

镍基铸造高温合金

NIEJI ZHUZAO GAOWEN HEJIN

王建明 杨舒宇 编著

 冶金工业出版社
Metallurgical Industry Press

镍基铸造高温合金

王建明 杨舒宇 编著

北京

冶金工业出版社

2014

内 容 提 要

全书共分为七章,内容以新型镍基铸造高温合金的开发与研究为主线,从镍基铸造高温合金的成分设计、熔炼工艺、合金组织、力学性能、组织稳定性及持久性能等方面进行了全面、深入的阐述。本书在镍基铸造高温合金理论、新工艺方法以及应用实践等方面有作者许多的独特成果。

本书可作为工科高校材料科学类及材料加工类等专业的研究生教材,也可供相关专业教师、研究生、本科生及科技工作者参考使用。

图书在版编目(CIP)数据

镍基铸造高温合金/王建明,杨舒宇编著. —北京:
冶金工业出版社, 2014. 10

ISBN 978-7-5024-6749-4

I. ①镍… II. ①王… ②杨… III. ①镍基合金—
耐热合金—铸造 IV. ①TG146.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 237072 号

出 版 人 谭学余

地 址 北京市东城区嵩祝院北巷 39 号 邮编 100009 电话 (010)64027926

网 址 www.cnmp.com.cn 电子信箱 yjcs@cnmp.com.cn

责任编辑 程志宏 徐银河 美术编辑 吕欣童 版式设计 孙跃红

责任校对 郑娟 责任印制 李玉山

ISBN 978-7-5024-6749-4

冶金工业出版社出版发行;各地新华书店经销;北京百善印刷厂印刷

2014 年 10 月第 1 版,2014 年 10 月第 1 次印刷

148mm×210mm;5 印张;151 千字;150 页

35.00 元

冶金工业出版社 投稿电话 (010)64027932 投稿信箱 tougao@cnmp.com.cn

冶金工业出版社营销中心 电话 (010)64044283 传真 (010)64027893

冶金书店 地址 北京市东四西大街 46 号(100010) 电话 (010)65289081(兼传真)

冶金工业出版社天猫旗舰店 yjgy.tmall.com

(本书如有印装质量问题,本社营销中心负责退换)

前 言

镍基高温合金作为在各种航空、航天发动机和燃气轮机中使用的主要材料，其应用价值的重要性是不言而喻的。因此，需要针对具有优异综合性能的镍基高温合金的成分与制造过程、组织与性能进行深入研究。本书在总结前人有关研究成果的基础上，以新型镍基铸造高温合金的开发及性能研究为主线，对两种新型镍基铸造高温合金进行了系统阐述，结合 X 射线衍射仪 (XRD)、透射电子显微镜 (TEM)、扫描电子显微镜 (SEM)、电子探针 (EPM) 和图像分析仪等测试与分析手段，探讨了铸造镍基高温合金有害元素的存在形态、结合合金的组织及性能、热处理工艺等，用理论测算和实验相结合的办法，对镍基单晶高温合金中 γ 相和 γ' 相元素的分布特征、组织稳定性及持久性能等进行分析。

本书共分为 7 章，第 1 章为镍基铸造高温合金的基础理论，是全书的基础和铺垫。介绍高温合金、镍基铸造高温合金的基础理论、发展趋势以及面临的问题及挑战等。第 2 章着重阐述了镍基铸造高温合金的成分设计及熔炼工艺。第 3 章为镍基铸造高温合金的组织及热处理，详细分析了新型镍基铸造高温合金的组织特点及热处理对其组织和性能的影响。第 4 章为镍基铸造高温合金的性能描述，主要探讨了合金的物理性能、力学性能和焊接性能等。第 5 章介绍了镍基单晶高温合金中氧、氮、硫的存在形式，揭示了合金中氧、氮、硫的含量及存在形态对性能的影响。第 6 章的内容围绕镍基单晶高温合金铸态组织及 γ 相和 γ' 相合金元素

