

• 高等学校教学用书 •

高温合金学

GAODENG XUEXIAO JIAOXUE YONGSHU



.3

冶金工业出版社

高等学校教学用书

高温合金学

北京钢铁学院 陈国良 主编

冶金工业出版社

高等学校教学用书

高温合金学

北京钢铁学院 陈国良 主编

冶金工业出版社出版

(北京北河沿大街紫竹院北巷39号)

新华书店北京发行所发行

冶金工业出版社印刷厂印刷

787×1092 1/16 印张 19 1/4 字数453千字

1988年5月第一版 1988年5月第一次印刷

印数00,001~2,600册

ISBN 7-5024-0181-4

TG·23 (课) 定价3.15元

前 言

本书是根据金属材料专业教学计划及高温合金学教学大纲的基本要求,在北京钢铁学院高温合金教研室二十多年来编写的三本高温合金学讲义的基础上改编而成。为了使本书能建立在现代材料科学理论的基础上,为了使本书能更好地反映本领域内最新发展,我们对原有的内容做了较大的修改、调整和补充。

高温合金是一个被广泛研究并迅速发展的合金领域。其发展过程就是综合运用高温氧化和热腐蚀理论,高温力学冶金理论,高温下界面行为与理论,合金化原理和工艺过程冶金理论的过程。可以说,现代高温合金强韧化理论就是上述诸方面理论的交叉结晶,反映高温下环境因素(介质和应力状态等)-合金成分、组织结构因素-工艺因素-时间因素之间的多轴立体交互作用。本书编写方法的基本特点是:首先从上述诸方面的理论出发阐明高温合金的强化理论,高温合金的抗蚀理论,高温合金的相控制理论及高温合金的韧化原理;然后再进一步阐明高温合金在高温下的形变与断裂行为,及其与合金的关系;最后再系统地介绍合金系,并在阐明高温合金最新发展的诸方面中进一步理解高温合金强韧化的理论与实践。编者认为这种编写方法有利于系统而全面地掌握高温合金学,具体讲课时可按实际设课情况重点讲。据此,本书分为四篇:第一篇分四章,介绍高温合金物理冶金理论基础;第二篇有两章,介绍高温合金力学冶金理论基础;第三篇有四章,介绍铁基、镍基、钴基高温合金及其生产工艺;第四篇共七章,介绍高温合金各方面的近期发展。

本书除介绍国外高温合金新成就外,还尽可能地介绍我国高温合金发展中的成就,以及我们自己多年来在高温合金领域中的成果,这使本书具有了中国特色。

参加本书编写的有:北京钢铁学院叶锐曾(2、8、11、16章),谢锡善(1、5、7、12章),陈国良(3、4、6、9、13、14、17),东北工学院孟庆麟(10、15章)。由陈国良担任全书主编。

本书稿除第十章由赵文祥誉写外,其余各章均由于文秀誉写。插图由李秀清描画。照片由胡桂兰洗印,特此感谢。

编 者

1987.9.1

目 录

I 高温合金的物理冶金基础	1
1 高温合金的强化原理	3
1.1 高温合金强化的基础	3
1.2 高温合金的固溶强化	4
1.3 高温合金的第二相强化	8
1.4 高温合金的晶界强化	18
1.5 高温合金的工艺强化	26
2 高温合金的氧化与热腐蚀过程	29
2.1 高温氧化过程的热力学和动力学	29
2.2 热腐蚀过程及其影响因素	34
2.3 镍、钴、铁及其简单合金的氧化与热腐蚀	41
2.4 常用高温合金的氧化与热腐蚀	48
3 高温合金中相的形成规律	52
3.1 高温合金中的第二相	52
3.2 相形成的基本控制因素及其应用	57
3.3 高温合金中相的控制方法	60
4 晶界行为与高温合金的初化	70
4.1 晶界缺陷	70
4.2 晶界的基本行为	76
4.3 晶界偏析	84
4.4 晶界行为对高温合金初化的影响	88
II 高温合金的力学冶金基础	93
5 高温蠕变及断裂	95
5.1 蠕变变形规律	95
5.2 蠕变变形机构	97
5.3 蠕变激活能	102
5.4 蠕变速率方程	104
5.5 蠕变理论	107
5.6 蠕变断裂	112
6 高温合金的疲劳及疲劳与蠕变的交互作用	119
6.1 循环应力应变行为	120
6.2 疲劳裂纹的形核	124
6.3 疲劳裂纹的长大	128
6.4 腐蚀性介质与疲劳	132
6.5 缺口疲劳	135
6.6 疲劳与蠕变的交互作用	138

