

国外燃气轮机叶片用高温合金

上海科学技术情报研究所

国外燃气轮机叶片用高温合金

*

上海科学技术情报研究所出版

新华书店上海发行所发行

上海商务印刷厂印刷

*

开本: 787×1092 1/16 印张: 5.25 字数: 128,000

1977年9月第1版 1977年9月第1次印刷

印数: 1—~~2,000~~ 2300

代号: 151634·~~367~~ 定价: 0.70 元

(限国内发行)

内 容 介 绍

本书主要综述了国外工业燃气轮机叶片用高温合金的选择,重点叙述了铸造镍基高温合金合金元素的作用与机理,高温蠕变性能的推算,热疲劳的试验方法与结果,各种燃料(航空汽油、柴油、重油、燃气轮机油等)对叶片的高温腐蚀试验方法与结果,制造工艺方面从杂质元素的危害谈到了真空熔炼设备和工艺的要求与实例,失蜡铸造工艺,精密铸件的公差,叶片的无损探伤标准等。

对于固溶强化的基体—— γ 相,除叙述了一些合金元素的作用与晶格常数计算的经验公式外,谈到了基体的稳定性问题,即在高温会出现性脆的 σ 相等拓扑密堆相,因 σ 相等是电子化合物,根据电子空位理论,在沉淀相析出后的剩余基体中的平均电子空位数在高于2.5时,就会有 σ 相产生。后来又有人作了改进,提出了临界电子空位数的计算法,根据一些三元合金 γ 相固溶线使之等于平均电子空位数2.5的曲线,列出计算程序。

对沉淀硬化相—— γ' 相的分离、成分分析、定量计算、晶格常数计算与X射线结构分析的研究表明 γ' 相与基体同样是面心立方,它们的晶格常数非常接近,X射线劳厄法照片上看到有卫星反射,这证明 γ' 相与基体是共格的,这是强化的主要原因。

由高温蠕变性能的推算式,可从提高试验温度后所得到的较短的蠕变断裂时间,外推出较低温度长时间的蠕变断裂强度。虽然最后还须用实验来证实,但在某些情况下仍不妨可作大概的估算。

热疲劳试验对厚度这样不均匀的又是在高速气流下激热激冷的燃气轮机叶片来说非常重要,本文叙述了它的试验方法,影响的因素,以及某些合金的热疲劳性能。

要使已有的合金发挥它的最好性能,制造工艺是非常重要的,这从杂质元素的危害就可以看出来,这要有一定要求的真空熔炼设备和漏气率检验设备,坩埚所用耐火材料和熔炼用金属原材料要纯。

书后附有美、英、苏等国的高温合金表,一些燃料的规格,IN-738及Alloy713C两种铸造镍基高温合金较详细的性能数据,由这两种合金的文献来源,我们可查到美英等国大部分高温合金的详细性能数据。

由于水平有限,对不妥及错误之处,望批评指正。

编 者 1977年3月

目 录

内容介绍

一、绪言	1
二、高温合金的性能	3
1. 强化机理	3
镍基体的固溶强化与稳定性	5
沉淀硬化	10
碳化物	14
硼与锆	15
钙与镁	15
稀土金属	16
铪	16
2. 高温机械性能——长时期蠕变的估算及热疲劳	17
3. 高温腐蚀性能与涂层	23
航空汽油	23
柴油	28
重油及其他燃料	30
涂层	34
三、真空熔炼与精密铸造工艺	34
1. 从杂质的危害看原料与工艺设备的要求	34
2. 真空熔炼与精密铸造的设备与工艺	38
3. 失蜡铸造工艺	41
4. 精密铸件的公差	44
5. 叶片的无损探伤检验标准	46
参考文献	51
附录 1: 1)、航空汽油的规格	52
2)、重油的一些规格	52
3)、柴油的一些规格	52
4)、燃气轮机燃料油的一些规格	53
附录 2: 1)、美国铸造镍基高温合金	54
2)、美国压力加工镍基高温合金	56
3)、美国钴基高温合金	60
4)、美国铁镍基高温合金	62
5)、苏联镍基高温合金	64
6)、英国镍基高温合金	68
附录 3: 部分铸造镍基高温合金的性能	72
1)、IN-738 镍合金	72
2)、713C	74

国外燃气轮机叶片用高温合金

一、绪 言

工业用燃气轮机主要用于石油天然气管线工业、船舶及火车动力，它是在 1950 年左右根据航空涡轮的经验和知识发展起来的，燃料是重油、柴油或渣油等，这些油的杂质较航空涡轮所用的航空汽油高（主要是硫高，见附录 1）^[1]。叶片是燃气轮机最敏感的部件，除要求蠕变强度高以外，还要求能耐热腐蚀。一些用途所需要的高温合金条件如表 1^[2]。

表 1 需要用至 1200°F (650°C) 以上的高温合金条件

用 途		使 用 条 件		
		温 度, °F (°C)	环 境	时 间, 小 时
燃 气 轮 机	飞 机 的	<2,000(1,093)	氧、硫、碱质	5,000
	工 业 的	<1,600(871)	氧、硫、灰分	100,000
	火 车 的	<1700(926)	氧、硫、氧化铅	5,000
空 间 飞 行 器	化 学 火 箭	>3,000(1,700)	氧、碳、浸蚀	0.1
	外 壳	>3,000(1,700)	氧、真 空	0.1~1,000
	涡轮发动机	<1,900(1,038)	液态汞、钠	10,000
石 油 化 工	重 整 炉	1,600~1,900(871~1,038)	氧	50,000
	热 裂 解 炉	1,200~2,200(650~1,204)	碳、氧、硫、灰分	50,000
蒸 汽 动 力	煤-矿物油	<1,250(677)	氧、硫、灰分	300,000
		<1,350(732, 汽冷)	氧、碳、液钠	200,000
	核 反 应 堆	<1,800(982, 气冷)		

这种材料只有从国外称为超合金 (Superalloy) ——即镍基、钴基和铁镍基高温合金中去选择(见附录 2)^[3]，燃气轮机的涡轮叶片一般有三级，有转子叶片(动叶片)与静叶片之分，其中以第一级转子叶片所受应力最高。以美国飞机涡轮叶片来看，第一级有用 Udimet 700 IN-100 (铸造)，M200 (铸造)，TAZ-8 (铸造)，Inconel 713C (铸造)，第二级用 Inconel 713C (铸造)，Waspaloy，S-816，第三级有用 Waspaloy 或 S-816^[4]。这种叶片长度一般在 3~28 厘米之间，转子叶片各级所受应力在 120~200 MN/m² (12.2~20.4 公斤/毫米²) 之间，静叶片(又称导向叶片)各级所受应力在 30~110MN/m² (3.06~11.2 公斤/毫米²) 之间^[5]。

