

高温合金

🌀 譯文集 🌀

中国科学院技术情报研究所編譯



中国工业出版社

15165·1475(冶金-247)

定 价： 1.25 元

高 溫 合 金

(譯 文 集)

中国科学院技术情报研究所編譯

中 国 工 业 出 版 社

高 温 合 金

(譯 文 集)

中国科学院技术情报研究所編譯

*

冶金工业部图书編輯室編輯 (北京猪市大街78号)

中国工业出版社出版 (北京佛照胡同10号)

(北京市書刊出版事業許可證出字第110号)

中国工业出版社第三印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 • 各地新华书店經售

*

开本 $850 \times 1168^{1/32}$ ·印张 $7^{5/16}$ ·字数191,000

1962年6月北京第一版·1962年6月北京第一次印刷

印数 0001—2,600·定价 (10-7) 1.25 元

*

統一書号: 15165·1475(冶金-247)

編 者 的 話

本书是高温合金專輯，包括 22 篇論文，原文刊登在荷兰出版的“非寻常金屬杂志”第 1 卷第 1、2 两期上（“J. Less-Common Metals”，Vol.I, № 1、2, 1959）。

这一輯的主题是为了原子能和空間飞行而进行的有关金屬和合金在高温下的强度的研究。叙述了高熔点合金系統的相图，它們的物理性质和机械性能。各篇論文的主要特点是大多数都詳細地討論了所用的研究方法，有相当一部分是專門談研究方法的。

本书供从事于合金研究和生产的工程技術人員参考，也可供大专工业院校师生用作教学参考資料。

中国科学院技術情报研究所

1960年

目 录

1. 鉑族金屬及其合金.....	5
2. 高熔点鎢合金.....	29
3. 影响澆鑄鉕錠晶粒組織的因素.....	52
4. 鈦-碳合金系的一部分的研究.....	64
5. 鉕的区域提純.....	76
6. 难熔金屬的区域提純.....	85
7. 难熔金屬的电弧熔炼.....	91
8. 在1200°C以上的溫度下研究合金的技术	108
9. 鉕电阻元件的冷却曲綫电炉	114
10. 用于难熔金屬研究的电弧炉和电子轰击技术	118
11. 鉕在1200°C以上溫度下的結構	125
12. 热分解碳的若干值得注意的性质	139
13. 研究高溫平衡的电炉	158
14. 錳及鉄的固溶体中的固相轉变	163
15. 測定合金組元高溫下的化学活度的方法	166
16. 电弧熔鑄鉕材的高溫压力加工	170
17. 高溫蠕变試驗技术	182
18. 固体高溫机械性能測量的初步研究	191
19. 热应力理論	200
20. 氧化物和硫化物的高溫稳定性	208
21. 鉕的空气沾污及其对机械性能的影响	218
22. 鉕-鉕合金系平衡图.....	225

鉑族金屬及其合金

E. Raub

鉑族金屬和耐火材料的化学反应

在某种情况下，六种鉑族金屬 在高溫下 具有很 高的化学活性，在熔炼和退火过程中，这一点极为重要。在还原气氛中，即使在較低的溫度下，它們和所有耐火材料也都会迅速地起作用。这样，鉑在石英管中进行退火时如果有氢存在，即使溫度低于 1200°C 也会发生二氧化硅的还原过程，同时还会形成鉑和硅的低熔点共晶体而对鉑发生沾染。在中性气氛中，或者更好一些，在稍带氧化性的气氛中，鉑还可以在石英器皿中进行熔炼而不致发生什么显著的反应。与此类似，所有其它的耐火材料，如氧化铝或氧化鈣，在还原条件下进行熔炼或高溫退火处理时都会导致严重的沾染。在高溫下，甚至在真空或中性气氛中也可能发生耐火材料对鉑族金屬的沾污；不过一般由于反应速度較慢，因此沾污的程度比之在还原条件下要低很多。

鉑族金屬和氧所起反应

我們要提及大家所熟知的鉑和磷的作用以及鈹和硫的作用〔1, 2, 3〕。在高溫下氧和鉑族金屬之間的作用是特別值得注意的。鈳和鐵都形成揮发性的四氧化物。其它的鉑族金屬，在它們正常氧化物具有的氧的解离压力比一大气压大很多所相应的溫度之下，能和氧发生作用而揮发。按照Lacroix〔4〕的結果，在空气中鉑和氧一起揮发量的比率是 2 : 1，而在氧中这一比率是 1 : 2；一般說来，具有确定組成的氧化物存在的可能性不大。

