

# 铸造镍基高温合金枝晶间 强化机理的研究

蔡玉林

郑运荣

## 一、前言

近十五年来,在镍基高温合金的发展中,铸造镍基高温合金的进展是很突出的。相继出现了许多高强度、抗高温蠕变的合金,并已用于航空燃气涡轮热端部件。但是,铸造镍基高温合金有一个共同的问题,就是在中温( $650^{\circ}\text{C}\sim 815^{\circ}\text{C}$ )范围内存在一个低的塑性和强度区,即所谓“塑性谷”,在Ⅰ阶段蠕变过程中往往引起零件过早破坏。然而,涡轮叶片的榫根和整体铸造涡轮的轮缘正好在这一温度范围工作。因此,关于铸造镍基高温合金的中温强度和塑性问题,引起冶金工作者的注意。

最近十年来,有关铸造镍基高温合金的中温强度和塑性问题,成为许多研究者的探讨和攻克的目标。已经从三个方面着手解决这一问题——设计、工艺和合金化。在工艺方面,定向凝固技术和预冷法都可得到较好的效果。定向凝固技术较一般壳模铸造复杂,而且成本较高;预冷法对于大截面和叶片榫头获得细的枝晶和晶粒是困难的,而且过快的冷却速度会引起叶身的疏松。因此,用合金化的方法来提高铸造镍基高温合金的中温强度和塑性,将是一有效的途径。

从一九六八年开始,Carl H. Lund等人<sup>(1)</sup>首先提出在铸造镍基高温合金里添加铪,在六种不同类型的商用合金里添加铪提高了它们的中温强度和塑性。相继出现了十几种在老牌号合金的基础上加铪的商用合金<sup>(1-4)</sup>。后

来又出现了一些改型的加铪合金<sup>(5-9)</sup>。

在探讨铪对组织和性能的影响、改善中温强度和塑性的机理方面也进行了大量研究工作。英美等国的研究者,从一九七一年开始相继发表了十几篇论文<sup>(10-17)</sup>。

在西德,从七四年左右开始,在研究一系列高钨低铬铸造高温合金的同时,也进行了加铪的研究工作<sup>(18-19)</sup>。

镍基高温合金中加入少量硼和锆,以便改善高温持久强度和塑性已经成为惯例。在铸造镍基高温合金中,绝大部份加入 $0.05\sim 0.1\%$  锆和 $0.01\sim 0.02\%$  硼作为“微量添加”元素。近年来,为改善镍基高温合金的加工性能和塑性,合金元素锆已突破“微量添加”范围,出现了含有 $0.6\%$ 、 $1.0\%$ 和 $1.5\%$  锆的M22、TAZ-8B、WAZ-20等合金<sup>(20)</sup>。并有几位研究者, Penrice、Duhl和Parry等人<sup>(21-24)</sup>初步探讨了强化机理。在这方面的研究工作远不及加铪方面广泛和深入,尚未引起人们的足够重视。

在铸造镍基高温合金中,硼多年来一直未突破“微量添加”范围。Baldwin等人于1968年开始制定了添加硼的研究大纲<sup>(25)</sup>。最近国外发表的文献<sup>(26)</sup>也证实了高硼( $0.15\%$ )对提高铸造镍基高温合金的中温强度和塑性有较好的效果,并提出了可能的强化机理,并且由Sorcery金属公司发展了六种高硼的商用合金。自1967年起,冶金部钢铁研究院,上海钢铁研究所和三机部六二一所在高合金化的铸造

镍基高温合金中，首先在 K19 合金中大量添加硼，提高了 760℃ 持久强度和塑性〔27〕，接着进行了硼和铪的复合添加的研究工作，发展了一种新合金 K19H〔28〕。

在我们的工作中，发现铸造镍基高温合金的断裂大多数是沿晶和穿晶混合型。无论沿晶段和穿晶段都是沿枝晶间断裂的，枝晶间是薄弱环节。因此采用合金化的方法来进一步强化枝晶间具有实际意义。由于铪、锆和硼等元素

与镍的原子半径相差较大 ( $>\pm 20\%$ )，在镍中的溶解度很低，是适用于强化晶界的元素〔29〕。我们设想以较多的量加入这些元素，使其偏析于枝晶间而起强化作用，因此综合利用光学显微镜、电子显微镜、扫描电子显微镜、电子探针、电子衍射、X 光衍射、化学相分析和示差热分析等方法，着重探讨了这三个元素在铸造镍基高温合金中的作用及其强化枝晶间的机理。

