

喷射弥散强化合金

喷射弥散 强化合金

〔日〕長谷川正義 著
卞为一、万国朝 译

国防工業出版社

喷射弥散强化合金

〔日〕長谷川正義 著

卞为一 万国朝 译

国防工業出版社

内 容 简 介

喷射弥散法是生产强化合金的一种新方法。其特征是用铸造方法生产。这种方法与其它方法相比,它具有易于制造大型零件、操作简便等许多优点,应用范围必将十分广泛。

本书简明扼要地论述了弥散强化和喷射弥散的基础理论,详细地介绍了喷射弥散法的操作和各种影响因素,并大量列举了该法应用于各种合金的试验资料。

本书可供冶金、铸造、金属材料等专业的科技人员、教师、学生和工人参考。

喷射弥散强化合金

長谷川正親 著

日刊工業新聞社

喷射弥散强化合金

〔日〕長谷川正親 著

卞为一 万国朝 译

国防工业出版社

新华书店北京发行所发行

国防工业出版社印刷厂印装



各新华书店代售

787×1092 1/32 印张 5 1/16 106千字

1986年3月第一版 1986年3月第一次印刷 印数: 0,001—1,480册

统一书号: 15034·2884 定价: 1.05元

译者的话

金属强化的方法很多，但在实际生产中比较常用而且有效的是金属的合金化。其中，弥散强化是被广泛应用的一种。

弥散强化的方法也有数种，例如相分解、时效、内部氧化和粉末冶金等。这些方法虽然各有其优缺点，但总的说来，存在着工序多、周期长或者难以制造大型零件等缺点。

喷射弥散法，打破了过去的传统，采用铸造方法来生产强化合金。也就是把高强度的外加弥散相，直接喷射到正在浇注过程中的金属液流中，使其弥散并随之凝固。本书中的数据表明，这种方法具有操作简便、易于制造大型零件等优点，又有可能用于各种铸造合金。因此，其应用范围必将十分广泛。

鉴于目前我国尚无这方面的研究报导，因此，我们翻译了这本书，供有关人员参考。

《喷射弥散强化合金》一书是作者在长期研究和大量试验的基础上写成的，内容比较丰富、新颖，对理论和实践都作了阐述。书中，首先对弥散强化的基本理论作了概述；然后，对影响喷射弥散法的各种因素作了详细介绍；最后，大量列举了喷射弥散法用于各种合金的试验资料，并且表明，这种方法在实验室阶段取得了良好效果。

本书对于冶金、铸造、金属材料领域中的科技人员、教师、学生和工人都有一定参考价值。

14C02/05

IV

由于我们的水平有限，译文中难免有不准确之处，恳请读者批评指正。

译者 1984年

序 言

近45年来, 具有光荣、悠久历史的“日本学术振兴会”第19委员会, 在钢铁科技领域作出了大量卓越业绩。作者在该委员会的分会——非金属夹杂物协会工作期间, 就产生了喷射弥散法的想法。这个协会的宗旨是研究夹杂物的性质及其物理化学基础, 以便改善钢的纯度。因而, 作者能有机会在夹杂物的性态方面获得大量知识。