大家知道，不锈钢的耐蚀性主要是由于加铬后生成的 Cr₂O₃ 钝化膜所致。由很多腐蚀试验结果来看，镍基高温合金的耐蚀性随铬量的增加而增加，这可从图 1^[6, p.305] 及后面的图 24^[31] 的腐蚀损失与好些镍合金的铬含量的关系看出来。

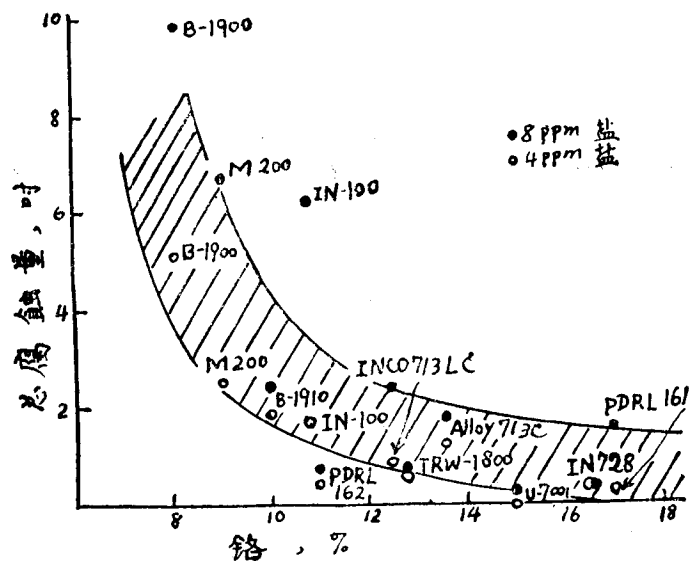


图1 某些镍合金燃烧 JP-4R 航空汽油的腐蚀损失与铬含量的关系
(纵坐标总腐蚀量单位原文并非时, 而是时², 可能都是盎司/时²之误)

现将文献中研究过的和可能作的一些燃气轮机叶片用高温合金列于表 2^[3~10]。

表2 燃气轮机叶片所用的合金

用 途	合 金 牌 号	14 公斤/毫米 ² /100 小时的蠕变断裂温度, °C	铬, %
航空用燃气轮机	第一级		
	TAZ-8 (镍基, 铸造)	(1,018)	6
	M200 (镍基, 铸造)	1,018	9
	IN-100 (镍基, 铸造)	1,010	10
	Udimet 700 (镍基, 加工)	960	15
	第二级		
	Alloy 713C (镍基, 铸造)	990	12.5
	Waspaloy (镍基, 加工)	894	19.5
	S-816 (钴基, 加工)	850	20
	第三级		
	Waspaloy (镍基, 加工)	894	19.5
	S-816 (钴基, 加工)	850	20
工业用燃气轮机	可能的和已用的叶片用合金		
	IN-643 (镍基, 铸造)	—	25
	IN-738 (镍基, 铸造)	990	16
	M432 (镍基, 铸造)	990	15.5
	M421 (镍基, 铸造)	975	15.5
	IN-792 (镍基, 铸造)	1005	12.7
	Alloy 713C (镍基, 铸造)	990	12.5
	B-1900 (镍基, 铸造)	1,000	8
	Udimet 500 (镍基, 加工)	925	19
	Udimet 710 (镍基, 加工)	965	18
	FSX-414 (钴基, 铸造)	825	29.5
	FSX-418 (钴基, 铸造)	—	29.5
	FSX-430 (钴基, 铸造)	—	29.5
	X-40 (钴基, 铸造)	870	25.5
	X-45 (钴基, 铸造)	810	25.5
	M302 (钴基, 铸造)	955	21.5
	WI-52 (钴基, 铸造)	905	21
	S-816 (钴基, 加工)	850	20

TAZ-8 在文献[4]中仅有个别数据,但称其性能与 IN-100 及 M200 (此牌号文献中是 Mar M200, M432 等于 Mar M432, 我们皆略去了 Mar)相当,故将上表中 TAZ-8 的蠕变断裂温度加括号。钴合金的耐热性虽较镍合金好,但全世界钴的资源都很少,故大量使用的仍然是镍合金。

文献中^[6, p.303]认为要良好的耐热性,镍合金中铬的含量须在 15% 以上,其他合金元素也有与铬相似的耐蚀作用的元素,也有相反作用的元素,如已求得的铬当量的计算式如下^[6, p.305, 7]:

$$\begin{aligned} \text{Cr 当量}(\%) = & \% \text{Cr} + 3.8(\% \text{Al} - 5\%) + 2(\% \text{W}) - 1.4(\% \text{Mo}) \\ & - 12.5(\% \text{C}) - 1\% \end{aligned}$$

利用这个公式来设计高温合金是可以参考的。实际上铬含量是考虑耐蚀性的主要因素。表 2 中铬含量最高的铸造镍基合金是 IN-643 (%: 0.5C, 25Cr, 12Co, 9W, 0.5Mo, 2Cb, 0.25Ti, 0.25Zr, 3Fe)。这个合金未加主要的沉淀硬化合金元素铝,另一沉淀硬化合金元素钛(0.25%)也基本上等于未加,而从图 2 中镍基高温合金的发展来看,镍基高温合金的蠕变断裂强度在很大程度上是取决于铝+钛的含量的^[48]。

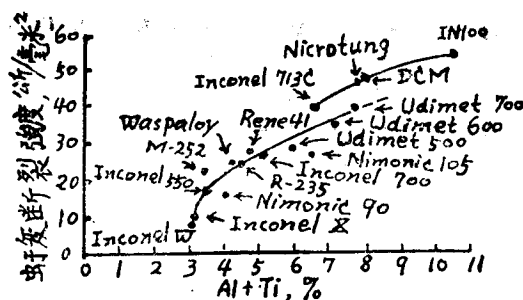


图 2 870°C/100 小时的蠕变断裂强度与各种镍基高温合金中(铝+钛)含量的关系

附录 2 的美国铸造镍基高温合金表中称 IN-643 是用作化学重整装置中的管材,因此 IN-643 的蠕变性能不会名列前茅。从表 2 中含铬 15% 的铸造镍基合金来看, IN-738 是这类合金中最宜于作燃气轮机第一级叶片的合金。

