

〈国外冶金〉

高温合金及其铸造工艺

上海科学技术情报研究所

国外冶金
高温合金及其铸造工艺

*

上海科学技术出版社研究所出版
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: 9 字数: 230,000

1975年6月第1版 1975年6月第1次印刷

印数: 1—6,100

代号: 151634·233 定价: 1.10 元

(只限国内发行)

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

发展高温材料的基本问题.....	1
通过定向结晶发展柱状晶和单晶高温材料.....	12
用改变成分或定向凝固提高镍基超级合金的高温性能.....	40
经定向结晶的 Nb-Nb ₂ C 和 Ta-Ta ₂ C 共晶.....	50
显微组织对镍基超合金机械性能的一些影响.....	55
钴基高温合金的显微组织.....	67
钴基高温合金中显微组织对于性能的关系.....	85
壳模精密铸造高温合金.....	98
铪对镍基高温合金性质和组织的影响.....	105
铸造涡轮叶片高温合金性能的选择和估价问题.....	108
高级涡轮导向叶片合金的发展.....	113
在 2000~2200°F 具有优良强度的镍基合金.....	126
一种新的涡轮叶片合金 René77.....	129
René 80: 铸造涡轮叶片合金.....	132
René 100: 一种无 σ 相的涡轮叶片合金.....	135
涡轮发动机用的铁基高温合金.....	138

发展高温材料的基本问题

目前,在冶金领域中进行工艺革新的研究比以往任何时候都更加复杂。与25年前相比,目前的研究要求更广泛的技能和精心设计。Tetelman 曾经企图把工艺问题的研究按不同尺寸范围进行分类。例如,冶金工作者系与柏氏(Burgers)矢量 b ,粒子尺寸 λ ,和晶粒大小 d 打交道,也就是和从 10^{-8} 到 10^{-2} 吋范围内的尺寸打交道。而结构工程师却和 10^2 吋或大尺寸的部件打交道。对于材料研究,Tetelman 建议“要使基础研究过渡到工艺必须要求把 10^{-8} 和 10^{-1} 吋之间整个尺寸范围内的联系环节建立起来”。我愿就此指出,确实有这样一个例子,在一个实验室内基本完成了这种过渡。在叙述各种尺寸范围的研究工作时,我希望能够指出它们之间的关系并把它们与整个革新联系起来。

我所要描述的研究工作是关于众所周知

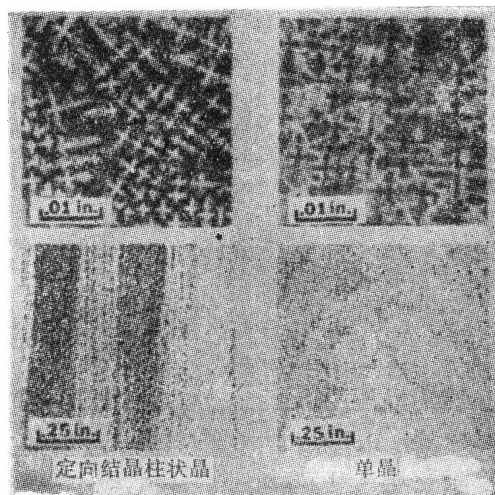


图2 浸蚀过的横向(顶部)和纵向(低部)低倍组织

的一项革新,既通过定向结晶制造柱状晶和单晶的燃气涡轮零件的技术进展。图1是这种类型的现代气冷燃气涡轮机叶片,其低倍组织见图2。

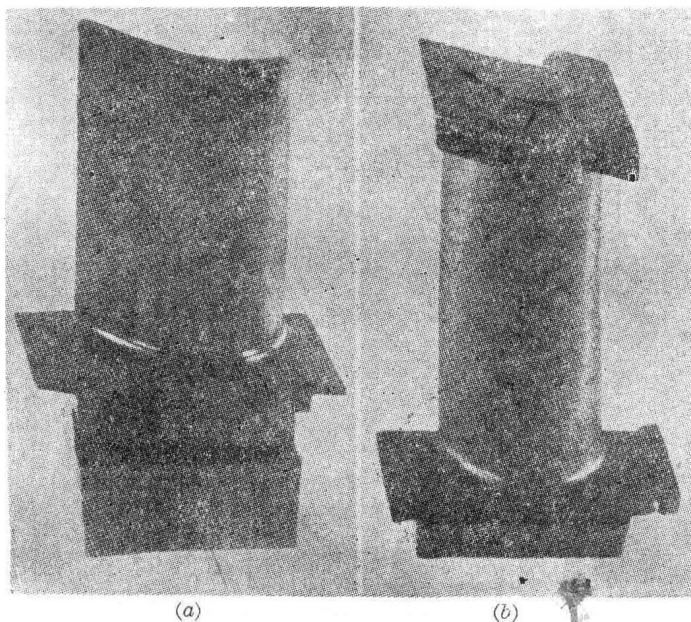


图1 通过定向结晶获得的现代气冷涡轮机叶片,(a)柱状晶和(b)单晶结构。低倍浸蚀。尺寸为:(a)4吋长,1 $\frac{1}{2}$ 吋宽,(b)3吋长,1吋宽

很多合金都可制成柱状晶和单晶,它们包括 Udimet 700, IN 100, B 1900 和 MAR-M 200 (见表1)。由于 MAR-M 200 是高温合金中强度最高的一个牌号,又由于开始研究本项目时,这种合金有大量常规铸造的性能数据可资比较,所以在这个合金上做了大量定向结晶的研究工作。这个合金的强度主要依靠在 γ (Ni的固溶体)中沉淀出约60%体积比的 γ' (Ni_3Al , Ti)。

开始时,我们认识到如果能够避免横向的晶界就可以消除过早失效的根源,这个十分诱人的动机促使我们选择定向结晶作为解决问题的途径。在一个随意分

表 1 典型镍基超合金的公称成分

合 金 牌 号	公 称 化 学 成 分 (重量%)									
	Cr	Co	Mo	W	Ti	Al	C	B	Zr	其 它
Hastelloyx	22.0	1.5	9.0	0.6	—	—	0.10	—	—	18.5Fe
M-252	20.0	10.0	10.0	—	2.6	1.0	0.15	0.005	—	—
Nimonie90	19.5	18.0	—	—	2.4	1.4	0.07	—	—	—
Waspaloy	19.5	13.5	4.3	—	3.0	1.3	0.08	0.006	0.06	—
Rene' 41	19.0	11.0	10.0	—	3.1	1.5	0.09	0.005	—	—
U 700	15.0	18.5	5.0	—	3.3	4.3	0.07	0.03	—	—
1N 100	10.0	15.0	3.0	—	4.7	5.5	0.18	0.014	0.06	1.0V
Mar-M200	9.0	10.0	—	12.5	2.0	5.0	0.15	0.015	0.05	1.0Nb
B-1900	8.0	10.0	6.0	—	1.0	6.0	0.10	0.015	0.10	4.0 Ta
TRW-NASA-VLA	6.0	7.0	2.2	5.8	1.0	5.3	0.16	0.18	0.12	0.34Nb 8.3 Ta 0.6 Re 0.5 Hf
NX188	—	—	18.0	—	—	8.0	0.04	—	—	—