喷射弥散法, 从概念上是与钢的净化作用相反的。它要求在熔融合金中尽可能地保持一些稳定细小的夹杂物; 然而, 从基础理论上两者却是共同的, 都与净化反应有关。

经过几年来的反复试验, 这种新方法诞生了。虽然由于现有条件的限制, 这种方法还局限于试验阶段。但是, 它是通过铸造方法生产弥散强化合金的唯一实例。

作者殷切希望对这种新的方法有兴趣的读者, 交流其试验装置和补充试验数据。

教 授

長谷川正義

工学博士

于早稻田大学

1980年1月

目 录

第一章 绪论	1
§ 1.1 弥散强化理论概要	2
§ 1.1.1 屈服强度	2
§ 1.1.2 加工硬化	5
§ 1.1.3 蠕变强度	6
§ 1.2 弥散强化合金的制造方法	9
§ 1.2.1 表面氧化法	9
§ 1.2.2 沉淀法	10
§ 1.2.3 内部氧化法	11
§ 1.2.4 机械合金法	12
§ 1.3 喷射弥散法的沿革	13
§ 1.4 喷射弥散法的特征	15
§ 1.5 喷射弥散法展望	17
§ 1.6 有关喷射弥散法的文献	19
第二章 喷射弥散法的操作	23
§ 2.1 粉末喷射方法	23
§ 2.2 钢锭生产方法	24
§ 2.3 铸锭内的偏析	25
§ 2.4 喷射粒子的选择	27
第三章 影响喷射弥散法的各种因素	32
§ 3.1 喷射弥散理论	33
§ 3.2 钢液的表面张力	36
§ 3.2.1 表面张力对氧化物弥散的影响	36
§ 3.2.2 杂质元素对钢液表面张力的影响	38
§ 3.3 钢液-氧化物界面的接触角	40
§ 3.4 弥散控制元素	41

§ 3.4.1 弥散控制元素对氧化物弥散的影响	41
§ 3.4.2 弥散控制元素量对氧化物弥散的影响	44
§ 3.5 喷射氧化物的原始直径	48
§ 3.6 喷射氧化物的密度	51
§ 3.7 非金属夹杂物在钢中的弥散	52
第四章 喷射弥散氧化物的低碳钢	55
§ 4.1 试样	55
§ 4.2 弥散粒子对硬度的影响	56
§ 4.3 弥散粒子对屈服强度和抗拉强度的影响	57
§ 4.3.1 屈服强度增加	59
§ 4.3.2 加工硬化的增量	61
§ 4.3.3 延伸率的减小	61
§ 4.4 高温抗拉性能	62
第五章 喷射弥散氧化物的低合金钢	66
§ 5.1 试样	66
§ 5.2 弥散控制元素的影响	67
§ 5.3 室温抗拉性能	69
§ 5.4 高温抗拉性能	71
§ 5.5 冲击转化温度	72
§ 5.6 蠕变断裂强度	72
第六章 喷射弥散氧化物的不锈钢	74
§ 6.1 试样	74
§ 6.2 室温抗拉性能	76
§ 6.3 高温抗拉性能	79
§ 6.4 蠕变断裂强度	84
第七章 喷射弥散氧化物的镍	87
§ 7.1 试样	87
§ 7.2 硬度的增加	91
§ 7.3 室温抗拉性能	92
§ 7.4 高温抗拉性能	93

§ 7.5	再结晶特性	96
§ 7.6	蠕变断裂强度	97
第八章	喷射弥散氧化物的镍铬合金	100
§ 8.1	试样	100
§ 8.2	室温抗拉性能	106
§ 8.3	高温抗拉性能	107
§ 8.4	蠕变断裂强度	108
第九章	喷射弥散CaS的钢	110
§ 9.1	硫化物的性质	110
§ 9.2	CaS粒子在碳钢中的分布	112
§ 9.2.1	弥散粒子的均匀性	112
§ 9.2.2	弥散控制元素的影响	114
§ 9.2.3	弥散控制元素含量的影响	117
§ 9.3	喷射弥散CaS碳钢的抗拉性能	120
§ 9.4	喷射弥散CaS的不锈钢	123
§ 9.4.1	CaS粒子的分布	123
§ 9.4.2	抗拉性能	126
第十章	喷射弥散碳化物的合金	128
§ 10.1	碳化物的性质	128
§ 10.2	试样	131
§ 10.3	喷射弥散 WC 的镍	131
§ 10.3.1	弥散控制元素的作用	132
§ 10.3.2	抗拉性能	134
§ 10.4	喷射弥散 TiC 的哈斯特洛伊 X 合金	135
§ 10.4.1	在镍中添加铝	135
§ 10.4.2	TiC在哈斯特洛伊 X 合金中的分布	136
§ 10.5	碳化物粒子的热稳定性	138
第十一章	喷射弥散强化合金的耐腐蚀性	141
§ 11.1	耐酸性	141
§ 11.2	抗氧化性	145
§ 11.3	抗氢的破坏性	148