二、高温合金的性能

1. 强化机理

合金的高温强度取决于合金元素,了解现在高温合金中所用合金元素的作用不但对制造工艺起指导作用,而且有助于以后新合金的研究。

各种高温合金所用合金元素的作用见表 3^[6, p.115]。

各种合金元素加入高温合金后所形成的相组成见表 4。

表3 高温合金中所用合金元素的作用

元素	基 作			γ			相			不 稳 定 的 相			碳 化 物			晶界	其 他 效 果
	稳定性	SSH	耐蚀性	体积, %	SFE	SSH	共 应	格 变	成 作	熟 用	$\gamma \rightarrow \theta$ 相	$\gamma \rightarrow \gamma'$ 其他	MC	$M_{23}C_6$	M_6C		
Ni	+	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	升 γ 固溶线温度
Co	+	+	+	+	○	+	○	○	○	○	?	?	+	?	+	+	
Fe	+	+	+	+	○	+	○	○	○	○	?	?	+	+	+	+	
Cr	+	+	+	+	○	+	○	○	○	○	?	?	+	+	+	+	
Mn	+	+	+	+	○	+	○	○	○	○	?	?	+	+	+	+	
Mo	+	+	+	+	○	+	○	○	○	○	?	?	+	+	+	+	
W	+	+	+	+	○	+	○	○	○	○	?	?	+	+	+	+	
V	+	+	+	+	○	+	○	○	○	○	?	?	+	+	+	+	
Nb	+	+	+	+	○	+	○	○	○	○	?	?	+	+	+	+	
Ta	+	+	+	+	○	+	○	○	○	○	?	?	+	+	+	+	
Hf	+	+	+	+	○	+	○	○	○	○	?	?	+	+	+	+	
Ti	+	+	+	+	○	+	○	○	○	○	?	?	+	+	+	+	
Al	+	+	+	+	○	+	○	○	○	○	?	?	+	+	+	+	
B	+	+	+	+	○	+	○	○	○	○	?	?	+	+	+	+	
Zr	+	+	+	+	○	+	○	○	○	○	?	?	+	+	+	+	
C	(+)	+	+	+	○	+	○	○	○	○	?	?	+	+	+	+	
Mg	+	+	+	+	○	+	○	○	○	○	?	?	+	+	+	+	
Y, La	+	+	+	+	○	+	○	○	○	○	?	?	+	+	+	+	
P	+	+	+	+	○	+	○	○	○	○	?	?	+	+	+	+	
N	+	+	+	+	○	+	○	○	○	○	?	?	+	+	+	+	
Ag	+	+	+	+	○	+	○	○	○	○	?	?	+	+	+	+	
S	+	+	+	+	○	+	○	○	○	○	?	?	+	+	+	+	

[注]: 1. ● 没有一定的效果报告。
 2. ? 没有肯定的效果。
 3. + 有助长作用。
 4. - 有妨碍作用。
 5. * 在晶界上。
 6. SSH: 固溶强化。
 7. SFE: 堆垛层错能。

影响 MC 及 γ' 形态
 在钴合金中形成 CoAl,
 形成 M (Si, C)
 助长碳化物沉淀
 形成 M (C, N) 及 MN,
 对 γ' 有少量偏析

表4 高温合金中合金元素所形成的相组成^[6,p.116]

相	镍基	钴基	铁镍基
基体	γ 相, 面心立方 (Ni, Cr, Co ...)	γ 相, 面心立方, e相六方密堆 (Co, Cr, ...)	γ 相, 面心立方, (Fe, Ni, Cr, ...)
几何密堆相 (GCP) (Geometrically closepacked)	γ' , 有序面心立方, AB_3 , (Ni, Co, Fe, Cr...) ₃ (Al, Ti), η , 六方密堆, AB_3 , Ni_3Ti	γ' (Ni, Co) ₃ (Al, Ti) η , Ni_3Ti Co_3Ti , 有序体心立方 Co_3Ti , 立方密堆 Co_3W , Co_3Mo , 有序六方密堆, Co_3Ta , 有序立方 Co_3Ta , 菱面晶体 $CoAl$, 有序立方	γ' (Ni...) ₃ (Al, Ti) γ' , 有序体心立方, AB_3 Ni_3Nb η , Ni_3Ti δ , 菱面晶体, AB_3 , Ni_3Nb β , 体心立方, AB $Ni(Al, Ti)$
拓扑密堆相 (TCP) (Topologically closepacked)	σ , 体心四方, A_xB_y (Cr, Mo) (Fe, Ni) 拉氏 (Laves) 相, 六方密堆, A_2B , (Fe, Cr, Mn, Si) ₂ (Mo, Ti, Nb) μ , 菱面晶体, A_6B_7 , (Mo, W) ₆ (Fe, Co) ₇ G , 面心立方, A_6B_{23} , $Hf_6Ni_8Al_{16}$	σ , (Co, Ni) (Cr, Mo, W) 拉氏相, Co_3Ta μ , Co_7W_6 R , 菱面晶体, (Co, Cr, W, Fe) π , (Co, Ni, Cr, W)C	σ , Cr(Fe, Ni) 拉氏相, Fe_2Mo μ , (Co, Ni) ₇ (Cr, W) ₆ X , 面心立方, $M_{18}C$, (Cr, Fe, Mo) ₁₈ C G , (Ni, Ti, Si, Co, Fe)
碳化物	MC , 体心立方 (Ti, Mo, Nb, Ta, W)C M_7C_3 , 三角晶体, Cr_7C_3 $M_{23}C_6$, 面心立方 (Cr, Mo, Co, W, Nb) ₂₃ C ₆ M_6C , M_3M_3C , M_4M_2C , (Ni, Co) ₄ (Mo, W) ₂ C	MC , (Ta, Nb, Zr)C, M_3C_2 , 斜方, Cr_3C_2 , M_2C , 六方, Cr_2C M_7C_3 , Cr_7C_3 , $M_{23}C_6$, (Cr, Mo, W, Ta) ₂₃ C ₆ M_6C , M_3M_3C , M_4M_2C , (Cr, Ni, Co) ₄ (W, Ta) ₂ C	MC , M_7C_3 $M_{23}C_6$ M_6C
硼化物	M_3B_2 , 四方, (Mo, Ti, Cr, Ni) ₃ B ₂ $M_{23}(C, B)_6$, 面心立方	?	?
氮化物	$M(C, N)$, 面心立方 $Ti(C, N)$ $M_{23}(C, N)_6$	$M(C, N)$ (Ta, Zr) (C, N)	$M(C, N)$ MN_2 , Cr_2N
其他	$N_x(Mo, Cr)_y(C, Si)$ $Ti_4C_2S_2$ ZrS_x	Ni_5Zr	$M(C, N, P)$, (M, P) ₂₃ C ₆ Cr_3Ni_2Si α' , 体心立方 (Cr, Fe) $Ti_4C_2S_2$