6.7 合金的疲劳抗力与疲劳寿命	144
II 各种高温合金及其生产工艺	149
7 铁基高温合金	151
7.1 碳化物强化的铁基高温合金	154
7.2 金属间化合物强化的铁基高温合金	159
8 镍基高温合金	166
8.1 镍的特性	166
8.2 镍基合金的合金化原理	167
8.3 镍基合金系统	177
8.4 镍基合金的热处理	194
9 钴基高温合金	205
9.1 钴的基本特性	205
9.2 钴基高温合金的基本相图	206
9.3 钴基高温合金系统	210
10 高温合金熔炼热加工特点及工艺路线选择	214
10.1 高温合金的熔炼工艺路线及选择	214
10.2 高温合金热加工特点及各种热加工方法	219
IV 高温合金领域的新发展	227
11 定向高温合金及单晶	229
11.1 定向凝固的基本原理	229
11.2 定向凝固方法	230
11.3 定向凝固合金的组织	233
11.4 单晶合金的成分特点	235
11.5 DS及SC合金的性能	237
12 粉末及机械合金化高温合金	239
12.1 粉末高温合金	239
12.2 机械合金化高温合金	245
13 微合金化技术的应用	252
13.1 微合金化技术的发展及作用	252
13.2 超低碳微合金化 γ' 强化镍基合金	253
13.3 以镁为主的综合微合金化技术	255
14 计算机辅助高温合金设计	260
14.1 利用元素分配比的计算方法	260
14.2 多元系相图计算的应用研究	262
14.3 计算机辅助高温合金设计	264
15 高温合金的表面强化技术	269
15.1 高温合金的激光表面处理	269
15.2 激光堆焊涡轮盘	271
15.3 涡轮叶片激光修复	272
15.4 高温合金表面喷丸强化	273
16 高温合金的防护涂层	276

16.1	耐蚀防护涂层的分类	276
16.2	渗铝涂层	277
16.3	MCrAlX型涂层	279
16.4	热屏障涂层 (TBC)	284
17	高温合金的近期发展	286
17.1	细晶铸造新工艺	287
17.2	HIP工艺的广泛应用	289
17.3	单晶合金系统的发展	290
17.4	粉末高温合金的最佳工艺讨论	294
17.5	提高合金纯度的新工艺	294

I 高温合金的 物理冶金基础

1 高温合金的强化原理

高温合金是广泛应用于航空、航天、舰船、发电、动力、机车以及石油和化学等工业中关键部件的材料。本世纪四十年代初期，随着燃气轮机的出现，推动了高温合金的发展。四十多年来已经发展出一系列高温合金，其使用温度已由650℃发展到1100℃左右。

在高温合金领域内，目前大量使用的主要还是铁基、镍基和钴基高温合金。铁、钴、镍基高温合金的典型组织基本是：合金化的奥氏体基体；弥散分布于其中的强化相，它可以是碳化物相或金属间化合物相，例如 $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$ 型的 γ' 相和 Ni_3Nb 或 Ni_3Ta 型的 γ'' 相，另外弥散分布的强化相也可以是用粉末冶金和机械合金化方法得到的稳定化合物质点；在晶界和其附近区域还会合理地分布一些碳化物或金属间化合物以强化晶界；此外还有适量的微量元素（如硼、锆、镁、铈等）偏聚在晶界附近区域，以进一步强化或净化晶界，甚至消除晶界在高温时的弱化因素。因此，从合金组织的角度出发，可以将铁、钴、镍基高温合金的强化归纳为固溶强化，第二相强化和晶界强化三个基本强化手段。

高温合金必须保证有高的的高温强度，从合金晶体结构的强度观点出发，高温强化的三个基本特点是：

- (1) 提高位错在滑移面运动的阻力，也即是增加滑移式变形机构的形变抗力；
- (2) 减缓位错的扩散型运动过程，以抑制扩散型形变机构的进行；
- (3) 改善晶界结构状态，以增加晶界强化作用，或是取消晶界，以消除晶界在高温时的薄弱环节。

本章重点阐明为保证高温强度而采用的固溶强化，第二相强化和晶界强化手段。

1.1 高温合金强化的基础

铁、钴、镍在周期表中的位置及其与其它元素的作用综合示于图1-1中。由图1-1可见，在周期表中与铁、钴、镍相邻的元素（第Ⅰ类）由于原子尺寸、晶体结构和电子层结构的近似性，能够组成连续固溶体；稍远离的元素（第Ⅱ类）组成有限固溶体；更远离的一些元素则形成离子化合物（第Ⅲ类）；甚至相互之间不相作用（第Ⅳ类）。据此，考虑到工业上使用可能性和当前已经使用合金元素强化的情况，可将强化元素归纳如下几类：铁、钴、镍之间能够形成连续的无限固溶体；与锰、铜以及贵金属铑、铂等能形成连续的或溶解度相当广阔的有限固溶体；与邻近族的铬、钼、钨、钒、铌、钽、钛、锆、铪、铝、铍等元素形成具有一定溶解度的有限固溶体；碳、硼、氮非金属元素由于原子尺寸差异极大而形成小溶解度的间隙固溶体；镁、锆、钨、钼、铈、钙、钡等金属元素也因过大的原子尺寸差异只形成极小的溶解度（甚至无溶解度），这些元素往往偏聚于晶界。

