

· 国外冶金 ·

高温合金 的相计算及其应用

上海科学技术情报研究所

高 温 合 金
的 相 计 算 及 其 应 用

上海科学技术情报研究所出版
新华书店上海发行所发行
上海商务印刷厂印刷

开本: 787×1092 1/16 印张: 7 字数: 168,000

1974年6月第1版 1974年6月第1次印刷

印数: 1—6,300

代号: 151634·178 定价: 0.80 元

(只限国内发行)

前 言

本书主要介绍高温合金的化学成份与生成金属间化合物 σ 相之间的关系。通过计算合金剩余基体组成的平均电子空位浓度,以判定该合金能否形成脆性的 σ 相,从而确定该合金能否长期安全使用,也可以用此方法设计新的合金成份,以及控制边缘合金的生产。

遵照伟大领袖毛主席“洋为中用”的教导,我们在上海钢铁研究所、上海交通大学等单位的大力支持下,选择了国外有关高温合金的相计算方面的文章编译成册,以供冶金、航空方面广大科技人员参考。

由于我们编译水平有限,如有错误和不当之处,请读者批评指正。

编 者

1973年11月

毛主席语录

外国一切好的经验、好的技术，都要吸收过来，为我所用。

社会的财富是工人、农民和劳动知识分子自己创造的。只要这些人掌握了自己的命运，又有一条马克思列宁主义的路线，不是回避问题，而是用积极的态度去解决问题，任何人间的困难总是可以解决的。

任何新生事物的成长都是要经过艰难曲折的。在社会主义事业中，要想不经过艰难曲折，不付出极大努力，总是一帆风顺，容易得到成功，这种想法，只是幻想。

目 录

从奥氏体超合金的组份判定存在的 σ 相	1
镍基超合金的现代观点	13
钴基合金的一个现代观点	30
在过渡元素的三元合金系统中的中间相	51
用于燃汽涡轮叶片的镍基弥散硬化合金的选择	59
相计算述评	62
某些工业合金化的实践及其基础	73
镍基超合金中 σ 相的发生、影响和控制	83

31833

从奥氏体超合金的组份判定存在的 σ 相

近代技术文献已经阐述了二元和三元合金的电子浓度与形成 σ 相和金属间化合物相的理论关系。这些相同的理论通过一些修正就可以应用于复杂的沉淀强化合金,例如:铁基超合金、钴基超合金、镍基超合金以及不锈钢。因为这些复杂的合金通常在它沉淀析出 σ 相之前,就有碳化物和其它相。因为这些沉淀析出相的特性和数量必须首先考虑,因此下面的普遍公式适用于合金的剩余基体组份。

$$\bar{N}_v = \sum_{i=1}^n m_i (N_v)_i$$

式中: $\bar{N}_v$ ——平均电子空位数

m ——各元素的原子百分数

N_v ——各元素的独立电子空位数

这个总和就表示该合金是否会形成 σ 相, 当这个计算(是用电子计算机进行的)系统地应用于已经知道了相分析的合金时, 在某一截止平均电子空位数时, 表示这些合金是处于没有 σ 相到倾向于形成 σ 相之间。当平均电子空位数高于这一平均电子空位数时, 就形成 σ 相, 而平均电子空位数低于此数时就不形成 σ 相。然而这个方法必须从整个实际成份中减去沉淀析出非所需相的那部分, 这个方法可以减少炉次对比来估价合金是否不形成 σ 相或倾向形成 σ 相。

由于不断地运用 Eidsin 技术和物理冶金学家的逻辑学的结果, 结构材料已发展到具有温度范围为 530~1,370°C 的强度和延性的超合金。作为研究的各种工具如电子显微镜、相分析和计算机已得到广泛的应用, 而这种努力实际上不仅是科学而且是一种艺术。本文的目的就是在于描述以及用图解的方法说明某些基本理论的运用, 试图从技术上改变这些合金系中的某种脆性因素。

特别是在这里所谈到的工作中, 运用周期表中周期集结关系, 显示一次奥氏体组织(面心立方组织)中可能出现的金属间相的形成。已经发展了的计算公式也可以运用于新合金的设计和已知合金的评价, 从而在合金的试制和评价中, 就减少了许多不必要的工作。

超合金的合金化概念和组织特征

奥氏体超合金的强化是以下列三种主要机理予以解释的:

- 1) γ' 的沉淀;
- 2) 碳化物的形成;
- 3) 可溶的难熔金属的固溶强化。

第一个原理基于添加铝和钛; 第二个原理基于碳和形成碳化物的元素; 而第三个原理则基于添加钼和(或)钨。一定量的铬含量通常是保证抗氧化或抗腐蚀, 但是它也是一重要的形成碳化物元素。

图1是一个典型的镍基超合金的组织示意图和电子显微镜照片, 此合金为特殊金属公司

生产的 Udimet 700(Ni-17Co-15Cr-5Mo-4Al-3Ti-0.07C)。它的标准热处理制度: 1,170°C

保温 4 小时, 空冷; 1,080°C 4 小时, 空冷; 840°C 24 小时, 空冷; 760°C 16 小时空冷, 它在 840°C 在应力的作用下的寿命是 1,000 小时, 其组织特征是:

1) A 是在热处理中形成并且在持久过程中长大了的 γ' (A) 的均匀沉淀。

2) 从金属中沉淀出的 MC 型碳化物(B) (仅在示意图中表示出来), 在这些合金中, MC 型碳化物显然是 (Ti, Mo)C。

3) 在热处理和持久过程中长大了的沿晶界分布的 $(Cr, Mo)_{23}C_6$ (C), 在电子显微镜照片(图 2)中比图 1 中明显些。

4) 覆在碳化物粒子上的 γ' (D)。

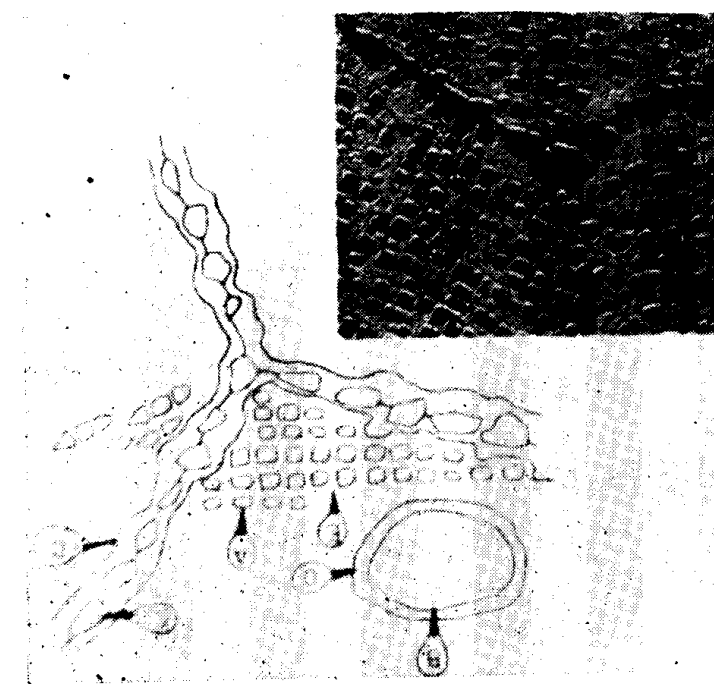


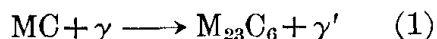
图 1 一个具有明显特征的典型镍基超合金电子显微镜组织 腐蚀剂: 20% H_3PO_4
 $\times 10,000$ 复制时大约缩小 46%

5) 基体(E)显然含有镍、钴、钼和铝, 时效温度较低时在基体中沉淀析出细小的 γ' 相粒子(仅在电子显微镜照片中才看得见)。

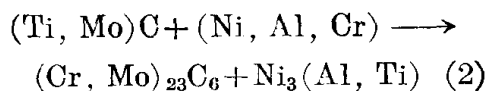
这些相的沉淀机理如下:

1) 由于浓度梯度的周期性发展, 颗粒状的 γ' 相以平面波的形式沿着(100)方向, 从过饱和的基体中紧密地沉淀析出^[1]。

2) $(Cr, Mo)_{23}C_6$ 在晶界上具有某种强烈的成核倾向性, 它与 γ' 一道在较低的温度下形成($\sim 816^\circ C$), 因此, 它使基体中的碳和钛减少了, 所以 (Ti, Mo)C 粒子(从熔炼开始形成的)可以做如下的分解:



或更明确些就是:



同时, 如果钼的含量大约超过 6% (重量) 的话, 就不形成 $M_{23}C_6$ 而形成 M_6C 。

这也就是因为不同的元素在基体中对固溶温度和 γ' 的沉淀动力学的影响, 但是在这里并不需要加以阐述。

在这个工作中, 主要任务只限于研究碳化物和 γ' 稍为快些形成之后, 其余析出相直接的从残余基体中沉淀析出的情况。这些析出相就是金属间化合物, 例如 σ 、 μ 、 χ 、 π 或者是

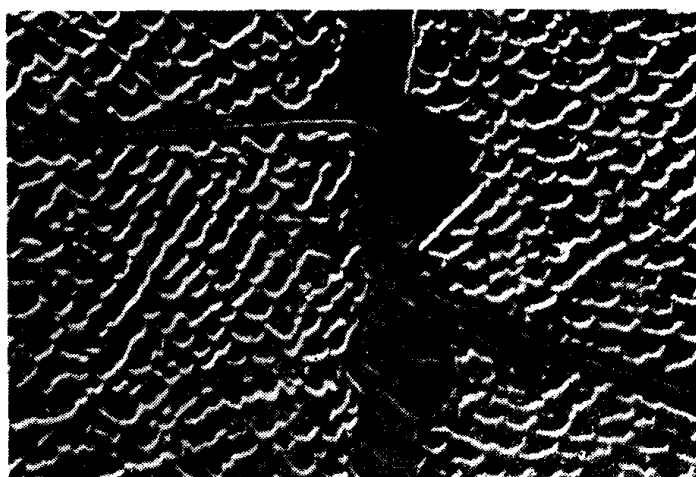


图 2 在 816°C 经过 1500 小时的持久试验后生成 σ 相的镍基超合金组织 腐蚀剂: 20% H_3PO_4
 $\times 10,000$ 复印时大约缩小 30%

稍为慢一些形成的往往是起有害作用的 Laves 相。

图 2 是以长而细的片状沉淀析出的 σ 相。但是,在大多数超合金中,如果 σ 相和 μ 相都出现的话,那么 σ 相和 μ 相都是以这种形式沉淀析出,这种片状物往往是沿晶界析出(似乎是因为它们的面是与基体紧密相联着,而它们的边与基体则不是紧密相联的),随着低温塑性的降低,这些相的形成也就完成了,这些相的密度比较高,对塑性的降低更敏感,可以说这些片状相是穿晶破裂的途径。

由于沉淀析出而引起持久强度的下降往往也是明显的,图 3 是生成 σ 相的铸造 IN-100 的断裂强度(图中用点表示数据)与没有生成 σ 相的 IN-100 的标准曲线的比较,在 760°C σ 相没有形成,这些点就落在曲线上,但是在 816°C 和 900°C 随着时间的增长, σ 相的形成也就越多,其结果是断裂强度低于没有 σ 相的材料所得出的曲线。这种强度的降低,是由于基体中固溶强化元素的贫化而引起的,也就是说这些元素原来是用来控制 γ' 相的固溶温度和控制它长大动力学的,即是这些元素可以是第 VI 类元素如钨和钼。