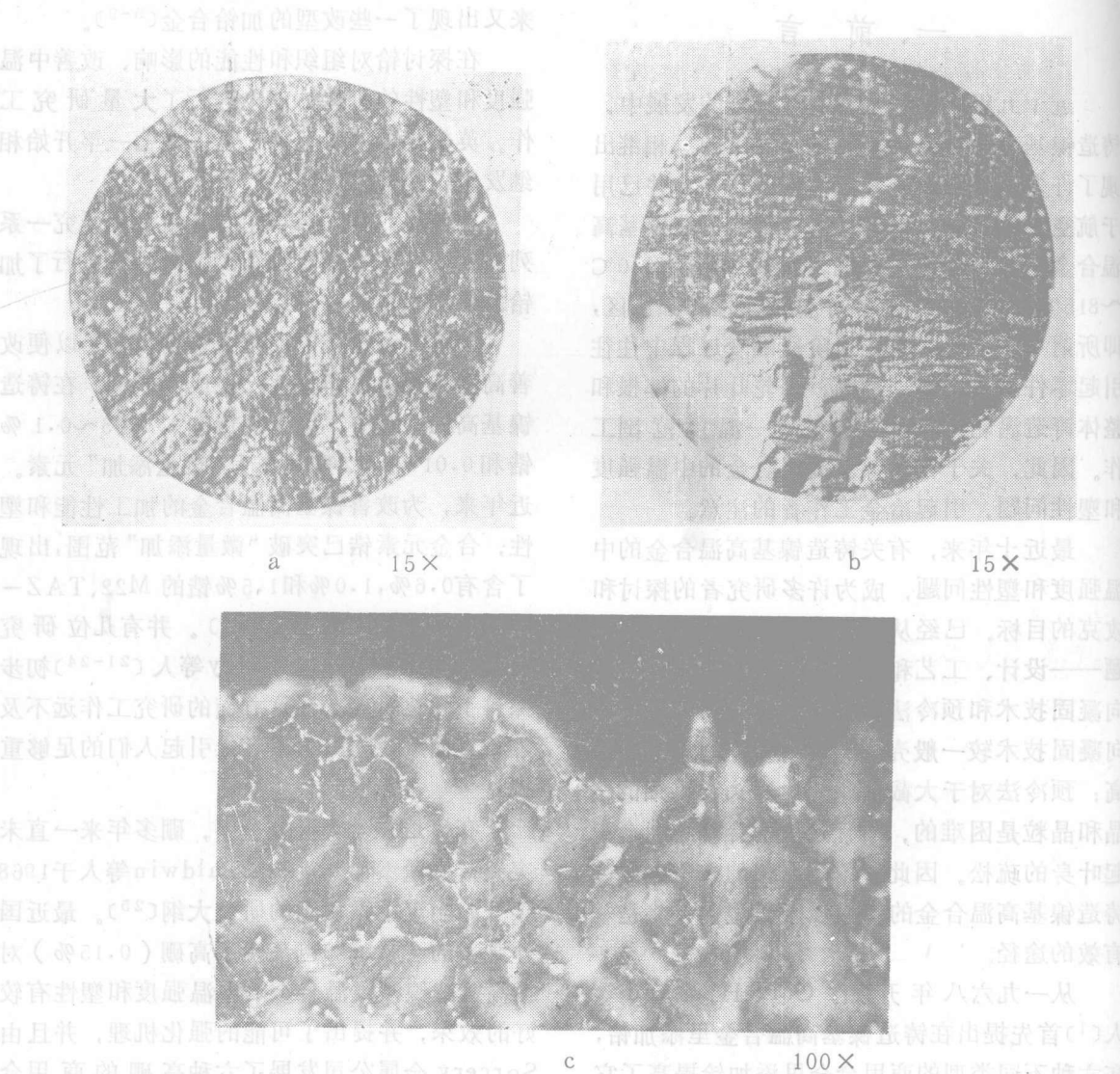


图 1 普通 K5 合金 760℃ 持久断口 (a)，定向凝固 K5 合金  
横向 760℃ 持久断口 (b) 及纵向断口的金相磨面 (c)

