文献[26]报道,英美较新的合金中 W/Mo ≥ 5 , W + Mo 总量为 13%, 使用温度高于目前大量应用的 IN-100 和 Inco 713C (见表 5)。

表 5 英美某些铸造合金的 Mo + W 含量与持久强度的关系^[36]

合金	元素含量, %					14 公斤/毫米 ² , 100 小时下的工作温度, °C	比重, 克/厘米 ³
	Cr	W	Mo	Al	Ti		
Inco713C	12.5	—	4.2	6.5	0.8	985	7.9
In-100	10.0	—	3.0	5.5	4.7	1000	7.8
M21	5.7	11.0	2.0	6.0	—	1020	8.5
G104	5.0	8.0	3.5	6.0	—	1025	8.6
Mar-M246	9.0	10.0	2.5	5.5	1.5	1035	8.6
M22	5.7	11.0	2.0	6.3	—	1035	8.6
试验合金	3.0	未公布			—	1050	9.13

英国的镍基变形合金也主要用 Mo 强化而不用 W, 但使用温度较高的镍基铸造合金也含 W。近期发展的 G104, 含 8%W, M21, M22 含 11%W。总之, 为了提高合金的高温强度, 总的趋势是日益提高加入合金元素总量, 按表 1 统计结果, 大量应用的合金, 合金元素加入总量为 35—48%, 但有人认为合金元素总量以 30—40% 时强化效果最好^[24]。我们认为在高合金化的合金中, 强化效果首先应计算 W + Mo 和 γ' 形成元素的总量, 而 Co 和 Cr 居于次要地位, 合金的强度随着合金元素总量的增加而提高, 如目前镍基铸造合金中, 高温强度最高的 TRW-VI A 总量(不包括 Co, Cr)为 24.5% (最高), Mar-M200, Mar-M246, TAZ-8 等高温强度较好的合金, 合金元素总量都比较高。

为了得到更高的高温强度, 更多地加入合金元素, 1965 年以前是逐渐降低 Cr 含量, 以免出现有害相(如 σ)^[26]。然而由于降低 Cr 含量给抗氧化、抗腐蚀带来不利影响。为了解决抗热腐蚀问题, 一方面发展抗腐蚀的涂层, 如 Pratt & Whitney 公司 1972 年研究成功的真空蒸发沉积 Co-Cr-Al-Y 涂层, 作为 44200 马力的 TF4 燃气轮机的工作叶片和导向叶片的涂层, 使用寿命可达 50000 小时^[27]。另一方面发展了能长期使用, 抗热腐蚀的含 Cr 量较高的合金。如美国的 IN-738^[28,29,31,35], Mar-M432^[31,33,35] 和 Udimet-710^[30,31,32]。英国的 IN-587, IN-597^[34-36]。近来还在研究 Cr 含量更高的 ($\geq 30\%$ Cr) 合金。高温合金的发展过程(分三个阶段)见图 5^[37]。据报道^[38-40] 日本东芝公司研制成一种“CND”新型燃气轮机叶片用耐热合金(36%Cr, 0.7%Al, 1%Ti, 3.5%Mo, 5%Ta, 0.1%C, 0.15%B, Ni 基), 具有良好