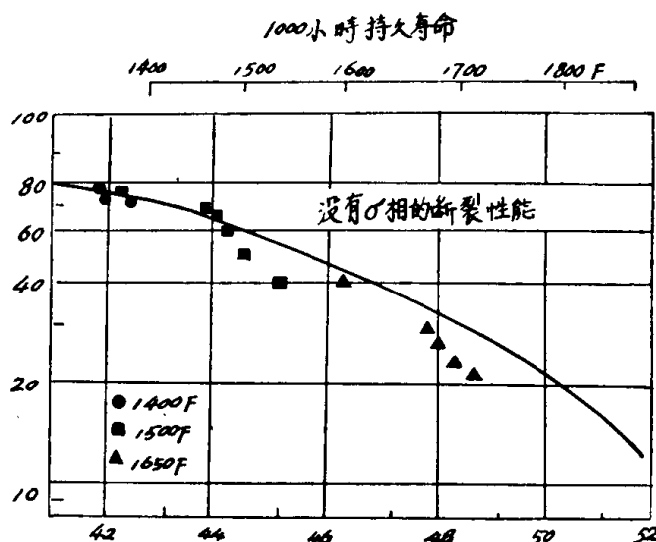


图 3 倾向形成 σ 相的铸造 IN-100 合金的拉逊——米勒曲线

相 的 关 系

如前面所述,这个工作仅限于研究:当 γ' 相和碳化物已经形成之后,在残余的基体组成中生成 σ 相的问题。因为我们首先关心的是平衡状态,所以多元系的相图是有用的。

大多数的镍基超合金的基体都可以用 Ni-Co-Cr-Mo 系的四元相图来表示 Rideout 和 Beck 已经做了这四个元素在 1,200°C 的四个三元相图,即一种试验的四元相图(图 4)。这个合金系的最大特点是有一个广大的中间金属带,它横贯四元四面体,并将四面体分割成两个大约是等体积的单相固溶体,其中一个为体心立方,它向 Cr-Mo 晶界线(β)方向扩展,而另一个为面心立方,它向 Ni-Co 晶界线(γ)扩展。有意义的是面心立方 γ ,许多超合金的基体成份都选择在面心立方 γ 的区域内。

因为四元相图是没有的,所以四元组织可以通过插补法用表示四元相图各个面的三元相图十分确切地表达出来,这些四元系的一部分的测量图表明:在这里最感兴趣的 γ 相边界线是一条近似直线^[3]。

切割四元相图的金属间相的半连续带是不寻常的,这个与几乎任何一种以奥氏体(面心立方)为基体的合金系或多或少都有密切关系,这种合金系都含有二种 VIII 类元素,除了图中的 Ni-Co-Cr-Mo 外,还有如下的三度空间四元合金系:



这些合金系的近似相图如图 5 所示,每个相图的顶端都有一个难熔金属元素(W、Mo、

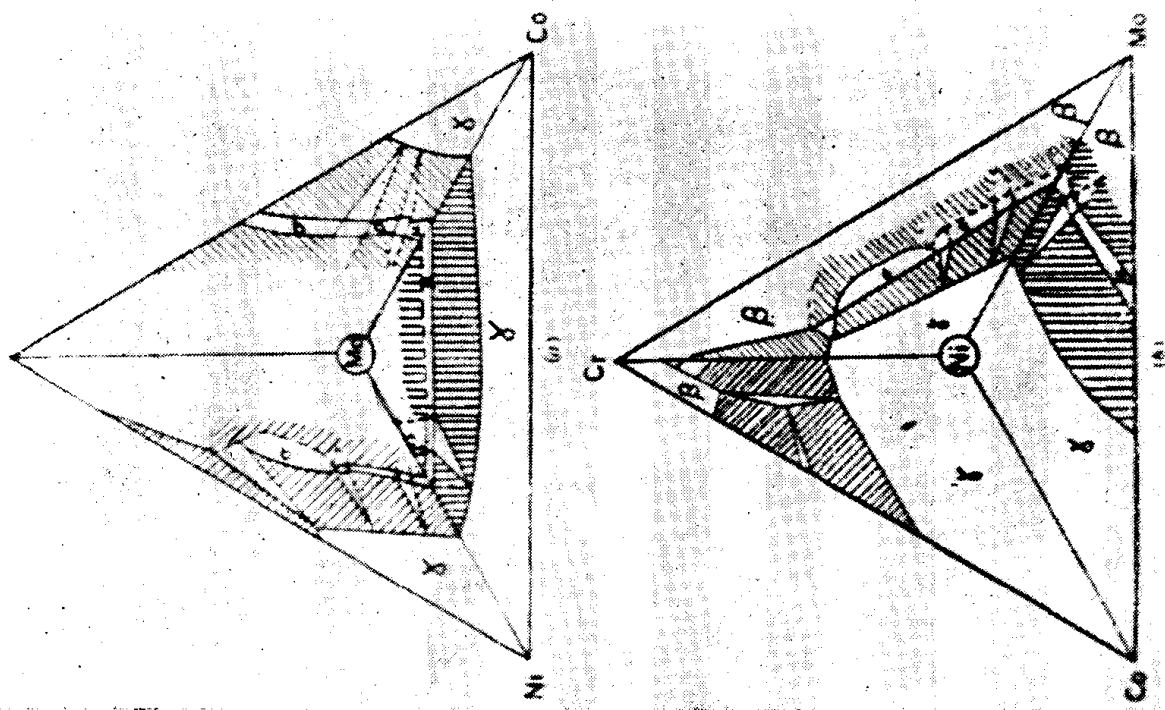


图4 大约在1,200°C以镍(a)和钼(b)为顶点的Ni-Co-Cr-Mo四元系相图

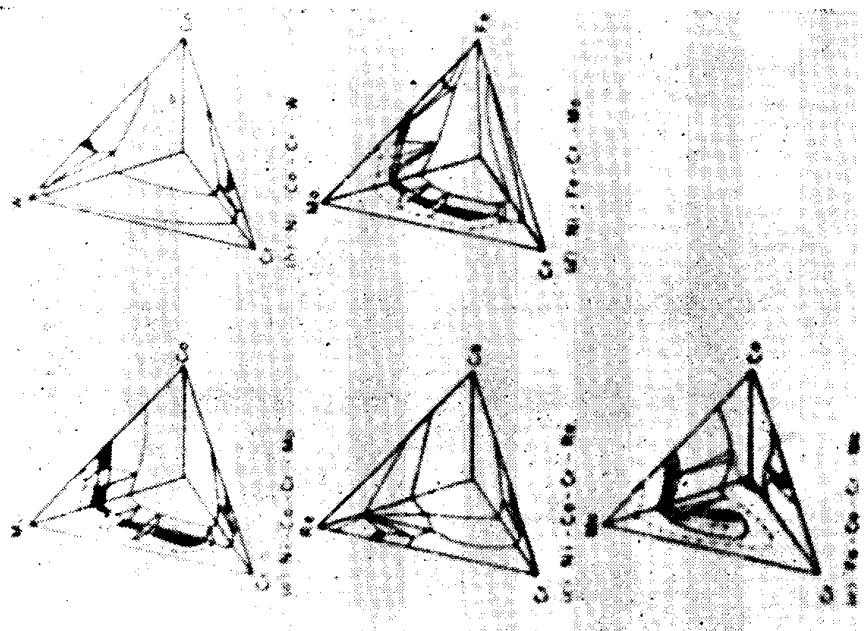


图5 大约在1,200°C以镍为顶点的类似的高温合金四元系相图

- (a) Ni-Co-Cr-Mo; (b) Ni-Co-Cr-W
- (c) Ni-Co-Cr-Re; (d) Ni-Fe-Cr-Mo;
- (e) Fe-Co-Cr-Mo

Re) 而左边都是 Cr。为了简单起见, 只有单相金属间化合物看得比较清楚, 而多相区就比较粗糙, 这些金属系之间的类似点是很明显的, 甚至在不含镍的情况下, 差异也是很少的。只有添加非体心立方的难熔金属元素 (Re=G、C、P 密集六角) 时, 这种差异才变得更显著。

尤其明显的是, 图 6 表示的是 Mo 为 5% 的 Ni-Co-Cr-Mo 四元相图的截面图, 合金成份中的这些元素随后都浓集在间隙化合物和 γ' 中。U-500 的近似成份约在箭头所示的区域内, 这个合金在工作过程中, 具有连续的时效反应, 使剩余基体成份, 在图所示的平面内向四元相图的中心移动, 如箭头所示, 在三维相图中, 这个成份是从低的平面向上移动。

据推测, 成份沿着箭头所指方向移动是由于几种原因引起的。首先, 镍无疑地因在新的 γ' 中, 在 790~930°C 时效的过程中 γ' 继续形成, 因为在正常的热处理中, 完全平衡不能达到, 这是因为根据平衡式 (2), (Ti, Mo)C 分解释放出钛起了有益的作用。根据平衡式 (2) 释放出来的碳与铬结合而形成 $M_{23}C_6$ 。因此, 少量的铬就可以趋向使镍的重新平衡, 然而, 这种纯效应也许是向更高的铬含量方向移动, 直至最后成为形成 σ 相的一种合金。这类似的理由, 也可用以解说合金基体可以被钼所富化。

最后, 时间-成份关系似乎还没有很好地建立起来, 即还没有准确地知道实际的相界与时间和温度的函数关系。在我们所研究的复杂合金中, 这种测定工作的代价是极其昂贵的, 因此, 希望就寄托于理论上, 所以必须有一个可靠的应力关系。

如果合金成份是确定的, 那么在任何情况下, 从合金基体中沉淀析出 σ 相就是一个时间的函数。在一些研究工作中, 作为一种实际判定标准是这样的, 即: 如果一个合金在 760~930°C 之间在应力作用下, 经过大约 1,500 小时它尚未生成 σ 相, 那么我们就认为这个合金是不生成 σ 相的。

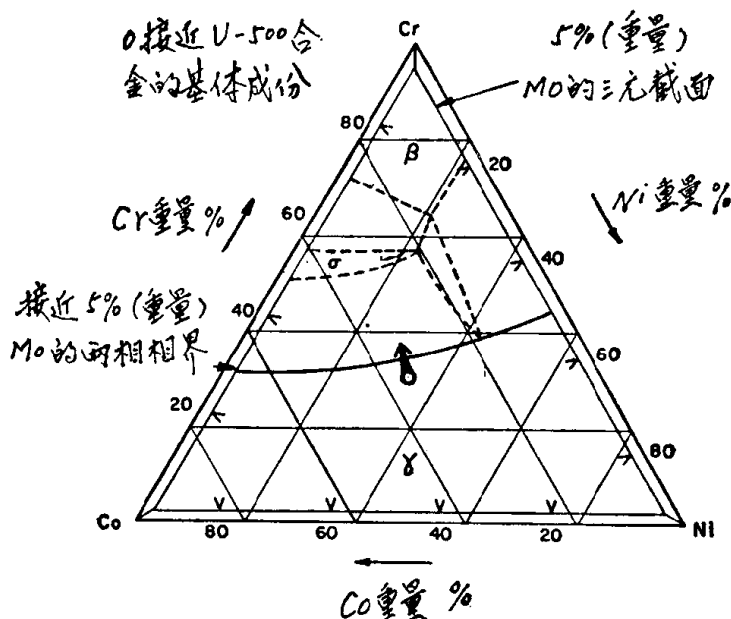


图 6 大约在 1,200°C Ni-Co-Cr-Mo 四元系的 Ni-Co-Cr 三元素面, Mo 的含量如图上所示为 0 和 5%

金属间化合物的研究

σ 相是在面心立方固溶体中形成宽大的金属间带的所有化合物的总代表, σ 相生成的研究工作已有许多资料, 特别是 Beck 和他的同事做了许多工作^[3~11], 另外一些相在组织上都是比较类似的。请参阅 Frank 和 Kasper 所作的工作^[18, 19]。 σ 相本身是一个复杂的四边形晶格, 每个晶胞中有三十个原子, 它的组成可能在 AB_7 - A_7B 之间^[17], 其中 A 是 III-A 类~IV-A 类之间的过渡金属元素。而 B 是 VII-A 类或 VIII-A 类元素。Sully 和 Heal^[12] 最初认为 σ 相是一种电子化合物, 后来 Des 等人提出 σ 相的化学键是由 3d 层 (第一长周期) 的电子空位连接的, 而这些空位又是与磁矩有关的, 他们估计电子空位的平均数如下:

元 素	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
电子空位数	4.66	3.66	2.66	1.71	0.66

由这些元素组成的一个固溶体合金中,电子空位平均数 $\bar{N}_v$ 可以认为是与这些元素的原子分数有直线关系,并且由下列公式计算得出:

$$\bar{N}_{v(\text{合金})} = \sum m N_v \quad (3)$$

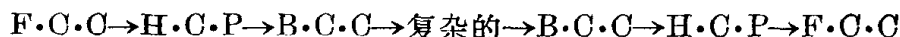
式中: $\bar{N}_v$ ——平均电子空位数

m ——每个元素的原子百分数

N_v ——每个元素的电子空位数

后来,Beck 等在测定相图的工作中指出, σ 的单相区和有关的化合物是在一个相当窄的 N_v 范围内才出现的。幸运的是,他们大部分有系统的工作都集中在高温合金的设计方面。

在第一长周期中,从钙到铜的这些元素的晶体结构是非常对称的:



所有的三个长的过渡族周期与“复杂的”左边的晶体结构都是完全相似的,而第二和第三长周期与第一长周期比较起来,只有右边的一半元素出现复杂的晶体结构。

同时,最初提出了第二和第三长周期中其它元素的 N_v 数及其变化的各种定理^[4,6]。最初近似的认为同一类的元素应该具有同样的电子密度,例如,钼、钨和铬的 N_v 都等于 4.66,这点在现在的工作中仍然适用。

在第二次世界大战时, σ 相变成了一个严重的问题,因为许多飞机商需要许多比较强的耐热金属材料,这时基本的耐热金属材料就是含 15~25% Cr 的铁基奥氏体钢。为了解决 σ 相的生成问题,合金化元素与形成 σ 相的倾向性之间的许多经验关系都公式化了,其中典型的有 Gow 和 Harder 发展了的平衡式:

$$\text{比率因数} = \frac{\% \text{Cr} - 16(\% \text{C})}{\% \text{Ni}}$$

根据这一方程式,比率因数 1.7 近似地认为是不生成 σ 相的合金之间的分界线,比率因数低于 1.7 的任何合金都不会生成 σ 相。

这个关系式是早期获得的生成 σ 相的倾向性与合金成份之间的关系式之一。但是,这些关系式都不行,这个定量关系仅适用于一个简单合金,但是定性关系用作发展合金时的半定量来说是太粗糙了。与 Beck 等工作不一致的各种工作发展成电子浓度理论,而多年来这些理论一直运用来研究一个完整的合金系或一系列的合金系中所生成的金属间电子化合物。

这些理论的第一次实际运用是由 Slaney 和 Boesch^[14] 用来研究 U-700。他们成功地提出了电子浓度的概念,并且发展了它,在生产上用它来控制合金成份以便消除 σ 相的生成。因为镍基合金有实际用途,它在工业喷气涡轮上可以长期稳定的工作,所以当时为了对镍基合金做较好的了解,进行了许多研究工作。一些分析方法和推论与 Slaney 和 Boesch 的分析方法和推论很类似。这些方法和推论被实际运用于任何一个奥氏体合金系。技术的发展一般都借助于计算机来进行计算,至今,已经用下面就要讨论到的技术对 500 多种成份进行了研究,这种计算方法叫做“相计算”方法。

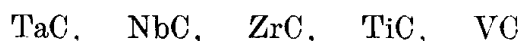
适用于超合金

在电子空位浓度计算方法运用于复杂的沉淀强化合金时,为了获得预沉淀,要求对合金成份进行适当的调整。观察到碳化物和 γ' 相是在 σ 相生成以前就沉淀析出的,这样,碳化物和 γ' 相沉淀析出以后,剩余基体成份就是生成 σ 相的合金成份,为了计算剩余基体成份,需要预先确定这些相的类型、数量和成份。

碳化物沉淀

在商业镍基超合金中形成的碳化物有如下各种类型:

MC 这种一次碳化物是最早从熔融金属中生成的,通常它们都是富钛的碳化物,如果合金中含有铌或钽的话,它也可以形成富铌或富钽的碳化物。在镍基超合金中所看到的这种一次碳化物形成次序大致如下:



有趣的是,这个次序与在各种温度下碳化物形成的标准自由势能是不一致的,根据这一基础,稳定性下降的次序是: ZrC , TiC , TaC , NbC , VC 。但是在固溶的时候,例如钼固溶在 TiC 中,此顺序可能相反,其主要的改变是: $\text{Zr} + \text{TiC}$ 和 $\text{Ta} + \text{NbC}$ 的位置互换,所有这些碳化物都具有相同的一般结构,而它们晶格常数比基体的要大得多。

$M_{23}C_6$ 在合金中含有超过 6% (重量) 的钼加上和它等量的钨时, $M_{23}C_6$ 通常将被富钼或富钨的 M_6C 所取代,在这个碳化物中钼和钨一般占金属原子量的 $1/2$ 而镍占 $1/3$, 钴为其余的 $1/6$ 。

其它 在不太复杂的合金中,比如 Nimonic80A, 在高温下出现富铬的 M_7C_3 。这种碳化物是在浇注或“固溶处理”时形成的,如在高温下它很快就转变成为更稳定的 $M_{23}C_6$, 因此,在做组织分析的时候,可以忽略不计。

γ' γ' 是以 Ni_3Al 为基的一种金属间有序的 F·C·C 化合物,在它的结构中,铝原子占具角位置,而镍原子占具面心位置,在不改变它的基体结构的情况下,60% 以上铝原子可以由钛或钴所取代,如果超过这个溶解极限,那么将析出的不是 γ' 而是 $\text{Ni}_3\text{Nb}(\epsilon)$ 或 $\text{Ni}_3\text{Ti}(\eta)$ 相,或者是 γ' 相和 ϵ 相或 η 相一起析出。在这个计算系统中,这个相的出现是无关紧要的,因为在“相计算”方法中只有成份关系才是重要的。

