

定向凝固高温材料

(英) M·麦克莱恩 著



航空工业出版社

内 容 提 要

本书是美国M.麦克莱恩博士所著。麦克莱恩博士是美国国家物理实验室的高级科研人员，领导一个高温材料力学行为的研究部门。他在材料科学及工程方面的研究包括定向凝固高温合金和自生复合材料的界面能、动力学、组织稳定性、高温形变、工艺和性能。

本书共八章，分为四个大部分，定向凝固在镍合金和复合材料的理论基础、工艺技术、力学性能和组织稳定性。

全书还附有大量图表和参考文献，是目前已知的唯一论述定向凝固高温材料的专著。

本书适用于从事定向凝固材料研究、生产及使用的科技人员参考，亦可作为高等院校的材料科学及工程专业师生参考之用。

目 录

序言	(1)
第一章 燃气涡轮对高温材料的要求	(3)
1.1 热力学研究	(3)
1.2 材料的发展	(7)
第二章 高温合金定向凝固基本理论	(13)
2.1 热流研究	(14)
2.2 平衡凝固	(16)
2.3 取决于溶质扩散的平面凝固	(19)
2.4 脱晶和枝晶凝固	(24)
2.5 二次核晶	(30)
2.6 二次核晶的温度梯度区域熔化	(39)
2.7 液态对流混合	(42)
2.8 显微疏松	(44)
2.9 沉淀相的分布	(46)
2.10 晶界和晶体取向	(57)
第三章 自生复合材料定向凝固基本理论	(61)
3.1 共晶形态的分类	(64)
3.2 简单二元共晶的凝固	(66)
3.3 片层状和纤维状共晶的生长条件	(81)
3.4 控制相间距的机制	(84)
3.5 非共晶多元合金	(89)
3.6 含有小面化相的共晶	97)
3.7 自生复合材料的结晶学	107)
3.8 其他类型的两相反应	(112)
第四章 定向凝固工艺技术	(121)
4.1 前言	(121)

4.2 热高的抑制	(121)
4.3 零件的制造	(147)
4.4 截面形状的影响	(158)
4.5 单晶	(180)
第五章 定向高温合金的力学行为	(169)
5.1 历史背景	(169)
5.2 弹性各向异性	(175)
5.3 塑性各向异性	(182)
5.4 蠕变特性	(187)
5.5 蠕变机制	(195)
5.6 强化机制	(212)
5.7 循环形变	(218)
5.8 断裂	(220)
第六章 自生复合材料的力学行为	(230)
6.1 前言	(230)
6.2 强化原理	(231)
6.3 随时间变化的变形	(249)
6.4 疲劳	(267)
6.5 热循环	(278)
第七章 各向异性合金的显微组织稳定性	(286)
7.1 前言	(286)
7.2 化学不稳定性	(286)
7.3 毛细作用引起的不稳定性	(293)
7.4 外因引起的不稳定性	(322)
第八章 其他各向异性材料的应用和发展前景	(343)
8.1 用粉末冶金法生产拉长晶粒的材料	(343)
8.2 合成复合材料	(351)
8.3 现状及潜力	(356)
附录	(361)

序 言

为了满足燃气涡轮发动机，特别是航空发动机推力和效率日益增长的需要，发动机的运转温度不断提高，因此对诸如涡轮叶片之类的关键部件提出了苛刻的要求。由于合金及工艺的发展，叶片合金的工作温度得到了提高，定向凝固正是这一发展过程的一个重要阶段，目前它已成为某些航空发动机生产的关键，因这些发动机的部件或者要求用柱晶合金，或者要求用单晶合金。这对生产这种部件的铸造人员以及各向异性材料的设计人员来说，就提出了新的要求，目前两方面都取得很大成绩。然而定向凝固技术的发展是如此之迅速，以致它在科学上的意义尚未得到充分的估量，在将来，定向凝固无疑将更加广泛地用于航空和地面，因此，认识它的全部潜在的优点以及缺点是至关重要的。

本书的目的在于总结当前对定向凝固材料的工艺和性能的认识。它讨论了工业上应用的现有高温合金，同时比较抽象地讨论了试验性的自生复合材料，后者将来有可能获得应用，也有可能得不到应用。由于取材主要来自英国国家物理实验室(NPL)过去10年的工作成果，我力图对问题有全面分析的观点。