## 二、中温断裂特征及

### 铪、锆和硼的影响

#### 1. 中温断裂特征

人们在研究断裂时，往往把它分成穿晶断裂和沿晶断裂，在研究强化时，也常提到强化晶界和晶界状态。总而言之，人们很重视晶界这一概念。

然而，在铸造镍基高温合金中，晶粒往往是比较粗大的，尤其是在持久试样的计算长度内，晶界只占很少一部份。我们发现，在一般情况下无论是所谓穿晶断裂和沿晶断裂都是沿枝晶间断裂，也就是说，中温断裂的主要方式是沿枝晶间断裂。图1是说明沿枝晶间断裂特征的三幅照片。a和b分别是K5合金和K5合金定向凝固横向760℃持久断裂的枝晶状断口（A型断口）。c是横向持久断裂的金相磨面，明显看出沿枝晶间断裂的特征和二次裂纹沿枝晶间发展的情况。

在铸造合金中，必然存在着枝晶，枝晶又与偏析和析出第二相密切相关。在枝晶间这些最后凝固区内，许多杂质元素偏析，还形成了低熔点相和脆性相，降低了枝晶间结合力，使枝晶间成了最薄弱的环节，我们必须通过各种途径加以克服。

鉴于上述原因，在工艺上采取了改变枝晶

形状和尺度的措施：定向凝固（包括快速定向）、预冷法——细化枝晶。定向凝固技术不仅使材料获得没有横向晶界的柱状晶组织，而且使主干有规则地平行应力轴排列起来，这样破断通道必须切断枝晶干、部份地避开了枝晶间这一薄弱环节。图2是定向凝固的K5合金纵向持久试样表面低倍照片，可看出大量二次裂纹被限制在两个主干之间。

除工艺措施外，在合金化方面，强化枝晶间，提高枝晶间结合力，是提高材料性能的重要途径。既然枝晶间是薄弱环节，那么在合金化时，要着重选择强正偏析元素，偏析于枝晶间，改变枝晶间状态，强化枝晶间，提高枝晶间结合力。在这方面，铪、锆和硼有共同之处。我们着重研究了铪、锆和硼的作用和强化机理。

铸造镍基高温合金添加铪、锆或硼强化枝晶间的有力证据是断裂特征的变化。也就是说，由原来的沿枝晶间破断变成穿枝晶破断，或者枝晶间破断和穿枝晶破断的混合。这种断裂特征在断口上观察是出现平面状断口（B型断口）。X光衍射证明，这种断口上的平面是面心立方的（111）面。低倍下观察，这种平面很平整。整个断口由许多块取向不同的平面组成，其尺度范围和试样的晶粒尺寸相对应。有的则出现许多小平台<sup>[30]</sup>。大平面和小平面的尺寸，则取决于试样的晶粒尺度和枝晶的尺度范围。图3是K5H合金的平面状断口。图4是

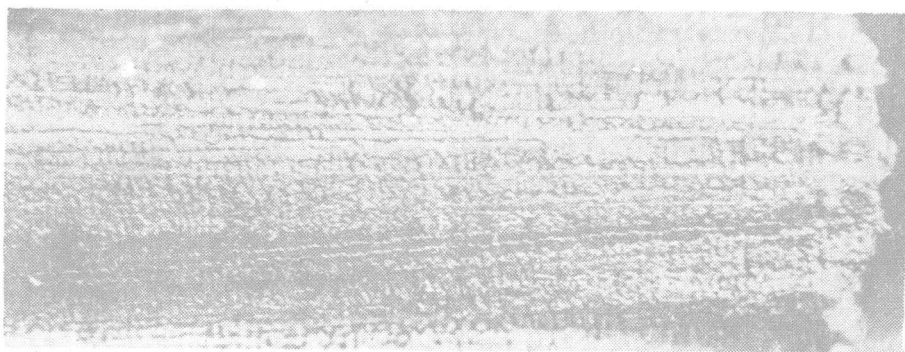


图2 定向凝固K5合金纵向持久试样表面低倍照片 10×

K5H 合金B型断口中大平面和小平面的扫描电镜照片。在微观上来看,这种平面很平整。图4a是氧化皮复盖下的韧窝。图4b是平面上观察的滑移带。

由A型断口特征到B型断口特征的变化,说明了枝晶间得到了强化。由于不再由枝晶间开裂,而在晶内产生广泛的滑移。这种滑移往往在

一个晶粒内或枝晶内,以很慢的速度进行,因此,在这种试样计算长度内往往出现大量的滑移线和滑移集中引起的二次裂纹(图5)。在宏观上看到有明显的缩颈,使其中温持久寿命,延伸率和面缩都有所提高。我们曾研究过A型和B型断口形态及破断机理,详见参考文献<sup>(30)</sup>。