鈹能吸收相当大量的氧和它成为固溶体〔5〕。图 1 表示 $900-1300^{\circ}\text{C}$ 之間鈹在氧气中的重量改变。在較低的溫度下，鈹緩慢

地吸收氧，而重量漸增。在 1100°C — 1300°C 之間，吸收氧气的过程进行很快；在一定的時間以后，重量增加达到一个极大值，時間再延長則重量会由于揮发作用而重新下降。在 1200°C 左右的溫度下，鈀可以溶解約 $0.4\text{at-\%}$ 的氧，而在緩慢冷却时又可重新放出。在 1300°C 下，鉑、鈳和鈀的揮发性相差不大。而在較低溫度下，鉑揮发得比鈳和鈀要迅速。在高溫下，对四种具有面心立方結構的鉑族金屬而言，鈷在氧气中揮发得最快，而在真空中它是揮发最慢的。

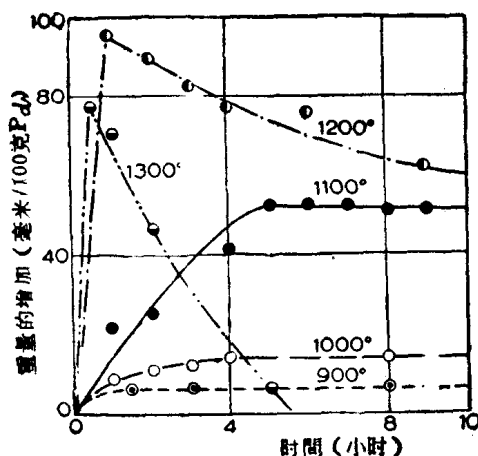


图 1 鈀在氧气中退火时的重量增加

鉑族金屬在氧气气氛中經過高溫退火，会显示出热腐刻的特征，如图 2 所示。鉑族金屬发生热腐刻所相应的溫度是如此之高，以致可以发生原子向自由能最低的方向进行表面扩散。由此，表面的結構就不仅为揮发过程所决定，同时也为在吸附的氧化层影响下为扩散过程所刻划出来的新表面所决定。如果表面的形式仅为揮发过程所确定，那么如图 2 中所示的那些清晰的輪廓是不会繼續存在的，而这里只会进行一般的腐刻过程。图 3 表示含

* at-%: 原子百分数，下同——譯注。

有10%和30%铱的铂铱合金在1100°C下经过氧气气氛中的退火的情况，含有10%Ir的合金仍然具有一个明晰的表面轮廓。而含30%Ir的合金，铱的挥发很显著，观察到一般的深腐蚀。由此，对铂铱合金而言，氧化性气氛和高温可能使某一组分优先挥发，而最后导致合金成分改变的问题。在较低的退火温度下，此时正常的氧化物还仍然是稳定的，在生成了最稳定的氧化物之后表面上可能形成鳞片。这样对于铂族金属彼此之间所形成合金而言，其氧化物的生成能最高的那种合金元素反而优先地被氧化。

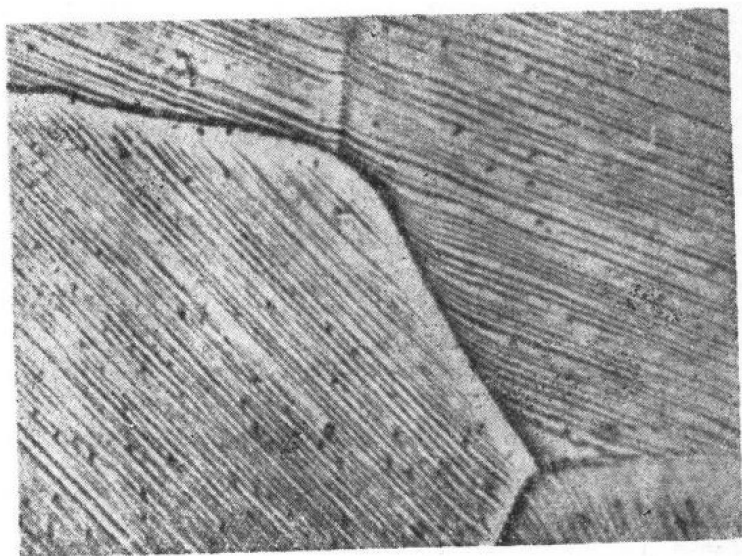


图 2 1300°C下铂在氧中的热腐蚀 ($\times 1500$)