本书的缺点均直接归咎于作者。但是如果我没有在国立物理实验室及其它地方的许多朋友及同事提供的帮助、信息及照片，缺点将更多。作者谨向 *B. F. Dyson, P. J. Henderson, K. Menzies 和 P. N. Quested* 致谢，感谢他们几年来的合作。作者在与国家燃气涡轮研究中心的 *J. Northwood*。

罗·罗公司的 *G.W.Meetham* 和 *M.Goulette* 以及萨里大学的 *A.Kelly* 的讨论中深受教益。*D.Mclean* 促进了本书的写作并在写作中对本书提出了建设性的意见。最后，我全家在本书写作过程中给了很大的支持，我的妻子 *Malinda* 在打字过程中，对文字作了加工，我的儿子 *Andrew* 和 *Calum* 帮助我进行计算及描图。

M.麦克莱恩

1982年10月于特丁顿

第一章 燃气涡轮对 高温材料的要求

1.1 热力学研究

各种热机和大多数化工过程的效率都与各种热力学循环或反应循环的上限温度有着直接的关系。对于绝大多数设备来说，其关键零件在侵蚀性环境中承受高温高应力的能力是其限制因素，在这类环境中，零件往往要受到氧化腐蚀或侵蚀。因此，为了提高各种过程和设备的效率，就不断地要求提高制造这类零件的材料的耐温能力。现在，许多高温材料的研究正是为了直接满足航空燃气涡轮设计师们的要求的，例如，军用发动机要求提高推力，民用发动机要求降低燃料消耗。而非航空燃气涡轮和其它用途的类似要求则进一步扩大了高温材料的应用范围。

热机的理论效率可按照理想的卡诺循环来描述，见图1.1。在这个循环中，做功的流体是理想气体，即同时满足波义耳定律和查理斯定律的气体。图中曲线AD和BC表示某一定量的气体在恒定温度 T_1 和 T_2 ($T_2 > T_1$)下，其压力 p 与体积 v 的相互关系。对这一定量的气体进行一系列的操作可使其状态沿ABCDA迴路回到原来的状态，此时热能就可转变成机械能。从A点开始，循环的各理想化阶段可描述如下：

(a) AB是气体突然的绝热压缩阶段，伴随以温度从 T_1 升到 T_2 ；

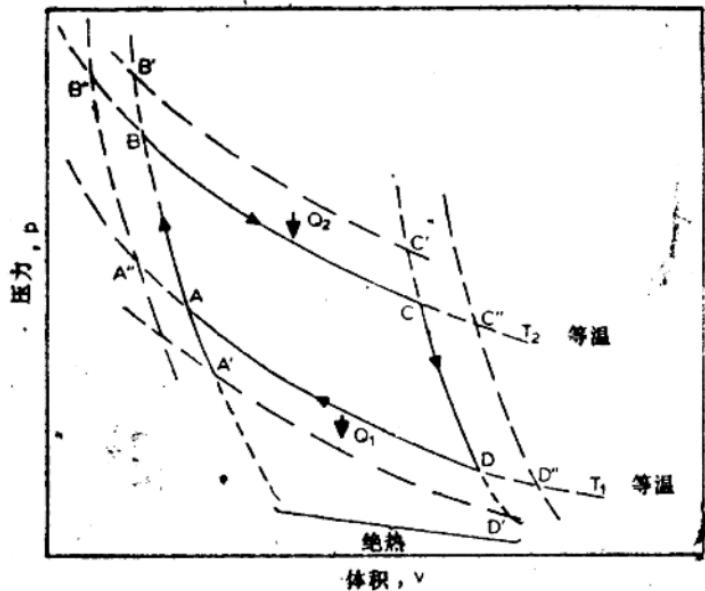


图1.1 一定量的气体在理想的卡诺循环过程中，压力、体积和温度变化的示意图

(b) BC 是气体由于吸入热能 Q_2 在恒温 T_2 下的膨胀阶段；

(c) CD 是气体的绝热膨胀阶段，同时温度由 T_2 降至 T_1 ；

(d) DA 是在温度 T_1 下的等温压缩阶段，释放出热量 Q_1 。

这个循环所做的功用 $ABCD$ 的面积表示，等于 $(Q_2 - Q_1)$ ，而热机的效率 ϵ 就是所做的功与能源所供热量 Q_2 之比，即

$$\epsilon = \frac{Q_2 - Q_1}{Q_2} \quad (1.1)$$

显然，如果提高 $T_2(B'C')$ 或降低 $T_1(A'D')$ ，则由循环所表示的热源转换的功将增大，效率就提高。实际上，上限温度是有实用意义的变数。另外，也可以增大循环过程 $(A''B''C''D'')$ 中的压力差来提高热机的效率。

