

GAOWEN
HEJIN
JINGJIE
JIANXIXIANG

李玉清 刘锦岩 著

高温合金
晶界间隙相

冶金工业出版社

高温合金晶界间隙相

李玉清 刘锦岩 著

冶金工业出版社

内 容 提 要

本书介绍了揭示和研究高温合金晶界相的有效方法——晶界萃取碳复型法；叙述了常见间隙相的晶体结构及其电子衍射等分析鉴定方法，晶界间隙相的形貌及其对晶界的强化与弱化作用；叙述了晶界间隙相对晶界微区组织，从而对合金性能的影响；阐述与讨论了合金元素对晶界间隙相的作用，间隙相之间的相互转变和其中的缺陷等。

本书适合从事金属材料、特别是高温合金材料实验、研究、生产和使用的工程技术人员阅读，可供有关专业的高等院校师生参考。部分内容对应用电子衍射和X射线衍射等实验技术进行晶体结构和缺陷分析的工作者有参考和实用价值。

高温合金晶界间隙相

李玉清 刘锦岩 著

责任编辑 赵公台

冶金工业出版社出版发行

(北京北河沿大街55号院北巷39号)

新华书店总店科技发行所经销

河北省阜城县印刷厂印刷

850×1168 1/32 印张 12 1/4 字数 321千字

1990年3月第一版 1990年3月第一次印刷

印数00,001~1,000册

ISBN 7-5024-0489-9

TG·73 定价7.90元

前 言

高温合金在高温长期使用,晶界往往表现为薄弱环节。关于晶界强度对合金热强性的影响,人们有了愈来愈深刻的认识,在理论上进行了各种探索。在冶炼、加工和热处理实践上拟定了各种工艺规范。很多研究和产品质量分析都表明,晶界间隙相及其有关的晶界微区组织对晶界的强化与弱化都有显著影响。然而,由于金相方法的局限性,人们对间隙相在晶界上的形貌特征、分布状态、相互作用和相互转变等还缺乏全面的了解和详尽的研究。

作者运用晶界萃取碳复型技术,开拓了合金晶界上间隙相的观察、研究领域,对晶界间隙相进行了比较详尽、系统的研究。本书是根据作者长期在工厂从事科学研究的成果和对产品质量问题分析的实践经验写成的。

本书第1章概述了高温合金中合金元素的基本作用和高温合金的显微组织,间隙相和金属间化合物的一般形成特点和规律性;第2章指出了常用的“金相法”在晶界相观察、研究方面的局限性,叙述了晶界萃取碳复型技术的应用、开拓了合金晶界相研究的新领域;第3章详细地阐述了高温合金中主要间隙相的晶体结构及结构特点;第4章介绍了成为晶界萃取碳复型上鉴定晶界间隙相的有效方法的电子衍射技术及对各种间隙相的电子衍射分析方法;第5章介绍晶界间隙相的各种形貌特征,并探讨了其形成原因;第6章和第7章分别介绍了作者关于合金元素对晶界间隙相的作用和晶界间隙相相间反应、相互转变的研究成果;第8章介绍了晶界相对晶界附近微区组织的影响及微区组织特征的形成机理;第9章叙述了晶界间隙相对晶界强化与弱化的机制和实例;第10章阐述了晶界间隙相中孪晶和位错等缺陷及其某些分析方法。

由于这方面的工作国内尚无专著，也未见国外较为系统的参考书，因而无从借鉴。作者撰写本书稿时，在系统的拟定和内容的取舍上，都是颇费心机的；对具体问题除了描述现象，还力图在理论上予以解释；对理论阐述，力求概念清晰，演绎严密。然而，由于作者学识水平有限，书中缺点在所难免，希读者不吝指正。

在本书的写作过程中，得到冶金工业部陆叙生副部长，大冶钢厂夏宗琦高级工程师的热情支持和鼓励。本书承蒙武汉大学黄胜涛教授，王仁卉教授和邹化民副教授，以及大冶钢厂夏宗琦高级工程师和张家福工程师审阅，并提出了宝贵意见。大冶钢厂王实、孙崇敏副总工程师和李秀岷、胡定安等工程师对作者这方面的工作曾给予了支持和帮助。本书包括了张家福、薛宗源、程秀锋等工程师和黄俊春等同志的部分实验研究工作，还得到徐邦伟工程师和李培民、陈美珍和胡震等同志的协助。在本书的写作过程中薛宗源和孙同惠给予了多方面的支持。北京钢铁研究总院杨锦炎高级工程师、马培立工程师为出版本书给予了热情的帮助，作者谨致谢意。