布的多晶体中,晶间开裂主要发生在与主应力轴垂直的晶界上(图4)。对于产生裂缝前,空洞的形成也是如此(图5)。因此设想通过消除过早失效的根源以便显著改善其服役寿命的延伸率,而且还认识到对强度很高而韧性中等的高温合金特别适用。令人高兴的是,通过定向结晶途径已使镍基超合金的蠕变断裂寿命和韧性得到很大的提高,而且显著地改善了其热疲劳抗力。在达到这些目标的途径中,几个不同类型(和尺寸)的问题和机会必需加以研究和解决。现在让我回到我的主题,

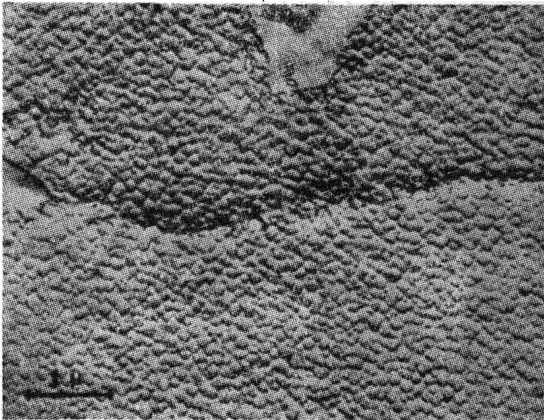


图 3 MAR-M200 合金结构的电子显微图(复膜),在 γ 中析出的 γ' , $M_{23}C_6$ 炭化物,和随意分布的炭化物(上部)的典型结构

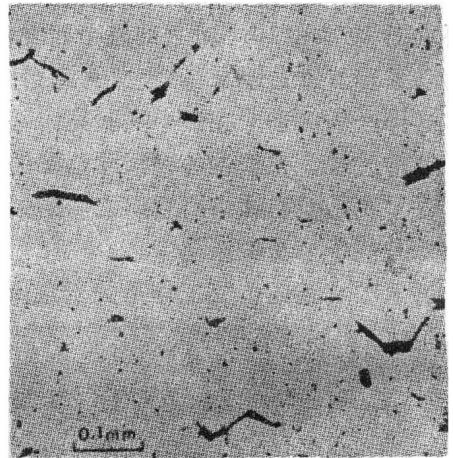


图 4 镍基合金中垂直于外应力的横向晶界的开裂

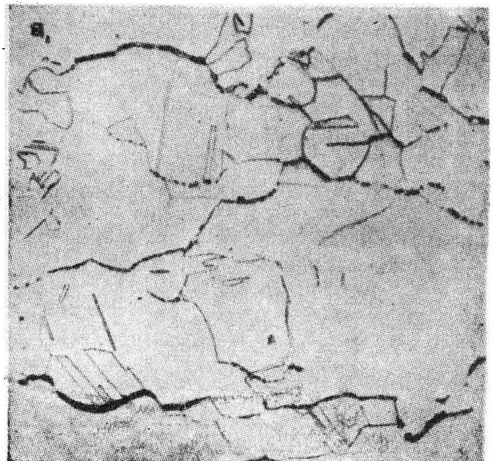
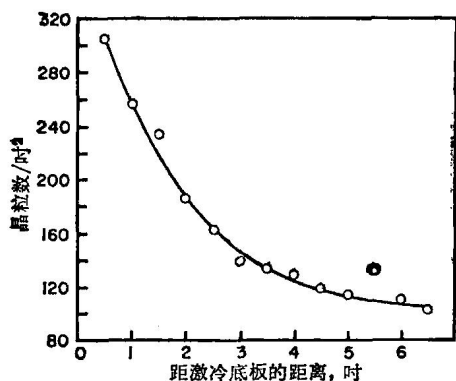
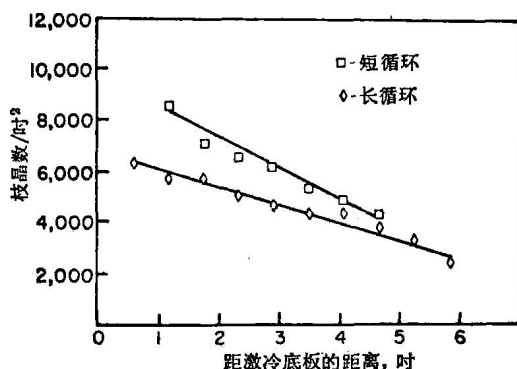


图 5 725°F 时, OFITC 铜中垂直于应力轴的晶界在蠕变过程中形成的空洞



(a)



(b)

图6 定向结晶镍基高温合金铸锭的柱状晶大小(a)和枝晶间距(b)与距激冷底板的距离的关系

并首先叙述解决一个困难问题的研究工作,这个问题使我们的注意力从晶粒大小(100个/时²)转到枝晶尺寸(1000个/时²)(见图6)。

在某些条件下,定向结晶镍基合金中会出现一种名叫“斑点”(Freckle)的铸造缺陷。这种铸造缺陷在精密铸造件和真空自耗重熔的铸锭中都可能发现。在定向结晶铸件中也会出现斑点,这些斑点一般呈现在铸件外表面上,并且平行于重力方向排列着(图7)。由于这种缺陷引进了横向晶界和不同位向的晶粒,所以为了获得最佳高温性质,消除斑点这

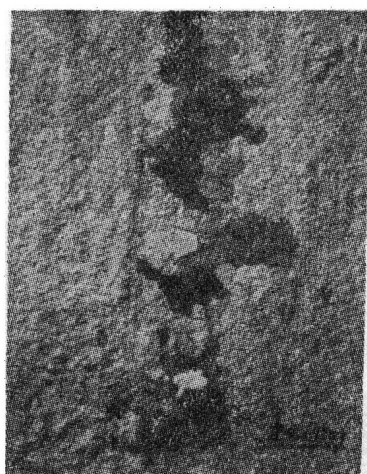
一铸造缺陷就变得十分迫切。尽管有一个关于斑点形成的重要情报团体(见Preston, 5),斑点形成机构还是没有搞清楚。Geimei和Kear对几种合金单晶体中斑点痕迹进行了结构和成分的分析,得出以下结果:

1) 斑点是沿垂直方向连续分布的一串等轴晶,它的疏松程度高于正常水平,在斑点处还富集有正偏析元素,却缺乏反偏析元素(即移向共晶成分),因而在这些地区特别集中了一些微量相,例如MC或 $M_{23}C_6$ 碳化物。

2) 斑点的形成倾向随凝固条件和合金化而不同。低的结晶速率和小的温度梯度,



(a)



(b)