燃气涡轮的做功循环是连续的，其热力学原理却与上述理想的间歇式卡诺热机的原理相似。图 1.2 示出燃气涡轮发动机不同区域的气体状态^[1]。连续的空气流(A)进入发动机，并受到发动机所产生的部分机械能的压缩(BC)，然后因燃料的燃烧而加热(CD)，温度提高，膨胀，通过涡轮，再回到周围的空气中(DA)。涡轮利用部分能量来推动压气机工作，其余的能量变成推动飞机前进、开动油泵等工作的机械功。图 1.2 中燃气涡轮发动机循环的D点代表最苛刻的高温高压状态，这正是高压燃气涡轮叶片的工作条件。业已证明，燃气涡轮的发展往往取决于高温涡轮转子叶片的耐温能力，这既与所用合金的性能有关，又有赖于设计上的革新（例如1960年前后出现的气冷结构）。

研究燃气涡轮叶片材料的具体目标在很大程度上取决于具体的用途。军用航空发动机零件的寿命较短，主要的要求是提高推力，所以，要求材料在高温下有高的强度；对于民用航空发动机，主要是考虑成本效益，增大装载量和(或)减少燃料消耗。图 1.3^[2]示出涡轮进口温度和空气压缩比与燃料消耗率和发动机推力的关系（空气压缩比决定着涡轮的转速，因而也决定了叶片的离心应力）。从图可以看出，在涡轮进口温度一定时，增大压缩比，就可以有效地降低燃料消耗率；最大的推力又取决于最高的涡轮进口温度。在叶片寿命受氧化/腐蚀条件限制的其它用途中，需要提高合金在高温下的抗腐蚀性能，而不是追求最高的力学性能，要求长寿命的海上燃气涡轮和工业燃气涡轮，就是属于这一类情况。

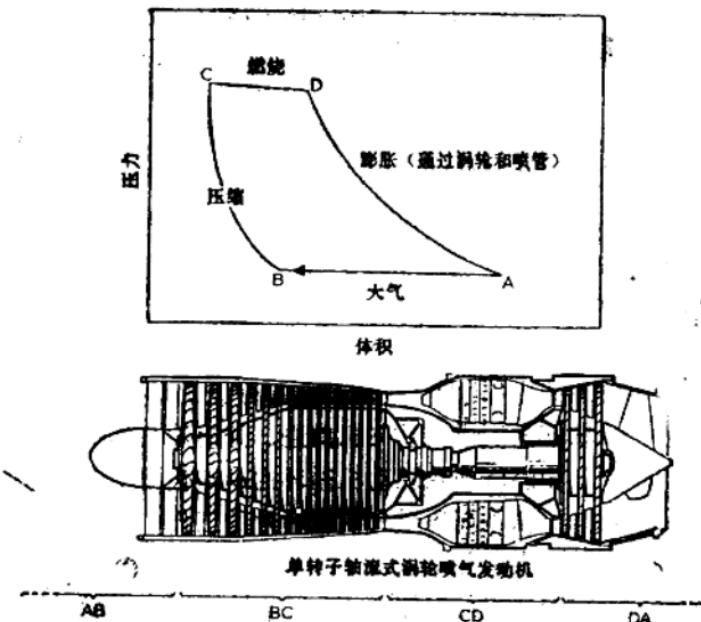


图1.2 燃气涡轮在压力/体积关系图上理想的做功循环(上图)
及其与涡轮结构各部分的关系(下图)〔1〕

由于劣质燃料或代用燃料(例如从煤中提取的)的扩大应用，更应该强调在提高涡轮叶片合金的力学性能的同时，保持或提高其抗氧化和抗腐蚀性能。

许多化工设备的反应效率和速度与温度有很大关系，故对材料也提出了高温强度的要求。一般说来，化学工业上的工艺规程都倾向于尽量按现有材料的水平来设计，只是对少数在高温下工作的关键零件(例如：反应管道)才直接要求研制新合金。然而，这种做法看来有必要重新研究，特别是在石油化工应用方面，由于货源短缺，迫使石油工业去提