著 者

1985年7月15日

目 录

第 1 章 高温合金及其第二相概述.....	1
§ 1 高温合金	1
1.1 高温合金的分类.....	1
1.1.1 铁基高温合金.....	1
1.1.2 镍基高温合金.....	2
1.1.3 钴基高温合金.....	3
1.2 合金元素的基本作用.....	3
1.2.1 固溶强化.....	3
1.2.2 第二相强化.....	9
1.2.3 晶界强化.....	11
1.3 高温合金的热处理和显微组织.....	11
1.3.1 高温合金的热处理.....	11
1.3.2 高温合金的组织.....	13
§ 2 间隙相.....	15
2.1 间隙相的分类.....	15
2.2 间隙相的形成.....	16
§ 3 金属间化合物	21
3.1 几何密堆相 (GCP相)	21
3.1.1 γ' 相.....	22
3.1.2 γ'' 相.....	24
3.1.3 η 相.....	25
3.1.4 δ 相.....	27
3.2 拓扑密堆相 (TCP相)	27
3.2.1 Laves(AB_2)相	29
3.2.2 $\sigma(BA)$ 相	29
3.2.3 $\mu(B_7A_6)$ 相	30
3.2.4 χ 相.....	31
3.2.5 R、P相	31

3.3 其它金属间化合物	31
3.3.1 $\text{Ni}_2(\text{Al}, \text{Ti})$ 相和 $\beta(\text{NiAl})$ 相	31
3.3.2 $\text{G}(\text{A}_6\text{B}_{16}\text{C}_7)$ 相	33
3.3.3 α' 相	33
第2章 晶界间隙相的观察研究方法	34
§1 金相法及其局限性	34
1.1 金相法	34
1.1.1 金相试片的直接观察	34
1.1.2 二次碳复型法	35
1.1.3 萃取碳复型法	36
1.2 金相法的局限性	37
§2 晶界萃取碳复型法	39
2.1 晶界萃取碳复型的制备	39
2.2 萃取碳复型的衬度	40
2.2.1 衬度的形成原理	40
2.2.2 衬度公式	40
2.3 晶界萃取碳复型法的应用	45
2.3.1 对晶界相进行观察研究	45
2.3.2 对晶界相进行成分分析	48
2.3.3 对晶界相进行结构鉴定	48
2.3.4 对晶界相进行缺陷分析	50
第3章 间隙相的晶体结构	51
§1 间隙相的间隙类型	51
§2 八面体间隙相	51
2.1 面心立方点阵间隙相及空位有序化	51
2.2 六方(hex.)或正交(ortho.)点阵间隙相	58
2.2.1 TaN 和 CrMoN_2 的结构	58
2.2.2 Ta_2C 、 $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ 和 $\alpha\text{-W}_2\text{C}$ 的结构	59
2.2.3 Cr_2N 的结构	60
2.2.4 M_6C 型碳化物的结构	64
2.3 $\text{Z}(\text{CrNbN})$ 相的结构	67
§3 三棱柱间隙相	68

3.1	WC和 γ -MoC的结构	68
3.2	Cr_3C_2 相的结构	69
3.3	M_3C 型碳化物的结构	70
3.4	M_7C_3 型碳化物的结构	72
3.5	M_3B_2 型硼化物的结构	77
§ 4	其它间隙相	79
4.1	十面体间隙相	79
4.2	四面体间隙相	82
4.3	八面体、三棱柱混合型间隙相	85
第4章	间隙相的电子衍射分析	86
§ 1	倒易点阵和电子衍射分析方法	86
1.1	电子束的衍射条件	86
1.2	倒易点阵	88
1.3	倒易阵点的权重	89
1.4	二维倒易面	91
1.5	电子衍射的特征三角形分析法	92
§ 2	MC型碳(氮)化物的电子衍射分析	93
§ 3	M_{23}C_6 和 M_6C 型碳化物的电子衍射分析	99
§ 4	M_7C_3 型碳化物的电子衍射分析	112
§ 5	M_3B_2 型硼化物的电子衍射分析	123
§ 6	Ta_2C 、 β - Mo_2C 和 α - W_2C 的电子衍射分析	137
§ 7	γ -MoC和WC的电子衍射分析	141
§ 8	TaN和 CrMoN_2 的电子衍射分析	142
§ 9	AlN的电子衍射分析	143
§ 10	Cr_2N 的电子衍射分析	144
§ 11	M_4B_3 (或 M_5B_4)的电子衍射分析	153
§ 12	Cr_3C_2 的电子衍射分析	154
§ 13	M_3C 的电子衍射分析	154
§ 14	BN的电子衍射分析	154
§ 15	$\text{Y}(\text{Ti}_2\text{CS})$ 相的电子衍射分析	159
§ 16	$\text{Z}(\text{NbCrN})$ 相的电子衍射分析	160

