

耐 热 合 金

顧德驥 周家培 尤云龙 等 譯

上海科学技术出版社

52

70

耐 热 合 金

顧德驥 周家培 尤云龙等 譯

上海科學技術出版社

7148/04

內 容 提 要

本專輯系根据 1957~1961 年間苏联、美国、英国、日本等国家所发表的有关耐热合金的資料，選擇其比較系統和实用的翻譯編纂而成。內容包括：国外耐热合金的发展情况，各种元素合金化作用对耐热合金的影响，耐热合金的冶炼、鍛造和冷熱加工工艺，蠕变的基本理論，以及耐热合金的熱处理等方面。

本專輯可供从事耐热合金研究和生产的工程技術人員參考，也适合于高等学校師生參考。

耐 热 合 金

顧德驥 周家培 尤云龙等 譯

*

上海科學技術出版社出版

(上海瑞金二路 450 号)

上海市書刊出版業營業許可証出 093 号

新华书店上海發行所發行 各地新华书店經售

上海市印刷五厂印刷

*

开本 850×1168 1/32 印張 8 8/32 字數 219,000

1962年4月第1版 1962年4月第1次印刷

印數 1—5,000

統一書号：15119·1655

定 价：(十二) 1.15 元

前 言

耐热合金是近代尖端材料之一,通常是指使用温度超过 700°C 的合金鋼和合金,具有較高的热稳定性和热强性。一般作为工业应用的燃气輪机材料的使用温度达 $650\sim 750^{\circ}\text{C}$,航空燃气輪机在 $800\sim 900^{\circ}\text{C}$,而用于超音速噴气渦輪发动机的材料則須达 1000°C 以上,所以,随着动力和国防工业的迅速发展,对耐热合金提出了愈来愈高的要求。特别是近代宇宙飞行的发展,进一步探索比重小、温度高的耐热合金,更具有重大的意义。因此,近几十年来,世界各国对耐热合金的研究和生产都在竞相发展,同时,耐热合金金属学这一新兴学科,也相应地日趋完善。

目前,世界各国关于耐热合金的資料,尤其是在冶炼、加工和制造等工艺技术方面,系統发表的还比較少。为了有助于了解国外耐热合金的发展情况、基础理論以及生产經驗,我們仅根据近年来国外公开发表的資料,翻譯了比較实用的十三篇文章,編成本专輯,供从事耐热合金研究和生产的同志們参考。

本专輯主要包括:近年来苏联和其他国家耐热合金的发展概况,耐热合金的合金化理論和合金元素的作用,耐热合金的冶炼、鍛造和冷热加工工艺,以及有关耐热合金的蠕变断裂的机理和热处理工艺等。其特点是根据耐热合金的应用理論和生产工艺流程,比較系統地介紹和推荐一些国家的实际經驗。

由于時間和譯者水平所限,譯文中可能还有欠妥之处,尚希讀者批評和指正。

譯 者 1962年1月于上海

目 录

现代的耐热合金	1
苏联对耐热钢的研究及其发展	12
燃气涡轮用的耐热钢和合金	40
雷涅41—新型高强度镍基合金	67
镍木尼克合金的组织	73
在镍铬固溶体中溶解度不大的合金元素对镍基 耐热合金性能的影响	99
在镍铬固溶体中溶解度很大的合金元素对耐热 合金性能的影响	117
合金的组织结构对耐热性能的影响	140
冶炼镍基合金的某些特点	148
镍木尼克合金的热加工和冷加工	153
耐热合金的锻造和模锻	165
有关金属材料蠕变-断裂的概念	185
镍木尼克合金的热处理	211

現代的耐热合金

И. И. 庫尔尼洛夫

一、金属及其化合物——耐热合金的基体

根据合金中所含的金属成分,耐热合金可以分为鉄基合金、鎳基合金、鈷基合金、鉻基合金和鈹基合金等等。

由 102 个化学元素所組成的門德列耶夫周期表,包括了近 80 个金属和类金属;这些金属,其中极大多数在耐热合金中得到广泛的应用。但是用来作为耐热合金基体的任何一种金属,都至少应当符合下列两点,即:

1. 在自然界中分布較广;
2. 有高熔点。

这些金属的比重,也同样具有重要的意义。

表 1 所列的数据,对构成耐热合金來說,具有重大的意义。分布最广泛的高熔点类金属是硅和碳;金属是鈦、鉄、鉻、鎳和鈳。在輕金属中对耐热合金最有意义的且分布广泛的是鋁和鎂。最难熔的金属有鎢、鉬、鈳、鉭,由于它們分布稀少,所以只是有限制地用来作为耐热合金的基体。同样根据这个理由,鈷用来作为耐热合金的基体也是有一定的限制的。

用作耐热合金基体的純金属的比重,对航空用途来讲,有很大意义。比重对元素的耐热性來說是很重要的,它的变化范围很大:鎂为 1.74 克/厘米³,鎢为 19.1 克/厘米³,鉄为 22.5 克/厘米³。难熔的金属如鉬、鎢、鉻、鉭和鈹組金属——鈹、鈳、鉄,由于它們的比重很大,所以用来作为耐热合金的基体就有一定限度了。

純金属的比重最好与它的熔点結合起来进行研究。就这方面

表 1 某些金属和类金属的性能及其在地面上的分布

元素	在地面上的分布, 重量(%)	熔 点 (°C)	比 重 (克/厘米 ³)	元素	在地面上的分布, 重量(%)	熔 点 (°C)	比 重 (克/厘米 ³)
Si	26.0	1440	2.20	Th	0.001	1850	11.5
Al	7.45	660	2.70	Mo	0.001	2620	10.2
Fe	4.20	1538	7.86	Be	$4 \cdot 10^{-4}$	1284	1.84
Ca	3.25	849	1.55	Hf	$4 \cdot 10^{-4}$	2230	13.3
Mg	2.35	651	1.74	U	$4 \cdot 10^{-4}$	1125	18.7
Ti	0.61	1660	4.50	Nb	$3.2 \cdot 10^{-5}$	2560	8.5
C	0.35	3900	2.25 (石墨)	Ta	$2.4 \cdot 10^{-5}$	3030	16.6
Mn	0.10	1244	7.30	Ag	$1 \cdot 10^{-5}$	960	10.5
Cr	0.03	1825	7.10	Pt	$5 \cdot 10^{-6}$	1773	21.4
Zr	0.025	1860	6.53	Ru	$5 \cdot 10^{-6}$	2820	12.28
Ni	0.02	1454	8.8	Pd	$5 \cdot 10^{-6}$	1555	11.5
V	0.02	1900	5.7	Os	$5 \cdot 10^{-6}$	2700	22.5
Cu	0.01	1083	8.93	Au	$5 \cdot 10^{-6}$	1063	19.3
W	0.007	3370	19.1	Rh	$1 \cdot 10^{-6}$	1960	12.3
B	0.005	1490	1.73	Ir	$1 \cdot 10^{-6}$	2454	22.4
Ce	0.002	1490	8.8	Re	$1 \cdot 10^{-7}$	3440	21.1

来说,用于航空工业的最有利的金属,应该具有较小的比重,例如镁(比重 1.74 克/厘米³)——但是它的熔点低(651°C);从另一方面来看,熔点高的金属,例如钨(3370°C),但却具有很大的比重(19.1 克/厘米³)。图 1 表明某些纯金属的比重和熔点的变化情况。比重小的金属(铝、镁),其熔点亦比较低。铍的比重为 1.84 克/厘米³,熔点为 1284°C,而钛的比重为 4.5 克/厘米³,熔点为 1660°C。比重和熔点配合最恰当的有钒(5.7 克/厘米³,1900°C)、锆(6.53 克/厘米³,1860°C)和钨(7.1 克/厘米³,1825°C)。