上述这些合金元素的作用在各种合金中有很多是相同的。我们将作更具体一些说明。由前述这些高温合金的性能来看, 只有镍基和钴基合金是较好的叶片材料。全世界 1975 年共生产钴 22, 950 吨, 仅约为镍的二十分之一^[11], 1970 年全世界用于高镍合金中的镍约近 70, 000 短吨^[12] (占 14%), 显然, 镍基高温合金会要占高镍合金的重要部分, 钴的产量是应付不了的, 在高性能的高温合金中, 大量应用的还是镍基高温合金。因此往后我们主要对镍合金加以叙述。

镍基体的固溶强化与稳定性——根据表 3, 固溶强化镍基合金的元素有钴、铁、铬、钼、

钨、钼、铝,对镍固溶体的蠕变性能个别研究过的元素有钴、铁、钨、钛等,其结果见图3、图4及图5^[18]。

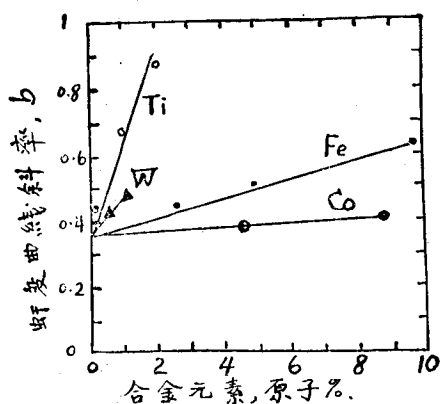


图3 二元镍合金蠕变曲线斜率(b)与原子百分数的关系

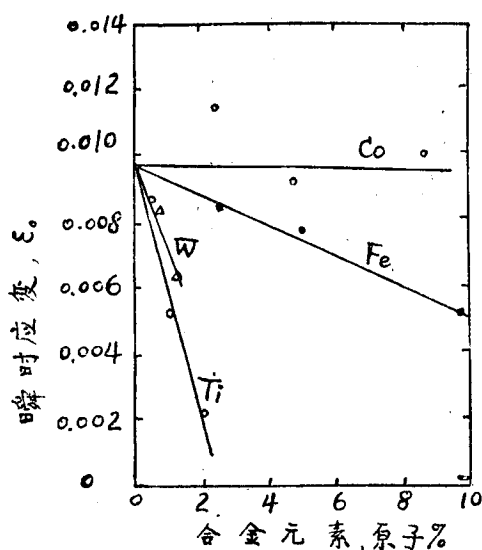


图4 瞬时应变 ε_0 与原子百分数的关系

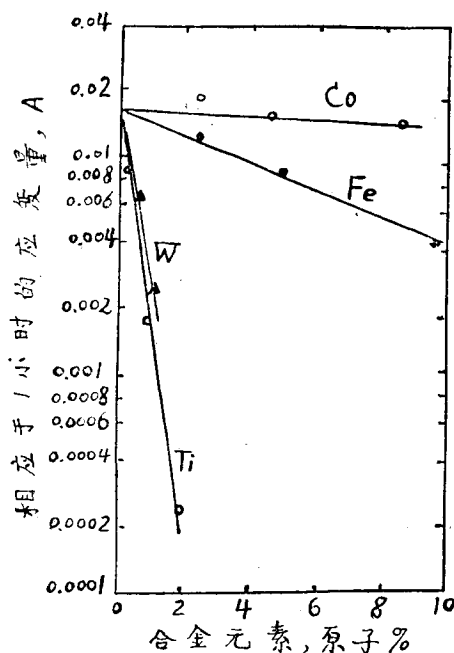


图5 二元镍合金1小时应变变量 A 与原子百分数的关系

上述三图是二元镍合金在一定温度 700°C ($1,290^{\circ}\text{F}$) 及蠕变应力 4.04 公斤/毫米² ($5,750$ 磅/吋²) 下蠕变方程式: $\varepsilon - \varepsilon_0 = At^b$ 中 (t 为时间) 的三个常数值, 由这些常数值看来, 对蠕变性能最好的元素是钴, 其他元素对蠕变性能都有不同的效果。

基体的最大问题是稳定性问题, 即在高温应用时会出现性脆的拓扑密堆相如 σ 相、拉氏相、 μ 相、 G 相、 π 相、 X 相等 (见表4) 的问题。如 Udimet 700 镍合金的相变-温度-时间 (即 TTT 图) 图与热处理循环的关系如图6^[6, p.127]。

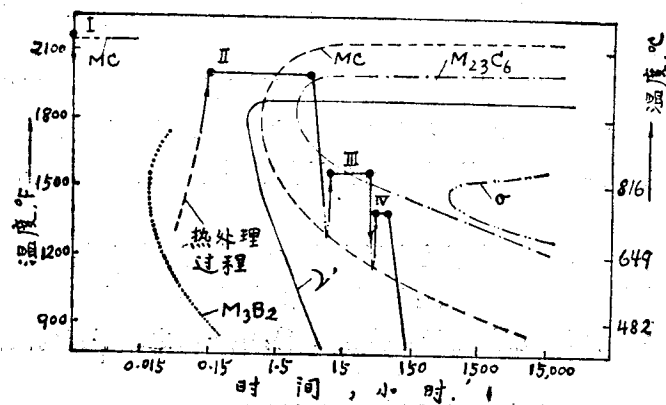


图6 Udimet 700 镍合金的 TTT 图与热处理循环的关系

由上图可见，热处理时虽然避免了 σ 相的形成，但在某些高温长期使用后会有 σ 相产生。

经过几十年的研究^[14~15]，已提出一些 σ 相计算的方法，其根据是电子空位理论，因 σ 相等是电子化合物，在沉淀相析出后的剩余基体中的平均电子空位数在高于一定数值时就会有 σ 相产生。早先一种计算平均电子空位数的程序如下^[15]：

1. 将合金成分的重量百分数逐个换算成原子百分数。计算式用

$$y \text{ (原子百分数)} = \frac{100Bx}{Bx + A(100 - x)},$$

式中 x 为重量百分数， A 为一个元素的原子量，镍合金的基体可以镍的原子量计算， B 为另一元素的原子量^[16]。

2. 镍基体中减去碳化物中所用去的合金元素量。假设有一半碳按 TaC, NbC, TiC 形成 MC，其余的一半碳形成 $M_{23}C_6$ 时假定 21 个是铬原子，1.5 个是钼原子，0.5 个是钨原子^[6, p.140]。

3. 需要扣除形成硼化物的合金元素，假定是形成 Mo_3B_2 。

4. γ' 相可认为是 $(Ni_{0.8}Co_{0.2})_3(Al, Ti, Ta, Nb)$ 。

5. 减去上述合金元素量之后就是剩余基体，将此剩下的基体的原子百分数 (小于 100%) 用算术运算就可换算成各元素总和为 100% 的原子百分数。

6. 平均电子空位数 ($\bar{N}_v$) 按下式计算：

$$\bar{N}_v = \sum f_i \cdot (N_v)_i,$$

式中 f_i 为 i 元素的原子分数， $(N_v)_i$ 为该元素 i 的电子空位数。各元素的电子空位数我们认为用下表中的数值较好^[17]。

表5 各元素的电子空位数

A 组	符 号	Cr	Mo	W	V	Nb	Ta	Ti	Zr
元 素	N_v	4.66	4.66	4.66	5.66	5.66	5.66	6.66	6.66
B 组	符 号	Ni	Co	Fe	Mn	Al	Si		
元 素	N_v	0.66	1.71	2.66	3.66	7.66	6.66		