图7 (a) 在直径4吋,高4吋的MAR-M200合金单晶体在结晶时形成的一串斑点缺陷(经过浸蚀后显示出来)。

(b) 一串斑点的放大图。可以看出在这串缺陷上个别晶粒光的反射有很大不同,证明它们的位向差很大

即宽阔的糊状区,将促进斑点的形成。反之,则消除斑点。形成斑点的先决条件是糊状区上下部分熔体密度要有足够大的差异,这种差异可以合金组元的偏析系数加以估计。

这些观察结果可解释为结晶过程中在糊状区发生由浓度而引起的对流过程。Copley等在透明的 $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{H}_2\text{O}$ 模拟体系上进行研究的结果对恰当了解斑点的形成机构提供了线索。这种模拟体系的定向结晶铸件有三个区域:上部或液体区;含有枝晶和液体的糊状区(见图8);和与冷铁接触的固体区。在这一研究中提供了上浮液体喷射的有力证明,这些液体是从糊状区深处喷射出来。而且液体的喷射完全可以和结晶后的材料出现的一串串斑点相对应。经过仔细观察证实,一串串斑点是由于糊状区枝晶被冲刷成碎片并由这些碎片随后结晶发展而成(图10)。为了说明结晶速率对斑点形成的影响,Copley等考虑了

一种定态结晶的特殊情况(保持温度梯度 G 和长大速率 R 不变下结晶)。在这种条件下,由初始喷射而引起的冲刷与局部结晶时间成比例

$$\Delta t = \frac{T_L - T_s}{RG}$$

Δt 就是糊状区通过铸件某一点所要求的时间。假定使树枝晶产生足够的破坏以稳定喷射和产生树枝晶碎片要求有一临界时间 Δt^* ,

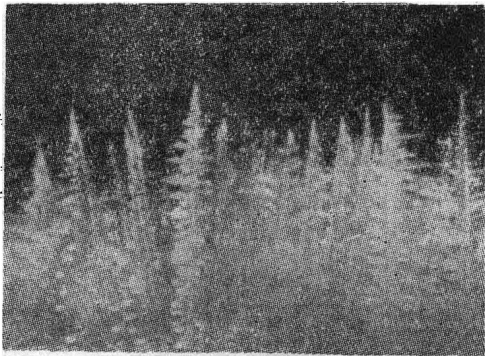


图8 在30%重量比 $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{H}_2\text{O}$ 模拟体系中树枝晶的正常生长。30×

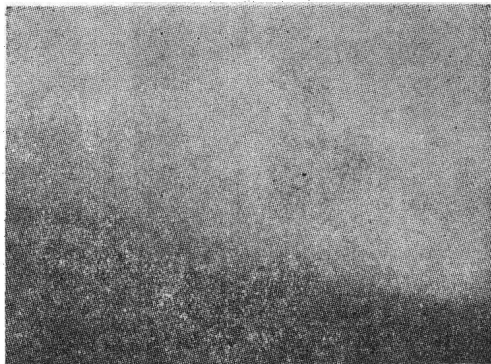


图9 在30%重量比 $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{H}_2\text{O}$ 体系的枝晶(固体)和液体界面上放出的液体喷射

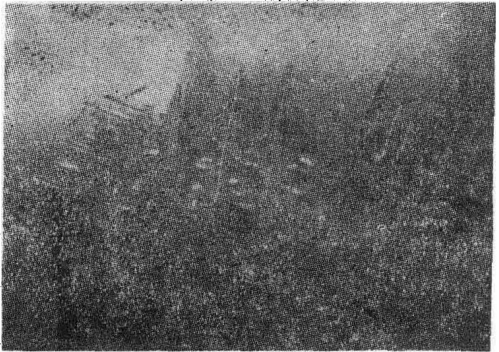
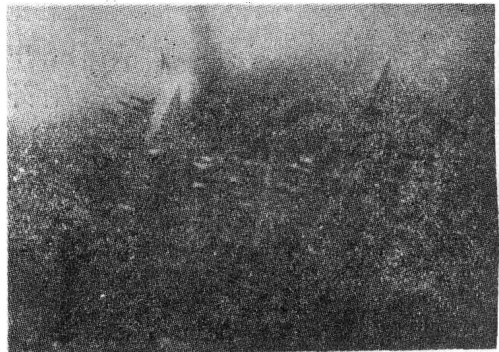
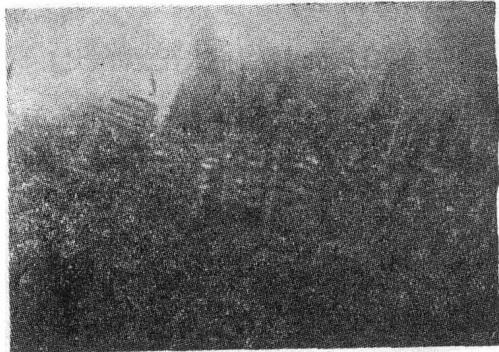


图10 液体喷射移动树枝晶轴的0次序(从底下到上面图片)(30%重量比 $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{H}_2\text{O}$ 体系)。射流(中间偏左)破碎树枝晶轴(底下图片)并把它们带出去(中间和上面图片)

30×

则在一定熔化范围和温度梯度下, 上述公式指出一个临界结晶速率, 低于这个结晶速率将产生斑点。图 11 综合了结晶速率和温度梯度对斑点形成的影响。当 $G > G^*$, 由于没有足够潜在能量可供对流喷射, 则将阻止斑点的形成。当 $G < G^*$, 则斑点形成将限于

$$R < \frac{T_L - T_s}{\Delta t^* G}$$

其中 Δt^* 已作为常数。最后, 定态定向结晶限于以下区域

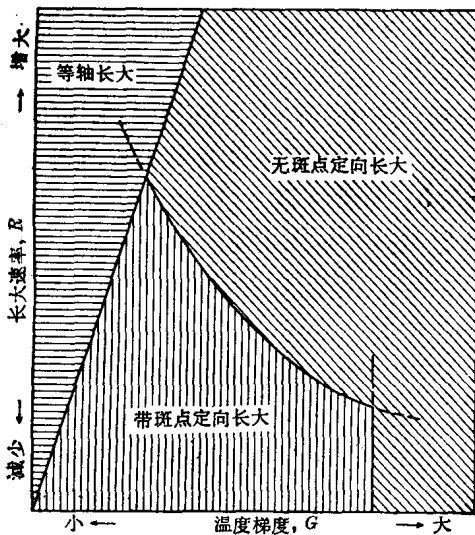


图 11 改变长大速率(R)和温度梯度(G)
从实践上建立无斑点生长区域

$$R < \frac{K_T G_s}{\Delta H}$$

其中 K_T 是热传系数, G_s 是固相线上固体的温度梯度, ΔH 是在液相线温度下每 1cm^3 液体传给在固相线温度下固体的热量。当长大速率大于这个数值, 糊状区释放的热量多于通过固体传出去的热量。在定态下, 为了保持热平衡, 液体区温度梯度必须保持负值, 因而无法保持定向结晶。

在定向结晶, 绘制冷却曲线是控制工艺的一种手段。这些曲线代表温度 T 和时间 t 的关系图, 把很多热电偶固定在距冷铁底板不同距离(高度) Z 处测量温度, 底板作为方便的参考平面。这些资料可以改画成温度分