铁、钴、镍、铜这一组金属,其比重自 7.86 克/厘米³(铁)到 8.93 克/厘米³(铜),熔点自 1538°C(铁)到 1083°C(铜)。列于图 1 的其余的金属都属于重金属(比重大于 10 克/厘米³),熔点很高。其中只有铌的熔点为 2560°C,而比重却为 8.5 克/厘米³。

用来作为各种不同工作温度的合金的基体,可以采用:

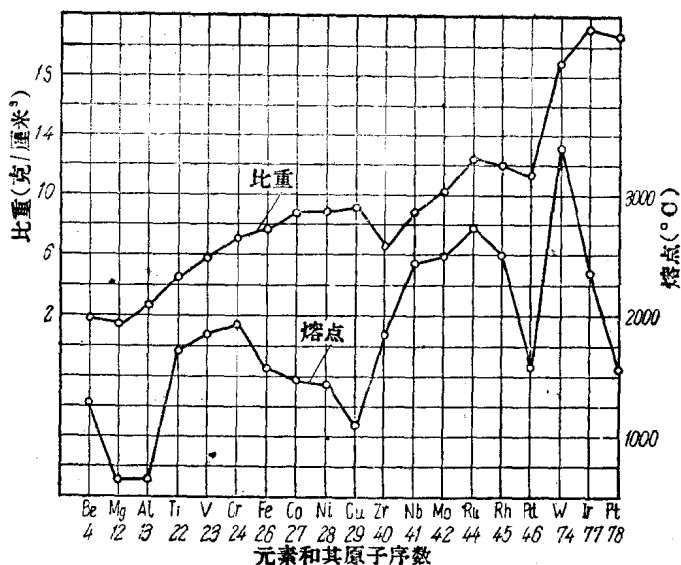


图1 某些金属的比重和熔点的变化与其原子序数的关系

镁、铝 (不超过 $200 \sim 300^{\circ}\text{C}$) ;

铍、钛 (不超过 $500 \sim 800^{\circ}\text{C}$) ;

铁、钴、镍 (不超过 $800 \sim 1000^{\circ}\text{C}$) 。

用来作为耐热合金的基体,除了金属之外,还可以采用它们的化合物。在这方面,主要的是难熔的金属化合物,它们的原子之间的结合具有金属的特性。这些化合物就称为金属化合物。属于这一类的,有金属化合物,也有一些类金属化合物,例如含硼、碳、硅等的化合物(硼化物、碳化物、硅化物),它们的比重较小而熔点高。这些化合物的熔点与相互作用的元素在周期表中的位置有关。表2是熔点最高的硼化物、碳化物、氮化物、氧化物的熔点数据。

曾经确定: 在周期表中任一組金属的硼化物、碳化物、硅化物的熔点,都是随着该組金属原子序数的增加而提高的。图2是周期表中第Ⅳ、Ⅴ、Ⅵ、Ⅶ組金属的碳化物、硼化物熔点改变的情况。从每一根綫上可以看出,这些化合物熔点的改变是按直綫方向的,而且每一組金属的熔点都是随着元素原子序数的增加而提高的。第

表 2 某些难熔金属化合物的熔点

硼化物		碳化物		氮化物		氧化物	
成分	熔点(°C)	成分	熔点(°C)	成分	熔点(°C)	成分	熔点(°C)
HfB ₂	3250	HfC	4200	TaN	3090	ThO ₂	3000
TaB ₂	3100	TaC	4150	ZrN	2980	ZrO ₂	2700
ZrB ₂	3040	ZrC	3800	TiN	2950	MgO	2640
NbB ₂	3000	NbC	3770	NbN	2300	CoO ₂	2600
TiB ₂	2980	TiC	3410	VN	2050	BeO	2520
VB ₂	2400	W ₂ C	3130			CaO	2500
W ₂ B ₅	2600	VC	3023			Cr ₂ O ₃	2280
Mo ₂ B ₃	2100	Mo ₂ C	2960			Al ₂ O ₃	2020
CrB ₂	1900	WG	2867				
		SiC	2600				
		Cr ₃ C ₂	1895				
		Cr ₇ C ₃	1680				
		Cr ₂₃ C ₆	1520				

