

金属学报专刊

第 3 号

镍基高温合金的强化

顏鳴皋 陈学印

科学出版社

鎳基高溫合金的強化

顏鳴皋 陳學印

簡要地評述了鎳基合金的強化機制的發展；對鎳的合金化物理化學基礎作了一些初步分析。鎳基高溫合金的三種強化方式：固溶強化、沉淀強化與晶界強化也分別進行了討論。

緒 論

近二十餘年來，鎳基高溫合金得到了很大發展，發表了許多重要的論著^[1-8]。以噴氣發動機的渦輪葉片的工作溫度為例，二十年間共提高了 250°C（由 800°C 到 1050°C）^[8]。目前總的來看，實際生產是走在理論研究的前面，大量的系統性試驗研究工作，特別是在合金化的作用，組織結構與性能的關係以及合金的強化與斷裂機制等方面的工作，對高溫合金的發展起着重要的指導作用。

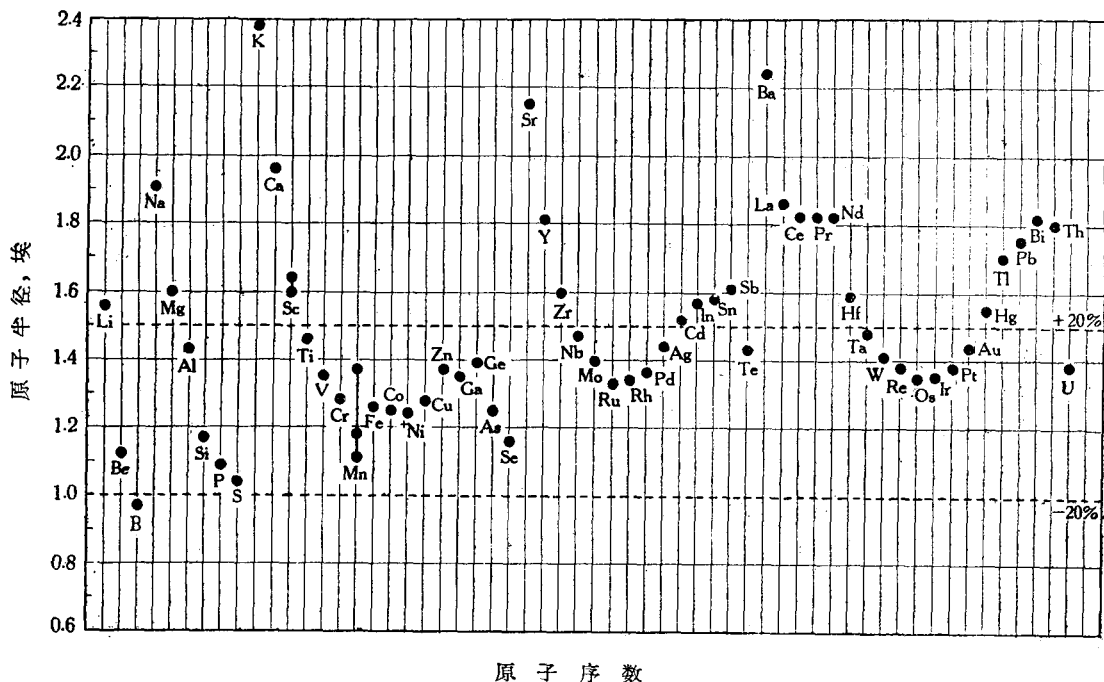
當前廣泛採用的是多元的鎳鉻基(10—20%Cr)合金。其中加入 Al, Ti, Co, Mo, W, Nb 等元素，以使合金的熱強性得到顯著的提高，並使用微量的 B, Zr 與稀土元素等改善其晶界狀態，提高其持久與抗蠕變性能。近年來，對鎳基合金的強化曾進行了大量的工作^[4-10]，根據這些研究，一般認為鎳基合金的強化是固溶強化、沉淀強化與晶界強化的綜合結果。

一、鎳的合金化基礎

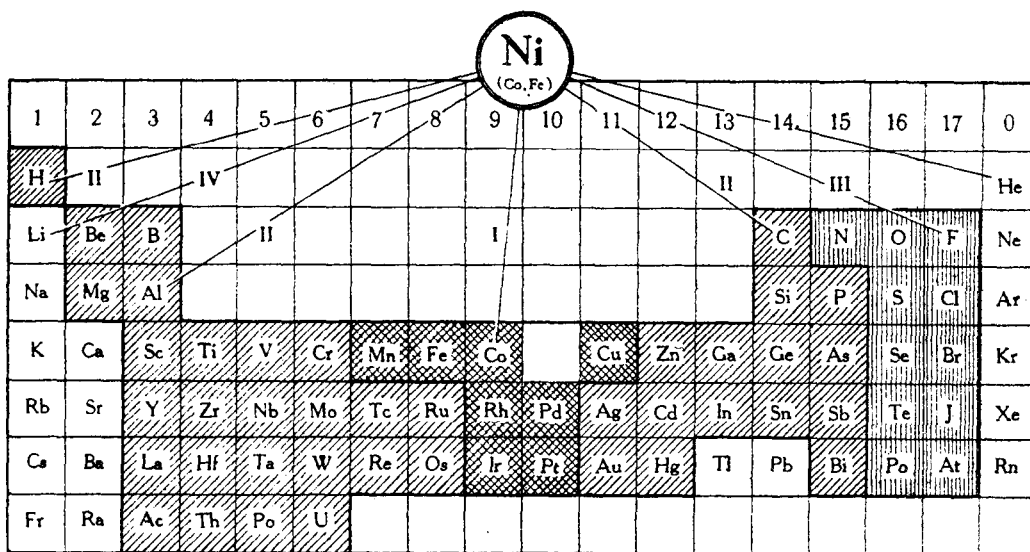
鎳與許多重要合金元素具有接近的原子尺寸。圖 1 示出鎳以配位數為 12 的原子半徑所處的位置。根據 Jaffee^[11] 對鈦形成置換式合金元素有效尺寸配合的分析，認為有利的尺寸配合可達 ±20%。這一假設看來對鎳也是適用的，即合金元素的原子半徑在 1—1.5 埃的範圍內適宜於形成置換式固溶體。如圖 1 所示，採用上述尺寸範圍絕大多數的常用合金元素是位於形成置換式固溶體範圍。Корнилов^[12] 所報導的與鎳形成固溶體的元素週期表(圖 2)也証實了這一點。

由圖 1 也可以看出一些低熔點雜質，如 Pb, Sb, Bi, Sn, Cd, 鹼土金屬 Ca, Ba, 稀土金屬 Ce, La, Pr, Nd 等以及晶界強化元素 B, Zr 等均位於不適宜於形成固溶體區域。由於其原子尺寸配合不當，僅有可能存在於缺陷密度較大的晶界附近。

形成固溶體的範圍不僅與原子尺寸因素有關，其他如點陣結構、原子價效應及外層電子結構等因素對形成置換式固溶體有着重要的影響。鎳的最外層電子結構為 $(3d)^8(4s)^2$ ，在 8 個 d 電子中有 3 對成對電子。因此，可以認為在原子尺寸配合適當時，具有相似電子層結構的一些過渡族元素將有可能形成較廣泛的固溶體。如鎳可以與一些備有成對 d 電



原子序数
图1 镍以配位数为12的原子半径所处的位置



I 连续固体形成元素 III 离子化合物形成元素
II 有限固体及化合物形成元素 IV 非相互作用元素

图2 与镍形成固溶体的合金元素周期表^[12]