除上述强化元素外，还有一些低熔点杂质，如铅、锡、砷、锑、铋等，它们在高温合金中通常称为五害元素，主要因其原子尺寸的错配度大，仅可能存在于原子排列比较混乱，或者说晶体缺陷较多的晶粒边界或相界面附近；硅、磷、硫等常存杂质元素也因其溶解度小，在晶界偏聚，因而对晶界弱化带来显著的影响。所以，在考虑高温合金强化的同

时，还必须注意不断降低弱化元素的含量。

形成有限固溶体的Ⅱ类元素的含量超过溶解度极限时，就会形成第二相。第二相也分为起强化作用的和起有害作用的两种。在高温合金中，主要强化相有金属间化合物 $\text{Ni}_3\text{Al}(\gamma')$ 相， $\text{Ni}_3\text{Nb}(\gamma'')$ 相和碳化物相。高温合金中还存在着一些微量相，包括碳化物相、硼化物、硫化物、低熔点共晶及许多金属间化合物。这些微量相既能起强化作用，也可能起弱化作用。

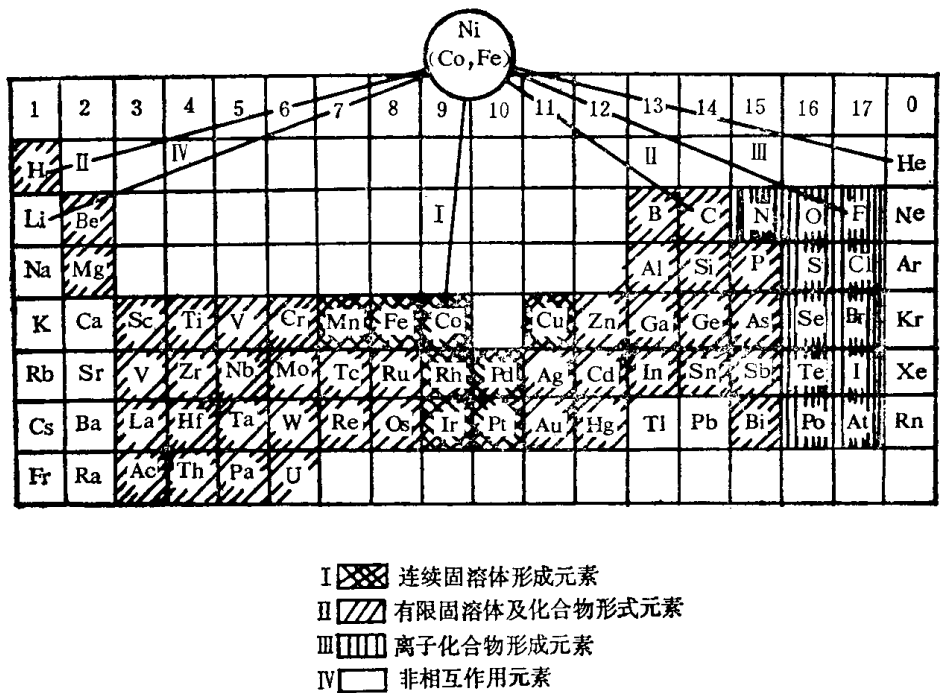


图 1-1 与镍、铁形成固溶体的合金元素周期表

1.2 高温合金的固溶强化

固溶强化是将一些合金元素加入到铁、镍或钴基高温合金中，而仅形成单相奥氏体来达到强化的目的。固溶强化提高热强性主要反映在两方面：

(1) 通过原子结合力的提高和晶格的畸变，使在固溶体中的滑移阻力增加，也就是使滑移变形困难而强化，这在温度 $T \leq 0.6T_{\text{熔}}$ （熔点的绝对温度）时是相当重要的。

(2) 在高温使用条件下（ $T \geq 0.6T_{\text{熔}}$ ）更为突出的是通过原子结合力的提高，降低固溶体中元素的扩散能力，提高再结晶温度，阻碍扩散式形变过程的进行，因而直接影响滑移变形对形变量的贡献。

Mott和Nabarro认为，固溶强化可通过弹性基体中嵌入溶质原子，由晶格畸变而造成的内应力来计算。对于稀固溶体来说，它的屈服强度可由下式来计算：

$$\tau = 2G\varepsilon C \quad (1-1)$$

式中 G 是切变模量； C 是溶质原子的浓度； ε 是晶格失调度。 ε 可用基体的晶格常数 a_0 和它与溶质原子的晶格常数之差 Δa 来表示，即：

$$\varepsilon = \frac{1}{C} \frac{\Delta a}{a_0} \quad (1-2)$$

根据式（1-1），显然提高切变模量也可以达到强化的目的。由实验得到的镍基二元合

金的晶格常数变化对其屈服强度的影响示于图1-2。从图可见，屈服强度的增加与晶格常数的增加确实有如式(1-1)所示的线性关系，但不是晶格常数的单一函数，而还取决于溶质元素在周期表中的位置，即与溶质元素的电子空位数有关(见第3章)。不同元素对堆垛层错能(SFE)的影响也不相同。由于堆垛层错的晶体结构与母相的晶体结构不同而造成堆垛层错中溶质元素的浓度与母相中不同，位错要通过象这样的溶质原子的偏聚区