分布特征进行了深入的分析。第7章讨论了镍基单晶高温合金的组织稳定性和持久性能，给出了合金的 Larson-Miller 曲线等。

希望通过本书的出版起到抛砖引玉的作用，能有助于镍基铸造高温合金的发展，能够丰富新型镍基铸造高温合金的设计理论基础，并为具有优异性能的新型镍基铸造高温合金早日工业化贡献一份力量。

本书的研究工作得到了钢铁研究总院的帮助，特此向所有支持和关心本项研究的单位和个人表示衷心的感谢。还要感谢冶金工业出版社编辑为本书的出版付出的辛勤劳动。本书编写过程中参阅了有关文献和书籍，并均已收录在参考文献中，在此作者对相关文献作者一并致谢。

由于作者水平所限，书中不妥之处欢迎广大读者不吝赐教。

王建明 杨舒宇

2014. 5. 18

冶金工业出版社部分图书推荐

书 名	作 者	定价(元)
纯净钢及高温合金制备技术	牛建平	28.00
镍基合金管材挤压及组织控制	董建新	79.00
铝合金铸造、挤压生产管棒型材	肖立隆	56.00
含铌管线钢的焊接性和耐酸性	中信微合金化技术中心	89.00
轻有色金属及其合金熔炼与铸造	谭劲峰	48.00
轻有色金属及其合金板带箔材生产	刘 阳	45.00
铝合金管、棒、线材生产技术	魏长传	42.00
铝合金生产设备及使用维护技术	李凤轶	38.00
粉末冶金工艺及材料	陈文革	33.00
冶金过程控制基础及应用	钟良才	33.00
冶金研究	朱鸿民	80.00
炼钢厂生产安全知识	邵明天	29.00
转炉钢水的炉外精炼技术	俞海明	59.00
现代冶金工艺学——钢铁冶金卷	朱苗勇	49.00
带钢连续热镀锌生产问答	李九岭	48.00
氧气转炉炼钢工艺与设备	张 岩	42.00
冶金工业节能与余热利用技术指南	王绍文	58.00
电渣冶金的理论与实践	李正邦	79.00

目 录

第 1 章 概述	1
1.1 高温合金基本特征	1
1.2 高温合金的发展趋势	2
1.3 高温合金的熔炼方法	5
1.3.1 高温合金的熔炼技术	5
1.3.2 真空冶金的定义和特点	6
1.3.3 真空感应熔炼	7
1.4 铸造高温合金	8
1.4.1 细晶铸造	11
1.4.2 等轴晶铸造高温合金	14
1.4.3 单晶高温合金	15
参考文献	33
第 2 章 镍基铸造高温合金的成分设计及熔炼工艺	39
2.1 概述	39
2.2 新型镍基铸造高温合金的化学成分设计	41
2.2.1 化学成分设计原则	41
2.2.2 化学成分选定	43
2.3 新型镍基铸造高温合金熔炼工艺	46
2.3.1 熔炼设备	47
2.3.2 炉子真空度及漏气率的测定	47
2.3.3 母合金原材料的选取	49
2.3.4 合金的配料和称料及熔炼条件	49
2.3.5 真空熔炼工艺	50

2.3.6 试验结果	52
参考文献	54
第3章 镍基铸造高温合金的组织及其热处理	56
3.1 实验方法简介	56
3.2 新型镍基铸造高温合金组织特点	57
3.2.1 合金的铸态组织	57
3.2.2 合金的基本组织结构	59
3.2.3 合金的 γ 相和 γ' 相	60
3.2.4 合金中的碳化物	64
3.3 热处理对新型镍基铸造高温合金组织和性能的影响	67
3.3.1 热处理对合金组织的影响	67
3.3.2 热处理对合金性能的影响	69
参考文献	82
第4章 镍基铸造高温合金的性能	84
4.1 物理性能	84
4.1.1 物理性能实验方法简介	84
4.1.2 测试结果分析	85
4.2 抗氧化性能	86
4.2.1 实验方法简介	86
4.2.2 结果分析	87
4.3 合金的力学性能	87
4.3.1 实验方法	87
4.3.2 结果分析	88
4.4 合金的焊接性能	92
4.4.1 现场取位部分的焊接试验	93
4.4.2 不同状态铸件的焊接试验	93
4.4.3 不同状态铸件组织分析	94
参考文献	97