布图(在不同时间下温度对高度的曲线)。如果所测定的温度代表熔体(或至少直接与其有关)的温度, 则温度分布曲线与液相(T_L)和固相(T_s)线温度交点分别定为时间函数的液相和固相的位置。液相和固相两表面通过某一点的时间间隔代表该处的局部结晶时间。此外, 在这些交点处的斜率还代表温度梯度, 这个温度梯度也可在固相和液相的界面上测出。如果获得界面位置相对时间的曲线上的斜率, 则可确定液相或固相界面上作为时间或距离函数的长大速率。一旦靠经验建立了要求区域(即无斑点定向长大区域)的边界, 就可以简便地选择影响长大速率(R)和温度梯度(G)的工艺参数, 以便得到生产无缺陷铸件的最大机率。

在我们的所有的尺寸范围内继续努力取得结构的完美性的同时, 我们还研究了不同的凝固方式。在上述生长率和热梯度的条件下, 凝固方式是属于枝晶性质的。根据这个凝固方式就可获得这样一个铸造结构, 即这个铸造结构是经调准的枝晶体的一个复合物(见图 12)。这个在化学上是属于多相组织的结构对固体-固体均匀化具有对抗性, 并可含有低的熔化相, 脆性相和具有强化性沉淀物质的非均匀分布性。正如早先提到的, 软性区域内的枝晶间流体的流动会引起斑点。此外, 还证明, 气泡会捕集在枝晶体之间, 因而致使铸件产生孔隙。根据具体的实际应用来看, 不希望出现一个或多个以上的枝晶凝固现象。Tien 和 Gamble* 通过改变凝固条件来抑制枝晶生长。Mar-M200 中的凝固方式已从枝晶方式改变到网状方式和平面前部方式(见图 12)。抑制枝晶生长的一个最令人鼓舞的结果是, 在室温和 1400°F 之间的温度范围内, 铸件的拉伸延性提高了四倍。

作为改变尺寸范围的序言, 让我回到我

* 有关网状方式和平面前部方式凝固的 Mar-M200 的结构和特性之间的关系的详细情况, 在本会议录的其他篇章中都有介绍。

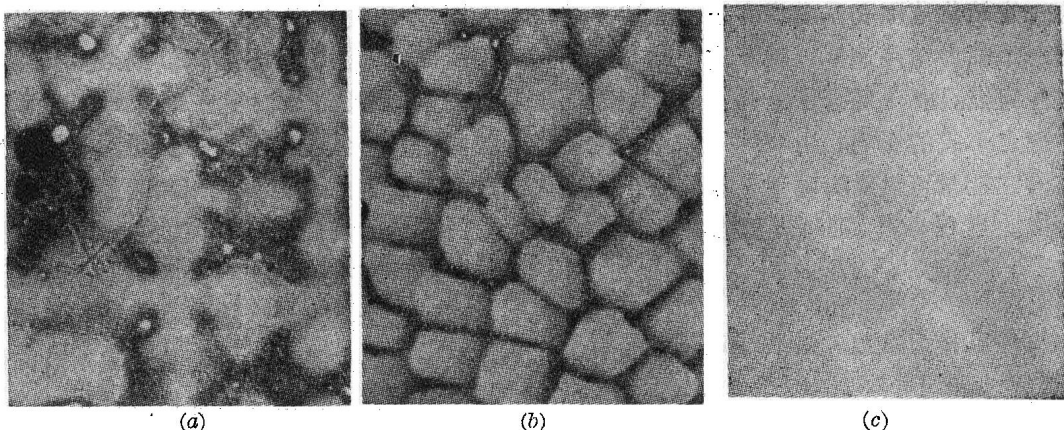


图 12 定向凝固的 MAR-M200 合金腐蚀层的横断面,显示了以 (a)枝晶方式 (b)网状方式 (c)平面前部方式生长而得的结构

在前面所指出的,即,横向晶界上裂缝的晶间形成和扩张是高温蠕变发展到完全断裂的主要形态。即使是定向结晶材料,裂缝也会在垂直于主应力的小段晶界上形成。定向结晶 MAR-M200 材料的蠕变试验指出,柱状晶晶界不是真正成一直线,而是在相互交叉的树枝晶之间形成一条不规则的晶界,有许多小段晶界几乎垂直于柱状晶轴(图 13) 这些小段的横截面和常规铸造材料中的横向晶界起同样的作用。当时,这个结果告诉我们,应当探索单晶材料的效盖,即精密铸造出合金单晶

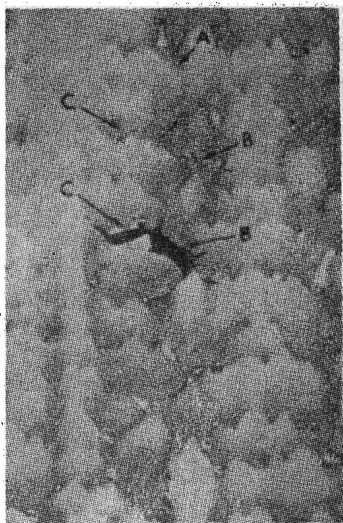


图 13 定向结晶的 MAR-M200 在蠕变时裂缝的形成。纵向晶界 A,杂有横向小段晶界 B,裂缝优先在 B 处形成,垂直于处加应力的裂纹沿树枝晶之间横向扩张

体的涡轮零件(图 14)。现把常规,定向和单晶材料的蠕变和持久性能对比数据列于表 2 和图 15。每种材料的条件如下:

常规——铸态多晶组织,晶粒位向任意分布,在 1600°F 热处理 50 小时。

定向——铸态柱状晶组织,择优分布的晶体位向接近 $\langle 001 \rangle$ 。

单晶——单晶体, $\langle 001 \rangle$ 择优取向, 2250°F 1 小时加 1600°F 32 小时热处理。

显而易见,三种材料性能差异是由于(a)晶粒结构, (b)晶体位向,和(c)热处理的不同而引起的。对于单晶体,由于不必担心晶界的不利效应可能损害性能,因而可以采用很高温度的固溶热处理。

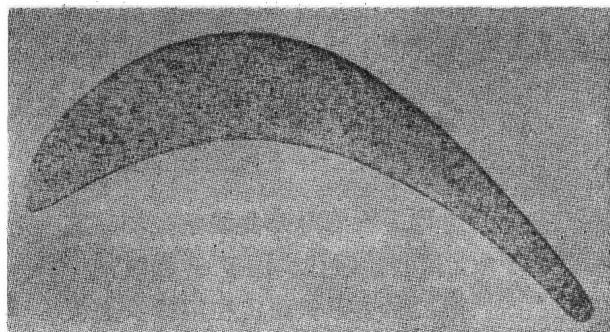


图 14 经浸蚀过的 MAR-M200 JT12 涡轮叶片横截面图,显示出树枝晶的规则排列 $3 \times$

表 2 常规铸造、定向结晶和单晶 MAR-M200 的蠕变和持久性能

	1400°F/100千磅/时 ²			1800°F/30千磅/时 ²		
	断裂寿命 小时	延伸率 %	最小蠕变速率 时/时/小时	断裂寿命 小时	延伸率 %	最小蠕变速率 时/时/小时
常规铸造	4.9	0.45	70.0×10^{-5}	35.6	2.6	23.8×10^{-5}
定向结晶	366.0	12.6	14.5×10^{-5}	67.0	23.6	25.6×10^{-5}
单晶体	1914.0	14.5	2.2×10^{-5}	107.0	23.6	16.1×10^{-5}