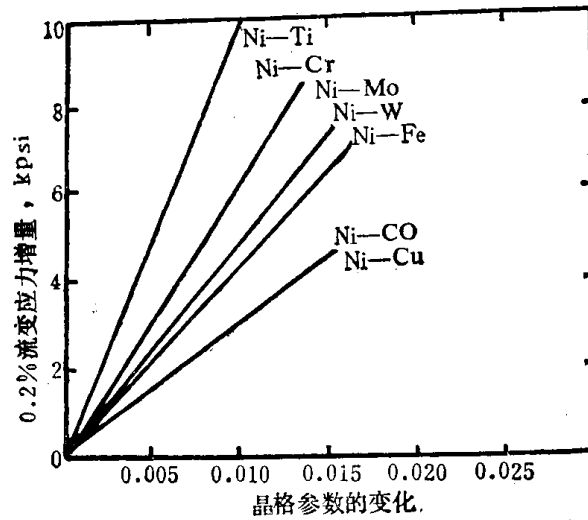


图 1-2 晶格参数的改变对镍基合金流变应力的影响

域必须克服更多的附带能量。对比图1-3(a)和(b)就可以说明存在这个作用。

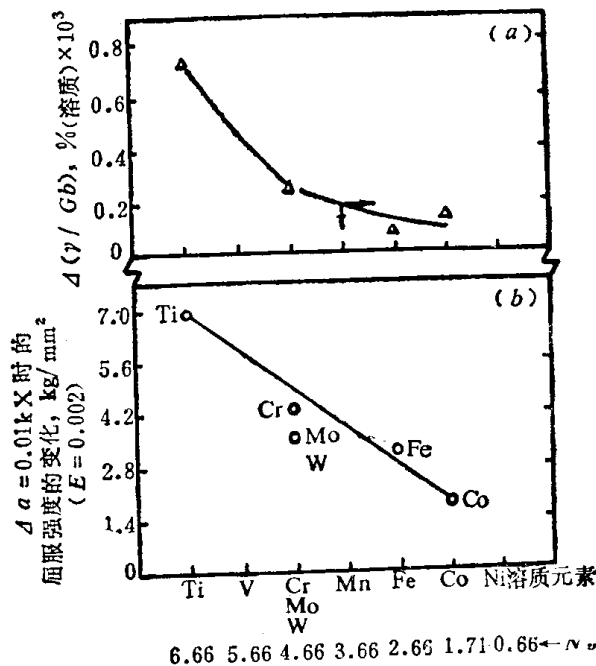


图 1-3 合金元素在周期表中的位置及其电子空位数(N_v)对镍基二元合金的影响

(a) 合金元素加入对堆垛层错能的影响; (b) 单位晶格常数的变化对室温屈服强度的影响

通过晶格畸变来强化固溶体对高温强化来说不一定是完全合适的，这是因为高温蠕变时扩散型形变机构起很大作用的缘故。例如钒能有效地增大晶格畸变，但由于它增大了铬和钛的扩散系数而对多元Ni-Cr-Ti合金的热强性不利。因此，对于高温强度来说，降低扩散系

数阻碍扩散型形变是一个重要方面。图1-4示出了不同金属的自扩散系数 (D) 与温度的关系。如以 D 在 $10^{-13} \sim 10^{-14} \text{cm}^2/\text{s}$ 为要求, (即图1-4中阴影带), 不同金属所达到的温度及其热强性顺着钨、钼、钽、铌、铬、镍、钴、铁、钛、铝的次序递减。据此确定的使用温度范围分别为: Al 200~300℃; Ti 500~550℃; Ni、Co、Fe 700~800℃; Cr 900~1000℃; Nb 1000~1100℃; Mo 1300~1500℃; W 1800℃左右。此外, γ -Fe之所以比 α -Fe