第 5 章 镍基单晶高温合金中氧、氮及硫的存在形态	98
5.1 氧在镍基单晶高温合金中的存在形态	99
5.2 氮在镍基单晶高温合金中的存在形态	101
5.3 硫在镍基单晶高温合金中的存在形态	102
参考文献	105
第 6 章 镍基单晶高温合金铸态组织及 γ 和 γ' 相合金元素 分布特征	107
6.1 概述	107
6.2 实验方法	110
6.2.1 试样制备	110
6.2.2 金属物理研究方法	111
6.3 结果与讨论	112
6.3.1 单晶合金的铸态组织形貌	112
6.3.2 枝晶偏析	117
6.3.3 γ 相和 γ' 相成分的测算及合金元素分布特征	119
参考文献	126
第 7 章 镍基单晶高温合金的组织稳定性和持久性能	129
7.1 研究方法	131
7.2 合金的组织稳定性分析	132
7.2.1 理论基础及计算方法	132
7.2.2 分析与讨论	136
7.3 合金的 Larson-Miller 曲线和持久性能	137
7.3.1 合金的 Larson-Miller 曲线预测	137
7.3.2 热处理对持久性能的影响	147
参考文献	149

第 1 章 概 述

1.1 高温合金基本特征

高温合金又称热强合金、耐热合金或超合金，通常采用的是 Sims 和 Hagel 所编写的《高温合金》一书中的定义^[1,2]，即高温合金通常是以元素周期表中第Ⅷ主族元素为基，能在较高的温度和严酷的工作环境下承受较大的应力并具有较高的表面稳定性的合金，在英国、美国被称为“超合金”。高温合金的分类方式有很多种，如按合金基体元素可分为：铁基高温合金、镍基高温合金、钴基高温合金；按合金的强化类型可分为：固溶强化高温合金、沉淀强化高温合金；按合金的成型工艺可分为：变形高温合金、铸造高温合金、粉末高温合金。

高温合金具有良好的高温强度和抗氧化、抗腐蚀性能，优异的抗疲劳和抗蠕变性能、断裂性能和组织稳定性，在航空发动机及工业燃气轮机等领域发挥着至关重要的作用。涡轮叶片、导向叶片、涡轮盘、燃烧室等零件几乎都由高温合金制成。随着航空航天工业的推进发动机推力和推重比增大，涡轮入口温度不断提高，这就要求高温合金的力学性能也相应提高，以满足航空航天用发动机及工业燃气轮机发展的需要，也就是说现代航空发动机和各种工业燃气轮机的发展与高温合金的发展是相辅相成的，高温合金的研制和生产水平是一个国家金属材料发展水平的重要标志之一。

高温合金自 1929 年问世以来，经过 80 多年的发展，形成了独特的合金体系。我国自 1956 年开始自行研制、生产高温合金，业已走过了五十多年的发展历程，继美国、俄罗斯之后形成了具有中国特色的合金体系。

现代高温合金具有如下特征：

- (1) 合金化程度高。
- (2) 微量元素难以控制和掌握。

(3) 合金中含有铝、钛等较活泼元素，在熔炼中易氧（氮）化烧损，并生成夹杂物而影响合金的纯净度。

(4) 钨、钼、铌、铝、钛的同时大量存在，会引起偏析和组织的不均匀。

(5) 合金对气体含量要求非常严格，热加工性能差。

1.2 高温合金的发展趋势

高温合金的发展动力直接来自于燃气涡轮发动机，特别是航空领域涡轮发动机推力和效率日益增长、工作温度不断提高的需要。高温合金的发展过程大致经历了三个阶段，使得合金的承温能力每年大约提高 10°C ，如图 1-1 所示^[3,4]。