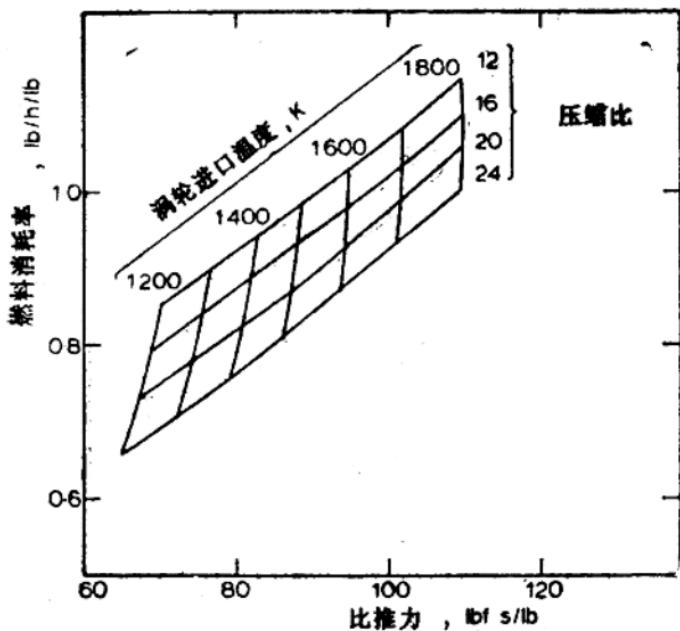


图1.3 航空发动机涡轮进口温度与压缩比对推力与燃油消耗率的影响^[2]

炼出油率低而又杂质含量高的原油（这种原油以前是扔掉的），为了加工这种原油，就要提高反应温度，因而也要求采用优质的油管。

1.2 材料的发展

自从三十年代发明燃气涡轮以来，由于工程与材料的综合发展，涡轮进口温度不断提高，因而发动机的效率也不断提高，图1.4所示的罗罗公司燃气涡轮的发展趋势^[3]是一个有力的说明。从图1.5可以看出，材料对燃气涡轮发展的贡献是

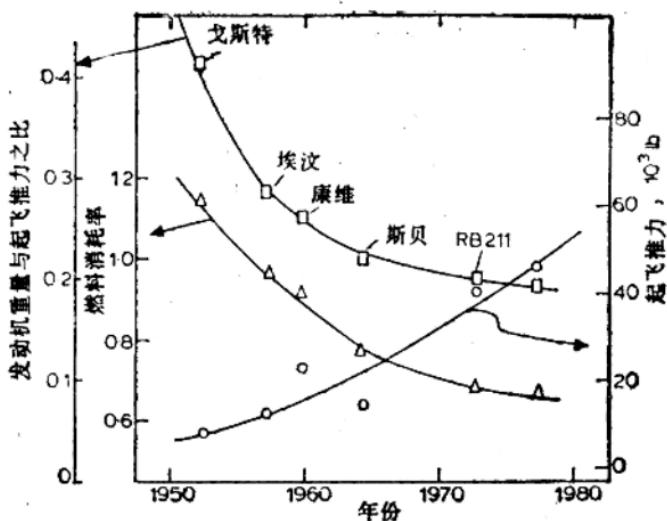


图1.4 民用航空发动机的推力、油耗和重推比的发展趋势 [3]

使涡轮叶片合金的耐温能力平均每年提高 $10K$ 左右⁽⁴⁾。早期的材料发展，直接归功于选用了镍基高温合金并通过固溶强化和 γ' 强化使其性能提高。但是，自从五十年代中期以来，工艺的发展起了越来越重要的作用。真空熔炼的应用使熔模铸造涡轮叶片得到发展，并出现了一批适合于铸造(而不是锻造)的新合金。

镍基高温合金发展的最重要的趋势是增加 γ' 强化质点的体积分数和提高 γ' 溶入 γ 基体的温度。变形高温合金只有在 γ' 溶解温度与初熔温度之差足够大，使热加工过程的实际温度能控制时才能生产出来。用铸造法制造零件时就不受这个限制，而且可研制出高 γ' 体积分数和高 γ' 固溶温度的合金。这种合金具有比早期的变形合金高得多的持久和蠕变强度，但是，延性有所降低，有时候热疲劳性能也有所降