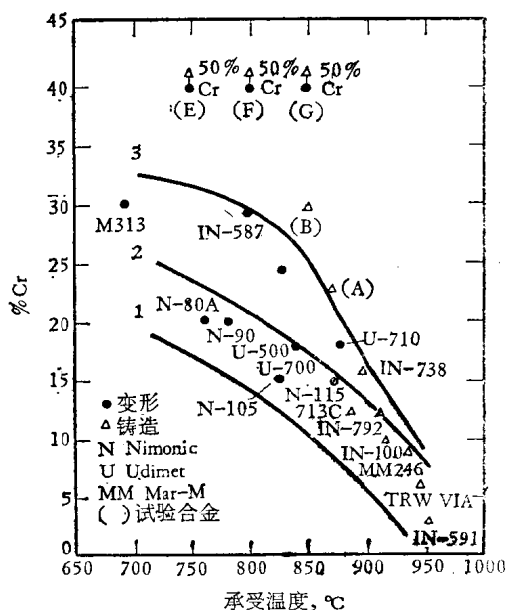


图 5 合金发展过程及使用温度与 Cr 含量的关系。1, 2, 3 表示发展的三个阶段

的抗腐蚀性能,据称叶片寿命为 100,000 小时以上,不受低级燃料中所含的大量 S、V 等元素的腐蚀。

(3) 加入微量的 B、Zr、碱土、稀土元素控制晶界状态和强化晶界

过去大量的工作证明,蠕变过程中镍基合金破坏的一般方式,主要是沿着垂直于应力方向的晶界进行。加入微量元素如 B($\sim 0.01\%$), Zr($\sim 0.1\%$)^[41-44], Ce($\sim 0.1\%$)^[44-47] 和 Mg($\sim 0.1\%$)^[47-51]能显著改善晶界状况,提高镍基合金的蠕变性能。

3. 合金元素的作用及其对性能的影响

复杂镍基合金中加入 10 多种大量元素和微量元素,现将各种元素的作用作一简要叙述:

Co, Cr, W, Mo 主要起固溶强化作用,也是碳化物形成元素^[44,52]。在广泛应用的镍基合金中,几乎都含有 10—20% 的 Cr。Cr 是稳定合金表面最重要的元素,它在基体材料的表面形成抗氧化和抗腐蚀的保护层^[25]。加入 Cr 可形成富 Cr_2O_3 层,它有低的阳离子空位,所以能阻止金属元素向外扩散和 O, N_2 , S 及其他有害元素向内扩散^[10]。能防止材料的氧化和热腐蚀^[7,9,53]。有人认为^[23]合金的抗热腐蚀性能主要与合金中的 Cr, Ti 含量有关,并提出以有效 Cr 含量作为指标评价镍基合金的抗热腐蚀性能。

$$\text{有效 Cr 含量} = \text{Cr} + 1.1(\text{Ti}) + 0.76(\text{Al})$$

但应该注意,过分提高 Cr 会降低 γ' 的固溶温度,因而也降低合金的高温强度。

Co 在 Ni-Cr 时效合金中对高温强度有良好作用,主要通过以下途径提高合金的高温性能:

(1) 降低 Ti 和 Al 在基体中的溶解度,因而增加强化相的数量^[44,54]。

(2) 强化 γ' , 变成 $(\text{Ni}, \text{Co})_3(\text{Al}, \text{Ti})$, 提高 γ' 相的固溶温度^[2,52,53]。例如 Nimonic80 合金, γ' 固溶温度为 840—880°C, 由于增加了 Co, Nimonic90 合金的 γ' 固溶温度提高到 900—940°C^[13,15]。

(3) 通过减少碳化物在晶界上的析出,以减少晶界贫 Cr 区的宽度^[54]。

(4) 降低基体的堆垛层错能,以发挥固溶强化作用^[54]。

此外, Co 还能改善镍基合金的热加工性能,塑性和冲击韧性^[7,44]。

W, Mo 主要进入合金固溶体,减慢 Al, Ti 和 Cr 的高温扩散速度,并增加扩散激活能,加强固溶体中原子间结合力,减慢软化速度。Mo 比 W 的效果更为显著,只有加入不小于 7—8% W 时才显著地改善合金的热强性^[44]。但是使用温度更高 ($> 1000^\circ\text{C}$) 时, W 的强化作用较显著,如高温性能较好的 Mar-M200, Mar-M246, TRW1800, TRW1900, M21, M22, G104 合金都含 8—13% W^[19,20,36]。使用温度可达 1093°C 的 WAZ-20 含 17—20% W^[55,56]。W, Mo 能显著增加镍基合金中 γ' 相的稳定温度,即提高 γ' 相的溶解温度。由于加入 W 降低了 Al, Ti 在基体中的溶解度,故增加了 γ' 的数量,从而提高了使用温度^[57]。W 在高 Ti/Al 的合金中,减少 Ti 原子的扩散速度,故能阻止 γ' 相向 η 相的转变过程^[58]。此外, W, Mo 均能改变 γ 和 γ' 之间晶格常数的错配度,因而也影响 γ' 的形态^[57,59,60]。