在碳化物和 γ' 相析出以后,剩下来的金属也就是组成基体的金属了,这些剩余元素的总和规定为 100%。那么以原子百分数表示的新成份就可以算出,然后用下列平衡式就可以计算出平均电子浓度数:

$$\bar{N}_v = \sum_{i=1}^n m_i (N_v)_i$$

式中: $\bar{N}_v$ ——平均电子空位数

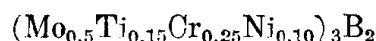
m_i ——每个元素的原子百分数

N_v ——每个元素的电子空位数

n ——基体中的元素数目

根据这些合金的物理冶金方面和相的生成方面的研究,得出一个最好的总计划,促进了描述相沉淀析出关系的数学模型的发展:

硼化物 硼和镍、铬、钛和钼结合形成以下面一般组成表示的硼化物:



碳化物 碳原子的一半形成了一次碳化物,如前面所讲的,其顺序是 TaC、NbC、ZrC、TiC、VC,在 Mo+W 小于 6% 时,剩下的碳就形成 $\text{M}_{23}\text{C}_6[\text{Cr}_{21}(\text{Mo},\text{W})_2\text{C}_6]$ 或在不含有钼和钨时形成 Cr_{23}C_6 ,当 Mo+W 大于 6% 时,形成 $\text{M}_6\text{C}[(\text{NiCo}_2\text{Mo}_3)\text{C}]$ 而不形成 M_{23}C_6 。

γ' 所有的铝加上生成碳化物后剩下的铌和钛,再加上原始的原子百分数十分之一的铬与三倍的镍形成 $[\text{Ni}_3(\text{Al},\text{Ti},\text{Nb})]$,如果有用的镍不能满足形成 γ' 的需要,那么 (Al、Ti 和 Nb) 与所有的镍结合就可以形成 $\gamma'[\text{Ni}_3(\text{Al},\text{Ti},\text{Nb},\text{Cr})]$ 和 $\beta[\text{Ni}(\text{Al},\text{Nb},\text{Ti},\text{Cr})]$ 的混合物。

这些相形成以后,剩下的各种元素的总和规定为 100,就是基体原子百分数的成份。

简单的计算

基体成份计算方法从下面的例子中就可以看得更清楚了。

元 素

	Al	Ti	Cr	Mo	Co	Ni	B	C
合金的重量百分数	4.43	3.49	15.3	5.0	18.6	52.8	0.015	0.13
合金的原子百分数	9.03	4.01	16.2	3.0	17.4	49.6	0.076	0.60

硼化物沉淀 硼化物的沉淀引起下面的化学变化

$$\text{Ni} = \text{Ni} - \text{硼化物中的 Ni} = 49.6 - (0.30 \times 0.076/2) = 49.58$$

$$\text{Cr} = \text{Cr} - \text{硼化物中的 Cr} = 16.2 - (0.75 \times 0.076/2) = 16.17$$

$$\text{Ti} = \text{Ti} - \text{硼化物中的 Ti} = 4.01 - (0.45 \times 0.076/2) = 3.99$$

$$\text{Mo} = \text{Mo} - \text{硼化物中的 Mo} = 3.0 - (1.50 \times 0.076/2) = 2.94$$

碳化物的沉淀 如果不含 Nb 和 Ta 的话,那么只生成 TiC, Mo+W 小于 6% 时生成 $\text{Cr}_{21}\text{Mo}_2\text{C}_6$ 。

碳化物的沉淀引起下面的化学变化:

$$\text{C} = \text{有用的} = 0.60$$

$$\text{Ti} = \text{Ti} - \text{TiC 中的 Ti} = 3.99 - (0.60/2) = 3.69$$

$$\text{Cr} = \text{Cr} - \text{M}_{23}\text{C}_6 \text{ 中的 Cr} = 16.17 - (21 \times 0.60/2) (1/6) = 15.12$$

$$\text{Mo} = \text{Mo} - \text{M}_{23}\text{C}_6 \text{ 中的 Mo} = 2.94 - (2 \times 0.60/2) (1/6) = 2.84$$

γ' γ' 的沉淀引起下面的化学变化:

$$\text{Cr} = \text{Cr} - \gamma' \text{ 中的 Cr} = 15.12 - 0.1(15.12) = 13.61$$

$$\text{Ni} = 49.58 - 3(3.69 + 9.03 + 1.51) = 49.58 - 3(14.23) = 6.89$$

现在剩下的各元素之总和就组成剩余基体,这个总和规定为 100,就是基体成份的原子百分数。

	Al	Ti	Cr	Mo	Co	Ni	B	C
剩 余 量	—	—	13.61	2.84	17.40	6.89	—	—
原子百分数	—	—	33.41	6.97	42.70	16.91	—	—
重量百分数	—	—	29.36	11.31	42.56	16.77	—	—

剩余基体的原子百分数和重量百分数都有了, 那么根据基体的原子百分数就可以算出电子空位数如下:

$$\bar{N}_v = 4.66(\text{Cr} + \text{Mo}) + 1.71(\text{Co}) + 0.66(\text{Ni}) = 2.72 \quad (5)$$

我们对大量合金的电子空位数进行了计算, 当将这些合金和它们的电子空位数列于表 1 和图 7. 可以看到: Nimonic75, Nimonic80A, Nimonic90, Nimonic100, U-500, U-520 这些锻造合金没有一个生成 σ 相, 它们的电子空位数都低于 2.52. 相反, 如 Nimonic115, 310SS 和 446SS 它们都含有 σ 相, 电子空位数都高于 2.52, 而其它一些如 U-700 它们的电子空位数接近于 2.52, 这些被认为是边缘合金, 因为, 其中有些炉号生成 σ 相, 而另一些炉号不生成 σ 相. 由此可见, 电子空位数 2.52 是这些合金的分界线, 对于一些边缘合金, 一个炉号一个炉号的成份控制是很重要的, 因此, 不稳定的炉号就不能用于长期工作, 这个问题后面还要讨论.