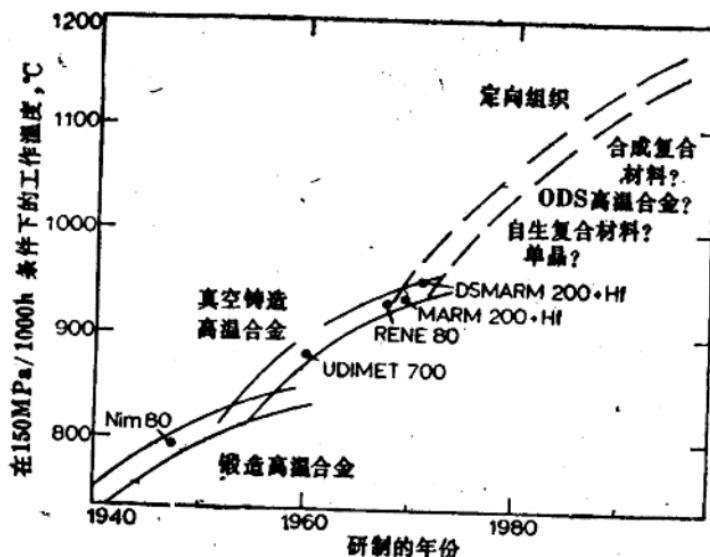


图1.5 燃气涡轮叶片材料的耐温能力(寿命1000h, 应力150 MPa)与投入使用年代的关系

低。虽然很多合金(例如: IN100, IN738)的延性还是满足使用要求的,但是,延性低的问题仍然是合金进一步发展的障碍。

在等轴晶变形合金和铸造合金中,蠕变断裂和热疲劳破坏几乎都与垂直于应力轴的晶界有关。*Versnyder*及其同事们^[5]曾推断,通过控制晶粒形状来减小横向晶界的密度(也就是把晶粒拉长使之平行于应力轴)可以抑制晶界断裂和提高延性。*Northcott*^[6~8]在三十年代证实了采用一种十分简单的定向铸造法可使很多合金得到拉长的晶粒。图1.6示出定向铸造Cu-Zn合金的典型组织。*Versnyder*和*Guard*^[9, 10]把这种方法用于镍基高温合金,并找出了这种拉长的晶粒组织与提高高温力学性能的关系。自从进行这些早

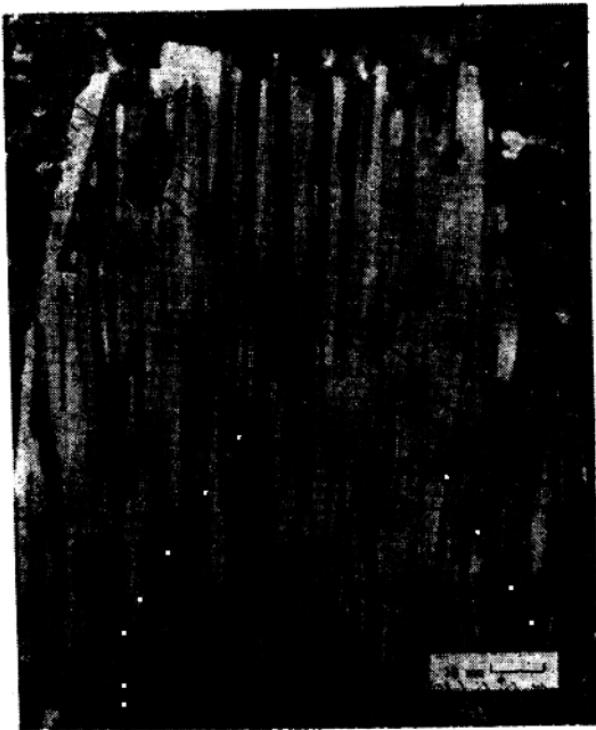


图1.6 Cu-45%Zn合金的定向铸造铸锭的柱晶组织 [7]

期的试验以来，定向凝固技术已经发展成为富有生命力的工业生产手段；它使零件性能得到很大提高，并且代表着航空发动机涡轮叶片生产的现代水平。后来的发展是生产单晶（而不是柱晶）铸件，以及进而推测采用定向凝固方法制取近共晶成分的复合材料。图1.7示出试验性的镍基高温合金涡轮叶片的低倍组织（包括普通铸造、定向凝固和单晶叶片）。这些叶片经过腐蚀，显示出不同的晶粒组织。本书的目的就是阐述燃气涡轮材料的定向凝固理论和工艺技术，并评述各