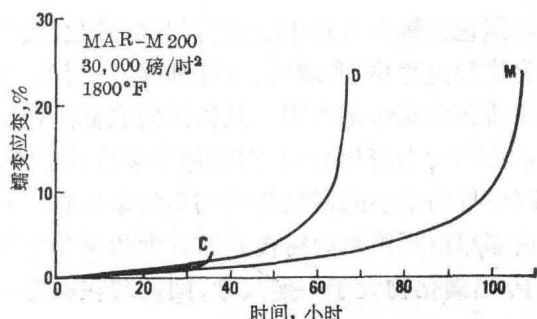


图 15 常规铸造(C), 定向结晶(D), 和单晶体(M)的 MAR-M200 合金 1800°F 蠕变性能的比较

至此，我们业已涉及到在晶粒以至树枝晶的尺寸范围内发生的事件；现在把我们的注意力转到柏氏矢量的尺度上。由于有复杂高温合金的单晶体现成可用，因此可以进行与以前不同的蠕变基础研究。已往对镍基高温合金蠕变性质只限于晶界和总体表象行为的研究。Leverant 和 Kear 已进行了蠕变时基本变形机构和它们的应用的研究。

研究材料还是 MAR-M200 合金。所有晶体都在氩气保护下在 2250°F 处理 100 小时，随后在 1600°F 处理 32 小时并空冷。显示出的显微组织由有序面心立方结构 γ' 粒子所组成， γ' 粒子呈圆角立方形，棱边每边长约 0.25μ ，并与无序面心立方结构 γ 基体成共格结合。在合金中约含 60% 体积比的 γ' 粒子。

单晶体在 1400°F 温度和 100 千磅/时² 应力进行蠕变。所讨论的单晶试样的晶轴偏离 [001] 方向在 18° 以内。从第一阶段蠕变试样中得到的透射电子显微组织图显示出松弛

了的位错对，每对位错之间联结着内秉和外秉层错，这些位错剪切 γ' 粒子（见图 17）。这些位错都是同号的，所以每对的合成（净）柏氏矢量为 $a \langle 112 \rangle$ 。对已失效的几个单晶体点阵转动分析证实， $a \langle 112 \rangle$ 位错主要负责蠕变变形。

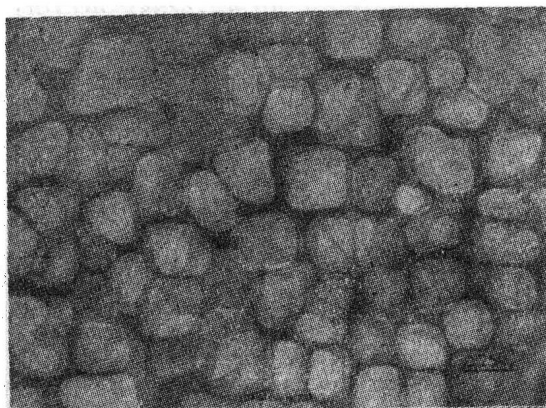


图 16 经热处理后 MAR-M200 中 γ/γ' 结构透射电子显微组织图

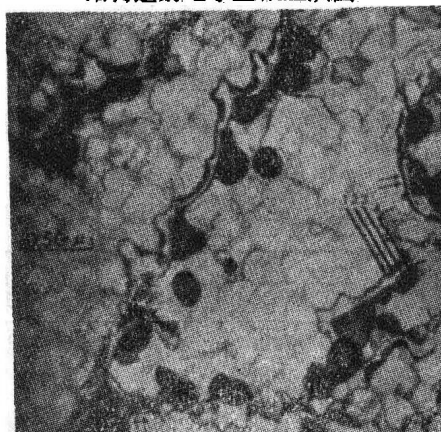


图 17 平行于临界晶面((111)的一个切面的透射电子显微组织图，在薄膜平面内显示出内秉/外秉层错对的松散联结。1和4处的位错具有 $a/3 \langle 112 \rangle$ 柏氏矢量，2和3处的位错具有 $a/6 \langle 112 \rangle$ 柏氏矢量。

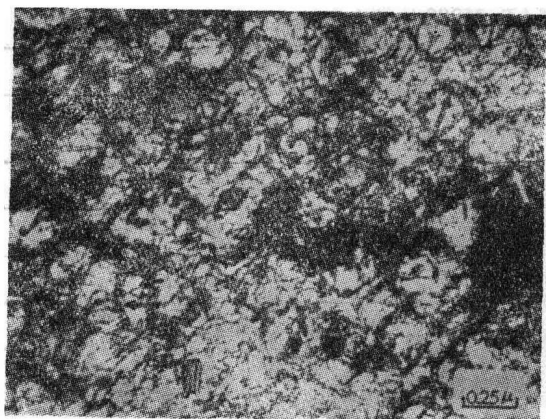


图 18 稳态蠕变时结构的透射电子显微组织图

透射电子显微组织图指出, 稳态蠕变阶段的结构具有 $[111]\langle 112 \rangle$ 滑移系交割的特征(见图 18)。在 $\gamma-\gamma'$ 界面上形成位错网络, 在不少地区还勾画出 γ' 粒子的轮廓(箭头所指处)。在这种条件下, 位错的平均滑移距离大概只有 γ' 粒子大小的数量级。第一阶段蠕变则不同, 位错可以进行长距离的滑移。

从稳态蠕变算出的激活能为 150 千卡/克分子, 而且与应力无关, 这表明是一个受扩散控制的蠕变过程(见表 3)。由于其它镍基超合金的蠕变激活能为 100 千卡/克分子数量级, 很明显, 单晶体和柱状晶 MAR-M200 上所测出的激活能值在数量级上是大了。这个观察结果是很有意思的, 我们正在继续研究。

表 3 稳态蠕变的激活能

晶体号码	温度范围 (°F)	应力 千磅/时 ²	激活能 千卡/克分子
10	1364~1410	100	150
7	1365~1426	100	150
15	1372~1427	85	150
15	1377~1401	76.5	143

从这一研究工作可以直接为合金设计给出启示。例如关于在第一阶段蠕变时 γ' 粒子受剪切的观察结果就是一个关键问题。很清

楚, 高体积百分数的 γ' 肯定是有利的, 但是, 只有当时效处理产生紧密靠拢的大的($>0.1\mu$) γ' 粒子才能得到最大的第一阶段蠕变抗力。

现在让我们再次改变尺寸范围, 从柏氏矢量跳到 0.05~0.15 毫米范围内的碳化物粒子。众所周知, 对大多数工程材料, 疲劳裂纹的形成总是发生在显微组织缺陷处。这些缺陷包括铸造材料中的硬脆相(如硼化物、碳化物和氮化物)和疏松(气孔和缩孔)两类。单晶铸锭检视结果表明, 从铸锭的底部到顶部碳化物大小变化很大。在底部紧接冷铁底板, 因而得到细小的树枝晶和细小的碳化物。在顶部却得到较粗的树枝晶和较大的碳化物粒子。当碳化物大于一定尺寸, 则发现在铸态单