子的过渡族元素 Fe, Co, Rh, Pd, Ir, Pt 等形成连续固溶体。而与一些仅有不成对的 d 电子的过渡族金属 V, Nb, Ta, Cr, Mo, W 等则形成有限固溶体。同时与一些原子尺寸配合适当的低价的 B 次族非过渡族金属 Cu, Au, Zn 等形成连续或广阔的有限固溶体,而对于一些高价 B 次族元素 S, Se, Te 等纵然原子尺寸配合是适当的,但由于这些元素的 p

電子層已大部分被充填，使元素的負電性加強，因而僅有可能與鎳形成離子化合物。這些推論與圖 2 周期表中的結果和一些相圖的試驗數據^[13]是相符的。

如圖 1 所示，絕大多數的合金元素較鎳的原子半徑為大。在鎳中加入這些元素將使固溶體點陣常數增加。圖 3 示出在鎳中加入不同組元對其點陣常數的影響，增加的順序為 Co, Fe, Cr, Al, V, Ti, Mo, W, Nb, Ta^[12]。但是由於晶體結構與電子層結構的影響^[14]，其增加順序並非與其原子尺寸增加順序：Co, Fe, Cr, V, Mo, W, Al, Ti, Nb, Ta 完全一致。

一般認為在固溶體中加入異類原子將引起晶體點陣的畸變，從而提高了合金的強度。畸變愈大，強化效果也愈高。不同二元鎳基合金的熱硬度試驗^[15]表明合金元素的強化順序與其點陣常數的增加順序是一致的。Guard^[16]發現不同合金元素對含 20% Cr 的鎳基固溶體的室溫與 900°C 時的屈服強度也有類似現象。

根據以上討論，原則上能夠與鎳形成連續或有限固溶體的元素都有可能成為固溶強化的元素。但是為了提高合金的熱強性必須考慮到形成固溶體時的一些不利的因素，如開始熔化溫度與再結晶溫度的降低，低熔點共晶體與不穩定化合物的形成等。因此可以用來強化鎳的合金主要有：Be, C, Al, Si, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Nb, Mo, Ta, W 等十餘種元素。

當合金元素的加入量超過溶解度以後，Al, Ti, Nb, Be 等能夠與鎳形成金屬間化合物： Ni_3Al , Ni_3Ti , Ni_3Nb , Ni_3Be 或複雜的 $(Ni, Cr)_3(Al, Ti)$ 等。在固溶分解過程中析出的這些化合物可導致基體的強化。其中以 Ni_3Al 或 $Ni_3(Al, Ti)$ 型的沉淀相（通稱為 γ' 相）具有最優良的強化效果。

沉淀相 γ' 具有長程有序的面心立方結構，其點陣常數與基體相近，一般相差均小於 1%。 γ' 相系沿基體 (100) 析出並與其共格^[17]。由於 γ' 相與基體的點陣結構、點陣常數相近，它們之間的共格性較好，具有較低的界面能與較高的結構穩定性。如在一些複雜鎳基合金中， γ' 相質點達到幾千埃時仍然具有良好的熱強性。此外，由於 γ' 相的長程序使其在中間溫度範圍比室溫具有更高的強度，如 Ni_3Al 在室溫與 800°C 之間均出現屈服強度與硬度峯值^[18,19]。 γ' 相還可以大量地溶解一些其他元素，如 Co 可以置換 Ni 而大量溶解；Ti, Mn, V, Zr, Si 可置換 Al；Fe, Cr, Mo 既可置換 Ni 又可置換 Al^[19]。

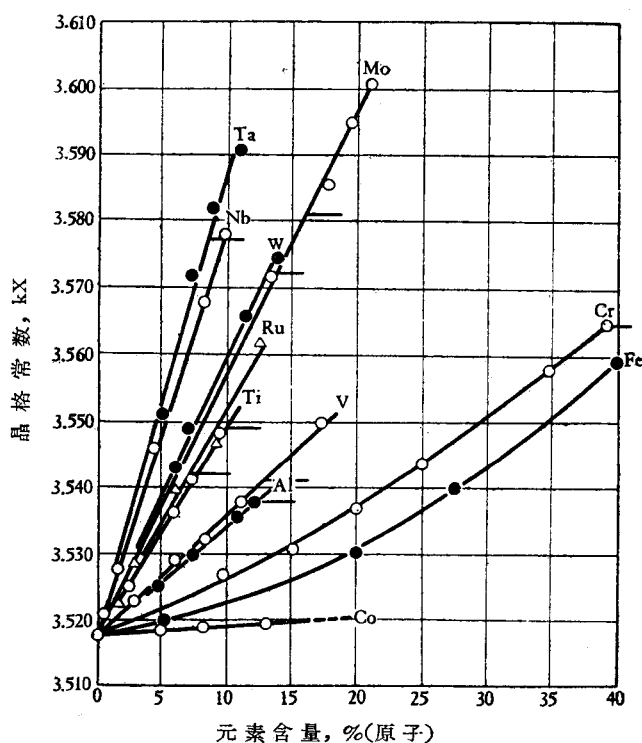


圖 3 第二組元對鎳基二元合金點陣常數的影響^[12]

在一般镍基高温合金中除了 γ' 相以外,尚存在着一些微量相,如 Hägg 化合物 TiC, NbC; Laves 相, 以及复杂碳化物 $M_{23}C_6$ 与 M_6C 等。其中 Hägg 化合物一般属于夹杂物性质对合金的强化作用不大。当 TiC 中溶解有 Mo, Zr 等元素时,在时效过程中将发生碎化并转变为复杂碳化物, $M_{23}C_6$ ^[20]。Laves 相主要是在一些铁镍基合金中长期时效的产物,对一般镍基合金的强化意义不大。而一些复杂碳化物, $M_{23}C_6$, M_6C 等,主要存在于晶界附近,对提高合金的热强性具有重要作用。

$M_{23}C_6$ 与 M_6C 均属于一种复杂面心立方结构。Лашко 和 Еремин^[21] 对各种碳化物的晶体结构进行了综合评述。这种 $Cr_{23}C_6$ 型碳化物除了大量地溶解 W 与 Mo 以外,其他一些元素,如 Fe, Mn, V, Ni 等也可以置换 Cr 原子。Beattie 和 Ver Snyder^[22] 对一系列不同含 Mo 量(0—11% Mo)的镍基合金的试验结果指出,随着含 Mo 量的增加所出现的复杂碳化物按下列情况变化: $Cr_{23}C_6 \rightarrow M_{23}C_6 \rightarrow M_6C$ 。值得注意的是这些复杂碳化物的点阵常数是较高的,一般在 10.6—10.9 埃之间,约等于基体点阵常数的三倍,这样对降低质点与基体间的界面能与保持其共格性是较为有利的。Fell^[17] 曾报导在 Nimonic 80A 合金中晶内的 $Cr_{23}C_6$ 相是沿着基体(111)析出(偶而也沿着(110)),并推测这种 $Cr_{23}C_6$ 碳化物相是与基体共格的。

最近, Kaufman^[23] 研究了 Al, Ti, C, Mo, Co 与 Nb 对一种典型的镍基合金 René 41 相结构的影响。曾发现共有以下九种相出现: $Ni_3(Al, Ti)$, Ni_3Ti , Ni_3Al , TiC, (Nb, Ti)C, $M_{23}C_6$, M_6C , σ , μ 或 Laves 相。但是其中具有最高强度并保持有相当的成型与焊接性能的合金仍然是以 $Ni_3(Al, Ti)$ 为其强化相。此外,当镍基合金中硼的含量达到一定数量时也形成一些硼化物相 M_3B_2 ^[24-26]、 M_5B_4 、 M_4B_3 ^[27],在某些耐热钢中也曾发现, C 可以置换 B 形成碳硼化合物^[28]。但是对硼化物相的结构及其对合金热强性的影响目前还了解得不够。

二、固溶强化

镍基合金的固溶强化是利用在镍中大量溶解的元素,如 Co, Cr, W, Mo, Nb 等得到显著的强化效果,其主要的作用有三:

- (1) 提高基体的再结晶温度,减缓基体中元素的扩散及基体与强化相之间的扩散过程;
- (2) 产生能够支持较高温度的原子集羣,降低堆垛层错能,使大量溶质原子有可能在分解位错中集聚,使位错难以在晶体点阵中运动;
- (3) 通过加入多种元素使合金复杂化,充分发挥元素的强化效应,增强基体在应力下各阶段中的热稳定性及其对位错的阻碍作用。

Каминский 和 Резенберг^[29] 进行了 Ni, Ni-Ti, Ni-Ti-Cr 等合金的一些物理因素及其持久性能的研究。不同 Ti, Cr 含量的合金的持久性能见图 4。他们发现合金的扩散系数与扩散激活性的变化与其热强性的变化有着对应关系。Мирский^[30] 研究了一些合金元素对镍基合金的热强性的影响指出,加入 C, W, Mo, Al, Ti 等元素降低了铬的扩散速度并相应地提高其高温瞬时强度。Шиняев^[31] 研究二元至八元的镍基合金的扩散特性与热强性能的关系,发现不同合金维持同一数量级扩散系数 ($D_0 \approx 10^{-13}$ 厘米²/秒) 的温度水

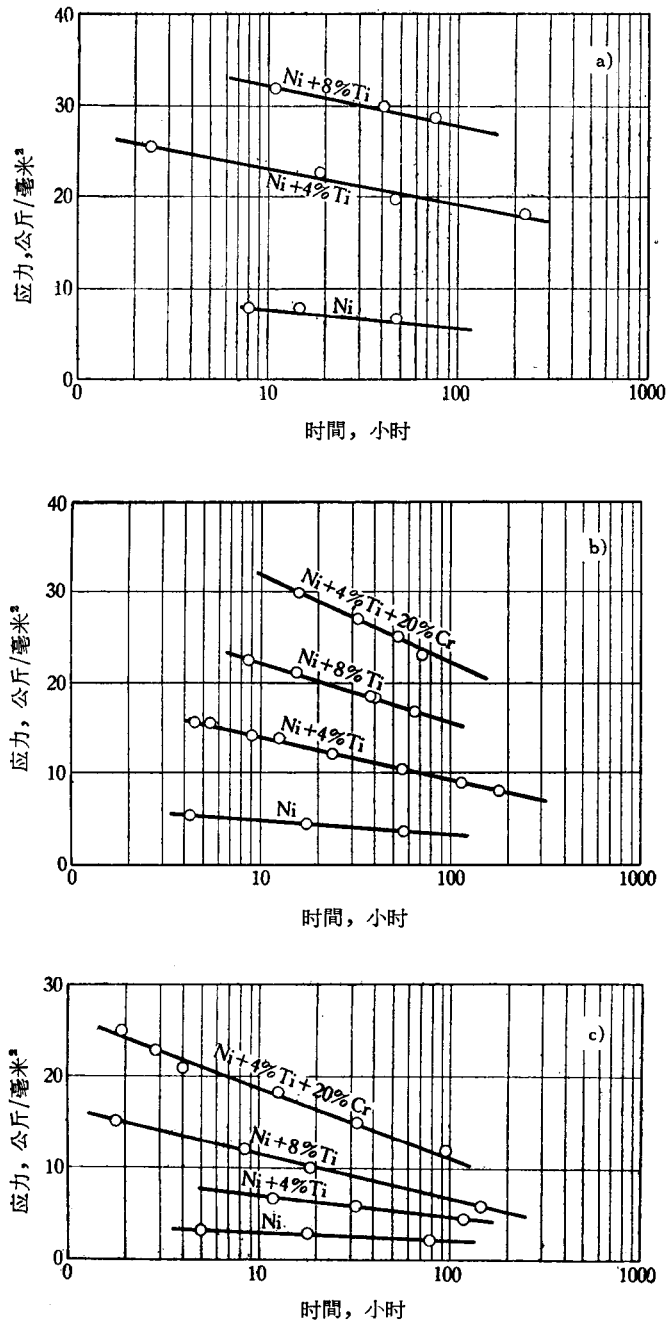


图4 鎳及其合金的持久强度曲线^[29]

a) 600°C; b) 700°C; c) 800°C

平有着很大的差别,如表1所示。Приданцев 和 Эстулин^[5] 曾报导加入 5% Mo 减缓了钛与铬在 700—1000°C 范围内的扩散过程并显著地提高了其扩散激活能。钨的加入量较低时对扩散过程的影响不大,只有当其含量达到 9—10% 时才明显地减缓其扩散过程,而钒则加速铬与钛的扩散速度,这些结果与合金热强性的试验数据是相符的。此外,在镍铬基

表1 合金化对镍基合金扩散特征及热强性能的影响^[31]

	Ni	Ni-Cr-Ti	Ni-Cr-Ti-W-Al	6组元	7组元	8组元
温度*, °C	400	800	950	970	980	1020
Q, 千卡/克原子	51.7	84.0	87.6	91.3	98.2	111.8
D ₀ , 厘米 ² /秒	1.6×10 ⁻⁹	3.0×10 ⁻¹⁸	3.8×10 ⁻¹⁸	6.2×10 ⁻¹⁸	5.6×10 ⁻¹⁸	8.1×10 ⁻¹⁸

* 相当于在 15 公斤/毫米²的持久应力下支承 100 小时的温度。

合金中加入 4% Mo 或 8% W 时, 可以提高其再结晶温度约 100°C, 加入 8% Mo 与 8% W 时则可提高其再结晶温度到 150°C 左右。

应当指出, 上述一些物理因素是影响合金热强性一个方面。但是合金的强度性能是结构敏感的, 合金的结构因素, 如显微组织、各种缺陷及第二相的形态与分布等是控制热强性的另一个重要方面。

从结构的观点固溶强化提高合金的抗蠕变性能可以通过下列三种方式^[16]: (1) 减少位错的活动性; (2) 溶质原子气氛对位错的钉扎作用; (3) 阻止位错的攀移, 稳定位错列阵, 减弱合金的回复。

McLean^[32] 指出, 当溶质原子作混乱分布时, 单个原子对高温下位错的阻力不可能很大, 由于在高温下原子活动性的增加, 各种形式的位错应力与溶质气氛的钉扎作用将逐渐消失, 其有效温度上限约为 $0.44T_M$, T_M 为熔点绝对温度。而原子集羣则可能类似于沉淀相的作用, 因而使其有效温度增加。在 Ni-Cr, ЭИ437, ЭИ617 等合金中, 曾发现在相应的 550°C, 650°C 与 750°C 处出现电阻与硬度的峰值, 通称为 K 状态。这种 K 状态可以看作是一种亚微观尺度的 Cr 原子集羣 (短程有序区)。K 状态的存在增强固溶体的原子间结合强度, 并阻碍了在高温下强化相 γ' 的集聚。随着合金进一步复杂化, K 状态的峰值也逐渐增加, 其位置也向着更高温度移动。Беязкая 和 Лившиц^[33] 曾利用 K 状态的热处理提高了 ЭИ437 与 ЭИ617 合金的持久性能而未降低其塑性, 但后来发现类似成分的合金有时存在有 K 状态而无强化效果^[33]。出现这种现象可能是由于集羣的尺寸、形态与分布的不同以及它们和位错的交互作用有关。其原因尚有待进一步查明。

Schoeck^[34] 认为, 蠕变过程速率的控制有三种可能性: 位错的形成; 位错在晶体点阵中的运动及在回复过程中位错的消除与重新排列。当 $T < 1/2 T_M$ 时, 交叉滑移是回复蠕变的速度控制过程; 当 $T > 1/2 T_M$ 时, 位错攀移则是速度控制过程。Cottrell^[35] 也指出当位错分隔很宽, 使切割及交叉滑移更为困难, 对攀移也有影响。由于大量溶质原子的集聚, 使这种效应的上限温度可能很高。