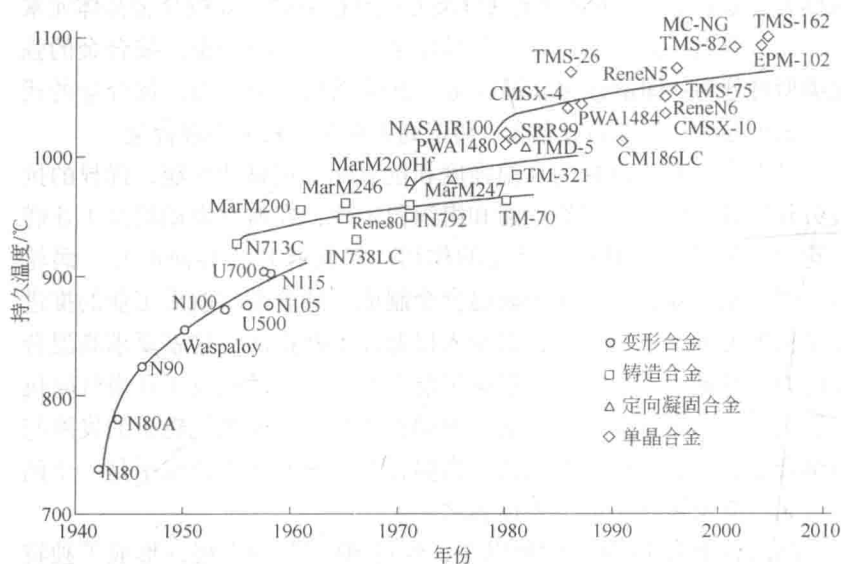


图 1-1 高温合金承温能力的发展^[3,4]

早在 20 世纪初期，人们就已发现向镍-铬基体中加入少量的铝或钛，能产生显著的蠕变强化效果。这一发现以及同期出现的涡轮发动机一起拉开了对高温合金研制与应用的序幕^[5]。在随后的 20 年里，通过成分的不断调整，高温合金中主要强化相 γ' 相固溶温度和数量

不断提高,合金强度达到了较高水平。通过权衡(铝+钛)与铬的相对含量,保证了强度与耐热腐蚀性能间的平衡。首先是钼,随后是钨、铌等难熔金属元素的加入,带来了显著的固溶强化与碳化物强化效应,再通过硼、铬、钎等微合金化改善晶界。然而,伴随着强度的提高,高温合金又面临新的严峻挑战:如低延性和有害相(如已知的 σ 相、 μ 相、Laves相等)的析出等^[6]。

20世纪50年代出现的真空熔炼技术和精密铸造工艺使高温合金进入了第二个蓬勃发展时期。这些技术的应用进一步提高了高温合金的合金化程度,消除或降低了有害的杂质元素和气体含量,可以精确控制合金的化学成分,生产出复杂形状的铸件。因此,一大批性能更为优越、生产效率更高的铸造合金开始取代变形的锻造合金成为复杂形状热端部件的主要制造材料。随后,定向凝固、单晶合金、粉末冶金、机械合金化、快速凝固、陶瓷过滤、等温锻造等新技术、新工艺的发展和应用,使高温合金进入了一个工艺发展的新时代。工艺进步对材料耐温能力提高的贡献如图1-2所示,其中,定向凝固工艺所起的作用尤为重要,使用温度接近合金熔点80%~90%的第三代镍基