第5章 晶界间隙相的形貌	164
§1 晶界间隙相的形貌学	164
1.1 平衡偏聚	164
1.2 非平衡偏聚	166
1.3 晶界间隙相的形貌学	166
§2 晶界间隙相的形貌观察	171
2.1 晶界MC型碳化物的形貌	171
2.2 晶界 $M_{23}C_6$ 型碳化物的形貌	178
2.3 晶界 Cr_7C_3 的形貌	186
2.4 晶界 M_3B_2 型硼化物的形貌	189
2.5 晶界 M_4B_3 型硼化物的形貌	191
§3 母相的晶体生长和间隙相沉淀初期形貌的讨论	195
第6章 合金元素对晶界间隙相的作用	200
§1 碳	200
§2 硼	203
§3 间隙原子的相互作用	208
3.1 实验结果	208
3.2 间隙原子的相互作用	211
§4 镁	214
4.1 实验结果	214
4.2 镁的作用	220
§5 锆	224
§6 钙	226
§7 钨和钼等	227
第7章 间隙相的相间反应	230
§1 MC型碳化物的退化反应	230
1.1 TiC相的退化反应	230
1.2 VC和NbC相的退化反应	236
§2 Cr_7C_3 的退化	241
§3 M_3B_2 的退化	242
§4 M_4B_3 的退化	243

§ 5	Ti_2CS 的退化	247
§ 6	M_{23}C_6 (或 M_6C)型碳化物的逆反应	249
6.1	转变为 TiC 的逆反应	249
6.2	转变为 VC 和 NbC 的逆反应	251
§ 7	间隙相相互转变机理	252
7.1	间隙相的退化机理	252
7.1.1	TiC 的退化	252
7.1.2	VC 的退化	253
7.1.3	Cr_7C_3 的退化	254
7.1.4	M_3B_2 的退化	254
7.1.5	M_4B_3 的退化	254
7.1.6	Ti_2CS 的退化	254
7.2	M_{23}C_6 (或 M_6C)的逆反应机理	255
7.2.1	M_{23}C_6 (或 M_6C)向 TiC 的转变	253
7.2.2	M_{23}C_6 向 VC 的转变	256
7.2.3	$\text{M}_2\text{M}'\text{B}_2$ 向 $\text{MM}'\text{B}_2$ 的转变	256
第 8 章	间隙相对晶界附近微区组织的影响	257
§ 1	晶界贫 γ' 区和 γ' 包膜的形成	257
1.1	晶界贫 γ' 相区的形成	257
1.2	晶界 γ' 的富集及 γ' 包膜的形成	262
§ 2	晶界胞状相的形成	269
第 9 章	间隙相对晶界的强化与弱化作用	276
§ 1	间隙相对晶界的强化与弱化机制	276
1.1	等强温度	276
1.2	晶间断裂	278
1.2.1	晶间裂纹的形成	278
1.2.2	晶间裂纹的扩展与晶间断裂	280
1.3	晶界强化和弱化	282
§ 2	间隙相对晶界强化与弱化的实例分析	284
2.1	间隙相对晶界的强化	284
2.1.1	N合金晶界碳化物的作用	284

2.1.2	A合金晶界碳化物的作用	285
2.1.3	J合金晶界 M_4B_3 和 $M_{23}C_6$ 的作用	288
2.1.4	B合金晶界 M_3B_2 的作用	289
2.1.5	D合金晶界碳化物和硼化物的作用	294
2.2	间隙相对晶界的弱化	298
2.2.1	C合金中NbC对晶界的弱化	298
2.2.2	高钙含量的H合金中 Cr_7C_3 对晶界的弱化	301
2.2.3	不同镁含量的D合金中晶界间隙相的作用	304
2.2.4	不同镁含量的N合金中晶界间隙相的作用	305
§ 3	提高晶界强化效果的讨论	307
3.1	晶内强化	307
3.1.1	内应力场的作用	308
3.1.2	第二相质点的机械阻碍作用	310
3.1.3	切割第二相的阻碍作用	310
3.1.4	位错攀移	311
3.2	协调晶界与晶内强化的实例	311
3.3	长期使用(或时效)对晶界强化效果的影响	317
3.4	退化反应对提高晶界强度的应用	319
3.5	晶界附近微区组织对晶界强化效果的影响	323
3.5.1	晶界 γ' 对晶界强化效果的影响	323
3.5.2	晶界 γ' 包膜对晶界强化效果的影响	324
3.5.3	晶界胞状相对晶界强化效果的影响	327