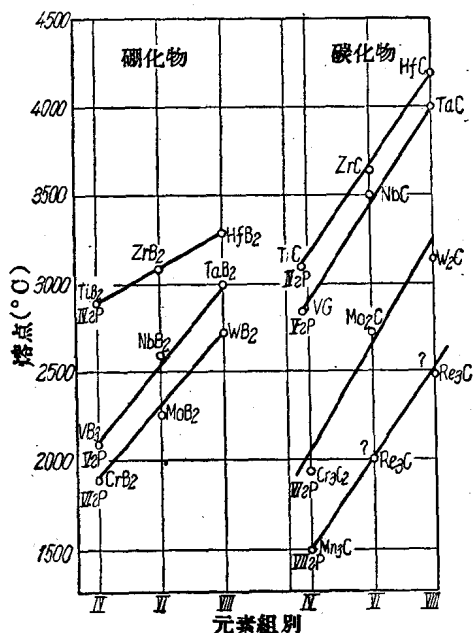


图 2 某些金属的硼化物、碳化物的熔点

四組金属(鈦、鎢、鈳)的碳化物和硼化物,熔点最高。其中鈳的碳化物,熔点为 4200°C ,又在第四組中占首位(这种化合物目前还是唯一的熔点很高的物质)。

因此,凡是能够滿足一系列技术要求的純金属和金属化合物,都可以用来作为耐热合金的基体。在某些类金属中,熔点高的石墨变形体引起了人們很大的兴趣。許多金属和类金属,如果由于某种原因不能用来作为耐热合金基体的話,那末用它們来合金化和提高合金强度性能仍有一定的意义。

从耐热材料的实际使用观点出发,可以将周期表中的元素加以分类:第一类是現在广泛用来作为基体的元素,第二类是构成新耐热合金基体有着远景意义的元素,第三类是构成难熔化合物的元素,第四类是用来作为合金化的元素。图3用周期表展开的形式表明所应用的四类元素。

I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
H																
Li	Be	B											C	N	O	F
Na	Mg	Al											Si	P	S	Cl
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At
Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U											



作为基体的、最主要的金属



作为新基体有远景意义的金属



难熔化合物所用的金属



合金化用的金属

图3 周期表中用来作为耐热合金基体和对耐热合金合金化的最主要的元素

第一类里所包括的金属,有:鎂、鋁、鈦、鉄、鈷、鎳;第二类有:鈹、鎢、鈳、鈳、鉬、鈳;第三类是某些类金属:硼、碳、硅、氮;第四类包括了周期表中其余的全部金属和类金属,它們可以和任何金属相互作用,形成固溶体或金属化合物。作为合金化的第四类元素

可以与第二类的金属一起加以利用。但这时应该注意一点，即不适合于合金化某些金属基体的金属却可以作为另一些金属基体的合金化元素，例如鋅对鉄、鋁、鉬來說并不合适，但对于合金化鎂和鋁却是合适的；相反地，如鉬、鎢对于鉄、鎳来说是重要的合金化元素，可是用来合金化鎂、鋁基体就没有什么作用。

根据各个元素在周期表中的分布来推論它們在耐热材料中的作用，就簡化了問題的研究，并且也易于确定每个主要元素在实际应用上所起的作用。

二、金属合金——主要的耐热材料

确定耐热材料使用的重要特征是：瞬时和长时期的热强度、高温条件下的蠕变以及材料在应用温度范围内必要的最小塑性。在高温和室温时，瞬时强度可以用普通方法来测出。材料的塑性通常按照试样断裂时的伸长值(δ)、收缩值(ψ)和材料的冲击韧性(α_k)来测定。

耐热材料的持久强度由试样的持久試驗的数据——在固定的应力下以试样到断裂的时间来决定。试样到断裂的試驗时间取决于材料的应用条件，通常为100小时、1000小时、10,000小时、100,000小时，或者更长的时间。因此可以确定出极限应力，也就是在該应力作用下材料在100小时、1000小时或更长的試驗時間內断裂。