因此一般认为平均电子空位数大于 2.5 时, 就会有 σ 相等产生^[15], 当平均电子空位数 < 2.3 时, 镍基体是稳定的^[6, p.140]。

1972 年 Barrows 等改进了平均电子空位数的计算, 提出了临界电子空位数的计算方法。他们是根据 Ni-Co-Cr 和 Ni-Cr-Mo 三元相图在约 2, 200°F 时的 γ 相固溶线使之等于平均电子空位数 2.5 的曲线。新方法的要点是: 先计算表 5 中 B 组元素的平均电子空位数, 方程式如下^[17]:

$$B \text{ 组元素平均电子空位数} = \bar{N}_b = \sum f_i^b (N_i^b),$$

式中 f_i^b 为 B 组元素的原子分数, (N_i^b) 为元素 i 的电子空位数, 其数值见表 5。

表 5 中 A 组各元素 i 的临界电子空位数 (N_i^c) , 根据与之相平行的固体溶解度直线求得如下:

$$(N_i^c)_{Cr} = 0.23 \bar{N}_b + 0.000256 T + 1.84$$

$$(N_i^c)_{Mo} = 0.6 \bar{N}_b + 0.000283 T + 0.62$$

$$(N_i^c)_W = 0.66 \bar{N}_b + 0.000034 T + 0.81$$

$$(N_i^c)_{Ti} = 0.59 \bar{N}_b + 0.00036 T + 0.35$$

$$(N_i^c)_V = 0.55 \bar{N}_b + 0.00042 T + 0.57$$

$$(N_i^c)_{Co} = 0.69 \bar{N}_b + 0.00025 T + 0.21$$

$$(N_i^c)_{Ta} = 0.91 \bar{N}_b + 0.00009 T + 0.1$$

$$(N_i^c)_{Zr} = 0.98 \bar{N}_b + 0.06$$

式中 T 为华氏温度 (°F)。

剩余基体的临界电子空位数 N_c^c 由下式算出

$$N_c^c = \sum f_i^c (N_i^c),$$

式中 f_i^c 为 A 组元素 i 的原子分数, (N_i^c) 为 A 组元素 i 的临界电子空位数, 其数值可由上述方程式算出。

当 $(N_c^c - \bar{N}_b)$ 值为负时, 则剩余基体会有拓扑密堆相产生。

现举例说明如后。

如预算 Udimet 700 在 1600°F 时是否有拓扑密堆相, 该合金剩余基体的成分等数据见表 6。

表 6 Udimet 700 的剩余基体成分等数据

元 素	Ti	Cr	Mo	Ni	Co	Al
剩余基体, 重量%	1.3	22.3	6.6	42.9	24.4	2.5
原子%	1.54	24.34	3.9	41.47	23.49	5.26
A 组元素, 原子%	5.17	81.72	13.11			
B 组元素, 原子%				59.05	33.45	7.49

$$\therefore \bar{N}_b = (0.0154)(6.66) + (0.2434)(4.66) + (0.039)(4.66)$$

$$+ (0.4147)(0.66) + (0.2349)(1.71) + (0.0526)(7.66) = 2.5$$

$$\bar{N}_b^c = (0.5906)(0.66) + (0.3345)(1.71) + (0.0749)(7.66) = 1.5355$$

$$(N_i^c)_{Cr} = (0.23)(1.5355) + (0.000256)(1600) + 1.84 = 2.6$$

$$(N_i^c)_{Mo} = (0.6)(1.5355) + (0.000283)(1600) + 0.62 = 1.99$$

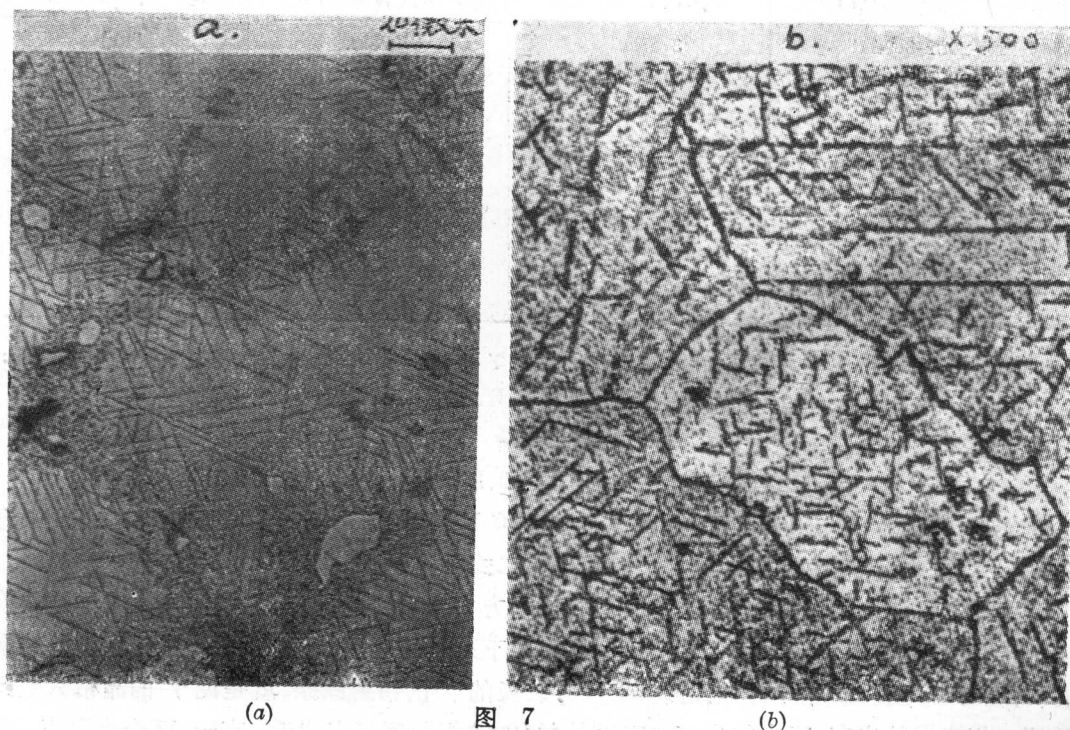
$$(N_i^c)_{Ti} = (0.59)(1.5355) + (0.00036)(1600) + 0.35 = 1.83$$

$$\therefore N_v^c = (0.8172)(2.6) + (0.1311)(1.99) + (0.0517)(1.83) = 2.48$$

这样计算的差值 $N_v^c - \bar{N}_v = 2.48 - 2.5 = -0.02$ 是负的, 所以是会有拓扑密堆相产生的。其他一些合金的计算结果如下。