表 1 典型超合金的化学成份和平均电子空位数化学成份(重量 %)

	Al	Ti	Nb	Ta	Cr	Mo	W	Fe	Co	B	Zr	C	Ni	$\bar{N}_v$
B-1900	6.0	1.0	—	4.3	8.2	6.0	—	—	9.7	—	—	0.1	余	2.15
IN-100	5.5	5.0	—	—	10.0	3.0	—	—	15.0	0.01	0.05	0.15	余	2.24
InCo713C	6.0	0.6	2.3	—	13.0	4.5	—	—	—	—	—	0.012	余	2.32
Inconel702	3.0	—	—	—	15.5	—	—	—	—	—	—	0.04	余	1.57
MarM200	5.0	2.0	1.0	—	9.0	—	12.5	—	10.0	0.015	0.05	0.16	余	2.10
MarM302	—	—	—	9.0	21.5	—	—	—	余	0.01	0.20	0.85	1.5	2.89
Nimonic75	—	0.4	—	—	20.0	—	—	—	—	—	—	0.11	余	1.65
Nimonic80A	1.0	2.3	—	—	20.0	—	—	—	—	—	—	0.05	余	1.75
Nimonic90	1.4	2.3	—	—	20.0	—	—	—	16.0	—	—	0.08	余	1.90
Nimonic100	5.0	1.3	—	—	11.0	5.0	—	—	20.0	—	—	0.20	余	2.21
Nimonic105	4.5	1.3	—	—	15.0	5.0	—	—	20.0	—	—	—	余	2.31
Nimonic115	5.0	4.0	—	—	15.0	3.5	—	—	15.0	0.02	0.04	0.15	余	2.68
Udimet500	3.0	3.0	—	—	18.5	4.0	—	—	18.5	—	—	0.07	余	2.48
Udimet520	2.1	3.0	—	—	19.0	6.0	1.0	—	12.0	—	—	0.05	余	2.32
Udimet700	4.3	3.2	—	—	15.0	5.3	—	—	17.0	—	—	0.07	余	2.52
X-45	—	—	—	—	25.0	—	8.0	—	余	—	—	0.25	10.0	2.43
Waspaloy	1.3	3.0	—	—	20.0	4.3	—	—	13.6	0.001	0.08	0.10	余	2.19
310SS	—	—	2Mn 0.55Si	—	24.5	—	—	余	—	—	—	0.25	20.5	2.98

这个优越的“相计算”方法不仅适用于说明锻造合金相的生成关系, 它同样也适用于铸造合金, 但是不太正确. 在铸造合金中, 本来某个合金是不生成 σ 相的, 但是, 由于铸造合金具有某种固有的不均匀性和晶粒大小不同, 产生了化学梯度, 所以在某一局部区域内有可能生成 σ 相.

σ相趋势 电子空位数 合金

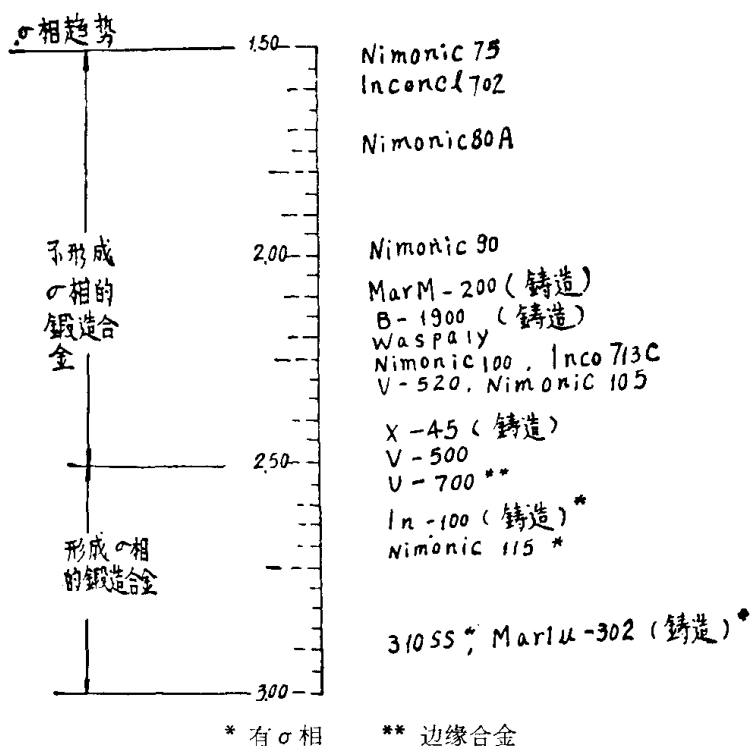


图7 表1中典型超合金的σ相形成趋势与电子空位数的关系

应 用

“相计算”方法用于研究合金组织稳定性主要有三个列个方面：

1. 新合金的评价

在考虑一个新合金的应用时，它的组织稳定性是很重要的。要知道它是否将形成有害的相，从前，对合金进行评价有效的办法是，将合金放在所要求的工作温度下进行长时间的应力断裂试验；或者是将合金放在工作温度下保温而不加应力，通过拉伸试验测定它的机械性能，然后，用光学显微镜和电子显微镜确定它是否形成有害的相。但是通过“相计算”方法，这种组织稳定性的研究工作就用不到了，除非指明这合金是边缘合金。

例如，在发展两种 Nimonic“PE”合金中，就是借助“相计算”方法发展起来的，这些合金列于表2，PE-7 和 PE-11 是原先的，在经过大量的稳定性研究工作后，发现它们具有生成σ相的倾向，因此需要发展第二种合金，最后直到发现 PE-16 和 PE-17，它们都没有生成σ相。