第10章 间隙相中的孪晶和位错 329

§ 1	孪晶和位错的电子衍射分析	329
1.1	间隙相薄膜的衍射成象原理	329
1.2	消光轮廓	330
1.3	孪晶的衍射象	333
1.4	位错线的衍射象	335
§ 2	间隙相中的孪晶	337
2.1	孪晶的矩阵分析	337

2.2 $M_{23}C_6$ 型碳化物的孪晶	344
2.3 M_7C_3 型碳化物的孪晶	357
§3 间隙相中的位错	367
参考文献	373
索引	377

第1章 高温合金及其第二相概述

高温合金，也称耐热合金，是制造现代航空发动机、舰艇燃气轮机、地面燃气轮机及火箭发动机等的重要金属材料。国外从1942年起，就开始研制高温合金，目前国内外对其显微组织结构正在深入研究，积累了许多研究成果和资料^[1~10]。

§1 高温合金

1.1 高温合金的分类

高温合金通常按其用途、工艺和成分分类。

高温合金按其主要用途可分为做导向叶片、涡轮盘、燃烧室及其它高温部件的合金；按其生产工艺可分为变形高温合金和铸造高温合金；按其成分可分为铁基、镍基和钴基高温合金。这里，我们是按其成分和工艺分类的。

1.1.1 铁基高温合金

铁基高温合金的成分特点是以铁为主，含有大量镍、钴和其它元素。根据合金的强化类型又可细分为以下四种：

1. 弱时效硬化型合金

这种合金成分一般为：13~20%铬，10~25%镍，0~10%钴，3~7%（钨+钼+铌），0.2~0.3%（碳+氮）。有弱时效硬化能力，主要靠钨、钼、铌难熔元素强化固溶体，通常采用热机械加工工艺强化。这种合金加工性能良好，一般只做一些次要零件。

2. 固溶强化型合金

这种合金成分一般为：19~23%铬，24~40%镍，2~11%（钨+钼+铌），0.06~1.12%碳，微量硼、铈、锆，某些合金还有0.13~0.30%氮。含铬高使抗氧化性能良好，镍使奥氏体稳定，含有的钨、钼、铌和少量铝、钛、氮等元素，起固溶强化作

用。这种合金加工性能良好，可做燃烧室材料，使用温度达800~900℃。

3. 碳化物时效硬化型合金

这种合金成分一般为：13~20%铬，8~25%镍，6~10%锰，3~6%（钨+钼+铌+钽），0.3~0.4%（碳+氮+磷），微量硼、锆等。钨、钼、铌等为强碳化物形成元素。这种合金可做涡轮盘及紧固件等，使用温度为600~650℃。

4. 金属间化合物时效硬化型合金

这种合金一般成分为：10~16%铬，25~45%镍，1.8~2.5%钛，0.2~2.8%铝，3~5%铌，1~3%钨，1~5%钼，≤0.08%碳，微量硼、铈、锆等。铝、钛或铌等元素形成金属间化合物，起时效硬化作用。这种合金是涡轮盘的主要材料，也可做涡轮叶片及其它高温部件，使用温度约为650~800℃。

1.1.2 镍基高温合金

镍基高温合金的成分特点是以镍为主，一般含有10~20%铬，形成镍铬奥氏体基体。根据强化类型又可细分为以下两种：

1. 固溶强化型合金

这类合金含有大量的钨、钼（一般钨、钼之和达13~20%）和少量的铝、钛、铌以强化固溶体，还含微量硼、铈、锆强化晶界。这类合金多用做燃烧室及其它板材部件，使用温度可达900~1000℃。

2. 金属间化合物强化的时效硬化型合金

这类合金含有大量的铝、钛、铌和钼，其和达2.7~16%，以形成 Ni_3Al 型 γ' 相，使合金产生强烈的时效硬化现象。此外，还含总量高达3~18%的钨和钼，微量硼、铈、锆。这类合金多用做涡轮叶片、导向叶片、涡轮盘和其它高温部件。