合 金	N_v^c	$\bar{N}_v$	$N_v^c - \bar{N}_v$	合 金	N_v^c	$\bar{N}_v$	$N_v^c - \bar{N}_v$
镍合金				IN-731X	2.42	2.03	0.39
B-1900	2.41	2.14	0.27	IN-713C(另一来源)	2.43	2.2	0.23
GMR-235	2.45	2.16	0.29	IN-713LC HT17	2.44	2.21	0.23
Inconel 700	2.49	2.22	0.27	IN-713LC HT07	2.44	2.16	0.28
Inconel 713C	2.49	2.36	0.13				
Inconel X-750	2.4	1.64	0.76	钴合金			
IN100	2.5	2.36	0.14	X-40	2.56	2.31	0.24
M200	2.37	2	0.37	X-45	2.56	2.43	0.13
Nicrotung	2.35	2.1	0.25	WI-52	2.56	2.5	0.06
Nimonic 115	2.5	2.4	0.1	L-605	2.49	2.46	0.03
René 41	2.3	2.28	0.02	S-816	2.43	2.32	0.11
TRW 1900	2.53	2.46	0.07	FSX-414	2.56	2.57	-0.01
Udimet 500	2.47	2.38	0.09	SM302	2.52	2.5	0.02
Udimet 700	2.48	2.5	-0.02	MM322	2.52	2.48	0.04
Unitemp AF 1753	2.42	2.28	0.14	MM509	2.54	2.4	0.07
Waspaloy	2.38	2.08	0.3	HS-188	2.44	2.37	0.07

在金相上, 拓扑密堆相多为针状组织, 其中如 σ 相、 μ 相如图 7。这些相及碳化物还可
用 10% 盐酸-甲醇溶液电解分离出来^[18~19]。方法是: 用铂丝悬着的试样为阳极, 以铂丝悬
着的 40 厘米² 的铂箔为阴极, 电解液约 200 毫升, 电解时须搅动, 电流密度为 20~100 毫安/
厘米², 时间为 4~8 小时, 有时须将电解液冷至 -40°F , 还可以获得 γ' 相定量的结果, 电解
时 γ 相及 γ' 相都是要溶去的。



a. IN-100 镍合金的针状 σ 相^[6,p.151]

图 7

b. René 41 的针状 μ 相(热处理: $2,200^\circ\text{F}/2$ 小时, 水淬, $1,700^\circ\text{F}/36$ 小时水淬, 放大 500 倍)^[20]。

经上述分离手续后,采用下述电解液还可作进一步的分离^[19]。

表 7 镍合金相的选择溶解

存 在 的 相	电 解 液	加 热 时 间	不 溶 的 相
ObC, VC, $M_{23}C_6$, $Fe_2(W, Mo)$	20% HCl	3 小时	VC, ObC, $Fe_2(W, Mo)$
Fe_2Mo , TiC, TiN	37% HCl + 10% H_2SO_4	2 小时	TiC, TiN
TiC, TiB_2 , Fe_2Ti	5~10% H_2SO_4	1~1.5 小时	TiC
$Ni_3(Ti, Al)$, TiC, NiAl, TiN	40% HF	1~2 小时	TiC, TiN
ObC, Fe_2Ob	HNO_3 + 草酸 + 柠檬酸	0.5 小时	ObC
Fe_2W, σ	$HCl + H_2O_2 + H_2O$	0.25~1 小时	σ
Fe_2W , CrN	$HCl + C_2H_5OH$ (乙醇)	1 小时	CrN
$M_{23}C_6$, M_6C , $Fe_2(Mo, W)$	$HCl + C_2H_5OH$	3~4 小时	M_6C , $Fe_2(Mo, W)$
Fe_2W, σ	同 上	0.33 小时	Fe_2W
ObC, $M_{23}C_6$	酒石酸 + H_2O_2	50°C/2 小时	$M_{23}C_6$
$M_{23}C_6$, TiC, γ, σ	5% $HgCl_2$ + 5% HCl	2 小时	$M_{23}C_6$, TiC

一些拓扑密堆相及上表中的一些相的晶格常数见表 15。

沉淀硬化——镍合金的沉淀硬化主要是由于铝、钛等元素形成 $Ni_3(Al, Ti)$ 形式的化合物而定,这种化合物即 γ' 相,与基体 γ 相同样都是面心立方晶体,原子排列是有序的,铝或钛占据面心立方的 8 个角的位置,镍占据面心的位置^[21]、各种合金 γ' 相晶格常数比 γ 相有大,现列出一些合金的 γ 相与 γ' 相的晶格常数如表 8。

表 8 一些镍合金 γ 相与 γ' 相的晶格常数($1kx=1.00202\text{\AA}$)

合 金 (%)	γ 相的晶格常数	γ' 相的晶格常数	参 考 文 献
Ni-20Cr-3.2Al	3.57kx	3.575kx	[21]
Ni-20Cr-7.8Al	3.5385kx	3.5603kx	[22]
M246	3.595 $\text{\AA}$	3.5825 $\text{\AA}$	[23]
Ren6 80	3.589 $\text{\AA}$	3.589 $\text{\AA}$	[47]
IN738	3.58 $\text{\AA}$	3.589 $\text{\AA}$	[47]
Inconel 713C	3.58 $\text{\AA}$	3.579 $\text{\AA}$	[47]
M200	3.582 $\text{\AA}$	3.584 $\text{\AA}$	[47]
Udimet 710	3.587 $\text{\AA}$	3.589 $\text{\AA}$	[47]
Udimet 500	3.582 $\text{\AA}$	3.583 $\text{\AA}$	[47]