对于铂族金属和与氧的亲合力大的那些金属所成的所有合金，在氧存在时这些金属都会氧化。在高温下氧能够溶在这些金属中，因此氧化被延滞而发生内氧化，这一点在研究工作中常常造成困难。对于某些合金，不但需要避免还原性物质和氧气，同时还要避免氮气。

在熔炼铂族金属和它们的合金时，如果没有钨和钼，还能允许使用稍带氧化性的气氛。在所有其它的情况下，必须在真空中

或是在一种惰性气氛中（如純的氩气）进行；这里所需要的真空度大約是 10^{-5} 毫米水銀柱左右。

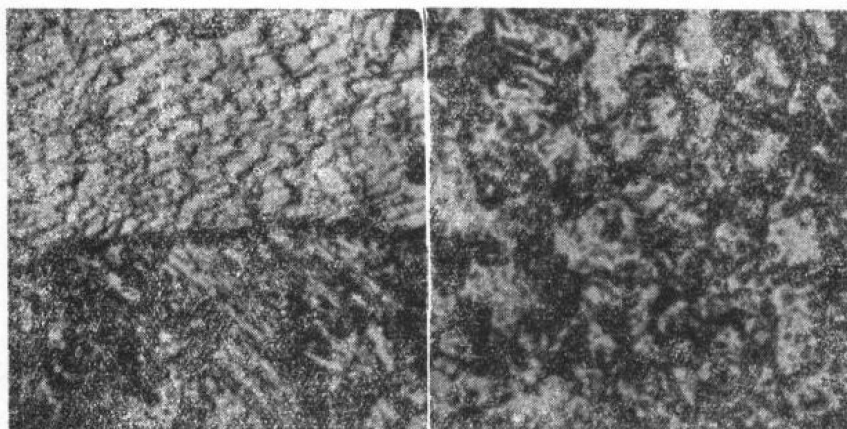


图 3 1100°C下Pt-Ir合金在氧气中的热腐蚀
左：10%Ir，右：30%Ir 23小时

合金的配制

在配制合金时，把烧结技术和熔炼方法联合起来应用往往是很有效的。当不存在具有高生成热的金属间化合物时，仅仅采用烧结方法去配制高熔点合金是很困难的，这是由于仅仅借助于固态下的扩散几乎不可能使这些合金达到热力学平衡。由于这一原因，熔炼方法往往比較有利。

感应电炉有着很多优点。气氛比較容易控制，要获得所需要的真空也不困难，不过一般却难于避免耐火材料所引起的沾污。在真空电弧炉中不会发生水冷銅坩埚对熔融金属的沾染。对研究工作而言，熔炼的量常常是不大的，一般是不超过2克。因此，不可能把样品作成一個自耗电极去进行熔炼，而鎢电极一般也不会对熔融金属引入什么严重的沾污。在准确控制的工作条件下，经过熔炼的合金甚至应用光谱方法也不能测知鎢的存在。

如果采用錫电极电弧炉,那么就不能够在高真空中工作。熔炼必須在压力为200--300毫米水銀柱的极純的氬气气氛中进行。由此,在用錫电极作电弧熔炼的情况下就不能获得完全的除气;特别是在配制鉑族金属和其它高熔点过渡族金属的合金时这一問題显得很重要。这些合金必須在熔炼之后或熔炼之前在高真空中,尽可能高的温度下进行退火处理,以除去所含气体。经过混合和冷压的粉末在熔炼以前进行高真空退火处理就是非常必要的。这些材料往往具有很高的气体含量,而在电弧熔炼过程中会引起喷射现象。在第一次熔炼之后把样翻轉过来,然后再进行重复熔炼,这是因为一次熔炼很难保证合金的完全混合。