## 2. 共晶 $\gamma'$ 的变化

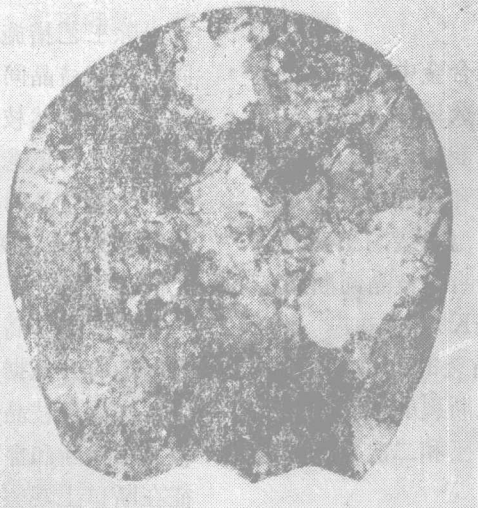
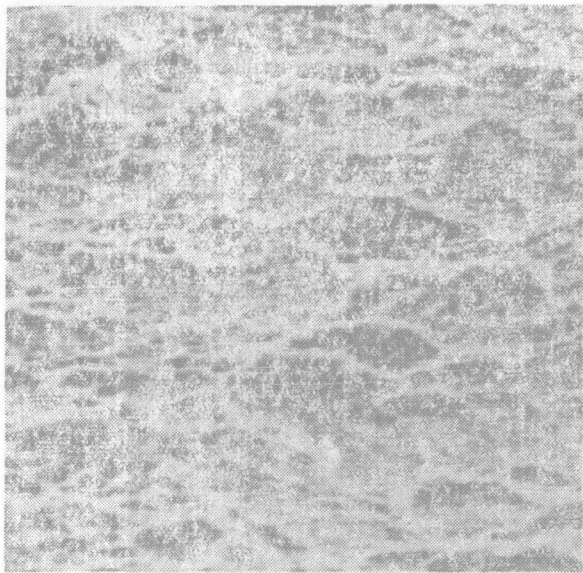
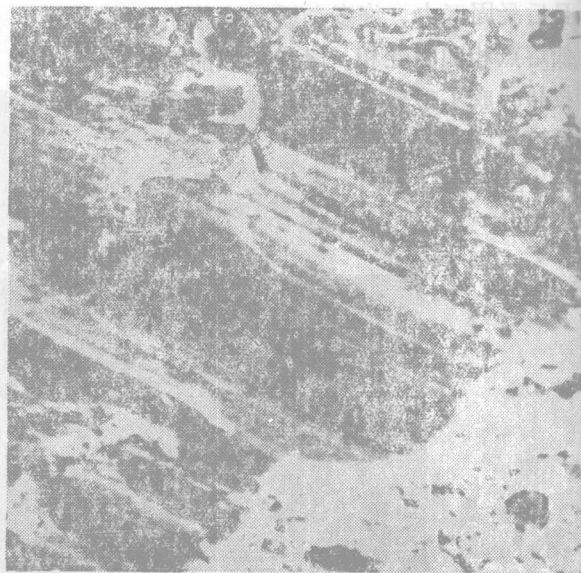


图 3 K5H 合金中温持久试样的B型断口 (平面状断口) 15×



a



b

图 4 K5H 合金 B 型断口中的大平面 (a) 和小平面 (b) 的扫描电镜照片 1000×



在铸造镍基高温合金里,添加一定量的铪、锆或硼,都使共晶 $\gamma'$ 数量有显著增加,对 $\gamma'$ 总量影响不大。表1给出了几种合金分别添加不同量铪、锆和硼对共晶 $\gamma'$ 体积百分数的影响。一般来说,加入0.5%锆,1.3~1.5%铪或0.15%硼可使共晶 $\gamma'$ 体积百分数提高一倍以上。在同一合金里添加不同量的铪和锆与共晶 $\gamma'$ 体积百分数的关系见参考文献<sup>[31]</sup>。在K19合金中加入1%锆,共晶 $\gamma'$ 体积百分数可达20%;加入1.6%铪,共晶 $\gamma'$ 体积百分数可达17%。以加入等重量的锆和铪为基准、锆比铪的作用几乎强一倍。图6是锆和铪量对K19合金共晶 $\gamma'$ 体积百分数的影响。