Nutting 和 Arrowsmith^[36] 指出固溶体中合金元素对蠕变抗力的贡献可能由于降低了堆垛层错能, 使位错易于分解成为扩展位错, 因而使攀移与交叉滑移难以进行。Mader^[37] 利用 X 射线研究, 发现 Co 使 Ni-Co 合金的层错能降低与抗蠕变强度提高。明显地, 如果大量的溶质原子在分解位错或位错割阶中沉积, 将有利于阻止位错的攀移, 有效地延缓了回复过程, 从而提高了合金的抗蠕变性能。

复杂合金化的综合效果近年来已得到许多冶金学者的普遍重视, 一般认为加入多

種的溶質原子比加入等量的單種原子的強化效果為優，合金的熱強性能通常也隨着合金複雜化的程度而有所提高。Осипов^[38] 認為加入元素改變了晶體點陣中的電子分布狀態。如果加入電子結構差別大的元素，將改變電子的均勻分布，形成定向的化學鍵，如果僅有一種溶質原子，則由於不均勻應力場的存在將產生合金組元的貧區與富區，貧區的結合鍵強度就會減弱。加入不同的組元則可以減少這種局部強度減弱的可能性，從而增強對塑性變形的阻力。Корнилов^[42] 認為複雜合金化對固溶體在高溫下的強化作用是由於形成了多種的化學鍵，提高了晶體點陣的畸變程度，增強了鍵的總強度，從而提高了高溫下固溶體的穩定性。Cottrell^[35] 指出，在考慮複雜合金化效果時必須注意溶質原子與運動位錯的作用。在一定的蠕變速率下，溶質在一定擴散速度範圍內足以釘扎位錯，而不易隨之滑移。一種溶質原子將適合於某一種速度，當具有多種溶質原子時，各具有不同的活動性，則在蠕變的各個階段至少有一種溶質具有阻止位錯運動的最適宜的活動性。因此對抗蠕變而言，複雜合金化是有利的。也有人認為，具有多種不同尺寸的原子比單獨兩種原子混合對位錯運動造成更嚴重的障礙。當然並不是任何複雜合金化都可以提高合金的熱強性，這與加入組元的性質有關。Захаров^[39] 在一些有色合金的合金化研究中，認為只有加入一些提高合金再結晶溫度及彈性模量而不顯著降低基體熔點的元素或形成高熔點及複雜沉淀相的元素才能起良好的作用。這一推論看來對鎳基合金的合金複雜化也是完全適用的。最近 Guard^[46] 指出合金元素的強化效應是非線性的，最初加入的少量元素對降低蠕變開始速度最為有利。圖 5 示出鈦含量對二元鎳鈦合金的蠕變開始速率的影響。可以看出加入多種少量溶質元素較加入等量的單一元素的強化效應要顯著得多。

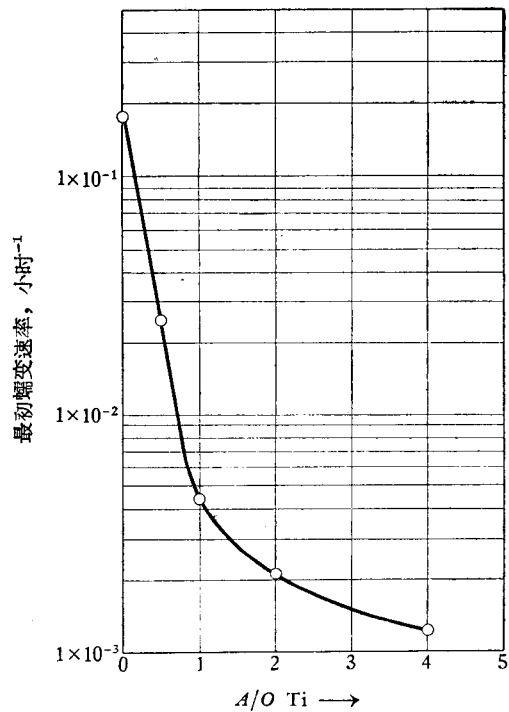


圖 5 鈦含量對 Ni-Ti 合金蠕變開始速率的影響^[46]

三、沉淀硬化

一般認為鎳基合金獲得良好的高溫性能，主要是由於時效析出 $Ni_3(Al, Ti)$ 的強化作用。近年來對該沉淀相的結構與形態及其對合金性能的影響進行了大量的工作^[40-45]。總的發展趨勢是：

(1) 尽可能地提高鋁與鈦的總含量，增加 γ' 相的數量及其溶解溫度，如近十年來鋁與鈦的總含量已由 3% 提高到 10% 左右。

(2) 調整 γ' 相與基體的成分，減少兩相之間的失調度，以保持低的界面能與更大程度的共格性。

(3) 通过 γ' 相与基体的复杂合金化, 增强二者之间的结合强度, 降低两相之间的扩散过程, 以阻止沉淀相的凝聚长大与提高 γ' 相的溶解温度。

Fell^[47] 在研究 Al 与 Ti 对 Nimonic 80 合金强化相的影响时, 发现 γ' 相的溶解温度及析出数量与合金中 Ti + Al 总量有关, Ti 与 Al 对基体点阵常数的影响也是如此。而 γ' 相的点阵常数则主要取决于 Ti/Al 的比值。同时 γ' 相的析出量也与其 Mo, W 等元素的含量有关。因此尽可能提高 Al + Ti 的总含量, 适当地调整二者的相对量, 以及加入适量的其他合金元素, 如 Mo, W, Co, Nb 等, 对降低两相之间的界面能与扩散速率, 提高合金的高温强度与热稳定性具有重要的意义。

关于 γ' 相的形成过程, Багаряцкий 和 Тяпкий^[47] 研究了 Nimonic 型合金的时效初期, 发现在淬火过程中就形成了富钛与富铝的亚显微长程有序区, 其大小约为 50 埃。在 650—800°C 进行时效时则长达到 200—400 埃并达到最大硬度值。Миркин, Юганова 和 Сфокина^[48] 发现在时效初期 γ' 相含有接近平衡成分的钛、铝及大量的铬。随着时效时间的增加, Ni 增多, Ti 与 Al 不变而 Cr 则下降。Ti/Al 比值愈小, Cr 含量下降得愈多。这可能是由于时效初期, 基体中溶解的 Ti 与 Al 的浓度较高, 生核的速率较大, γ' 相在迅速形成时, 其他元素如 Cr 等尚来不及扩散出去而被保留在 γ' 相内, 随着时间的增加, 其他元素才逐渐被排除。最近一些试验指出, 在高合金化的镍基合金中, γ' 相析出得异常迅速, 一般水淬也难以抑制。

Rogen 和 Grant^[45] 采用 X 射线衍射谱线宽度研究了 Nimonic 型合金中 $Ni_3(Al, Ti)$ 质点的成长过程, 发现质点大小与基体的点阵常数、沉淀相成分与硬度有关。在所有时效过程中, γ' 相均成球形其最大尺寸达到 600 埃, 并认为质点的大小取决于基体中 Ti/Al 比值, Ti 与 Al 含量以及质点周围应力场的变化。Fell, Mitchell 和 Wakeman^[40] 对 Nimonic 80A, Nimonic 90 与 Nimonic 105 合金的研究发现 γ' 相的数量与尺寸随合金含量的提高而增加, 见图 6a, b, c。 γ' 相在持久试验过程中的长大倾向在 Nimonic 90 与 Nimonic 105 中较 Nimonic 80A 为小。这种现象可能一方面是由于合金元素的增加减缓了基体与 γ' 相之间扩散过程。另一方面也可能与两相之间的共格程度有关。表 2 列出上述三种合金