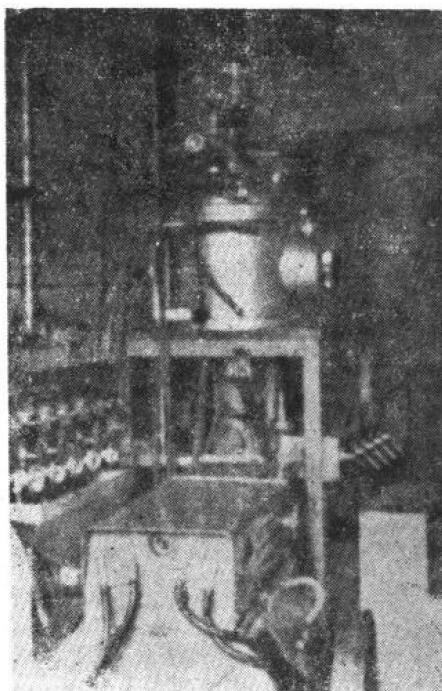


图 4 真空电炉,可作錫极电弧熔炼,烧结和电阻加热
高温退火也应该在高真空或经过提純的氬气气氛中进行。
我們一般是应用一个錫电极电弧炉,在极純的氬气气氛中,

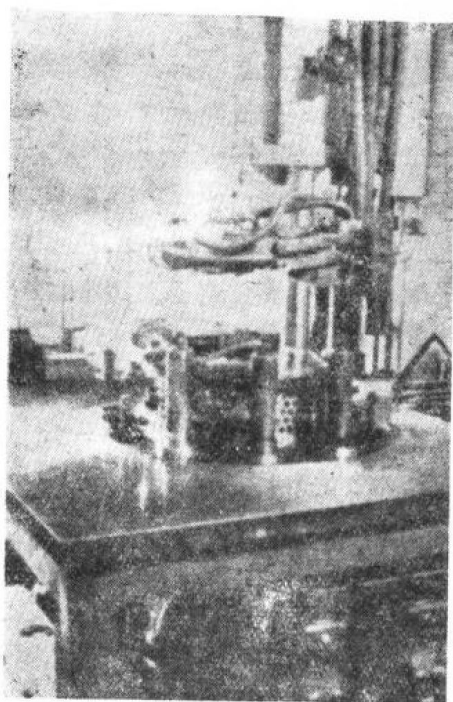


图 5 图 4 中所示电炉，除去了外罩，表示电阻加热
退火和烧结的布置情况

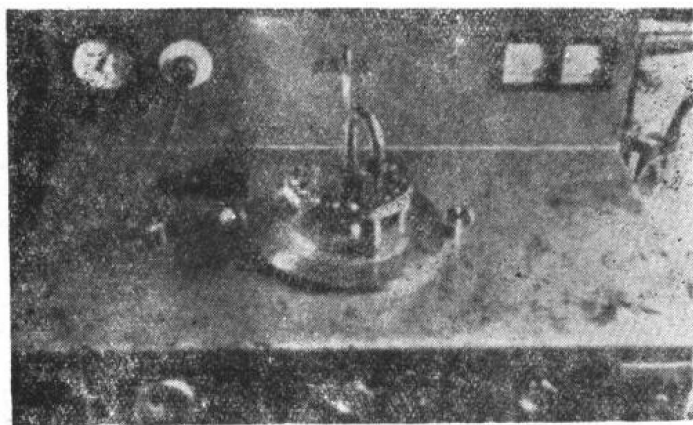


图 6 金属小珠电炉，钨极电弧炉，未加外罩

把燒結和熔煉過程聯合起來進行。我們冶金實驗室中所用的儀器表示於圖 4 至圖 6 之中。圖 4 表示一個高真空儀器，它能用於鎢電極電弧熔煉，同樣也能用於燒結及退火處理。在圖 5 中儀器的外罩已被移去，以便觀察為燒結和退火用的裝置。圖 6 是一台所謂“金屬小珠電爐”（Button Furnace），這種電爐是由所熔煉的樣品的形狀而得名。它是一台鎢電極電弧爐，一次裝料之後可以逐個熔煉 11 個樣品。

二元合金的結構

我們現在要簡短地討論一下鉑族金屬彼此之間，以及和其它高熔點金屬所成二元合金的結構。在這些研究工作中所遇到的主要困難是系統往往不能達到熱力學平衡，以及存在着可能容易被忽視的高溫相。在高溫下發生的沾染以及成份的改變也可能在觀察上被忽略。