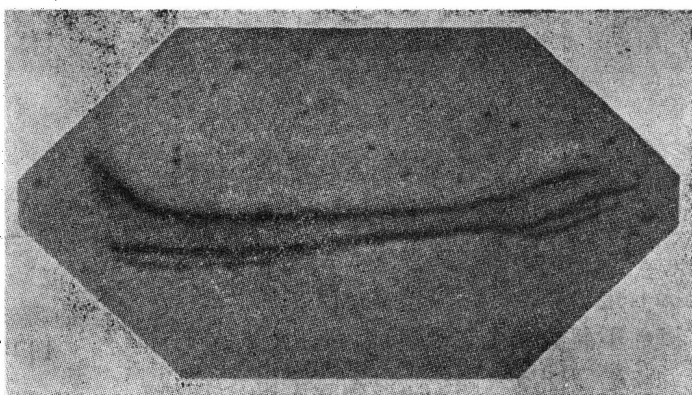


图 19 镍基高温合金中已开裂的碳化物。在铸态材料中出现的裂缝。2000×

晶 MAR-M200 中 MC 碳化物已开裂(见图 19)。从单晶铸锭顶部和底部取下的试样进行室温疲劳试验, 发现它们的失效循环次数差别很大(表 4), 这与 MC 碳化物尺寸有直接联系。通过缩小 MC 碳化物尺寸或完全消除碳化物可以显著改善室温和 1400°F 下的高频和低频疲劳寿命(见图 20)。这当然意味着合金设计应该发展“无碳”合金。

现在从微观跳到宏观尺寸范围。由于我们对结晶过程和影响机械性能的结构因素进一步了解的结果, 因而出现了一种新产品的机会。

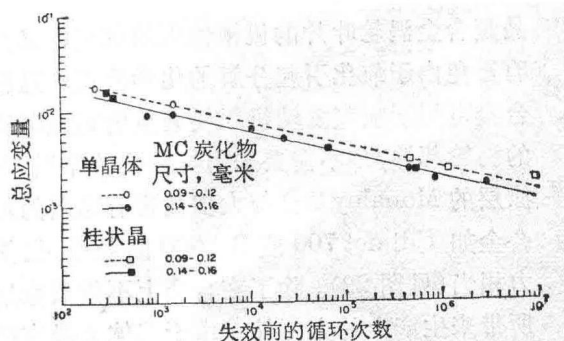


图 20 室温时疲劳寿命与总应变量的依赖关系。这些数据近似可用两平行直线表达。上面一条直线代表含有小碳化物粒子试样的寿命，下面一条直线代表含有比较大碳化物粒子试样的寿命

表 4 铸锭不同部位试样室温疲劳寿命比较

试样号码	铸锭部件	总应变	失效循环次数	碳化物尺寸毫米
MO-1B	底部	1.2	1621	0.09
MK-5T	顶部	1.2	1/4	0.16

目前使用的高温弹簧限于 1300°F 温度范围。这个限制是由于制造弹簧的形变高温合金材料必须是能够加工成型的，这就决定了用作弹簧的材料的高温强度。曾经企图用精密铸造工艺制造弹簧。然而，大多数弹簧的几何形状往往会招来铸造缺陷。此外，这种弹簧与燃气涡轮用的铸造高温材料的蠕变和疲劳寿命经受同样的条件。按照所有这些事实，如果能铸造出具有很高强度单晶体合金的整体弹簧，看来是一个进步。我们已经铸造出这种弹簧(见图 21)。目前我们正在继续这一重要的研究。

让我们把尺寸转到 0.002~0.003 吋，这个尺寸范围代表用在镍基高温合金上的镍-铝金属间的涂层。Boone 和 Goward 论证了在超合金上的铝化合物保护涂层的基本作用是提供形成 Al_2O_3 的铝源，而且为基体合金提供了一个力学上牢固的过渡层结构。他们还发现涂层的分解过程包括：通过保护层氧化物的反复生成和破碎而失去铝，又通过扩散使基体失去大量的铝。

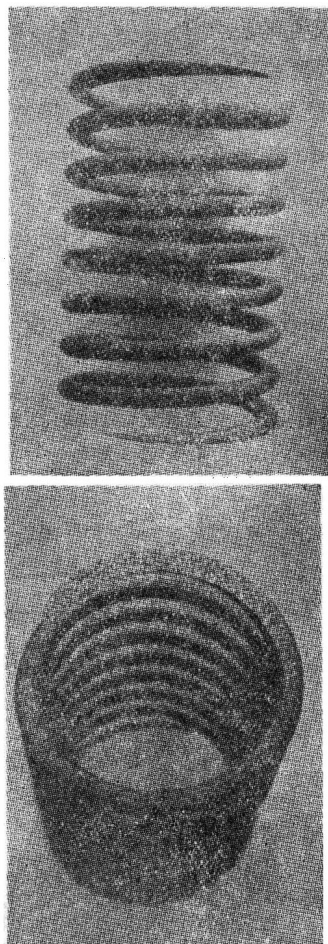


图 21 用 MAR-M200 整体铸造的具有〈100〉弹簧轴的单晶体弹簧的两张图。弹簧尺寸为 1.3 吋外径 × 2.2 吋长。经浸蚀后显示出树枝晶排列

含 4~6% 铝的无涂层超合金氧化的初始阶段按同样方式进行。同样的分解机构使合金表面的铝迅速贫化，形成保护性较差的氧化物并加速氧化过程。显而易见，按照这个氧化机构来理解，如果氧化物 (Al_2O_3) 结合能够得到改善，则抗氧化能力可以得到很大提高。

多年来已经知道，加入微量活性元素如钇和稀土元素可以提高氧化物的结合力。比较脆弱而抗氧化性能好的铁-铬-铝-钇合金就是这种功效的最好例子。最近，有人证明加微量活性金属到超合金中对抗氧化性能同样可以得到好的效果。不幸，使抗氧化性能得

到显著改善的元素必要加入量会严重地损害铸造高强度多晶镍基超合金的机械性能(特别是断裂塑性)。

Boone 等利用这个基本资料, 发明了一种新的抗氧化的单晶高温合金。这种合金定名为 Monaloy 350, 其公称成分(重量%)如下:

16Cr-5.7 Al-2.0 Ti-8.0 W-0.1 Y-其余为 Ni

这种合金按照以下原则设计, 既具有单

晶超合金涡轮叶片的机械性能的优点, 又具有避免由于氧化引起分解的化学公式。这种合金可用于喷气发动机承受繁重的高温环境的涡轮部件, 却不需要采用抗氧化的涂层。无涂层的 Monaloy 350 与大多数带有涂层的超合金如 Udimet 700 或 B-1900 的抗氧化能力相当(见图 22)。除了在合金上不需要涂层所带来生产上的方便外, 由于基体上没有涂层影响区的存在, 也使薄截面的运转性能得到改善。