在添加锆和铪的铸造镍基高温合金里,不仅仅共晶 $\gamma'$ 体积百分数增加,而且锆和铪也进

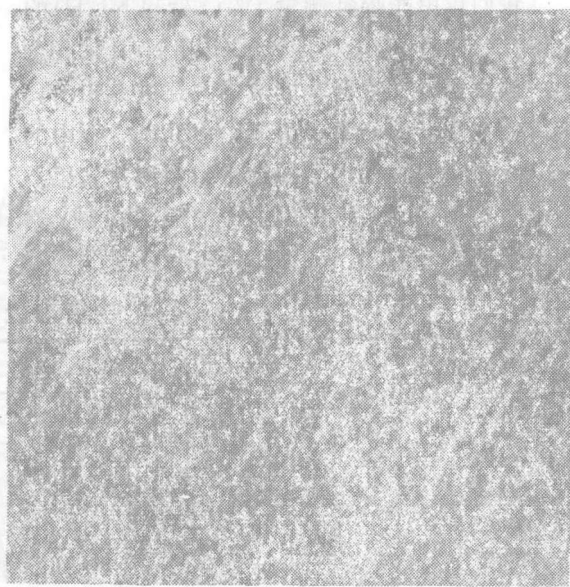
入共晶 $\gamma'$ 。从合金化角度来看,共晶 $\gamma'$ 中的强化元素高于二次析出的 $\gamma'$ 。电子探针结果证实,含有1%锆的601合金和K9(SFG-2)合金,共晶 $\gamma'$ 中的锆可达0.8~1%;K19合金加入1.6%铪后,共晶 $\gamma'$ 中的铪量可达3~5%。也就是说,铪的合金化强化效果比锆强得多。

共晶 $\gamma'$ 实际上是由液态析出的 $\gamma + \gamma'$ ,心部是很细的 $\gamma + \gamma'$ ,周围是较粗大的 $\gamma'$ 。图7示出了添加锆、铪和硼的K5合金的共晶 $\gamma'$ 形态。一般都是葵花状,分布于枝晶间。图8是共晶 $\gamma'$ 布满整个枝晶间的低倍照片。

我们在研究K19H合金断裂特征与显微组织关系时发现,无论是穿过共晶 $\gamma'$ 或在其边缘开裂的区域都具有较好的塑性断裂特征<sup>[28]</sup>。用扫描电镜观察断面与金相磨面相交线附近区域证实,无论是室温冲击,拉伸还是760°C拉伸或持久试样上,共晶 $\gamma'$ 区的断裂处都是明显的韧窝(图9)。



a



b

图5 K5H合金760°C持久试样计算长度内的滑移线和滑移集中引起的二次裂纹

a—低倍照片 15×

b—扫描电镜照片 100×

3. 金属间化合物Ni<sub>5</sub>Zr、Ni<sub>5</sub>Hf 和硼化物  
M<sub>3</sub>B<sub>2</sub>

我们发现, Ni<sub>5</sub>Zr和Ni<sub>5</sub>Hf 是镍基合金加钎和加锆后出现的新相, 它们都是面心立方的金属间化合物, 一般均呈蜂窝状, 出现在枝晶间、共晶  $\gamma'$  边上等后凝固区。从图 10 可看出 Ni<sub>5</sub>Zr和Ni<sub>5</sub>Hf 的形态。在镍基合金中通常加入 0.1% 锆就可能出现 Ni<sub>5</sub>Zr。因为锆在  $\gamma$  和  $\gamma'$  里的溶解度都比较低, 它强烈偏析于枝晶间或晶间而容易形成 Ni<sub>5</sub>Zr。钎在  $\gamma'$  的溶解度较锆高, 因此合金中加入 0.3~0.4% 钎后才能出现 Ni<sub>5</sub>Hf。为了比较锆和钎形成金属间化合物的倾向, 我们分别在同一合金加入不同量的锆和钎, 测量 Ni<sub>5</sub>Zr和Ni<sub>5</sub>Hf 量, 从而得出 Ni<sub>5</sub>Zr或 Ni<sub>5</sub>Hf 与锆或钎量的对应关系。图 11 是 412 合金加入锆或钎所测得的这种对应关系。由图 11 可知, 锆形成 Ni<sub>5</sub>Zr 的倾向比钎形成 Ni<sub>5</sub>Hf 的倾向强烈得多。