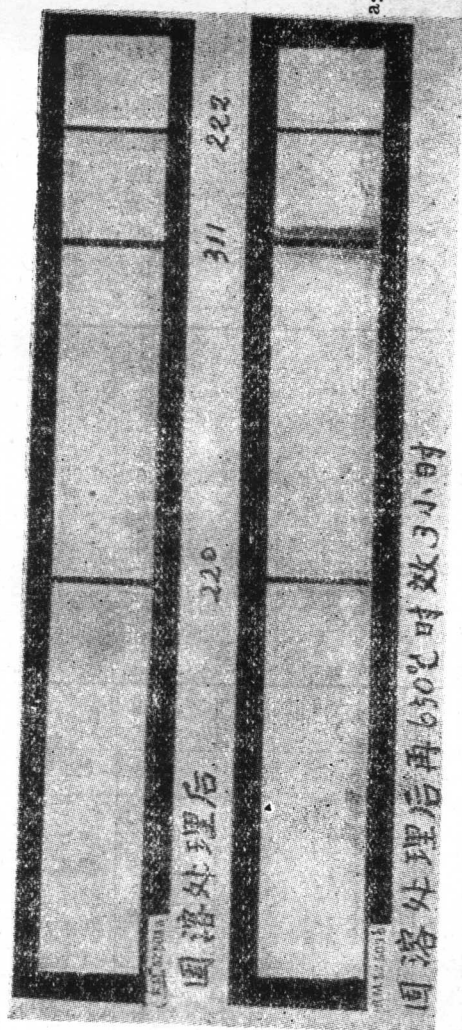
根据一些成分(原子分数)还可以计算镍合金 γ 相与 γ' 相的晶格常数,其计算式如下^[47]:

$$\gamma \text{ 相: } a_{\gamma}(\text{\AA}) = 3.524 + 0.13C_{Cr} + 0.024C_{Co} + 0.421(C_{Mo} + C_W) \\ + 0.183C_{Al} + 0.36C_{Ti}$$

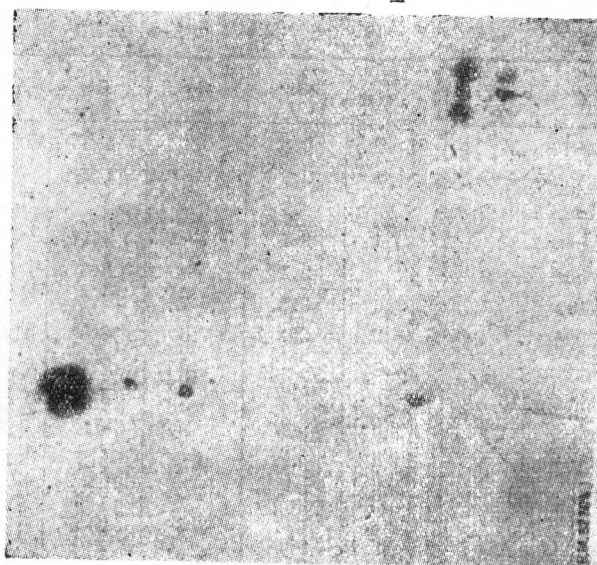
$$\gamma' \text{ 相: } a_{\gamma'}(\text{\AA}) = 3.567 + 0.156C'_{Ti} + 0.372(C'_{Nb} + C'_{Ta}) + 0.248(C'_{Mo} + C'_{W})$$

式中 C_X 为纯镍中 X 元素的原子分数, C'_X 为在纯 Ni_3Al 中 X 元素的原子分数。表 8 中参考文献[47]一些合金的晶格常数就是根据上述二式算出的。

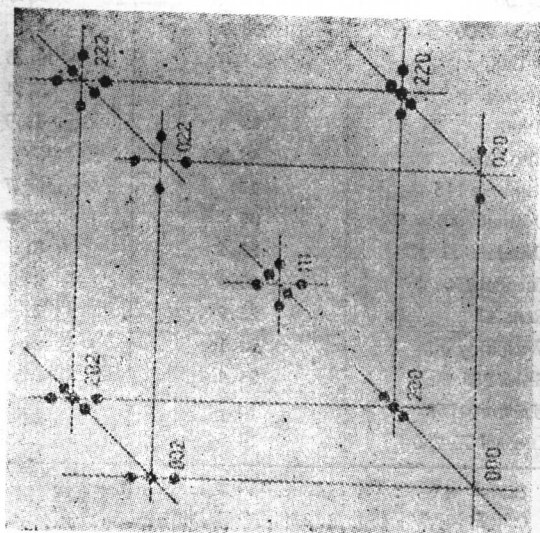
由早先的研究得知^[22], γ 相与 γ' 相的[100]方向是平行的,因而它们的晶体结构是共格的,这是沉淀硬化的主要原因。其实实验证据可由下列结果看出,图 8 中 X 射线粉末的结果表明,在(311)及(222)的基体衍射线两旁,有较淡的 γ' 的衍射线,就是说 γ' 的晶格常数比基体 γ 相略大的也有,略小的也有。对基体的(220)等劳厄斑点附近,有一、两个小斑点,作者认为这是 γ' 相的卫星反射(见图 8),其倒易点阵见图 8。因而可认为 γ 与 γ' 是共格的。



a: 含 7.8%Al 的镍合金
的 X 射线粉末法照片^[20]



b: 含 7.8%Al 的镍合金
的单晶 X 射线劳厄法
照片, (200)、(111) 斑
点及卫星斑点, 热处
理: 固溶处理后, 放
650°C 时效 3 小时, 放
大 2 倍^[20]。



c: 含 7.8%Al 的镍合金
倒易点阵及卫星倒易
点^[20]。

图 8

γ' 相的分离与分析有助于合金的拓扑密堆相计算和对合金的了解。四种电解液对一些合金的 γ' 相的分离结果如表 9^[24]。

表 9 一些合金电解分离后的 γ' 相含量(重量 %)

合 金	γ' %(A 电解液)	γ' %(B 液)	γ' %(C 液)	γ' %(D 液)
IN100	64	63.9	53.5	55.4
TRW 1900	63.3	63	56.6	22
B-1900	61.6	61.6	49	5
Nicrotung	57.2	57.4	51	11
M200	55.8	53.9	26	13
Inco 713C	48.5	50	39	27
Nimonic 115	47	46.7	40	40.9
Udimet 700	35	35.4	28	28
Udimet 500	33.4	31.8	28.4	30.2
Inconel 700	25.9	25.8	21.4	22.2
René 41	23.9	22.4	7	16.1
Waspaloy	22.1	21.5	15	17.9
GMR 235	21.4	21.3	19.2	20.1
Unitemp1753	19.7	18.6	14.6	15
Inconel X-750	14.5	13.9	8	10.6

注: A 电解液: 1% 硫酸铵, 1% 酒石酸, 水溶液。

B 液: 1% 硫酸铵, 1% 柠檬酸, 水溶液。

C 液: 20% 磷酸的水溶液。

D 液: 5% 硫酸, 硫氰酸钾 0.01%, 水溶液。

用铂丝悬着的试样为阳极, 以铂丝悬着 40 厘米²的铂箔为阴极, 电压 1.4~1.7 伏, 电流密度为 0.01~0.08 安/厘米², 时间为 3~4 小时。

这些电解液的结果以 A 液及 B 液的结果较好, 分离后这些合金的 γ' 及 γ 相的分析见表 10 及表 11, 表 12 是基于 γ' 相的分析(表 9 中的 A 或 B 电解液)所得到 γ' 相的分子式。