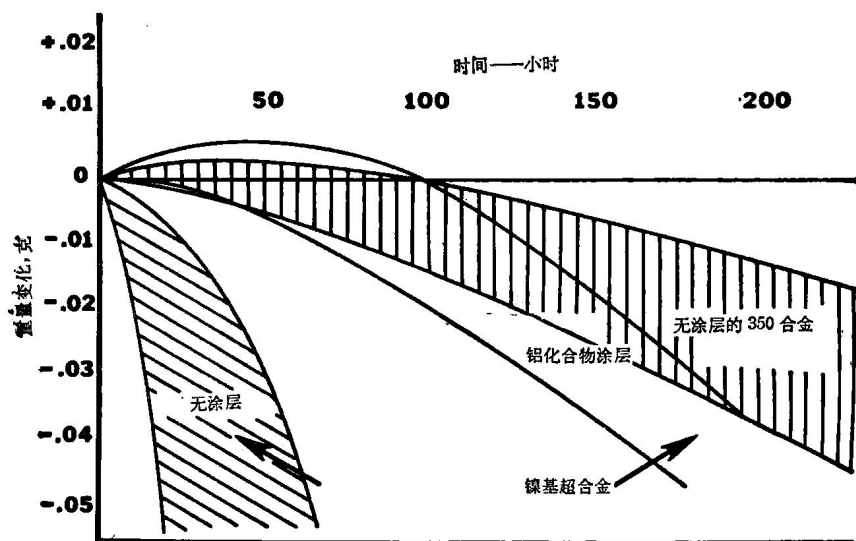


图 22 标准无涂层镍基合金, 标准铝化合物涂层的镍基合金和 Monaloy 350、2100°F 氧化腐蚀数据的比较

Monaloy 350 的显微组织与近代镍基超合金相似。它主要由在 γ 相(镍固溶体)上折

出 γ' [$\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$] 所构成, 见图 23。除了这两相外, 有些钇以富钇的金属间化合物出现。

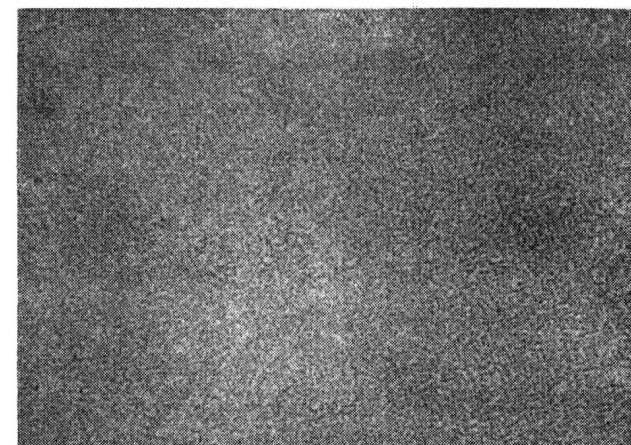


图 23 显示在 γ 基体上析出 γ' [$\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$] 的典型 Monaloy 350 铸态组织。1000×

铸态 Monaloy 350 合金的蠕变性能与近代高温镍基超合金的相似。热处理可提高 Monaloy 350 的蠕变强度。此外, Monaloy 350 具有所有单晶超合金固有的良好性能, 为改善热疲劳能力和提高塑性。这种合金已可毫无困难地铸造成叶片(图 24)。

在上一节最终考虑到了“薄壁”这一尺度。为了获得效能高、重量轻和效率高的优点, 必须使现代航空燃气涡轮机在尽可能高的涡轮进气温度下运行。近年来, 通过冷却动叶片和

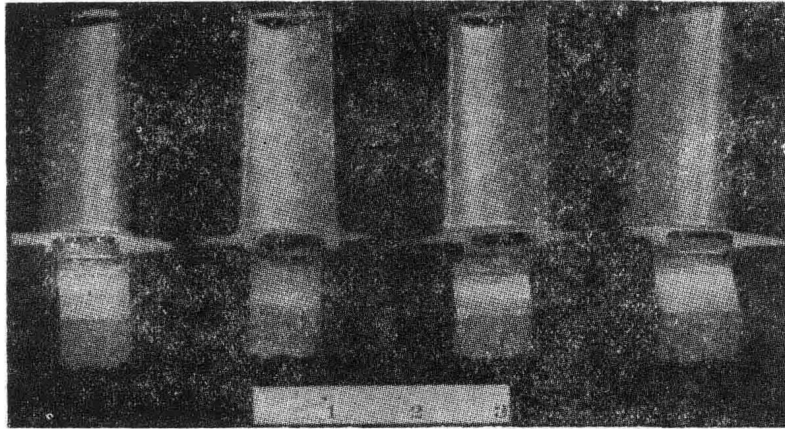


图 24 Monaloy 350 单晶叶片铸件的低倍浸蚀

导向叶片使涡轮进气温度得到提高给人的印象是如此深刻，以至在所有高效能燃气涡轮发动机上都保持了这种设计特点。因此，部件设计业已从锻造实芯叶片改变为铸造空芯薄壁叶片。采用冷却的叶片特别给设计者提出新的挑战，要求他们必须在叶片设计时综合考虑热力学、空气动力学、力学和制造工艺上的要求。由于设计者一般都希望壁厚为 0.02 吋，所以每一个叶片的材料性能绝对必须是最佳的和均匀一致的。现让我们对 10^{-2} 吋尺度和已经讨论过的高温镍基超合金显微组织的共同特征进行比较。

从表 5 (只能看作定性的) 可以看出，晶粒和树枝晶尺寸可能与承受载荷的薄壁叶片的横截面的尺度相当。由于选择择优取向 (控制各向异性) 可能得到最佳高温性能和重复性，所以控制所希望的特殊晶粒取向就显得很必要了。如果进一步经过挑选得到比较低的弹簧模量而又不损害其它性能，则可改善抗热疲劳性能。

从表 5 还可看出，由于比较大的碳化物和疏松尺寸可能相当于承受载荷的薄壁叶片横截面的四分之一，所以细化疏松和碳化物尺寸必将带来最佳的性能和重复性。由于加

上涂层时要消耗承受载荷的有效截面因而使叶片承受载荷能力受到限制 (打折扣)，所以不要求涂层的合金相当于提高其有效性能。

表 5 显微组织尺寸

结 构 特 点	典 型 尺 寸, 吋
晶 粒	(0.001~0.05) 10^{-3} ~ 10^{-2}
树 枝 晶	(0.001~0.02) 10^{-3} ~ 10^{-2}
疏 松	(0.001~0.005) 10^{-3}
碳 化 物	(0.002~0.006) 10^{-3}
涂 层	(0.003) 10^{-3}

定向结晶生产柱状晶和单晶是获得这些目标的一个手段。这一点明确地告诉我们，必须改变对精密铸造的传统看法。我们一般往往把精密壳模铸造看作是得到复杂形状铸件的一种工艺，而且主要是依靠合金的选择来保证满意的性能。我相信我们必须把定向结晶看作一种通过精密壳模铸造的生产实践获得满意的综合结构因而获得满意性能的一种方法。为了获得均匀一致的最佳高温性能，综合结构必须满足在与构件有关的尺寸范围内控制个别显微组织特征的要求。

译自 Second International Conference on
the Strength of Metals and Alloys,
Vol. III, 1970, p. 1011~1027.