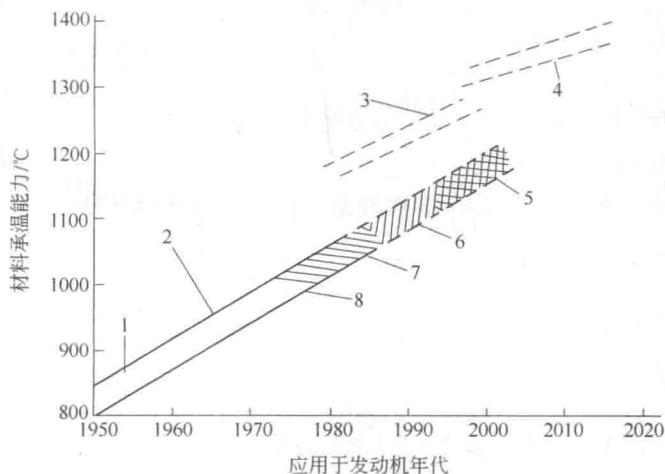


图 1-2 高温合金材料与工艺的发展

- 1—变形合金；2—常规铸造；3—热屏障涂层；4—陶瓷基复合材料和陶瓷；
5—纤维强化超合金；6—氧化物扩散强化；7—单晶；8—定向凝固超合金

单晶合金代表了目前铸造高温合金的高水平。

镍元素具有独特的原子结构和稳定的晶体结构，室温直至熔点的温度范围始终保持 FCC 结构不变，同时，镍对许多合金元素具有较强的固溶能力，可以进行充分的合金化，因此镍具有作为高温合金基体元素的优越内在属性。尤其是镍基高温合金中，可以析出 $L1_2$ 结构的 γ' 相^[7]，这是镍基高温合金中最有效的强化方式，保证了镍基高温合金优良的综合性能。因此，镍基高温合金是在航空发动机及地面和海洋用燃气轮机中应用最为广泛的高温材料。