表 10 一些镍合金 γ' 相的成分(%)

合 金	Ni	Cr	Co	Al	W	Mo	Ti	Fe	其 他
B-1900	71.2	2.8	6.1	8.3	—	3.9	1.6	—	6.1 Ta
GMR235	78.7	2.3	—	9	—	2.6	4.6	2.8	—
Inconel 700	67.7	4.1	13	6.8	—	2.2	6	0.2	—
Inconel 713C	80.4	3.4	—	9.7	—	2.7	1.2	—	2.6Cb
Inconel X-750	77	2.1	—	3.3	—	—	11	1.9	4.7Cb
IN100	68.6	3.3	10.7	7.1	—	1.3	7.7	—	1.3V
M200	65.8	2.7	7.5	6.8	12.5	—	3	—	1.7Cb
Nicrotung	69.1	3.1	6.6	7.2	7.5	—	6.5	—	—
Nimonic 115	72	4	8.4	8	—	1.1	6.5	—	—
René41	77.9	3.3	2.5	4.5	—	2.3	9.5	—	—
TRW1900	69.6	3.6	6.8	8.3	8.5	—	1.2	—	2Cb
Udimet 500	75.6	2.8	6	6.8	—	1.8	7	—	—
Udimet 700	72.8	2.6	8.8	7	—	1.6	7.2	—	—
Unitemp 1753	72.1	1.2	2.9	5.6	5.9	0.5	9.9	1.9	—
Waspaloy	77.8	2.3	3	4.7	—	1.2	11	—	—

表 11 一些镍合金 γ 相的成分(%)

合 金	Ni	Cr	Co	Al	W	Mo	Ti	Fe
B-1900	55.8	16.4	16.4	2.4	—	9	—	—
GMR 235	61.4	18.8	—	1.8	—	5.4	0.5	12.1
Inconel 700	41.6	17.7	33.3	1.9	—	4	0.8	0.7
Inconel 713C	66.8	22.6	—	3.9	—	6.6	0.1	—
Inconel X-750	74.9	16.3	—	0.3	—	—	1	7.5
IN100	46	22	24	2.3	—	5.3	0.4	—
M200	56.4	17.3	12.9	1.4	12	—	—	—
Nicrotung	52.6	22.5	14.9	0.4	8.8	—	0.8	—
Nimonic 115	47.5	24.4	20.5	2.2	—	4.9	0.5	—
René 41	51	23.6	12.8	0.6	—	11.4	0.6	—
TRW 1900	49.8	21.5	15.5	3.5	9.4	—	0.3	—
Udimet 500	41.5	26	25.9	1.1	—	5	0.5	—
Udimet 700	42.9	22.3	24.4	2.5	—	6.6	1.3	—
Unitemp 1753	48.4	19.6	8.8	1.1	8.3	1.7	0.9	11.2
Waspaloy	54.7	22.5	16.4	0.5	—	5.3	0.6	—

表 12 一些镍合金 γ' 相的分子式

合 金	分 子 式
B-1900	$Ni_{2.72}Co_{0.28}Cr_{0.12}Al_{0.69}Ti_{0.07}Mo_{0.09}Ta_{0.08}$
GMR235	$Ni_{2.84}Fe_{0.11}Cr_{0.08}Al_{0.7}Ti_{0.2}Mo_{0.68}$
Inconel 700	$Ni_{3.48}Co_{0.47}Fe_{0.01}Cr_{0.17}Al_{0.55}Ti_{0.27}Mo_{0.06}$
Inconel 713C	$Ni_{2.95}Cr_{0.09}Al_{0.78}Ti_{0.06}Cb_{0.06}Mo_{0.06}$
Inconel X-750	$Ni_{2.93}Fe_{0.08}Cr_{0.09}Al_{0.27}Ti_{0.52}Cb_{0.11}$
IN100	$Ni_{2.49}Co_{0.39}Cr_{0.13}Al_{0.56}Ti_{0.34}V_{0.06}Mo_{0.08}$
M200	$Ni_{2.64}Co_{0.3}Cr_{0.12}Al_{0.59}Ti_{0.15}Cb_{0.04}W_{0.18}$
Nicrotung	$Ni_{2.68}Co_{0.25}Cr_{0.18}Al_{0.6}Ti_{0.3}W_{0.09}$
Nimonic 115	$Ni_{2.6}Co_{0.31}Cr_{0.16}Al_{0.62}Ti_{0.29}Mo_{0.02}$
René 41	$Ni_{2.91}Co_{0.09}Cr_{0.14}Al_{0.37}Ti_{0.44}Mo_{0.06}$
TRW 1900	$Ni_{2.68}Co_{0.26}Cr_{0.15}Al_{0.7}Ti_{0.06}Cb_{0.06}W_{0.1}$
Udimet 500	$Ni_{2.77}Co_{0.22}Cr_{0.12}Al_{0.54}Ti_{0.31}Mo_{0.04}$
Udimet 700	$Ni_{2.66}Co_{0.32}Cr_{0.11}Al_{0.56}Ti_{0.32}Mo_{0.04}$
Unitemp 1753	$Ni_{2.74}Co_{0.11}Fe_{0.08}Cr_{0.06}Al_{0.47}Ti_{0.45}W_{0.07}Mo_{0.02}$
Waspaloy	$Ni_{2.88}Co_{0.11}Cr_{0.09}Al_{0.38}Ti_{0.51}Mo_{0.03}$

根据很多试验数据, 有人已初步归纳镍基高温合金中 γ 相与 γ' 相含量的计算方法如下^[47]。

1. 将合金的化学成分由重量百分数化成原子百分数。
2. 扣除碳化物含量, 碳量的一半形成 MC 形式的碳化物, 另一半形成 $M_{23}C_6$ 形式的碳化物。MC 形式的碳化物一般分子式为 $Ti_{0.5}(Nb+Ta)_{0.5}C$, 当无 Nb、Ta 时则为 TiC , 无 Ti 时则为 $(Nb+Ta)C$ 。 $M_{23}C_6$ 形式的碳化物分子式一般为 $Cr_{21}(Mo+W)_2C_6$ 。
3. 扣除硼化物, 假定硼化物的形式为 M_3B_2 , 具体来说一般为 $(Mo+W)_{1.5}Ti_{0.45}Cr_{0.75}Ni_{0.3}B_2$, 当合金无 Ti 时, 可用 $(Nb+Ta)$ 代替 Ti。
4. 初步计算一下 γ' 量, 假定剩下的 Al、Ti、Nb、Ta 形成 γ' 相时的分子式为 $Ni_3(Al, Ti, Nb, Ta)$, 其余的元素则都是形成 γ 相。