表 2 几种 Nimonic 合金的基体与 γ' 相的点阵常数

点 阵 常 数	Nimonic 80A	Nimonic 90	Nimonic 105
基体 a_0 , 埃	3.566	3.569	3.585
γ' 相 a_0 , 埃	3.585	3.588	3.590
失调度, %	0.533	0.532	0.140

经标准热处理后 γ' 相与基体点阵常数值。其失调度, $\Delta a_0/a_0$, 则按 Nimonic 80A, Nimonic 90, Nimonic 105 的顺序而递减。明显地随着失调度的减少, 两相间的共格程度增加, 对提高 γ' 相的热稳定性更为有利。

镍基合金经二次淬火后往往出现两种不同大小的 γ' 相质点 (图 6b)。对于究竟混合质点或均匀质点哪一种较优越目前尚无定论。一般认为采用二次 (或多次) 处理获得两种 (或多种) 不同大小的质点能够提高持久寿命与强度^[49]。Левин 和 Пивник^[50] 发现经多次

處理獲得均勻的粗大 γ' 質點 (3000 埃), 此時持久壽命略有下降, 塑性則提高三倍。經標準處理後得到兩種不同大小質點, 合金的持久強度高, 塑性則較低。但是 McLean 根據蠕變過程中位錯攀移越過硬質點的模型計算的結果, 認為對於一定體積百分數的強化相, 均勻大小的質點具有最低的蠕變速率^[51]。但由於 γ' 相與基體一般看作是處於部分共格狀態, 這類質點與位錯的交互作用可能與非共格的硬質點有所不同。因此對鎳基合金中 γ' 相質點大小的分配問題尚有待進一步研究。

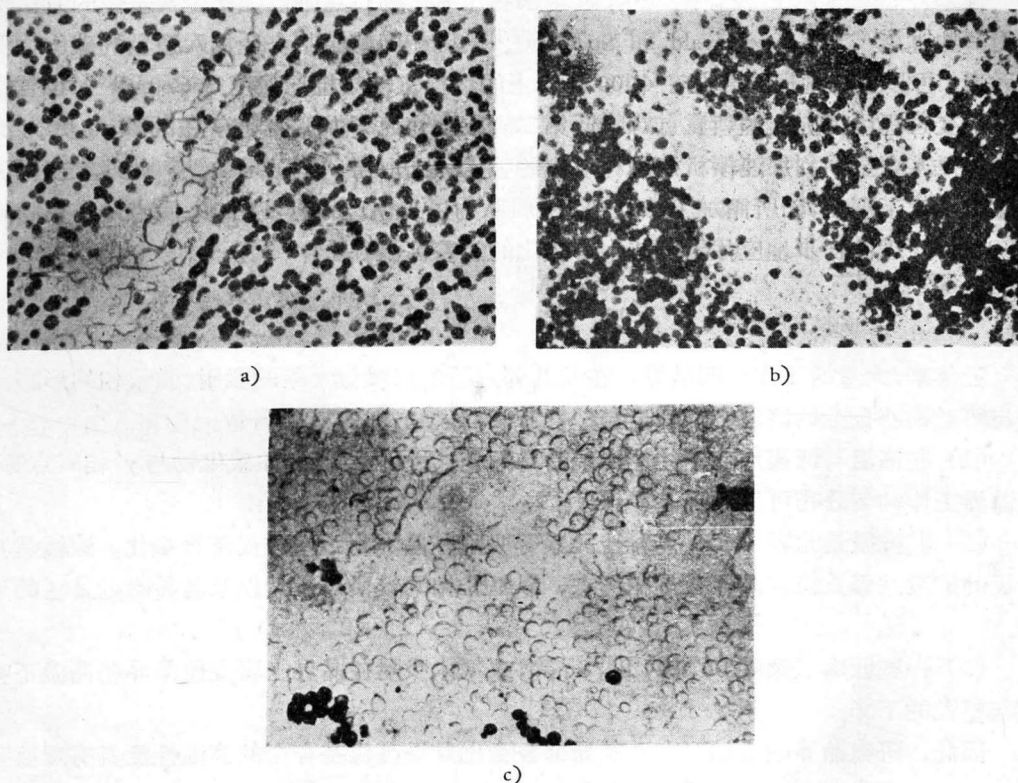


圖 6 Nimonic 合金經標準處理後的電子金相圖^[40] $\times 20,000$
(複製時縮去 1/10)

a) Nimonic 80A; b) Nimonic 90; c) Nimonic 105

關於 γ' 質點與位錯的交互作用目前尚存在着不同的看法。Firey, Freeman 和 White^[52] 發現 Inconel X 合金在 649°C 與 45.5 公斤/毫米² 的應力下, 當質點小於 200 埃時 X 射線衍射譜線寬度與最小蠕變速率存在着直線關係, 並認為是符合於 Mott 和 Nabarro^[53] 提出的沉淀畸變強化機制。但在另一種合金 (N-155) 中出現非共格沉淀時, 這種聯繫就不復存在了。Буйнов 和 Ракин^[54] 在 Al-Cu 合金中觀察到滑移痕跡可以穿過 G. P. 區並繞過 θ_0 質點。Nicholson, Nutting 和 Hirsch^[55]; Dew-Hughes 和 Robertson^[56] 也觀察到位錯穿過 G. P. 區與部分共格的亞穩定相而只能繞過非共格的質點。Fell 等^[40] 由 Nimonic 80A 合金的電子金相中也觀察到 γ' 質點的畸變痕跡, 認為可能是由於滑移所引起的一些堆垛層錯。位錯進入共格或部分共格的質點內將同其中溶質原子發生強烈的作用, 必須消耗很多能量使之掙奪出來, 並可帶走溶質原子使其溶解。明顯地 γ' 質點具有長程有序結

构,其滑移布氏向量与基体不一致,因此它们对位错的阻力将更为强烈。Kelly 和 Fine^[57]; Kelly^[58] 曾经对这一情况下位错的阻力进行了计算。

总之,有关沉淀强化的位错理论,一般来说 Mott 和 Nabarro 理论^[53] 适合于时效初期,即沉淀相与基体呈共格状态。Orowan^[59] 与 Fischer, Hart 和 Pry^[60] 的理论适合于时效后期与弥散质点强化。但是这些理论对质点本身的性质与它们和基体间界面性质考虑得还不够充分^[61],如沉淀相有序化、热稳定性、边界状态等因素的影响。

镍基合金除了以 γ' 相强化以外,近年来利用氧化物质点弥散强化金属基体的方法也取得一些进展^[62-66]。Greenwald 和 Sparrow^[67] 发现在高碳镍基合金加入适量的碳化物形成元素,可以显著地提高合金在 1000°C 以上的热稳定性与拉伸强度。Cottrell^[68] 也曾指出在蠕变过程中沉淀出的新质点对降低第二阶段蠕变速率较形变前存在的质点更为有效。在铁基合金中利用连续析出两种以上的强化相已取得一些结果^[69,70]。此外,在沉淀发生的温度下形变,即所谓加工热处理,一般认为可以使位错密度增加,质点分布更为均匀。这种处理已初步地应用于一些中等强化的镍基高温合金中^[71,72]。

四、晶界强化

近年来,大量的工作表明晶界状态及其邻近区域内微量元素的吸附,微量相的形态与分布等对镍基合金的高温持久强度与塑性有着很大的影响,其原因是:

(1) 在高温与低速形变下往往出现晶界断裂。利用微量相,如碳化物与 γ' 相质点等,在晶界上作均匀分布可以提高晶界强度。

(2) 某些微量元素 B, Zr 与稀土元素等吸附在晶界附近造成局部合金化,减缓晶界附近的扩散过程及稳定晶界微量相形态,以阻止相的凝聚与长大以及晶界附近贫区的形成。