表 I 表示鉑族金屬以及它鄰近的金屬在周期表中的位置。雖然在其它許多金屬中同素異形体是很普遍的，不過鉑族金屬一般只具有一種結構型：對於鈦來說，這一點還不完全肯定。鉑族金屬中有四種具有面心立方結構。鈦和鐵，正如鎢和鎳一樣，屬於密集六方結構。其它的Ⅷ族和Ⅵ族的金屬，至少有一種結構型是面心立方。ⅥA 族到ⅣA 族中所有高熔點金屬都具有體心立方結構；當出現好幾種同素異型結構時，至少有一種是體心立方。

鉑族金屬相互間所成二元合金

兩種具有面心立方結構的鉑族金屬相互間所成合金在科學上意義不大；原因是一般都設想它們成為連續的一系列固溶體。不過，卻存在着這樣一些現象，提示我們 Pt-Ir 合金初基固溶體在低溫下可能是不穩定的^[6, 7]。

圖 7 表示這些合金經過高溫退火之後的點陣常數。可以看出它們都具有連續的斜率，近似地滿足 Vegard 定律。所有曲線都証

表I

铂族金属及其邻近金属的原子结构及晶体结构

22 Ti 3d ² 4s ² β ○ α ○	23 V 3d ³ 4s ² ○	24 Cr 3d ⁵ 4s ¹ ? β □ α ○	25 Mn 3d ⁵ 4s ² δ ○ γ □ β compl. α compl.	26 Fe 3d ⁶ 4s ² δ ○ γ □ α ○	27 Co 3d ⁷ 4s ² β □ α ○	28 Ni 3d ⁸ 4s ² □	29 Cu 3d ¹⁰ 4s ¹ □
40 Zr 4d ² 5s ² β ○ α ○	41 Nb 4d ⁴ 5s ¹ ○	42 Mo 4d ⁵ 5s ¹ ○	43 Tc 4d ⁶ 5s ¹ ○	44 Ru 4d ⁷ 5s ¹ ○	45 Rh 4d ⁸ 5s ¹ □	46 Pd 4d ¹⁰ - □	47 Ag 4d ¹⁰ 5s ¹ □
72 Hf 5d ² 6s ² β ○ α ○	73 Ta 5d ³ 6s ² ○	74 W 5d ⁴ 6s ² α ○ +)	75 Re 5d ⁵ 6s ² ○	76 Os 5d ⁶ 6s ² ○	77 Ir 5d ⁷ 6s ² □	78 Pt 5d ⁸ 6s ² □	79 Au 5d ¹⁰ 6s ¹ □