通过定向结晶发展柱状晶和单晶高温材料

提 要

最近,世界上第一次制造出一台巨大的工程装置,它的每一个构件由一个单晶金属构成。这就是用于高级航空喷气涡轮机上的单晶合金叶片。一种基于定向结晶的精密铸造技术已经研究成功并投入生产。这种技术大大地改善了抗高温蠕变镍基超合金的塑性和热疲劳性能。这种控制结晶的技术业经用于生产柱状晶和单晶合金的涡轮机零件。通过结晶过程的控制生产出柱状晶的或 [001] 择优晶体方向的单晶体的整体铸件,从而改善其物理性能。不用格外的子晶就可使这一位向 ([001]) 平行于零件的主应力轴。在燃气轮机运转的恶劣工作环境下,这些零件具有优良的结构强度和组织稳定性。对普通等轴晶、定向结晶的柱状晶和 [001] 位向单晶超合金的性能作了比较。这个新工艺的发展是从试验工厂所进行的柱状晶定向结晶的试验开始的。用生产性铸造设备业经铸造出几千片各种复杂形状的燃气轮机动叶片和导向叶片的整体铸件证明,在生产性铸造设备上用定向结晶工艺生产零件是可行的。

引 言

二、三十年前,高温合金的新数据和资料业已大量涌现。在当时举行的一次 ASTM 讨论会上曾经指出,在大战期间航空及其它用途的涡轮增压器和燃气轮机的发展也包括了许多新的高温合金的发明和发展。尽管当时绝大多数的美国试验设备都被指定进行这一研究工作,但是在战时,这种资料很少公开

发表。虽然在高温下服役的合金可以追溯到 1906 年发明的 Nicrome 合金,然而首先是涡轮增压器,随后是燃气涡轮才使这些材料得到真正的发展。由于这些合金的发展与最终应用目的如此紧密地联系在一起,因此本文的目的之一就是检验它们在最需要的用途上的特性,即用于燃气涡轮机的第一级静子导向叶片和第一级转子叶片上的特性。早期,高温耐热合金有钴基和镍基两种合金,铸造和形变状态都采用。在最近 20 年内,倾向于采用镍基合金和铸件。例如在 1961 和 1967 年之间,在美国采用了九种钴基超合金,但在同一时期却出现了二十三种新的镍基超合金。此外,由于进一步强调提高涡轮进气温度和用空气冷却来达到这些温度,因而要求铸造出最高强度合金的复杂铸件。所以本文将介绍具有实芯和空芯两种形状的铸造镍基合金的发展情况。在工程意义上看,由于材料按照其最终外形进行的发动机试验是评定它是否合格的最终判断,所以在这里我们就要按照从第一次金属浇注,经过实验室试验到最后发动机试验结果这一发展过程进行介绍。

合金和合金的发展

从五十年代中期开始到现在,很多评论性文章讨论过合金的发展问题。在这里,我们叙述那些已经概括出来的关于合金发展方面的关键问题,而对其余问题只是稍加触及。

镍基超合金的化学成分虽然很复杂(表 1),但可以把其中的大多数看作为具有简单的显微组织。镍基高温超合金的强度基本依靠在 γ (镍固溶体) 中沉淀出 60% 或更多体

积比的 γ' (Ni_3Al)。继续增加 γ' 析出相的体积比也会引起另一个倾向,就是降低铬含量,目前发展的合金铬含量已经降到 6~10% (重量比)范围。显而易见,继续通过降低抗氧化性能以提高强度只能得到无实用价值的合金,因为燃气涡轮的工作环境要求合金同

时具有一系列最佳特性,即蠕变强度,抗氧化性能,组织稳定性,抗热疲劳性能和冲击韧性等。显然,必须寻找其它方法,这种方法应与过去用来提高合金高温效能的传统合金发展方法完全不同,也许同时需要创造一种合金发展的新途径。

表 1 典型镍基超合金的公称成分

合 金 牌 号	公 称 化 学 成 份 (重量%)									
	Cr	Co	Mo	W	Ti	Al	C	B	Zr	其 它
Hastelloy X	22.0	1.5	9.0	0.6	—	—	0.10	—	—	18.5 Fe
M-252	20.0	10.0	10.0	—	2.6	1.0	0.15	0.005	—	—
Nimonic 90	19.5	18.0	—	—	2.4	1.4	0.07	—	—	—
Waspaloy	19.5	13.5	4.3	—	3.0	1.3	0.08	0.006	0.06	—
René 41	19.0	11.0	10.0	—	3.1	1.5	0.09	0.005	—	—
U 700	15.0	18.5	5.0	—	3.3	4.3	0.07	0.03	—	—
IN 100	10.0	15.0	3.0	—	4.7	5.5	0.18	0.014	0.06	1.0 V
MAR-M200	9.0	10.0	—	12.5	2.0	5.0	0.15	0.015	0.05	1.0 Nb
B-1900	8.0	10.0	6.0	—	1.0	6.0	0.10	0.015	0.10	4.0 Ta
TRW-NASA-VIA	6.0	7.0	2.2	5.8	1.0	5.3	0.16	0.18	0.12	0.34 Nb 8.3 Ta 0.6 Re 0.5 Hb
NX 188	—	—	18.0	—	—	8.0	0.04	—	—	—

蠕变-晶间断裂

关于晶界行为和高温形变,以及关于影响断裂行为的晶界性质等问题业已进行许多研究。由于大多数麻烦问题往往发生在晶界

上,所以在所有这些研究中,已把晶界单独挑出来予以特别注意。业已注意的晶界滑动,金属在蠕变时晶间空洞的形核,在晶界上的沉淀析出和晶界旁无沉淀区等所有这些方面的问题证明多晶体合金蠕变时的形变和断裂的复杂性。从这一研究中,大多数研究者同

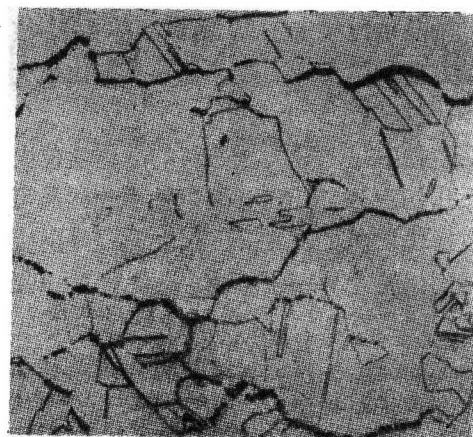
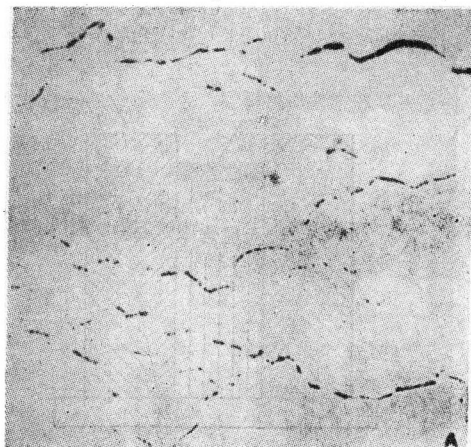


图 1 (A)垂直应力轴的晶界上的空洞。无氧高电导率铜在 752°F、应力为 $\sigma=2500$ 磅/吋², 经过抛光, 100× (B)与(A)同, 经重铬酸钾浸蚀以显示出晶界