第一章 绪 论

内 容 摘 要

众所周知,普通钢中的非金属夹杂物,其形态和分布对钢的加工性和韧性影响很大。按照弥散强化理论,材料的强度随钢中细小弥散粒子含量的增加而提高。因此可以设想,有可能利用均匀细小的非金属夹杂物来提高钢的强度。

虽然弥散强化合金,如SAP铝合金(烧结铝制品)或TD-镍(弥散钽的镍)已经被广泛使用,但它们都是用表面氧化、沉淀或粉末冶金法生产的。而对于用铸造方法生产,很少有人研究。

因此,我们通过生产各种铸造弥散强化合金的预备性试验,研究出了一种新技术,称为喷射弥散法(Spray-Dispersion Method),以下简称SD法。这种方法的特征,就是把细小的粒子从外部喷射到含有少量弥散控制元素的钢水流中,使较细的 TiO_2 、 ZrO_2 或 CeO_2 等氧化物粒子均匀分布在钢中。添加某些控制元素,对减小钢中弥散粒子的尺寸是有效的。特别是氧化物标准生成自由能较低的铈,对得到较细的弥散粒子最为有效。例如,在碳钢中,添加1.0%(原子)的铈,能使 CeO_2 粒子的平均尺寸减小到680 Å。

喷射氧化物的合金(如碳钢、不锈钢、镍或镍铬合金),弹性极限和抗拉强度随其氧化物含量的增加而提高,高温抗拉强度和蠕变断裂强度也得到改善。例如,喷射氧化物的镍和镍铬合金,其蠕变断裂强度与普通镍基高温合金的相等。

因此,喷射弥散法是一种生产弥散强化合金的极好方法,并有可能用于各种铸造合金。不过,这种方法在目前试验阶段是很成功的,要使将来能大规模应用还需做许多开发、研究工作。譬如,图 1.13 和图 1.14 所示的结构原理,从工业生产角度来看,用于这种方法可能很有前途。

在 § 1.6 中,列出了参考文献,可供想更深入了解本书内容的读者参考。

§ 1.1 弥散强化理论概要

众所周知,所谓弥散强化合金,是人工弥散了对金属基体固溶度小的氧化物等粒子,其基体强度特别是高温强度得到了提高的一种复合材料。弥散强化合金的研究,是从1946年瑞士人伊尔曼 (Irmann)^[1] 研制 SAP 开始的。而从查明这种 SAP 优良的高温强度是由于在铝中弥散了氧化铝粒子以来,对各种合金系应用 SD 法的研究就多了起来。与此同时,对弥散强化合金强化机理的研究,也随之而起。

由于细微第二相的作用,使弥散强化合金的屈服强度增加,屈服后的加工硬化也显著提高。目前,有关这些强化机理的研究虽然很多,但均不能解释全部现象。安塞尔 (Ansell)^[2]、宫崎^[3]、松浦^[4]等人对弥散粒子强化机理的解释,作了很好整理。我们参考这些资料,概要地介绍弥散强化合金的屈服强度和加工硬化强化机理。

§ 1.1.1 屈服强度

如图 1.1 所示,如果弥散粒子属于位错切不断的坚硬弥散相,那么位错通过时在粒子间弯成弓状,并在粒子周围留下位错环。这就是众所周知的所谓奥罗万 (Orowan)^[5] 绕过机理。这种情况下的屈服强度 τ 为