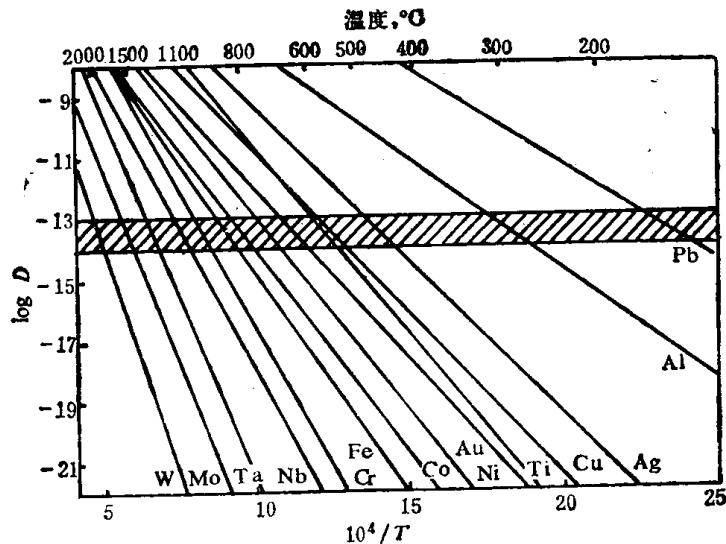


图 1-4 各金属元素的自扩散系数与温度的关系

有更高的高温强度也与此相关。

高温下 ($T > 0.6T_{\text{熔}}$), 例如1000℃的镍基合金固溶强化时, 扩散因素显得特别突出。钨的强化效果要优于钼; 而能大量固溶的钴通过其堆垛层错能的有效降低, 能对高温强化作出突出的贡献。图1-5(a) 和(b)的数据充分说明在Ni-Cr-W-Mo-Al-Ti和Ni-Cr-W-Co-Al多元镍基高温固溶板材合金中, 钨和钴可以通过蠕变激活能的增加和堆垛层错能的降低来有效地提高1000℃时的热强性。

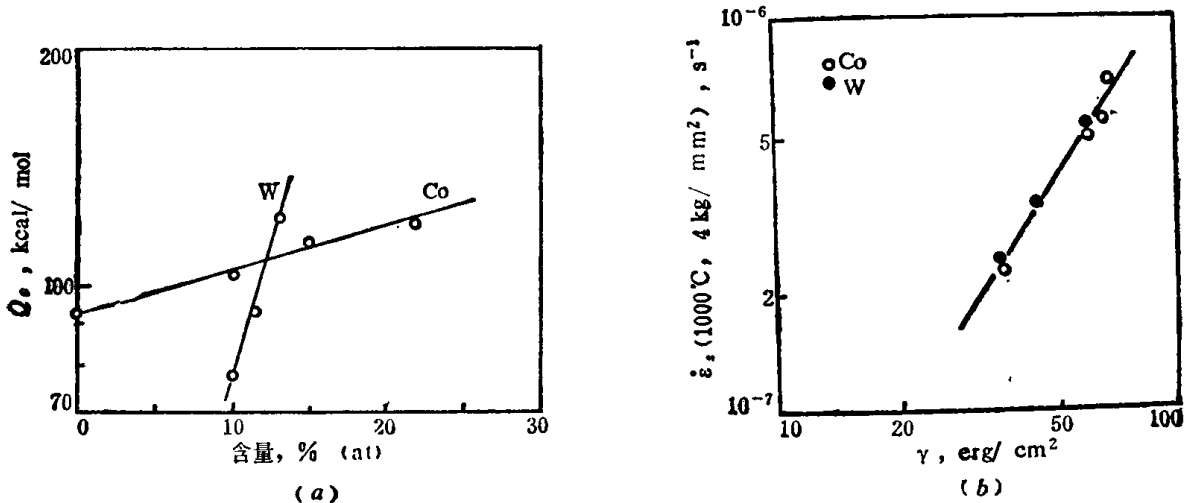


图 1-5 (a) Ni-Cr-Co-W合金中蠕变激活能 Q_c 与W、Co含量的关系; (b) 不同含W、Co量合金的层错能 γ 与稳态蠕变速率 ϵ_s 的关系

在高温合金的固溶强化时, 采用多元合金化能更好地提高热强性效果, 这也是与进一步降低固溶体基体中元素的扩散过程有关。表1-1显示了多元镍基合金的热强性与扩散特

性的数据，说明良好的多元合金化可以通过降低扩散过程的因素来提高热强性。这一点特别是对于高温蠕变 ($T > 0.5T_{\text{熔}}$ 温度) 更为有效。应该说明，表1-1中的多元合金化除了与固溶强化有关外，还有第二相强化的作用。

从高温强化的位错理论出发，多元合金化有利于形成溶质不均匀分布的集团，这将增加位错滑移阻力，阻止扩散性形变机构，例如位错的攀移等，从而起到良好的固溶强化作用。

固溶强化的效果不仅与所加入元素本身的单位强化效应有关，而且还直接与元素的加入量有关。在溶解度范围内尽可能的大量加入固溶元素，可以使固溶强化得到充分发挥。

表 1-1 多元合金化对镍基合金扩散特性与热强性的影响

指 标	特性因素	合 金 系						
		单 元 Ni	二 元 Ni-Ti	三 元 Ni-Cr-Ti	五 元 Ni-Cr-Ti- W-Al	六组元	七组元	八组元
热强性	$\sigma_{100\text{小时}} = 15\text{kg/mm}^2$	400℃	~700℃	800℃	950℃	970℃	980℃	1020℃
	时的温度	(0.39 $T_{\text{熔}}$)	(0.56 $T_{\text{熔}}$)	(0.62 $T_{\text{熔}}$)	(0.71 $T_{\text{熔}}$)	(0.72 $T_{\text{熔}}$)	(0.73 $T_{\text{熔}}$)	(0.75 $T_{\text{熔}}$)
扩散特性	$Q(\text{kcal/mol})$	51.7	68.6	84.0	87.6	91.3	98.2	111.8
	$D_0(\text{cm}^2/\text{s})$	1.6×10^{-9}	—	3.0×10^{-13}	3.8×10^{-13}	6.2×10^{-13}	5.6×10^{-13}	8.1×10^{-13}