含氧的 β-W 复杂立方结构

面心立方

体心立方

密排六方

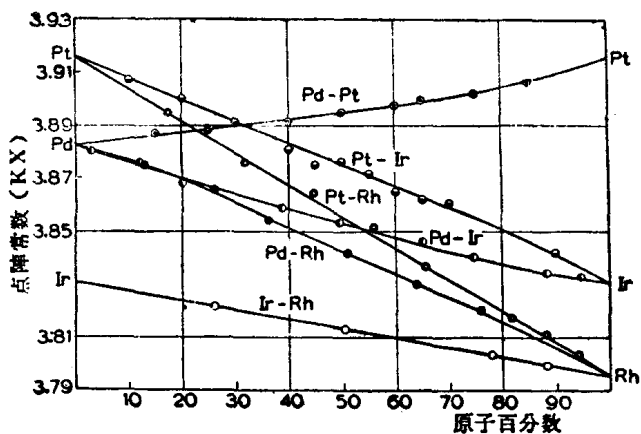


图 7 面心立方铂族金属相互间合金经过高温退火之后的点阵常数

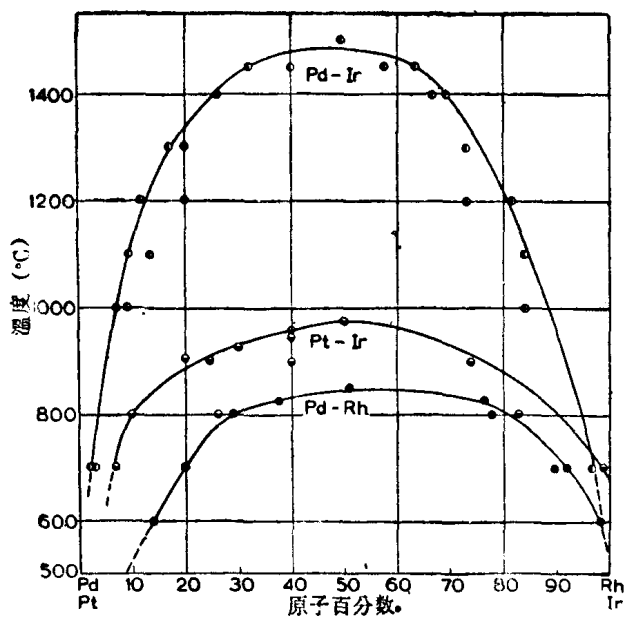


图 8 面心立方铂族金属合金在低温下的互溶空带

實了面心立方鉑族金屬相互間所成二元合金在高溫下都能够連續互溶。但是，关于不同溫度下性质的較詳尽的研究指出： $\text{Pd-Ir}^{[8]}$ ， $\text{Pd-Rh}^{[9]}$ 和 $\text{Pt-Ir}^{[10]}$ 合金都具有一个寬泛的互溶空帶，如图 8 所示。

对于这些合金而言，达到热力学平衡态是很緩慢的。即使經過一年以上的退火，还没有能够得到真正的平衡，特别是在 Pt-Ir 系中是如此。因此，互溶空帶的边界就不能确定得很准确，不过临界溫度却表现出很大差異。看起来，在 Pt-Rh ， Pt-Pd 和 Rh-Ir 合金系中低溫之下一定存在着类似的互溶空帶，不过至今还没有被观察到。

表 II 列出面心立方結構的鉑族金屬的几种性质。它們的原子半径和点陣常数相差不大，因此这些不会成为它們所具有互溶空帶临界溫度差異的原因，不过如果考虑純金屬的熔点，而且把它們和互溶空帶的临界溫度相比較，就可以看出一个清楚的关系，如表 III 所示。 Pd-Ir 合金系互溶空帶临界溫度最高，这一系統兩

表 II

面心立方鉑族金屬的性質

金 屬	原子半径 (k X)	点陣常数 (k X)	熔点 ($^{\circ}\text{C}$)
Rh	1.34	3.797	1960
Pd	1.37	3.883	1554
Ir	1.35	3.831	2454
Pt	1.38	3.916	1769.9

个組元熔点相差也最大。在还没有观察到互溶空帶的那些系里，两种金屬熔点是相差不大的。图 9 表示临界溫度和熔点之差的比率。这些曲線表示了随着熔点之差的减小，临界溫度急驟地降低。由这些曲線人們能够外推出 Rh-Ir ， Pd-Pt 和 Pt-Rh 系的可能的互溶空帶临界溫度。图 10 表示合金的平均熔点和实验定出的或是由外推法估計得出的互溶空帶临界溫度。可以看出：在所期望

表 II

面心立方铂族金属的熔点之差及其互溶空带的临界温度

系	熔点之差 (°C)	互溶空带临界温度 (°C)
Rh—Pd	406	830
Rh—Ir	494	未知
Rh—Pt	190	未知
Pd—Ir	900	1476
Pd—Pt	216	未知
Ir—Pt	684	975

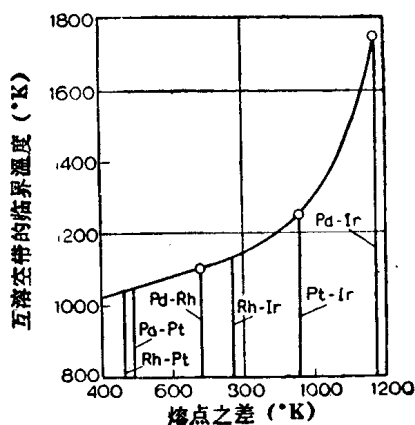


图 9 面心立方铂族金属的合金互溶空带临界温度随着熔点之差的改变

的条件最好地被满足的情况下，真正会出现互溶空带。

按照图10，Pd—Pt系中互溶空带存在的实验验证应该是可能的，不过也可以预料：这一系之达到平衡态也和Pt—Ir合金一样地困难。Beeskow的实验观察提示了关于Pt—Pd系中互溶空带存在的线索。不过，在能够进行足够精确的测量以前，需要一段很长时间的加热处理。对于Ir—Rh合金，情况也是极不利于用实验去找出互溶空带的存在，这是由于临界温度和合金熔点范围之比很低。对于Rh—Pt合金，类似的实验验证也非常困难。