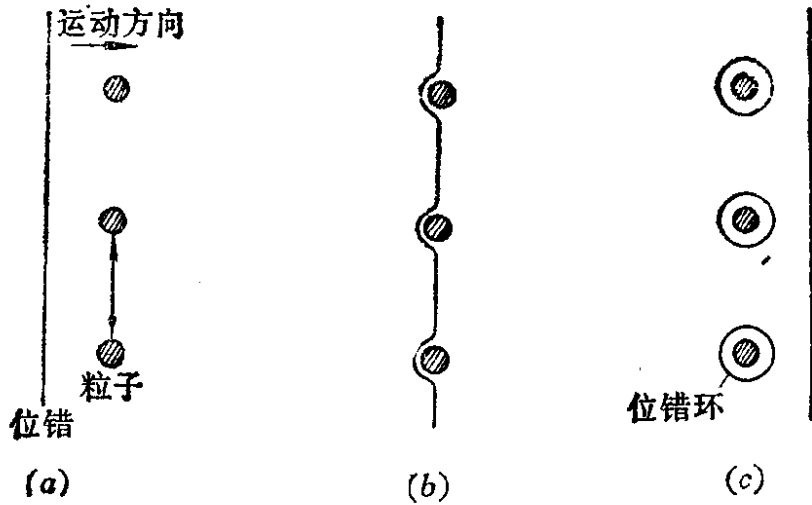


图1.1 奥罗万绕过机理模型

$$\tau = \tau_0 + \frac{2T}{b\lambda} \quad (1.1)$$

式中 τ_0 ——基体的屈服强度；
 b ——位错柏格斯矢量；
 T ——位错线张力；
 λ ——粒子间距。

凯利 (Kelly) 和尼科尔森 (Nicholson)^[6] 又根据纳巴罗 (Nabarro)^[7] 位错线张力 T ，求出了近似式 (1.1) 的值为

$$\tau = \tau_0 + \frac{G_m b}{\lambda} \quad (1.2)$$

式中 G_m ——基体的刚度系数。

就是说，此式表示屈服强度与粒子间距的倒数 $1/\lambda$ 成正比，其关系如图 1.2 所示^[8]。

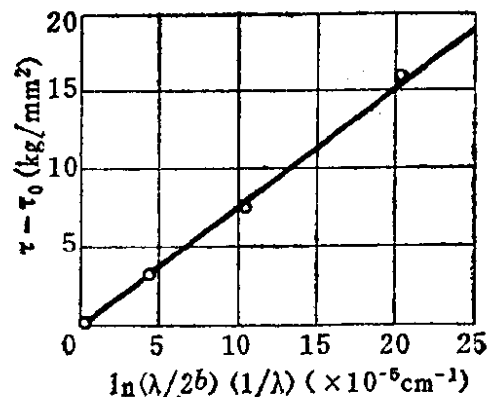


图1.2 弥散氧化物粒子的铜单晶体，其临界切应力增量与 $\ln(\lambda/2b) (1/\lambda)$ 的关系
 (根据阿什比(Ashby)的资料)

这种关系适合于很多合金系；同时，还表示屈服强度与温度的比率大致等于基体的刚度系数。

位错通过弥散粒子的过程，除上述绕过机理外，还有一种认为是依靠交叉滑移而避开粒子，如图 1.3^[8] 所示。但是，根据屈服强度与温度的比率接近于基体的刚度系数^[9] 和安塞

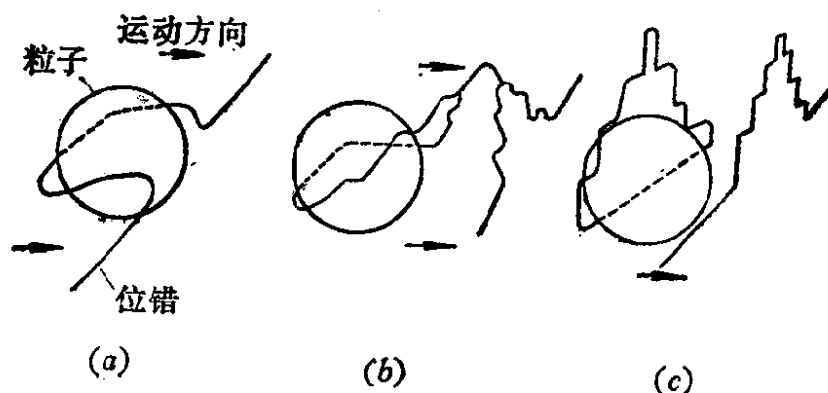


图1.3 位错的交叉滑移和棱形环

尔等^[10]的理论，产生交叉滑移的条件是 $d \leq 0.1 \lambda$ (d 表示粒子直径)。由于粒子非常细小是产生交叉滑移的必要条件，所以，也有人认为这种过程实际上不可能发生。