图1~6示出各有关元素在镍中的溶解度曲线。铁、钴、镍同属过渡族元素，锰处于其同一周期的邻近族，它们都具有非常大的溶解度。甚至无限溶解，但其强化效应如图1-2

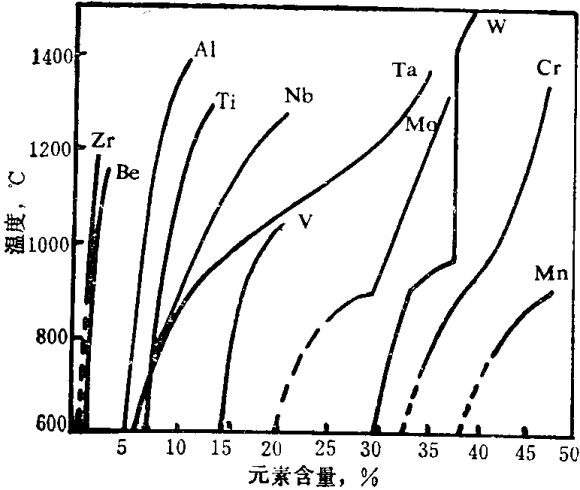


图 1-6 合金元素在镍固溶体中的溶解度和温度的关系

和图1-3所示却不甚显著。周期表中第六族元素Cr、Mo、W具有大的溶解度和良好的固溶强化效果。第五族元素中特别是Nb、Ta也具有不小的溶解度，与Cr、Mo、W一样在高温时可以有效地降低扩散过程，以及通过降低堆垛层错能来增加扩张位错的宽度以阻碍高温蠕变时位错的攀移或交滑移的进行，来达到显著的强化效应。在周期表中远离镍的分别处于第四、第三、第二族的Ti、Zr、Al、Be等都只有很小的溶解度，因而也限制了这些元素充分发挥固溶强化的作用。应该注意到工业上应用的高温合金都是多元的并具有非常复杂的成分，如表1-2所示，在多元镍基合金中元素的溶解度将比二元合金中有进一步的降低。

为了获得最佳高温强度，曾有人提出“当量溶解度基准”，可以用来衡量元素的强化作用和添加元素总量对合金强化程度的影响。其具体的经验公式为：

表 1-2 合金元素M在多元镍基合金中的最大溶解度

合 金 系	温 度	最 大 溶 解 度, % (wt)							
		Cr	W	Mo	V	Nb	Ta	Al	Ti
Ni-M	700~800℃	~35	~32	21~23	15~16	7~8	7~8	5.5~	7.7~8
Ni-Cr-M	800℃	含20%时	17~18	13~14		6.5~7.5		700℃时~3	700℃时~3.5
Ni-Cr-Ti-M	700~800℃	含20%时	15~16	5~6		2.5~3.0		0.5~0	含2.5%时

$$C = (1Cr + 1.1W + 1.8Mo + 1.7Ta + 3.4Nb + 4.3Ti + 6Al) \leq A \quad (1-3)$$

式中C为当量溶解度(重量%); A为最大有效合金化程度, 一般为(60~71)%。

1.3 高温合金的第二相强化

用固溶强化手段来设置位错运动障碍是不够稳定的, 其强化效果也不够强烈。为了更有效地阻碍位错运动, 就要利用稳定的障碍物, 这种障碍物既可以是液态凝固时析出的, 也可以是时效处理时固态析出的, 甚至还可以是采用粉末冶金的方法机械加入的, 这就是高温合金通常采用的第二相强化手段。由于第二相的高度稳定性, 可以使镍基高温合金的最高使用温度提高到1050℃ (如用Y₂O₃颗粒机械合金化的MA6000E镍基合金)。

1.3.1 第二相析出强化合金的相图、组织与热强性关系

在铁、镍基高温合金中广泛使用的第二相析出强化(如析出碳化物或 γ' 和 γ'' 金属间化合物), 从相图与组织关系的观点来看必须具备以下基本条件:

(1) 在相图上具有固溶体溶解度随温度改变的曲线, 同时合金的成分处于二相区内;

(2) 第二相本身具有良好的热强性, 能产生第二相强化的效果, 第二相的最高稳定温度限制了析出相强化的极限温度;

(3) 第二相应是均匀弥散地分布在基体上, 并且在高温长期使用中具有一定的稳定性, 而不是以大块相的状态存在。图1-7显示了在Ni-10Cr合金系中加入Al的相图与Ni₃Al析出相强化的关系。