Al, Ti 是 γ' 相 $[\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})]$ 主要形成元素,通过 γ' 在基体内弥散分布,影响位错行为以强化合金。 γ' 中可溶解许多元素。Nb, Ta 主要进入 γ' , 因此认为 Nb, Ta 是强化和稳定 γ' 的主要元素^[7,61]。镍基合金的高温性能主要取决于 Al, Ti 加入总量和 Ti-Al 比,增加 Al, Ti 总量可明显提高 γ' 固溶温度和 γ' 体积分数^[52]。例如镍基合金中 Al + Ti 总量由 3% 增加到

4.5%,可提高 γ' 固溶温度110°C, γ' 数量增加近2倍^[62]。Nimonic系统合金中Al,Ti含量对 γ' 固溶温度的影响见表6。当前具有最好高温强度的合金,Al,Ti之和接近10%,Al,Ti,Nb,Ta之和为16%。低Ti-Al比(高Al,低Ti)合金,一般在较高温度下使用^[52,53,63]。高Ti-Al比(高Ti,低Al)对于良好的抗热腐蚀性能是必要的,Ti/Al=2.0时,合金同时具有良好的高温强度和抗热腐蚀性能。提高Ti-Al比增强抗热腐蚀性,但Ti-Al比过高则容易出现粗大片状 $\eta(\text{Ni}_3\text{Ti})$ 相,使合金脆化,强度和塑性都急剧降低^[64,65]。Ta(W也有同样作用)加入到合金中,除了主要强化 γ' 外,还能稳定Mc碳化物,在使用过程中推迟甚至阻止碳化物反应($\text{Mc} \rightarrow \text{M}_{23}\text{C}_6$),使基体内的Cr稳定,从而间接地起到了抗热腐蚀作用^[10,37]。Nb主要进入 γ' ,提高 γ' 的稳定性,并强化固溶体,此外,还能提高合金的焊接和工艺性能,如苏联的ЭИ698和美国的Inconel718^[24,66,67]。

表6 合金中Al,Ti含量与 γ' 固溶温度的关系

合金	Al + Ti, %	γ' 固溶温度, °C
Nimonic80A	3.6	840—880
Nimonic90	4.0	900—940
Nimonic105	5.9	1020—1060
Nimonic115	9.0	1140—1160

加入适量的B,Zr能显著提高合金的持久寿命,降低蠕变速率,并显著改善持久缺口敏感性^[42],提高合金的塑性和加工性能。当只加入其中一种时,B的作用比Zr显著,但同时加入B,Zr的合金的性能最好(见表7)^[42,43,68]。

表7 B,Zr对镍基合金持久、蠕变性能的影响^[43]

合金	B, %	Zr, %	第二阶段最小蠕变速度, %/小时	持久寿命, 小时	延伸率, %	面缩率, %
未加	0.0002	<0.01	0.0160	45	2	1
			0.0060	52	2	1
+ Zr	0.0004	0.19	0.0036	147	5	5
			0.0095	134	6	8
+ B	0.0089	<0.01	0.0018	429	10	11
				394	7	8
+ B + Zr	0.0088	0.01	0.0004	666	17	16
				0.0003	627	12

加入过多的B,在晶界上形成硬而脆的化合物,有时还是低熔点的,是降低热加工性和塑性的因素^[68]。

B,Zr主要存在于晶界上,其作用可以认为是改善晶界形态。高温下晶界扩散迅速,是位错容易攀移的通道,一种理论认为B和Zr原子富集在晶界上,填满空位和晶格缺陷,可减慢晶界扩散过程,降低位错攀移速度,从而强化了合金^[53,68,69]。另一种理论(已为试验证实)认为晶界上的B,Zr能抑制 M_{23}C_6 碳化物早期聚集,延缓晶界裂纹的发生。例如,不含B,Zr的Udimet 500合金,在蠕变的第一阶段(23小时)晶界开始出现裂纹,而含B,Zr的合金,直到蠕变第三阶段(214小时)仍未发生^[43,53]。此外,B,Zr也减少C向晶界上偏析,增加了晶内碳化物的数量,这也可以提高合金的蠕变抗力。第三,晶界上的B,Zr改变了界面能量,有利于改变晶界上第二相的形态,使之更易于球化,提高晶界强度,也提高了合金穿晶转变为沿晶断裂的温度^[70,71]。