镍基铸造高温合金都是以 γ' 相强化的时效硬化型合金，合金化程度比变形合金高，高温强度也比变形合金高。

以 γ' 相强化的时效硬化型镍基合金的使用温度一般为750~1000℃左右。

1.1.3 钴基高温合金

钴基高温合金的基体系以钴为主的钴-镍-铬奥氏体。其成分一般为：20~25%铬，0~20%镍，10~15%钨，0~9%钼，0.1~1.0%碳，0~2%钨，0~1%钛，微量硼、钒、铌等。含有的大量钨起固溶强化作用，含有的钛、钨、钒、钼、钨和铬也能形成碳化物以强化合金。钴基高温合金具有良好的抗腐蚀性能和冷热疲劳性能。

1.2 合金元素的基本作用

表1-1列出了本书所涉及到的高温合金（按以后各章中出现的先后顺序标为A、B、C……合金）的主要化学成分。由表可知，高温合金的化学成分十分复杂，一般包含近十多种合金元素，还存在一些不可避免的杂质元素。

镍、铁在周期表中是处于同一周期的过渡族元素，镍和高温下的铁具有相同的晶体结构，因此镍和铁具有很大相似性。图1-1表明周期表中各元素与铁、镍的相互作用。由于原子尺寸、与铁、镍相邻元素的晶体结构和电子层结构相近，能组成连续固溶体；稍远离的元素组成有限固溶体或生成化合物；更远离的元素则形成离子化合物，甚至相互不起作用。

下面阐述各元素的基本作用。

1.2.1 固溶强化

高温合金的固溶强化是通过提高原子间结合力产生晶格畸变，降低堆垛层错能及产生短程序或其它原子偏聚，降低固溶体中元素的扩散能力，提高再结晶温度，来达到强化合金基体的目的。下面作些具体说明。

(1) 在镍或 γ -铁中能形成无限固溶体或者溶解度很大的元素，如锰、铁、钴、镍等稳定基体的元素，可以通过固溶强化，影响第二相的强化效果而提高合金的热强性。

(2) 大部分合金元素的原子半径比铁、镍大，因而当合金元素加入到镍或 γ -铁的固溶体中时，将会使点阵常数增大。例如往镍的固溶体中加入的第二组元，按点阵常数增大的次序为钼、

续表 1-1

化 学 成 分, 重量%																	
合	C	Cr	Co	W	Mo	Nb	Al	Ti	Mn	Si	V	B	Ce	Zr	N	Ni	Fe
金																	
K	0.058	18.04	—	5.82	1.55	—	2.53	3.30	—	—	—	0.014	0.011	0.045	—	余	—
L	0.095	24.88	9.88	4.94	—	—	1.64	2.20	—	0.05	—	≤0.007	0.011	0.044	—	余	—
M	0.48~ 0.58	20.0~ 22.0	—	1.0~ 1.6	—	1.8~ 2.5	—	—	8.0~ 10.0	≤0.45	—	—	—	—	0.33~ 0.50	3.5~ 4.5	余
N	≤0.1	13~16	—	5~7	2~4	—	1.7~ 2.3	1.8~ 2.3	—	—	0.1~ 0.5	≤0.02	≤0.02	—	—	余	—
O	0.034~ 0.041	14.4	—	5.72~ 5.80	—	—	2.20~ 2.93	2.88~ 2.93	0.05	0.08~ 0.11	—	0.003~ 0.036	0.003~ 0.013	—	—	35.8~ 37.5	余
P	≤0.08	13.5~ 16.0	—	—	1.00~ 1.50	—	≤0.40	1.75~ 2.30	≤2.00	≤1.00	0.10~ 0.50	0.001~ 0.010	—	—	—	24.0~ 27.0	余
Q	≤0.08	17~21.0	—	—	2.8~ 3.3	4.75~ 5.50	0.20~ 0.60	0.65~ 1.15	≤	≤0.35	—	≤0.006	—	—	—	50.0~ 55.0	余
R	0.12~ 0.17	14.0~ 15.75	18.0~ 22.0	—	4.50~ 6.00	—	4.50~ 5.50	0.75~ 1.75	—	—	—	≤0.03	—	—	—	余	—
S	≤0.06	13~16	—	—	1.0~ 1.75	—	≤0.35	2.4~ 3.2	—	—	0.01~ 0.1	0.005~ 0.025	—	—	—	24.5~ 28.5	余