种定向凝固材料的性能。

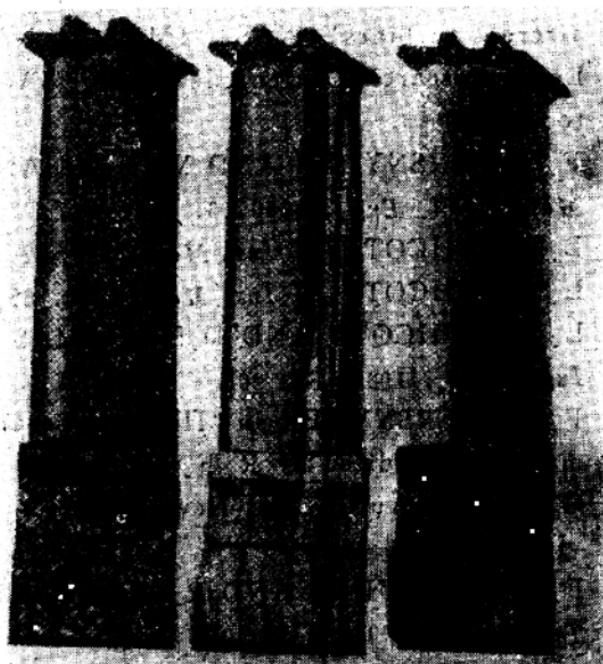


图 1.7 英国燃气涡轮研究中心(NGTE)铸造的镍基高温涡轮叶片，从左至右，依次为普通铸造、定向凝固和单晶叶片。(由J.E.Northwood提供)

本章参考文献

- 1 Rolls Royce(1971)Ltd, 'The jet engine', Publication Ref. TSD1302, 3rd edition, July 1969, reprinted with revision in 1973, Derby, England
- 2 G.W.MEETHAM: *Metall. Mater. Technol.*, 1976, 8, 589
- 3 G.L. WILDE, *J.Roy.Aero.Soc.*, 1978, 78,

- 4 H.R.GRAY, 'The promise of eutectics for aircraft turbines', NASA TM-73714, NASA Lewis Research Center, Cleveland, USA, October 1977
- 5 F.L. VERSNYDER AND M. E. SHANK, *Mater. Sci. Eng.*, 1970, 6, 213
- 6 L.NORTHCOTT, *J. Inst. Met.*, 1938, 62, 101
- 7 L.NORTHCOTT, *J. Inst. Met.*, 1939, 65, 173
- 8 L. NORTHCOTT AND D.E.THOMAS, *J. Inst. Met.*, 1939, 65, 205
- 9 F. L. VERSNYDER in 'High temperature materials', edited by R. F. Hehemann and G. Mervin Ault, 1959, New York, Wiley -Interscience
- 10 F.L. VERSNYDER AND R. W. GUARD, *Trans. ASM*, 1960, 52, 485

第二章 高温合金定向 凝固基本理论

虽然研究定向凝固工艺的主要目的是想控制高温合金的晶粒形态，但是，采用这一工艺对其他几种显微组织特征也有一定的影响。例如由于平行于凝固方向而快速生长的(100)晶体取向占了优势，结果形成了一种特定的结晶学结构，而且枝晶也有相似的排列。定向凝固材料的疏松比普通铸造材料少，沉淀相的性质和分布也有较大差别，这些对材料力学性能的影响虽不太明显，但却可能是重要的。本章将阐述影响合金组织的各种因素。

高温合金是很复杂的，通常含有10种以上的元素，凝固后组成若干种相。例如，现代的镍基高温合金(如：*IN738 LC*)以面心立方镍为基体，含有约40%(体积)的强化相——共格的金属化合物 $\gamma'-Ni_3Al$ 和少量($\leq 10\%$ 体积)的各类碳化物、硼化物以及硫碳化物。在使用过程中，可能析出其它的相(如： σ 相之类的柘朴密排相)，碳化物间也可能发生反应。然而，凝固过程本身实际上只形成单相 $\gamma-Ni$ ，约占99%(体积)。在温度降低时，从固态大量地析出 γ' 相，其它微量相对凝固过程没有什么影响。钴基和铁基高温合金凝固时主要也是形成 γ 相，但不析出 γ' 相。因此，高温合金的一般凝固特性在一定程度上可用单相合金结晶体系的模式来描述。

复杂合金凝固后的显微组织，与材料凝固时放出的热量的分布方式有着复杂的关系，也就是说，与正常的传热机理