耐热材料的蠕变特征，是在长时间(100~10,000小时或更长的时间)的固定应力和温度的作用下，用试样的不大的伸长百分率($\leq 0.2\%$)来表示的。

对于純金属來說，無論根据前面提到的任何一項指标，都不能满足热强性的要求。加热时，这些純金属的瞬时强度极限和持久强度极限都极低；而且純金属中杂质越少，其强度值越低。由于金属的塑性随着温度的提高而迅速地增长，因此使得它的蠕变和冲击韧性亦有强烈的增长。图4是当温度升高时純金属的瞬时强度极限降低的特征曲綫。化学純鎳的强度极限值，在各种温度条

件下都比工业純鎳低。随着温度的提高,两种鎳的强度极限值都大大降低;化学純鎳的强度,甚至从 200°C 开始就迅速降低。工业純鉄的强度变化特征稍有不同。第一,在 $150\sim 300^{\circ}\text{C}$ 范围内强度极限有些提高;这是因为在该温度下,弥散硬化过程引起了强化鉄的杂质的影响所致。第二,在 900°C 范围内,在强度变化曲线上发现鉄的强度极限有少許跳跃式的提高;这与 910°C 时次强的 $\alpha\text{-Fe}$ 变形成强的 $\gamma\text{-Fe}$ 的转变正好相吻合。

加热时純金属强度极限的急剧降低,可以使得純鉄和純鎳在工作温度 $800\sim 900^{\circ}\text{C}$ 时的瞬时强度极限不超过 $2\sim 3$ 公斤/毫米²,持久强度极限将更低。持久强度极限大約为瞬时强度极限的 $1/3\sim 1/4$ 。

上面提出的数据,說明了純金属不能用来作为耐热材料。应该采取什么方法才能使用純金属作为耐热合金的基体呢?这就是对純金属的高温强化。高温强化是由于这些純金属与周期表中其余的金属和类金属的相互化学作用而达到的。这种相互作用可以引起金属系中参与反应的原子外层电子的重新分配。

从热强性观点出发,由許多金属的相互作用所形成的固溶体和金属化合物是最有利的。在固溶体和过饱和固溶体中所形成的弥散状态的金属相的反应,对于最大的强化来说,有着特殊的意义。金属基体形成的固溶体,在低温下照例引起了純金属极大的强化;固溶体的这种强化状态,可以在比純金属更高的温度下保持。图4是含20%鉻的鎳固溶体的曲线。由一些鎳固溶体构成的合金,它的組份与鎳鉻型工业合金相一致。

如果在不同温度下比較含20%鉻的鎳固溶体和純鎳的强度极限的变化特征(图4),那么就很容易相信鎳固溶体的强化程度較大,而且这种强化状态可以在比純鎳更高温度下保持。例如,含20%鉻的鎳合金,在 700°C 时的强度极限几乎和室温下的純鎳相同,而在 800°C 时的强度极限約为同一温度下純鎳的5倍。随着合金固溶体的化学成分的更加复杂,合金也得到更加强化。这种强化是与固溶体中各原子間相互作用的化学結合的进一步加强有

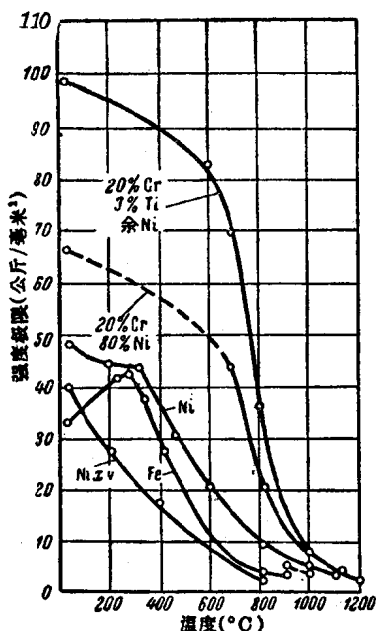


图4 铁、镍和镍合金的瞬时强度和温度的关系

目也可以引起热强性能相应的提高。在许多情况下，最大的热强性是在极限饱和和固溶体由低弥散状态下转变为析出过剩相的区域内得到的。这一点可以通过对二元、三元、五元镍基合金中扩散系数和计算扩散活化能量的研究得到说明。