时效析出型第二相强化的效果是与合金中第二相的本质(即第二相的种类、晶体结构、化学成分以及与基体的配合程度)、大小、数量和稳定性密切相关。在铁基耐热合金中, 细小弥散分布的碳化物相(如GH36合金中细小的VC和颗粒状的M₂₃C₆)可以作为强化相。但由于碳化物的稳定性较差, 而只能在较低的温度(650℃以下)起强化作用。铁、镍基合金中广泛利用的Ni₃Al型(γ')共格析出相, 由于其稳定性高(例如可达1150℃), 析出量大(最高可达65%的 γ' 相), 其颗粒大小可以是几百以至几千个埃的范围内变化, 所以 γ' 相是高温合金中主要强化相。此外 γ'' 相也可以做强化相。图1-8为典型的析出硬化曲线, 合金获得最大硬化效果是与充分的第二相数量和合宜的第二相尺寸大小有关的。在过时效下(即M点以后), 由于第二相颗粒过分大而出现强化程度减弱的趋势。

时效析出强化型高温合金中第二相的稳定性是与热强性密切相关的。首先是第二相最高稳定温度(即溶解温度)是直接影响合金在高温时是否能起到第二相强化的基本条件。只有不断提高第二相的最高稳定温度, 才有可能在更高的温度下起第二相强化的作

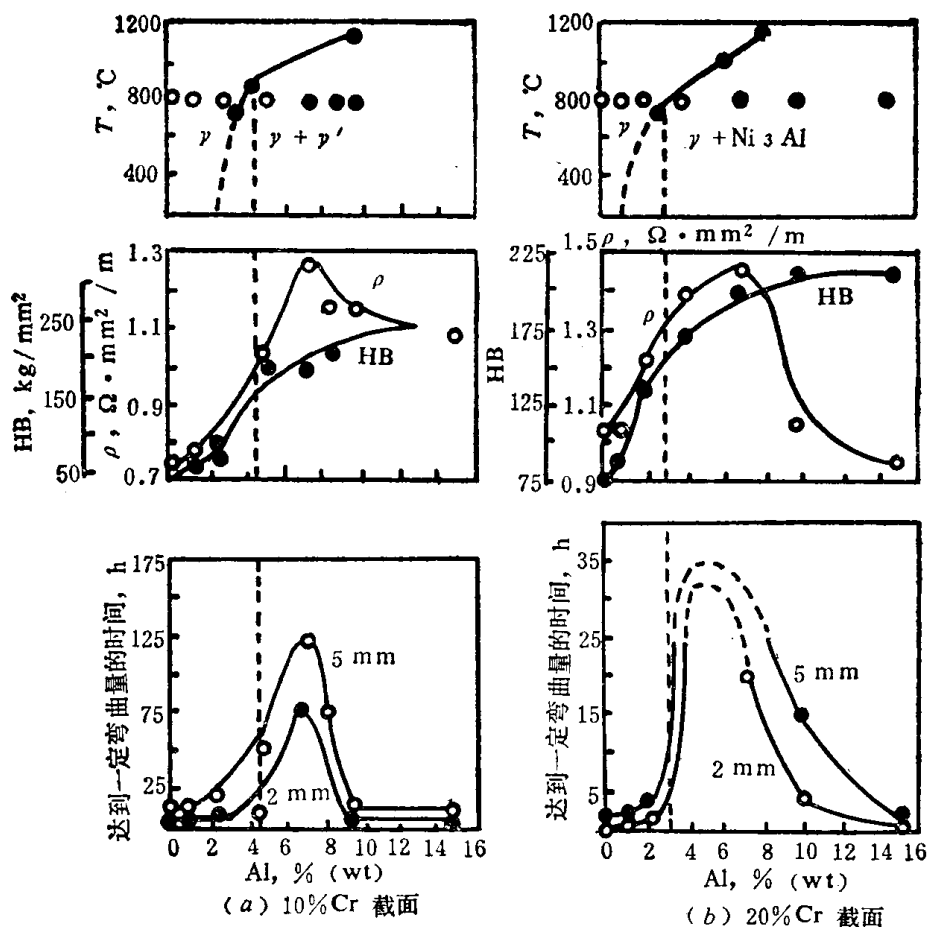


图 1-7 在Ni-Cr-Al三元系中, Al含量和电阻率(ρ)、硬度(HB)以及热强性(800°C, 63MPa)的关系

用。其次是第二相的尺寸稳定性。高温合金中析出的第二相在时效过程中, 或是高温长时使用过程中, 总有聚集长大的趋势。显然, 在第二相析出量基本稳定的情况下, 伴随着第二相的聚集长大, 造成过时效的现象, 必然会引起合金热强性的降低。另外, 一些亚稳定相, 如以Ti强化的 $\text{Ni}_3(\text{TiAl})$ 型 γ' 相和以Nb强化的 Ni_3Nb 型 γ'' 相, 在过时效时转变为稳定的 Ni_3Ti 型 γ 相, 或是 Ni_3Nb 型的 δ 相, 并伴随着相尺寸的急剧长大, 从而丧失良好的强化效果, 这也是第二相强化的铁、镍基高温合金中组织稳定性的一个突出问题。