与国外各期的同类合金相比，我国合金虽然出现较晚，但各项性能与国外合金是基本相当的（见图 1-3）^[8]。

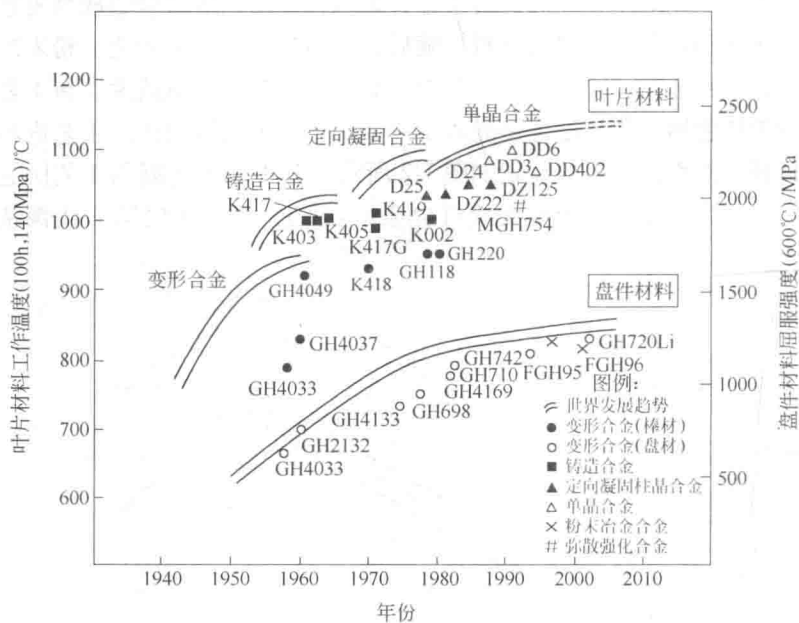


图 1-3 世界高温合金的发展趋势及我国主要合金的研制

高温合金是非常有生命力和发展前途的未来材料，而且它正在进入“工艺时期”的第二个时代，其主要的发展趋势包括以下几个方面^[9]：

(1) 用铼作为合金化元素以最大限度地提高高温合金的高温蠕变强度。

(2) 含一定量铅、镧及钇（提高氧化抗力）的无涂层合金的开发。

(3) 更广泛地应用定向凝固和单晶涡轮叶片及导向叶片铸件。

(4) 提高涡轮盘合金洁净程度以便最大限度减少涡轮盘合金的固有内部缺陷。

(5) 更广泛地应用等温锻造以使涡轮盘中获得均匀尺寸的晶粒。

(6) 更广泛地应用预合金化粉末进行生产的涡轮盘合金。

(7) 更广泛地应用热等静压致密化的细晶铸造涡轮机叶轮。

(8) 广泛地发展和应用混合部件，这种混合部件是利用扩散联结方法，将两个或更多种零件连接在一起形成整体合金部件。

—由于陶瓷和金属间化合物首先在短寿命发动机上获得了特殊的应用，因此这些材料的竞争将变得更加激烈。尽管在一些特殊的领域不断有新材料涌现，但镍基高温合金仍将是燃气轮机行业的主要的材料。这是由于它们具有良好的适应性和可修复性，即采用铸造、锻造和粉末冶金工艺可以制造出各种尺寸的燃气轮机部件。

1.3 高温合金的熔炼方法

20 世纪 40 年代，高温合金是在大气下采用电弧炉或感应炉熔炼的。但在大气环境下会造成元素烧损，很难准确控制合金的成分，并存在气体、有害杂质及非金属夹杂物含量高等缺点，所以从 20 世纪 50 年代开始采用真空熔炼。

1.3.1 高温合金的熔炼技术

高温合金超纯净熔炼的目标是消除大于临界缺陷尺寸的夹杂物，并且氧、氮及硫的含量小于液相线温度的溶解度。这样可以在不改变合金主要成分的情况下，提高合金的使用性能。

目前高温合金的熔炼方法包括：

(1) 单炼。单炼有电弧炉熔炼（AAM）、感应炉熔炼（AIM）、真空感应炉熔炼（VIM）、等离子电弧炉熔炼（PAF）、等离子感应炉

熔炼 (PIF) 等。

(2) 双炼。双炼有真空电弧重熔 (VAR)、真空电弧双电极重熔 (VADER)、双真空熔炼 (VIR)、非自耗 (NAV)、等离子 (PMV)、电渣重熔 (ESR)、真空感应加电渣重熔 (EVR)、非自耗 (NER)、等离子重熔 (PAR)、电子束重熔 (EBM)、真空感应加电子束 (VEB 或 VIM + EBCFM)、非自耗电电极加电子束 (NEB) 等。

(3) 三次熔炼。三次熔炼有 VIM + VAR + ESR、VIM + ESR + VAR、NAV + EBM + VAR 等。

采用电渣重熔金属作为第三次真空电弧重熔的自耗电电极，主要是保证合金具有很低的气体含量。

国内外高温合金的熔炼设备主要有电弧炉、感应炉、真空感应炉、真空自耗炉和电渣炉、电子束炉和等离子电弧炉等。

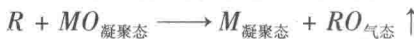
1.3.2 真空冶金的特点

真空冶金是指在小于标准大气压的条件下进行的冶金作业，它具有以下一些特点^[10,11]。

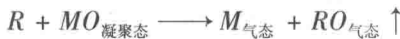
(1) 真空下气体压力低，对一切增容反应（增加容积的物理过程或化学过程）有利。这类过程很多，如物质的气化、金属的气化和蒸发，在真空中物质的沸点降低。



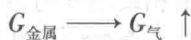
氧化物被还原剂还原，金属氧化物还原成固态或液态金属。



金属氧化物还原成气态金属。



溶解了气体的金属放出气体。



金属与气体生成的化合物分解放出气体。



真空环境对这些过程都有利，加快了反应进行的速度或是降低反

应进行的温度。

(2) 真空中气体稀薄，很少有气体参加反应。金属在真空中熔化时溶解气体的量很少。金属在真空中加热到较高温度时氧化量较少，无论金属呈固体或液体都极少在真空中氧化。气体遵循理想气体方程。