有些合金(WAZ-20)加入1.4—1.6%Zr和0.1—0.2%C是为了生成稳定的晶界碳化物,

防止高温下的晶界滑移,提高合金的持久强度^[72]。

镍基合金中含 0.005—0.05% Mg,可显著地提高合金的持久性能和塑性^[49,50],减少晶界碳化物、硼化物和硫化物的数量,提高晶间结合力,改善加工塑性^[49,51,73,74]。加入 Mg 量过高,生成 Ni-Ni₂Mg 共晶(熔点 1095℃)反而恶化热加工性能^[48,51]。对于高 Cr 含量的镍基合金(IN-597) Mg 的适宜加入量为 0.01—0.03%^[73]。Mg 含量对 Ni—21.5Cr—13.5Co—4Mo—2Nb—2.5Ti—0.2Al—0.05C 合金的持久寿命和塑性的影响见表 8^[49]。

表 8 Mg 含量对镍基合金持久性能的影响

Mg 含量, %	持久寿命, 小时 (650℃, 70 公斤/毫米 ²)	延伸率, %	面缩率, %
0	122—188	9.5—17	11—30
0.013	243.5	24	53.3
0.016	278.3	31	59.5
0.022	414.1	30	61.4
0.027	467.3	29	62.8
0.049	421.9	28	53.4

加入 0.1% La 族元素能稳定地富集在基体晶界上,用这些元素对镍基合金进行微区域合金化,可影响晶界析出物的分布和形态,并通过净化晶界提高合金的热强性和加工性能。由于加入 Ce、La 等元素,合金在高温退火时促使晶界形成链状碳化物,改善合金的瞬时和持久性能。如对高 Cr 的 XCC6K 分别加入 0.06% 的 Ce, La, Nd, Pr, 晶界析出物由连续网状变成链状,改善了合金性能^[46]。又如,往 ЭИ437 中分别加入 0.1% 的 Ce, La, Nd 和混合稀土,可提高持久寿命 3—5 倍,并明显改善合金在 1000—1200℃ 下的工艺塑性,其中以 Nd 的作用最大。合金中稀土元素的残余量应尽可能低(0.002—0.007% 或更低),当超过 0.015—0.025% 时,则降低塑性。稀土元素对合金性能的有利影响是因为对合金,特别是晶界起净化作用,使合金中 O₂, H₂ 含量降到 1/2—1/4, 稀土元素有强烈脱硫作用,与合金中的硫和其他有害杂质化合成高熔点化合物(如 NdS—2200℃, Nd₂S₃—2040℃),从而提高了持久性能和工艺性能^[44,45]。此外,稀土元素还能提高合金氧化膜的表面稳定性,生成 (Cr, La)₂O₃, 阻止氧的扩散穿透,因此防止了合金的早期破坏^[44,75]。La 加入到镍基合金中,还能提高抗热腐蚀性能,使艇船用燃气涡轮叶片的抗热腐蚀性能提高 10 倍^[76]。适当加入量为 0.2%, 加入过量,则在晶界上形成 Ni₃La, 降低持久性能^[77,78]。Ce 也有同样作用,如 Udimet 500 和 Udimet 700 加入 0.2% Ce, 可提高抗腐蚀性能 3—10 倍^[6]。

关于微量 B、Zr、稀土、碱土元素显著改善合金性能的机理,目前尚未完全清楚,一般认为加入这些元素改善了晶界状态,提高晶界强度。与此相似,从 60 年代初期到现在,不少人作了往镍基合金中加 Hf 的研究。B-1900, Alloy 713Lc, Udimet 700, Mar-M200 和 Mar-M246 等合金加入 1.3—2.0% Hf 能提高这些合金的室温和中温(760℃)强度和塑性^[79-82]。几种镍基合金及其加 Hf 改型合金的机械性能,见表 9。