根据聚集长大理论, 可以用下式表示颗粒大小与溶解度的关系:

$$\ln \frac{C_r}{C_\infty} = 2 \frac{VE}{rRT} \quad (1-4)$$

式中 C_r 为半径是 r 的颗粒边缘的固溶体浓度; C_∞ 为半径为无穷大时颗粒边缘的固溶体浓度; V 为一摩尔析出相的体积; E 为析出相与母相的界面能; r 为第二相颗粒半径; R 为气体常数; T 为绝对温度。

由该式可见, E 愈大, r 愈小, 则第二相愈不稳定。一般共格析出相 (如 Ni_3Al —— γ' 相) 的界面能比非共格析出相 (如碳化物) 的界面能低得多, 同为共格析出时, 点阵错配度大则界面能也大, 因此 γ' 相具备了作为高温合金主要强化相的条件。

1.3.2 第二相强化机理

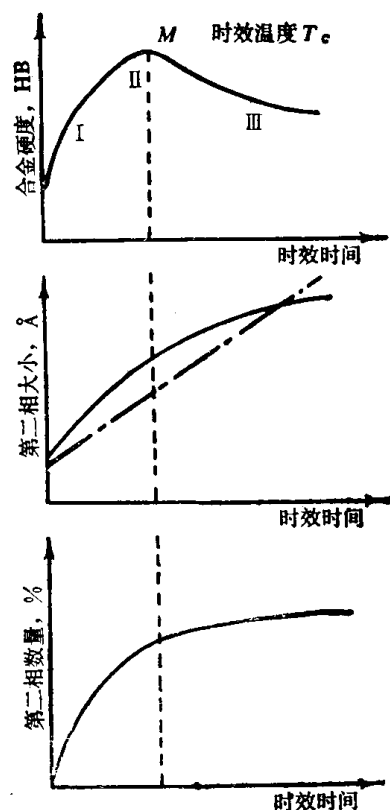


图 1-8 析出强化合金在一定温度时效的强化效果与第二相数量、尺寸关系示意图

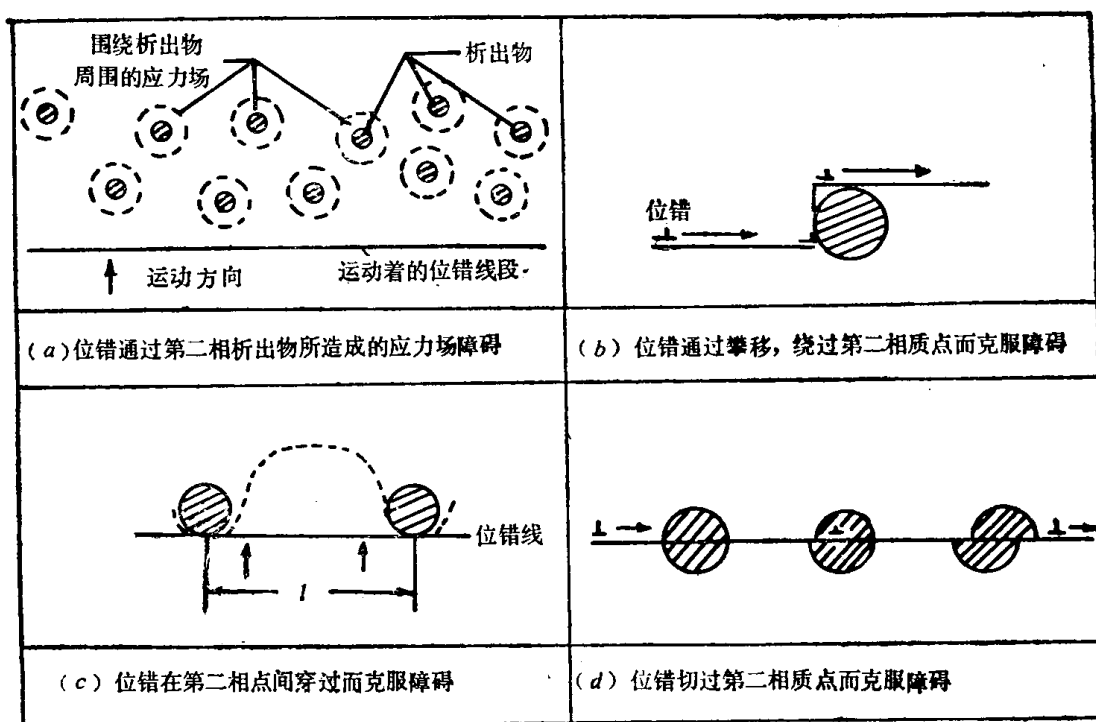


图 1-9 运动位错与第二相交作用以及克服障碍的几种可能性示意图

从位错理论出发, 第二相强化效应是与位错和第二相的交互作用密切相关的。运动着的位错遇到第二相时, 其机械障碍作用如图1-9所示有四种情况, 即: (a) 应力场障碍; (b) 位错攀移克服障碍; (c) 位错线在第二相颗粒间弯曲穿过克服障碍; 以及 (d) 切割第二