(3) 一些低熔点杂质 Pb, Sb, Bi, Sn 等,或气体吸附在晶界上将促使晶界在高温下强度与塑性的下降。

因此,研究晶界微量相形态及其局部合金化对提高镍基合金的高温性能具有重要意义。

在镍基合金中除了弥散分布的 γ' 相以外,尚存在着一些含铬的复杂碳化物。Nimonic 80A^[73,74] 与 ЭИ617^[33] 经二次淬火后,使碳化物在晶界上形成链状小块,可以显著地提高合金的持久寿命及其塑性。当含碳量低于 0.03% 时,这种处理不产生反应。Betteridge 和 Franklin^[73]; Fell 等^[40] 认为,这是与晶界附近贫区的形成有关。最近, Fleetwood^[75] 采用 X 射线显微区域分析测定出 Nimonic 80A 合金在一定的冷却制度下,在晶界附近 Cr 元素的浓度梯度变化很大,而 Ni 则呈相反的变化(图 7)。Weaver^[76] 采用同样的方法发现晶界系由 γ' 相与碳化铬所组成,但没有发现贫铬区。Fell 等^[40] 指出贫 γ' 区大小与析出碳化物的含铬量有关, Nimonic 80A 析出 Cr_7C_3 的贫 γ' 区最宽, Nimonic 90 析出 Cr_{23}C_6 的贫 γ' 区较狭,而 Nimonic 105 析出 M_6C 则几乎没有贫 γ' 区,见图 6a, b, c。

关于晶界断裂机制近几年来发表了許多综合评述的论著^[77-82]。根据铝合金^[83,84],铜及铜合金^[85-87],镍及镍合金^[88,89] 等一些实验观察的结果,在高温下出现的晶界断裂主要是由于空穴的形成与集聚所造成的。Conrad^[90] 对空穴的形成归纳为三种机制:(1) Zener

型^[91]；(2) 陳志文和 Machlin 型^[86]；(3) Gifkins-McLean 型^[92,32] (圖 8)。而這些空穴借諸晶界滑動，空位沉澱與應力的作用發展成為晶界裂縫。Weaver^[88] 根據 Nimonic 90 蠕變試樣的金相觀察結果發現空穴的形式與應力的大小有關，晶界的楔形裂縫出現在較高應力而橢圓形空穴則發生在較低的應力狀態下。Nimonic 90 合金在不同的應力與溫度下出現的空穴類型示於圖 9。

Weaver^[93] 研究了晶界顯微組織，空穴類型與蠕變斷裂的關係。發現低碳合金 ($C < 0.03\%$) 經標準處理後發生三晶交點裂縫 (W 型)；而含 C 量大於 0.03% 的合金，晶界的空穴廣泛發展形成 R 型裂縫，並發現後者的持久壽命長、塑性高，而水淬的脆性斷裂試樣壽命短，形成的空穴少。同時也發現單位晶界面積的空穴體積與斷裂前的延伸率與壽

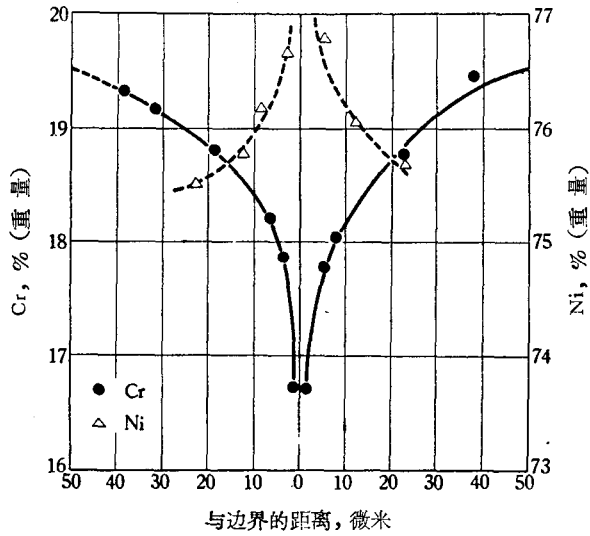


圖 7 Nimonic 80A 的晶界附近鉻與鎳的分布^[75]

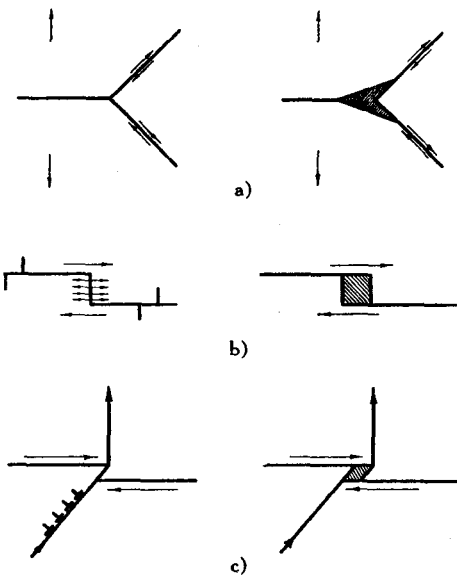


圖 8 晶界上形成空穴的機制示意圖^[90]

- a) Zener;
- b) 陳志文與 Machlin;
- c) Gifkins-McLean

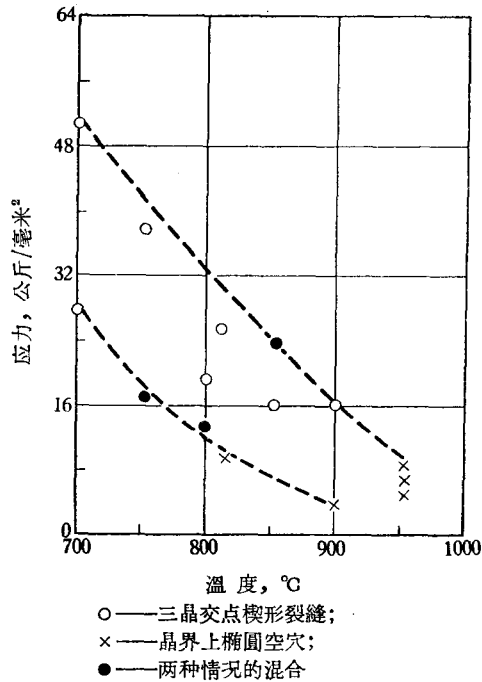


圖 9 Nimonic 90 合金在不同應力與溫度下出現的空穴類型^[97]

命呈直線關係。該作者認為晶界上大塊碳化物一方面使空穴在該處生核，另一方面將空穴限制在碳化物之間，使空穴難以發展，因而增長了斷裂前的時間。Weaver^[88] 採用 Stroh

裂縫理論作了估計,根据 Stroh 公式:

$$\sigma_i^2 \geq \frac{12\gamma G}{\pi L}$$

式中 σ_i 为外加最大切应力, γ 为表面能, G 为切变模量, L 为滑移长度. 在典型的情况下,将 L 取作晶界碳化物质点的平均间距, $2\sigma_i = 26.8$ 公斤/毫米², 该数值与观察的结果是相符的. 明显地晶界自由滑动距离 L 的减少将促使 σ_i 的增加.

可以看出,碳化物相的分布对镍基合金的高温性能有很大的影响. 此外,在某些镍基合金中还发现某些硼化物相富集在晶界附近^[24-27]. 但是对这些硼化物相的作用以及存在状态还是了解得很不充分的.

大量的试验结果表明,添加微量的 B, Zr, 稀土元素与碱土金属对提高合金的高温性能具有良好的作用. Davies 和 Dennison^[82] 认为加入 B, Zr 等原子嵌入晶界附近可以减少裂縫的形成与发展. Приданцев^[94] 发现 Ca, Ba, Ce, La 等显著地提高 XH80T 合金的持久性能,而对沉淀硬化、瞬时性能与加工性能影响不大. 但加入过量时使塑性与强度下降.