如果我们采用应力为 15 公斤/毫米²、时间为 σ_{100} 小时时的持久强度作为热强性的标准，那么以镍基合金为例子可以表明：强化状态的极限温度，对二元系来说，可以提高到 $0.5 T_{ns}$ （铬镍合金），三元系提高到 $0.65 T_{ns}$ （9H 437），五元系的合金可以提高到 $0.70 T_{ns}$ ，而对更复杂的镍基合金则可提高到 $0.80 T_{ns}$ （ T_{ns} 为熔点，以绝对温度表示）。

这个极限温度，我们称它为合金软化的临界温度。合金的软化温度标志着固态合金开始了显著的化学反应，特别是标志过剩相的形成和凝聚，或者是在更高的温度条件下过剩相在固溶体中

关。加入的原子数目越多，则出现原子的强化效应也越大。许多作者的研究指出，有限固溶体的金属系中的热强性将随着固溶体浓度的提高而均匀提高。最大的热强性，是通过降低相图中具有过剩相粗晶结构的不均匀区域，而在极限饱和和固溶体转变为过饱和和固溶体的范围内达到的。弥散硬化的合金与最大强化的范围相适应。随着系内各组分数量的增加，最大强化的区域也将相应地有所增加。

曾经指出，固溶体中除了提高各原子间的化学结合强度之外，提高有限溶解元素的数目

的溶解。高于临界温度的合金,将会发生剧烈的软化,这一点在實踐中已經得到証实。

当温度高于 $0.80 T_{ns}$ 时,在单元系或多元系的組份——热强性状态图中,最大的热强性范围发生了变化:从过饱和区域向被稀释的固溶体的未饱和区域轉移。

与固体状态下溶解度曲线有关的最大热强性范围不是一成不变的,因为在适当的温度时最大热强性的分布范围靠近极限饱和区,而且具有弥散硬化的合金組份。在更高的温度条件下,上述的这个区域又向未饱和方向移动,甚至移至被稀释的固溶体的方面。

这样,根据前面提出的一些理論来看,要用任何一种金属作为构成高耐热合金的基体,必需具备下列前提:

1. 金属与周期表中許多元素形成固溶体的能力;
2. 依靠溶解在一定金属中的几种元素的同时合金化作用,而形成的多組元有限固溶体;
3. 从过饱和固溶体中形成弥散析出过剩相的能力,并且这种析出相能够长時間在高温状态下保持;
4. 保証多組元合金的开始熔化温度只有极少的降低或最好有一些提高,以得到合金软化临界温度的高限($0.6 \sim 0.8 T_{ns}$)。

对于强化金属的固溶体來說,第一点和第二点是必需的。

这些理論上的論述,無論对于选择用作耐热合金基体的金属,或是对于确定高耐热合金所必需的合金元素的极限濃度和数量等來說,都奠定了一定的基础。

对耐热合金,特别是对鎳基耐热合金作了系統的研究后,曾研究出一些新的耐热合金,它們在一定持久强度时的温度有了提高。表3表明英国和美国所采用的某些現代鎳基合金的成分。

表 3 某些复杂的鎳基耐热合金的成分(重量,%)

合 金	国 別	C	Mn	Si	Cr	Ni	Co	Mo	W	Nb	Ti	Al	Fe
因科鎳尔550	英国,美国	0.04	0.7	0.4	15	73	—	—	—	0.9	2.4	0.9	7
鎳木尼克 90	英 国	0.08	0.5	0.4	20	58	16	—	—	—	2.3	1.4	0.5
鎳木尼克 95	英 国	0.08	0.5	0.4	20	58	16	—	—	—	2.5	1.6	0.5
K-42-B	美 国	0.05	0.7	0.7	18	42	22	—	—	—	2.2	0.2	—
S-816	美 国	0.4	1.3	0.6	20	20	42	3.8	4.2	4.1	—	—	—