不过，即使一个位错不能切断粒子，还可依靠几个位错堆积在粒子处，使弥散粒子发生变形。当堆积在弥散粒子处的 n 个位错作用于粒子的切应力 $n\tau$ 超过弥散粒子变形所需应力时，合金发生屈服。安塞尔^[11] 导出了这种情况下的屈服强度为

$$\tau = \sqrt{\frac{G_m b G_d}{2 \lambda C}} \quad (1.3)$$

式中 G_m ——基体的刚度系数；
 G_d ——弥散相的刚度系数；
 C ——常数。

安塞尔模型表示屈服强度和 $1/\sqrt{\lambda}$ 成直线关系。这对 Al-Al₂O₃^[12] 等是完全符合的。但一般来说, 这种关系只有在弥散相呈板状, 而且切断粒子比绕过粒子的应力更低时才成立。

§ 1.1.2 加工硬化

弥散强化合金的另一个特征是加工硬化显著。费希尔 (Fisher)、哈特 (Hart) 和普赖 (Pry) 等^[13] 认为, 通过绕过方式堆积在弥散粒子周围的大量位错环群, 对弗兰克-瑞德 (Frank-Read) 位错源作用反向应力, 使变形应力增加。这时, 反向应力的增量可表示为

$$\tau_h = \frac{6G_m N b f^{3/2}}{d} \quad (1.4)$$

式中 f —— 粒子所占的体积 %;

N —— 位错环数量。

并且, 加工硬化率 R 为

$$R = 6G_m f^{3/2} \quad (1.5)$$

按这个理论, 可以很好地解释 Al-Cu 合金^[14] 和 Cu-Cr 合金^[15] 在低变形区域的加工硬化现象。但是, 该模型却不能很好地说明一旦变成高变形区域堆积位错数量增多之后, 弥散粒子会引起应力松弛^[16] 或位错环的交叉滑移等现象。这种应力松弛是由于变形前弥散粒子周围基体变形产生的。

因此, 阿什比^[16, 17] 提出两次滑移加工硬化理论, 并导出下列公式:

$$\tau_h = 0.24G_m \sqrt{\frac{b f \alpha}{d}} + \tau_0 \quad (1.6)$$

式中 α —— 剪切应变。

例如, 对图 1.4 所示的 Cu-SiO₂^[18], 与理论值很一致。最近, 根据不同的应力松弛机理, 提出了一些加工硬化理论^[18, 19, 20]。

由上述可知, 粒子间距 λ 越小, 屈服强度越高, 并且, 粒子含量越多、粒子直径越小, 加工硬化越明显。另外, 后面讲到的蠕变理论, 也认为 λ 越小越好。而且, 变量 λ 、 d 、 f 之间存在下列关系^[21]:

$$\lambda = \frac{3}{2} d \frac{1}{f-1} \quad (1.7)$$

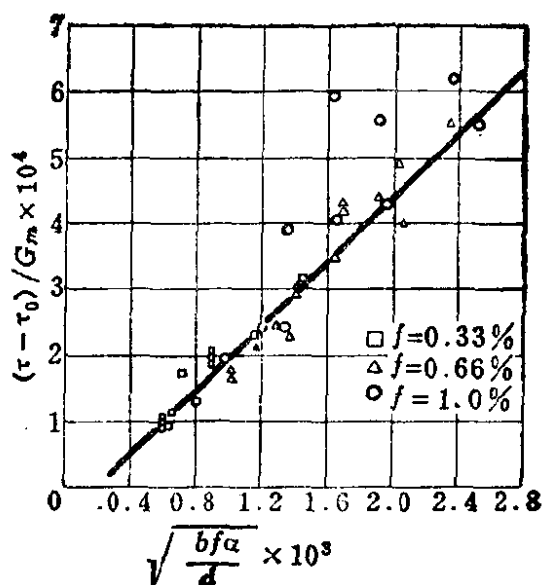


图1.4 含有SiO₂粒子的铜单晶体, 当变形 5、10、15% 时, $\sqrt{bfa/d}$ 和加工硬化量的关系

要减小 λ , 可以增加 f 或减小粒子直径 d 。然而实际上, 增加弥散粒子的含量会使材料的延展性、韧性和加工性变坏。再者, 如果粒子直径过大, 则粒子的破坏容易成为整个材料的破坏源^[21]。所以, 过份增加粒子含量不如减小粒子直径。也就是说, 使粒子细化才是追求的目标。