(3) 真空系统是一个较为密闭的体系，与大气基本隔开，只经过管道和泵将真空系统中的残余气体送入大气。大气只能经密封不严处进入真空系统，系统内外的物质流动完全在控制之下。

(4) 若过程需要较高的温度（大于真空室壁材料的软化温度），则加热系统在炉内要用电加热，因而真空系统没有燃料燃烧所带来的问题，如含 SO_2 气体的排放、收尘和对环境的污染等。

(5) 金属或氧化物在真空中形成气体之后，气体分子很小或很分散。在真空中多原子分子倾向于分解成较少原子组成的分子，形成的气体分子很小，粒径一般为 10^{-10}m 。

1.3.3 真空感应熔炼

真空感应熔炼是一种成熟的真空熔炼方法，是高温合金生产的重要工艺，特别是对含有铝、钛等活泼元素较多的合金，必须采用真空感应熔炼。美国已有容量为 60t 的真空感应炉，精密铸造真空感应炉达 100 座以上。近年来，在真空感应熔炼高温合金时，国外已广泛采用电子计算机进行控制和成分调整。我国具备较先进水平的是对高温合金中镁含量的控制及数学模型的建立等方面，并成功地应用于实际生产中。

为了提高真空感应熔炼金属的纯净度，国外使用的方法有：严格控制原材料的纯净度、提高坩埚材料的稳定性、延长精炼时间、吹氩搅拌脱氮、采用过滤技术等。

真空感应熔炼具有以下一些特点：

(1) 金属熔炼、熔化、合金化及浇注均在真空条件下进行，避免了与大气的相互作用而产生的污染。

(2) 在真空条件下，碳具有很强的脱氧能力，其产物 CO 被抽至真空系统之外，克服了采用脱氧剂所产生的脱氧产物的污染。

(3) 可以精确控制合金成分，特别是铝、钛、硼、锆等合金元素的含量可控制在很窄的范围之内，包括对百万分之一数量级易挥发微量元素的控制。

(4) 低熔点有害杂质、微量元素及气体可被去除，还可以消除二次氧化。强烈的搅拌速度可加快反应速度，并使熔池内液态金属的温度和成分均匀。

(5) 熔炼与铸造操作容易。

(6) 不同熔炼批次材料成分的再现性好，使材料的性能稳定一致。

(7) 存在熔炼过程中坩埚耐火材料污染金属的问题。

(8) 合金铸锭或铸件的凝固组织不容易控制，这个问题要通过电磁冶金来解决。

真空感应熔炼主要是用来生产和熔炼母合金及精密铸造零件，大型的真空感应炉也用来生产优质特殊钢锭。铸造真空感应炉则主要用来生产镍基高温合金铸件。在国内，真空感应熔炼是基本的熔炼方法，主要用于熔炼高温合金、高强度钢和超高强度钢。

真空感应熔炼采用的辅助措施包括：

(1) 采用 CaO 耐火材料^[12-15]。

(2) 电磁搅拌^[16]。

(3) 过滤^[17]。

(4) 加稀土元素^[18-20]。

1.4 铸造高温合金

铸造高温合金是高温合金领域中极为重要的一大类合金，由于对合金材料本身的研究和各种先进铸造技术的应用，促进了铸造高温合金性能的不断提高，种类和应用范围的不断扩大，已经并将在较长的时期内占有重要地位。20 世纪 40 年代以来，航空发动机涡轮前温度从 730℃ 上升到了 1677℃，这使得航空发动机获得空前的巨大进步，而这一进步与多种因素有关，其中，铸造高温合金的技术进步发挥了非常重要的作用^[8]。1943 年，美国 GE 公司用钴基合金 HS-21 制造了 J-33 航空发动机的涡轮工作叶片，代替了原先的锻造高温合金 Has-