三、耐热合金的发展方向

如果对耐热合金的新基体作远景的研究,那么应该注意到鈹、锆、铪、钽、钼等重要的金属。其中有一些金属具有一系列特殊的工艺和物理化学的性能。例如铪,虽然它有熔点高、耐腐蚀性高、耐热性高等一系列优点,但是直到目前为止仍不可能得到具有可塑性的铪。目前不准备掌握和生产可塑性的铪,虽然已经有了许多组铪基的耐热合金,但是仍谈不到广泛利用金属铪来作为耐热合金的基体的问题。

无论在国外或是国内(译注:苏联),都对钽、钼、钨等难熔材料引起了很大注意。根据钼的分布情况,从研究它的性能和制造一些钼基的耐热合金的观点出发,曾对钼的问题作了一系列的研究。探讨和创造钼基和钨基的高耐热合金,是有很大的工业意义的。

许多科学研究机关都在研究钼基和钨基耐热合金的发展问题。解决这个问题所遇到的困难是钼、钨在高温下容易氧化,因此要求采用保护涂层。

如何用粉末冶金方法制得难熔化合物的问题也是很重要的。制造碳化物、硼化物、硅化物的工艺是一个复杂的工艺过程,主要是混合料的准备,在长时间的真空下烧结,同时还要在外面施加压力以强化烧结过程。现代所采用的制造细小制件的热压方法,应该在生产燃气涡轮叶片和其他大型制件的圆盘等方面得到广泛的推广。

对金属、合金及其化合物进行挤压的问题是很引人注意的。挤压过程同样和粉末冶金有关系,也就是说它是和在高压下挤压粉末以制成难熔材料这个问题有关联的。但是上述这些任务单在设计方面的问题目前还没有解决。

四、結 論

由于研究了許多耐热材料的某些问题的结果,因此可以作出如下的结论。

1. 用作构成耐热合金基体的一些金属,其純金属不能够作为耐热合金来使用。

2. 金属合金在形成金属固溶体时获得强化,也就相当于金属組份从极限饱和轉变到成为多相結構的範圍內达到最大的强化。

3. 金属多組元的固溶体表明,随着合金中組份数量的增加,可使热强性有相应的提高。

4. 通过試驗測得的鎳基合金(从二元到六元)的成分——热强性的状态图表明,最大的热强性正好与合金的最理想成分相一致。

(高淑性譯自苏联“耐热合金的加工”一书第5~12頁;顾德驥校)

苏联对耐热鋼的研究及其发展

高温高强度鋼和高温高强度合金材料学的建立是高温运转的特殊机械构造零件的发展结果。随着技术的发展和现代化，特别是动力机械构件(高强度气缸、蒸汽涡轮机尤其是燃气轮机、喷气式发动机、原子能机构)的发展，相应地提高了对在高温下耐长时期应力作用的金属材料的要求。

在高温高强度合金材料发展的同时，实验方法也趋向近代化了，新仪器的制造，使现在所规定的研究高温高强度合金多成分金属系统的方法，都逐步得到实现。这些合金与所有普通的结构鋼比较，具有組織致密和稳定等优点。

高温高强度鋼是多元合金，在高温及长时期应力作用的情况下仍能保持正常的运转和稳定的組織，在这种工作条件下，这种合金的冶金問題就变得特别复杂了。

高温高强度合金材料学的理论基础，是针对实用金属和合金的組織、根据适用的最新金属物理学建立的。高温高强度合金材料学，其实验上的主要关键是以适用的精密实验法和具有高灵敏度和精密度的仪器为前提的。

这种高温高强度合金材料学，在一般金属材料学全部分类中占有特别重要的地位，是最进步而且是满足不断革新所需要的学科。

关于这个最新的金属材料学——高温高强度合金的組成、組織和性质等的科学，在苏维埃政权时代中发展起来了。

40年来，苏联已经成为世界上的先进国家。在高温高强度合金材料分类的研究工作方面也积累了大量資料，现在，苏联已经