定向结晶的 Mar-M200 合金中加 2% Hf, 可明显提高 760—980℃ 范围内的横向持久寿命、持久塑性和拉伸塑性,而不损害纵向性能,见表 10^[83]。由于加 Hf 强化了晶界,提高了塑性,所以在高温下从晶界(脆性)破断转变为晶内(韧性)破断。研究证明加入 1% Hf 对组织和性能没有改善,加入 2% Hf 最为适宜,低于 1.5% 或超过 3.5% 则持久塑性迅速下降^[84,85]。

表9 加 Hf 对几种合金性能的影响^[82]

性能 ^(a)	B-1900	B-1900-Hf ^(b)	713LC	713LC-Hf ^(c)	U-700	U-700-Hf ^(d)	Mar-M 246	Mar-M246-Hf ^(e)
室温拉伸								
拉伸强度,公斤/毫米 ²	80.5	89.0	70.0	91.0	89.0	107.0	101.5	117.6
0.2%屈服强度,公斤/毫米 ²	73.5	75.6	67.2	69.3	80.5	77.7	83.3	98.0
延伸率,%	6	9	4	13	6	17	4	6
面缩率,%	8	14	10	18	14	21	6	8
760°C持久								
59.5公斤/毫米²								
寿命,小时	—	—	24	63	49	69	700	—
延伸率,%	—	—	2.4	4.8	4.8	7.3	5	—
66公斤/毫米²								
寿命,小时	19	86	—	—	—	—	—	—
延伸率,%	1.6	4.8	—	—	—	—	—	—
70公斤/毫米²								
寿命,小时	—	—	—	—	—	—	80	102
延伸率,%	—	—	—	—	—	—	未测得	4

(a) Martin 金属公司许多炉号平均值。
 (b) 1.55%Hf. (c) 1.42%Hf. (d) 1.3%Hf. (e) 2.0%Hf.

表10 加 Hf 对定向结晶 Mar-M200 合金横向持久性能的影响^[83]

试验温度,°C	应力,公斤/毫米 ²	持久寿命,小时		延伸率,%	
		2%Hf	无 Hf	2%Hf	无 Hf
760	59.5	780	0.3	4.2	0.8
760	70.0	170	加荷即断	5.3	0.1
870	42.0	120	15	9.8	1.6
980	17.5	125	75	7.6	1.9

加 Hf 后引起下列组织变化^[81,83,90].

- (1) 改变 γ' 形态,由立方体形变为树枝状晶体,增加了 $\gamma + \gamma'$ 共晶数量,同时也增加了晶界附近的块状 γ' 数量;
- (2) 由于晶界附近富 Hf 的树枝状 γ' 的发展,使晶界由平面接触变成弯曲状态(见图6);
- (3) 改变了晶内碳化物形态,MC由连续的变成块状的;
- (4) 改变了时效时在晶界析出的富铬的 $M_{23}C_6$ 的大小和分布.

由于上述组织变化,特别是形成大量沿晶界排列的富 Hf γ' [$Ni_3(Al, Ti, Hf)$], 提高了晶界强度和塑性;而强化的晶界比周围 $\gamma-\gamma'$ 基体的强度高,可以抑制严重的塑性变形,从而阻止或延缓了晶界裂纹的发生和发展. 加 Hf 后引起的弯曲晶界提高了蠕变时晶界滑移阻力,因而提高了合金的蠕变和疲劳强度^[84,85,87,89].

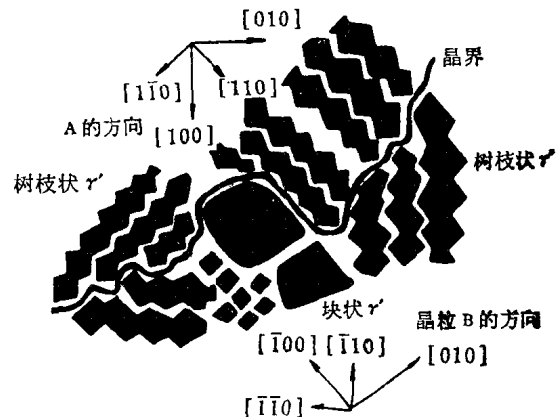


图6 加 Hf 的镍基铸造合金弯曲晶界示意图^[86]