加入一定量的硼不仅提高抗蠕变与持久性能,并可以改善其缺口敏感性与锻造性能. 关于 B 提高合金高温性能的作用,一般认为是由于 B 富集于晶界区,减慢了扩散速度,阻止了晶界微量相与空穴的聚集与长大,从而强化了晶界. 加入过量的 B 后则可能由于低熔点共晶体的形成使合金的性能降低.

微量锆的加入可以起着与硼类似的作用,但其强化效果较小^[95],当硼与锆同时加入时的效果更好. 表 3 示出一种真空熔炼镍基合金中加入硼、锆后对其持久性能的影响^[8].

表 3 硼与锆对镍基合金持久性能的影响^[8]

合金成分	持久寿命, 小时 (940°C, 11 公斤/毫米 ²)	延伸率 %
基体*	59.8	5
+0.015%B	260	11
+0.1%Zr	242	15
+0.015%B+0.1%Zr	976	5

* 0.2—0.25% C, 11—12.5% Cr, 18—20% Co, 1.0—1.3% Ti,
5.0—5.4% Al, 5—6% Mo.

Decker 和 Freeman^[96] 观察到加入适量的 B, Zr, B + Zr 延迟了裂縫形成过程的发展. 当不加 B 与 Zr 时,在蠕变第二阶段初期就出现显微裂紋,而加入适量的 B 与 Zr 则推迟到第三阶段的后期,其效果是按照 Zr → B → B + Zr 的顺序而增大. 此外,硼锆的作用与碳的作用也是迭加的,硼锆的加入更有利于碳化物相的稳定.

低熔点杂质 Pb, Sb, Bi, Sn 等,虽然含量极少,由于富集于晶界,严重地损害了合金的抗蠕变性能. 一般认为镍基高温合金中的低熔点杂质元素含量不宜超过十万分之几^[66].

根据以上的讨论,在晶界强化方面除了尽量消除低熔点杂质与气体的有害影响外,加入适当的 B 与 Zr 等元素使局部合金化以强化晶界. 同时利用与基体紧密联系的微量杂质,作均匀分布于晶界上以减少晶界的自由滑动距离,支持晶界上的弛豫应力,阻止空

穴的串聯長大，對提高合金的持久蠕變性能具有重要的作用。

結 語

根據鎳基合金的現況及其合金物理化學基礎的分析，該類合金今後仍然有它的發展前途。從合金強化機制來看：一方面應繼續探討與總結合金的強化規律；另一方面應適當地研究固溶強化、沉淀強化與晶界強化的本質以及三種強化方式對合金性能的綜合影響。

本文在整理與圖表繪制中，承歐陽杰、傅一等同志給予很大的幫助，謹此致謝。

參 考 文 獻

- [1] Betteridge, W.: The Nimonic Alloys, (Edward Arnold, 1959).
- [2] Ver Snyder, F. L.: High Temperature Materials, Conference Held in Cleveland, Ohio, ed. R. F. Hehemann, (AIME, 1959), p. 3.
- [3] Исследования по жаропрочным сплавам (Изд. Акад. наук СССР, 1956—1962), том. 1—9.
- [4] Bieber, C. G., Raudebaugh, R. J.: Precipitation from Solid Solution, (ASM, 1959), p. 417.
- [5] Приданцев, М. В., Эстулин, Г. В.: *Сталь*, 1957 (7), 635.
Приданцев, М. В., Эстулин, Г. В.: *Сталь*, 1960 (9), 838.
Приданцев, М. В., Эстулин, Г. В.: *Сталь*, 1960 (10), 936.
- [6] Betteridge, W.: *Metallurgia*, 1961, **63**, 79.
- [7] Jahnke, L. P., Frank, R. G.: *Metal Progr.*, 1958, **74**, (5), 77.
Jahnke, L. P., Frank, R. G.: *Metal Progr.*, 1958, **74**, (6), 86.
- [8] Glenn, E.: *Foundary*, 1961, **111**, 293.
- [9] Drennen, D. C., Lund, C. H.: *PB*, No. 161245, 1961.
- [10] Химушин, Ф. Ф.: *Авиационная пром-сть*, 1957 (11), 52.
- [11] Jaffee, R. I.: Progress in Metal Physics, (Pergamon, 1958), vol. 7, p. 65.
- [12] Корнилов, И. И.: Физико-химические основы жаропрочность сплавов (Изд. Акад. наук СССР, 1961), стр. 359.
- [13] Hansen, M.: Constitution of Binary Alloys, 2nd ed., (McGraw-Hill, 1958).
- [14] Прягина, Л. И., Снетков, А. Я., Рябцев, Л. А.: *Физ. металлов и металловедение*, 1961, **11**, 670.
- [15] Осипов, К. А., Тянь Дэ-чен (田德誠): *Изв. АН СССР Отд. техн. н.*, 1959 (4), 77.
- [16] Guard, R. W.: Mechanical Behavior of Materials at Elevated Temperatures, (McGraw-Hill, 1961), p. 270.
- [17] Fell, E. A.: *Metallurgia*, 1961, **63**, 157.
- [18] Flinn, P. A.: *Trans. AIME*, 1960, **218**, 145.
- [19] Guard, R. W., Westbrook, J. H.: *Trans. AIME*, 1959, **215**, 807.
- [20] Radavich, J. F., Pennington, W. J.: *Metal Progr.*, 1961, **79**, (2), 94.
- [21] Лашко, Н. Ф., Еремин, Н. И. 著，冶金工業部鋼鐵研究院譯，奧氏體鋼的相分析及其組織（冶金工業出版社，1959年），61頁。
- [22] Beattie, Jr., H. J., Ver Snyder, F. L.: *Trans. Am. Soc. Metals*, 1957, **49**, 883.
- [23] Kaufman, M.: *Trans. AIME*, 1963, **227**, 405.
- [24] Radavich, J. F., Coutts, Jr., W. H.: *Trans. Am. Soc. Metals*, 1961, **54**, 591.
- [25] Radavich, J. F., Boesch, W. J.: Advance in X-ray Analysis, ed. W. M. Mueller, (Plenum Press, 1960), vol. 4, p. 233.
- [26] Beattie, Jr., H. J.: *Acta Cryst.*, 1958, **11**, 607.
- [27] Блок, Н. И., Козлова, М. Н., Лашко, Н. Ф. и др.: *Заводск. лаборатория*, 1959, **25**, 1059.
- [28] Лашко, Н. Ф., Попова, Н. М.: Исследования по жаропрочным сплавам (Изд. Акад. наук СССР, 1961), том. 7, стр. 112.
- [29] Каминский, Э. З., Резенберг, В. М.: Исследования по жаропрочным сплавам (Изд. Акад. наук СССР, 1957), том. 2, стр. 34.
- [30] Мирский, Л. М.: Процессы диффузий в сплавах (Оборонгиз, 1959), стр. 43.