表2 NimonicPE 合金的化学成份，相的生成和平均电子空位数的关系——由亨利·维津公司提供的综合报告

合 金	C	Al	Ti	Cr	Mo	Fe	Ni	N_v	
PE-7	0.10	1.20	1.20	18.0	5.00	37.5	37.0	2.61	有σ相
PE-16	0.06	1.20	1.20	16.5	3.26	33.5	43.5	2.40	没有σ相
PE-11	0.05	0.80	2.30	18.0	5.20	35.7	38.0	2.63	有σ相
PE-17	0.05	1.00	2.30	16.5	3.25	33.5	43.5	2.46	没有σ相

如果“相计算”方法对合金的发展是有效的话, 就可以知道先头的那两个合金在组织上是不稳定的, 因为它们的“相计算”数(表 2)比临界值 2.52 大。另一方面, 没有生成 σ 相的合金, 它们的“相计算”数稍低于临界值, 同时在所有的类似性中, 可以发展的也只有这些合金。

2. 对边缘合金各个炉号之间的稳定性的评价

除了生成 σ 相或不生成 σ 相的合金外, 我们还看到有第三种类型的合金——“边缘”合金。这种合金在允许的化学成份范围内可能生产出一炉钢是形成 σ 相的, 而另外一炉钢则不形成 σ 相。如果这些合金的长期稳定性是重要的话, 那么对一个使用者来说, 就要求对这合金的各炉号进行确定, 那些炉号是生成 σ 相的。例如, 在表 3 中列出十二个炉号的 Udimet 700, 对这十二炉钢做稳定性研究表明: 前面六炉钢是生成 σ 相的, 后面的六炉钢是不生成 σ 相的。如果不用“相计算”方法或是稳定性试验研究, 看起来显然不可能根据化学成份决定哪些炉号是不生成 σ 相的。的确, 比较老的有经验的人, 根据合金的特殊变化指出炉号 1 比炉号 12 更容易生成 σ 相, 但是这并不能认为它是“精确的”, 此外, 对一个合金生产者来说, 下一个明显的步骤就是用“相计算”方法控制各个炉号的化学成份, 在某些步骤中, 这是至少要做的一步。

表 3 不同炉号的 Udimet 700** 的化学成份、相的形成和平均电子空位数(重量 %)

编 号	C	Al	Ti	Cr	Mo	Co	Fe	B	Zr	Ni	$\bar{N}_v$
1	0.05	4.70	3.60	14.45	5.00	19.00	0.00	0.020	0.00	53.17	2.67*
2	0.13	4.43	3.49	15.30	5.00	18.60	0.13	0.015	0.02	52.92	2.62*
3	0.06	4.49	3.44	15.10	4.95	18.70	0.15	0.014	0.05	53.05	2.62*
4	0.06	4.45	3.45	15.20	4.95	18.70	0.00	0.031	0.00	53.16	2.61*
5	0.07	4.40	3.43	14.60	5.10	18.00	0.30	0.030	0.05	54.00	2.56*
6	0.05	4.30	3.31	15.20	5.00	18.40	0.10	0.030	0.05	53.30	2.55*
7	0.06	4.37	3.40	14.60	4.45	17.60	0.00	0.028	0.00	55.49	2.48
8	0.08	4.50	3.47	15.28	4.28	19.17	0.00	0.030	0.00	57.47	2.45
9	0.07	4.20	3.23	14.70	4.70	18.00	0.00	0.030	0.00	55.07	2.44
10	0.05	4.20	3.19	14.50	4.50	17.50	0.10	0.030	0.05	55.90	2.41
11	0.05	4.20	3.19	14.50	4.50	17.50	0.00	0.028	0.00	56.03	2.40
12	0.06	3.91	2.98	14.80	4.45	17.50	0.00	0.030	0.00	56.27	2.32

* 倾向于形成 σ 相的炉号

** 合金的成份是特意稍为改变的

3. 合金设计的取舍

“相计算”方法也可以用来取舍合金成份, 使它与预先的成份要求相适应, 例如需要一个合金在一定的腐蚀条件下工作, 要求它的含铬量为 20%, 那么我们就可以用“相计算”方法来计算, 能安全地加到合金中的强化元素的最大含量是多少而同时又能满足铬含量的要求。另一些指标, 如加工制度、强度、价格、密度等等都要按着类似的思路进行考虑。

摘 要 和 结 论

含一个“基体”元素铁、钴或镍, 一个难熔元素和铬的过渡族元素三元系都集结在四元系相图的表面上, “基体”元素的 F·C·C 固溶体和两相区之间的界限, 即 F·C·C 与(金属间相

+F·C·C)的界限,显然是处于近似地平行于单相金属间相区。因此,可以认为,由 Beek 和他的助手在金属间相区发现的电子空位浓度关系也适用于固溶界限区,在这些情况下,金属间相区主要是电子化合物,例如 σ 相使高温断裂强度和低温塑性降低。

为镍基超合金设计了一种计算机程序,名叫“相计算”,在主要的碳化物和 γ' 相沉淀析出后(以已知的相析出为基础),根据留在基体内的元素的线性结合算出在碳化物与 γ' 相析出后的剩余基体的电子空位浓度。我们对几百种商业和试验性的超合金成份进行了这样的计算,证实了生成不同于 γ' 相、 η -Ni₃Ti 相和 ϵ -Ni₃Nb 相的金属间相所需要的一个临界电子空位浓度,对于 σ 相来说,这个临界范围是非常窄的。 σ 相沉淀析出的特点是沿着晶界和晶界之间的平面析出,同时我们也对其它奥氏体合金做了许多很好的工作,表明锻造合金较铸造合金为佳。

这个分析在合金的设计中是非常有用的。如果要求长期稳定的话,那么生成 σ 相的成份根本就用不着炼。目前有一些方法能够使临界范围移到一个“安全”的没有 σ 相的区域内。在从现有的商业合金中选择一个合金用于长期工作的过程就可以单从化学成份而不用测试,就可以很快的除去组织上不稳定的合金成份。对于锻造合金而言,它可以给出一个十分精确的评价,而对于铸造合金,它只能确定一个不太精确的范围。

译自:《AIME Trans. Aprie》1966, Vol. 236, No. 4, p. 519~527.