§ 1.1.3 蠕变强度

弥散强化合金, 一般由于在高温下仍能以稳定状态存在的弥散粒子的直接、间接作用, 其高温机械性能, 特别是蠕变断裂强度非常优越。由于本书第五章以后还将涉及蠕变, 所以本节先简单提一下弥散粒子对弥散强化合金蠕变变形的影响。

(a) 位错蠕变

这是晶粒内弥散粒子与位错直接交互作用下引起的变形机理。在高应力区域，蠕变速度受位错运动控制。佩特罗维克 (Petrovic) 和埃伯特 (Ebert)^[22] 把晶粒内位错的运动分为滑移和攀移两种，并在高温情况下，弥散粒子对位错运动的影响，当高应力时，提出了如下理论公式：

$$\dot{\gamma}_g = \frac{\pi \rho b v \lambda}{2} e^{-\Delta H / kT} \quad (1.8)$$

$$\dot{\gamma}_c = \frac{\rho D_0 \Omega \lambda}{a R_0 kT} (\tau - \tau_i^c) e^{-\Delta H_{SD} / kT} \quad (1.9)$$

式中 $\dot{\gamma}_g$ ——滑移速度；
 ρ ——位错密度；
 b ——柏格斯矢量；
 v ——热激活引起的位错振动频率；
 ΔH ——滑移运动活化焓；
 k ——波尔茨曼常数；
 T ——温度；
 $\dot{\gamma}_c$ ——攀移速度；
 D_0 ——扩散常数；
 Ω ——原子体积；
 a —— $0.184 \leq a \leq \lambda / 2$ ；
 R_0 ——弥散粒子半径；
 τ_i^c ——内应力；
 ΔH_{SD} ——自扩散焓。

在一般情况下，由于 $\dot{\gamma}_g \ll \dot{\gamma}_c$ ，所以蠕变速度主要受位错的攀移运动控制。因此，减小弥散粒子的间距 λ ，可以降低蠕变速度。

(b) 晶界滑移引起的蠕变

我们知道, 在低应力区域, 蠕变速度受晶界滑移速度控制。根据阿什比等人^[23]的资料, 蠕变变形中晶界滑移速度由下式计算:

$$\dot{\gamma}_{GBS} = \frac{8\tau_a \Omega \lambda^2}{kTR_0^4} \delta D_B \quad (1.10)$$

式中 $\dot{\gamma}_{GBS}$ ——晶界滑移速度;
 τ_a ——切应力;
 δ ——弥散粒子与基体间的厚度;
 D_B ——晶界扩散系数。

由上所述可知, 不管是低应力还是高应力的情况, 蠕变速度都和平均粒子的间距 λ 有关。而在低应力区域, 与 λ 的平方成正比, 影响更大。

(c) 扩散蠕变

这是受应力控制方向的扩散而引起的蠕变变形机理。在高温低应力区域, 蠕变速度受弥散粒子控制。弥散粒子对恒定蠕变速度虽然没有直接的影响, 但对提高下限应力是有效的。所谓下限应力, 系指低于该应力蠕变就不能产生的那个应力。哈里斯 (Harris)^[24]提出, 该下限应力用下式求得:

$$\sigma_0 = \frac{G_m a r}{2\pi\lambda^2} / n(r/a) \quad (1.11)$$

式中 G_m ——基体的刚度系数;
 a ——原子间的距离;
 r ——位错环的半径。

由此可见, 弥散粒子对提高扩散蠕变的下限应力作用很大, 可以提高工业材料的设计应力。