- [31] Шиняев, А. Я.: Исследования по жаропрочным сплавам (Изд. Акад. наук СССР, 1959), том. 4, стр. 165.
- [32] McLean, D.: Vacancies and Other Point Defects in Metals and Alloys, (Inst. Metals, 1958), p. 159.
- [33] Беляцкая, И. С., Лившиц, Б. Т., *Изв. высш. учебн. заведений. Черн. металлургия*, 1960 (7), 156.
- [34] Schoeck, G.: Mechanical Behavior of Materials at Elevated Temperatures, (McGraw-Hill, 1961), p. 79.
- [35] Cottrell, A. H., Relation of Properties to Microstructure, (ASM, 1954), p. 330.
- [36] Nutting, J., Arrowsmith, J. M.: Structural Processes in Creep, (Iron Steel Inst., 1962), p. 147.
- [37] Mader, S.: Electron Microscopy and Strength of Crystals, (Interscience, 1962), p. 183.
- [38] Осипов, К. А.: Вопросы теорий жаропрочности металлов и сплавов (Изд. Акад. наук СССР, 1961), стр. 190.
- [39] Захаров, М. В.: Фасанное литье медных сплавов, ред. Н. Д. Орлова, (Машгиз, 1957), стр. 88.
- [40] Fell, E. A., Mitchell, W. I., Wakeman, D. W.: Structural Processes in Creep, (Iron Steel Inst., 1962), p. 136.
- [41] Nordheim, R., Grant, N. J.: *Trans. AIME*, 1954, **200**, 211.
- [42] Wilde, R. F., Grant, N. J.: *Trans. AIME*, 1957, **209**, 865.
- [43] Kaufman, M., Palty, A. E.: *Trans. AIME*, 1960, **218**, 107.
- [44] Hagel, W. C., Beattie, Jr., H. J.: *Trans. AIME*, 1959, **215**, 967.
- [45] Rogen, N. E., Grant, N. J.: *Trans. AIME*, 1960, **218**, 180.
- [46] Mihalisin, J. R., Decker, R. F.: *Trans. AIME*, 1960, **218**, 507.
- [47] Багаряцкий, Ю. А., Тяпкий, Ю. А.: Проблемы металловедения и физики металлов, ред. Б. Я. Любов, (Металлургиздат, 1958), стр. 241.
- [48] Миркин, И. Л., Юганова, С. А., Сфокина, Ю. Г.: *Металловедение и терм. обработка металлов*, 1962, (7), 14.
- [49] Mihalisin, J. R., Carroll, K. G.: Symposium on Advance in Electron Metallography, (ASTM, 1958), p. 68.
- [50] Левин, Е. Е., Пивник, Е. М.: Исследования по жаропрочным сплавам, (Изд. Акад. наук СССР, 1962), том. 8, стр. 242.
- [51] McLean, D.: *Met. Rev.*, 1962, **7**, (28), 481.
- [52] Firey, D. N., Freeman, J. W., White, A. E.: NACA TN-No.2385, 1951.
- [53] Mott, N. F., Nabarro, F. R. N.: Conference on Strength of Solid, (Bristol, 1948), p. 1.
- [54] Буйнов, Н. Н., Ракин, В. Г.: Исследования по жаропрочным сплавам, (Изд. Акад. наук СССР, 1962), том. 9, стр. 14.
- [55] Nicholson, R. B., Nutting, J., Hirsch, P. B.: *J. Inst. Metals*, 1957—1958, **86**, 7.
- [56] Dew-Hughes, D., Robertson, W. D.: *Acta Met.*, 1960, **8**, 147.
- [57] Kelly, A., Fine, M. F.: *Acta Met.*, 1957, **5**, 365.
- [58] Kelly, A.: *Phil. Mag.*, 1958, **3**, 1472.
- [59] Orowan, E.: Symposium on Internal Stresses in Metals and Alloys, (Inst. Metals, 1948), p. 47.
- [60] Fischer, J. C., Hart, E. W., Pry, R. H.: *Acta Met.*, 1953, **1**, 336.
- [61] 张兴铃: 合金的强化, 全国第一次金属物理学术报告会论文, 1961年, 沈阳.
- [62] Gregory, E., Goetzl, C. G.: *Trans. AIME*, 1958, **212**, 868.
- [63] Cremens, W. S., Grant, N. J.: *Proc. Am. Soc. Testing Mater.*, 1958, **58**, 714.
- [64] Gatti, A.: *Powder Met.*, 1962, (10), 77.
- [65] Schafer, R. J., Quatinetz, M., Weeton, J. W.: *Trans. AIME*, 1961, **221**, 1099.
- [66] 师昌绪: 高温材料的发展, 1963年中国金属学会学术年会论文, 青岛.
- [67] Greenwald, M., Sparrow, W. H.: *J. Metals*, 1963, **15**, 78.
- [68] Cottrell, A. H.: Symposium on Creep and Fracture of Metals at High Temperature, (London, 1956), p. 141.
- [69] Glen, J.: *J. Iron Steel Inst.* (London), 1958, **189**, 333.
- [70] Hale, K. F.: Vierter Internationaler Kongress für Electronen Mikroskopie, (Berlin, 1958), p. 650.
- [71] Кишкин, С. Т., Лозинский, М. Г.: *Металловедение и терм. обработка металлов*, 1962 (1), 38.
- [72] Бокштейн, С. Э., Кишкин, С. Т., Лозинский, М. Г.: *Изв. АН СССР, Отд. техн. н., Металлургия и топливо*, 1962 (2), 15.
- [73] Betteridge, W., Franklin, A. W.: *J. Inst. Metals*, 1956—1957, **85**, 473.

- [74] Weaver, C. W.: *J. Inst. Metals*, 1959—1960, **88**, 296.
- [75] Fleetwood, M. J.: *J. Inst. Metals*, 1962, **90**, 429.
- [76] Weaver, C. W.: *J. Inst. Metals*, 1962, **90**, 404.
- [77] Утевский, Л. М.: Проблемы металловедения и физики металлов, ред. Ю. А. Багаряцкий и др., (Металлургиздат, 1962), том. 7, стр. 198.
- [78] McLean, D.: *Grain Boundaries in Metals*, (Oxford, 1957), p. 322.
- [79] McLean, D.: *Mechanical Properties of Metals*, (Wiley, 1962), p. 223.
- [80] Cottrell, A. H.: *Structural Processes in Creep*, (Iron Steel Inst. 1962), p. 1.
- [81] Розенберг, В. М.: Проблемы металловедения и физики металлов, ред. Ю. А. Багаряцкий и др., (Металлургиздат, 1962), том. 7, стр. 93.
- [82] Davies, P. W., Dennison, J. P.: *J. Inst. Metals*, 1958—1959, **87**, 119.
- [83] Chang, H. C. (張興鈞), Grant, N. J.: *Trans. AIME*, 1953, **197**, 1175.
Chang, H. C. (張興鈞), Grant, N. J.: *Trans. AIME*, 1956, **206**, 544.
- [84] Gemmell, G. D., Grant, N. J.: *Trans. AIME*, 1957, **209**, 417.
- [85] Resnick, R., Seigle, L.: *Trans. AIME*, 1957, **209**, 87.
- [86] Chen, C. W. (陳志文), Machlin, E. S.: *Trans. AIME*, 1957, **209**, 829.
- [87] Reid, B. J., Greenwood, J. N.: *Trans. AIME*, 1958, **212**, 503.
- [88] Weaver, C. W.: *Acta Met.*, 1960, **8**, 343.
- [89] Weaver, C. W.: *J. Inst. Metals*, 1958, **87**, 126.
- [90] Conrad, H.: *Mechanical Behavior of Materials at Elevated Temperatures*, (McGraw-Hill, 1961), p. 218.
- [91] Zener, C.: *Elasticity and Anelasticity of Metals*, (Univ. of Chicago Press, 1948), p. 158.
- [92] Gifkins, R. D.: *Acta Met.*, 1956, **4**, 98.
- [93] Weaver, C. W.: *J. Inst. Metals*, 1959—1960, **88**, 296.
- [94] Приданцев, М. В.: Влияние примесей и редкоземельных элементов на свойства сплавов, (Металлургиздат, 1962), стр. 116.
- [95] Pennington, W. J.: *Metal Progr.*, 1958, **73**, (3), 82.
- [96] Decker, R. F., Freeman, J. W.: *Trans. AIME*, 1960, **218**, 277.
- [97] McLean, D.: *J. Inst. Met.*, 1957, **85**, 468.