我们用电子探针测量了 Ni<sub>5</sub>Zr和 Ni<sub>5</sub>Hf 的成份。(411, 412)合金中的 Ni<sub>5</sub>Zr 和 Ni<sub>5</sub>Hf 除含镍、锆或钎外, 视合金成份不同还进入钼、钨、钴、铬、铌和钛等元素。表 4 给出几种合金中的 Ni<sub>5</sub>Zr和Ni<sub>5</sub>Hf 的电子探针半定量测量结果。由表 2 可知, Ni<sub>5</sub>Zr 和 Ni<sub>5</sub>Hf 中钼、钨、钴、铬等元素随合金中钼、钨、钴、铬等元素量的增减

而增减。  
为了测定 Ni<sub>5</sub>Zr和Ni<sub>5</sub>Hf 的结构和点阵常数, 我们参照电子探针半定量结果, 用真空感应炉熔炼合金化的 Ni<sub>5</sub>Zr和 Ni<sub>5</sub>Hf, 然后用粉末法或掠射法进行 X 光衍射。所得的结果连同 ASTM 卡片 10-229、17-27 列入表 3 中。从表 3 明显看出, 实验结果与 ASTM 卡片中的 Ni<sub>5</sub>Zr和Ni<sub>5</sub>Hf 基本吻合。而且, 从含 4.4% 锆的 601 合金中电解萃取残渣的 X 射线衍射也得到相似的结果, 从而证实了合金中加锆或钎形成的金属间化合物是 Ni<sub>5</sub>Zr或 Ni<sub>5</sub>Hf。

此外, 用萃取复型进行电子衍射也进一步证明合金加钎后形成的金属间化合物是 Ni<sub>5</sub>Hf。图 12 是含 1.6% Hf 的 K19H 合金的萃取复型照片和它的电子衍射花样。

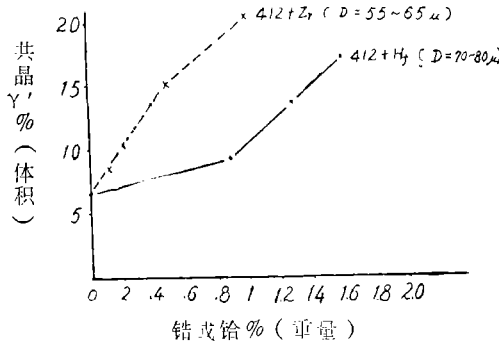
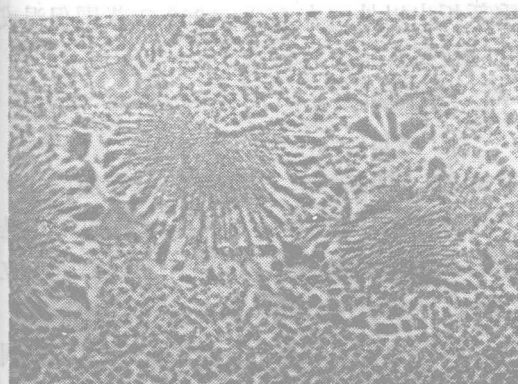


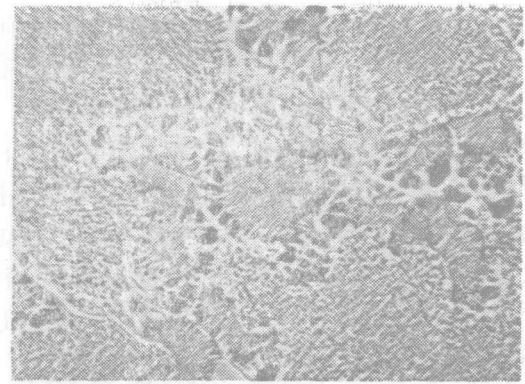
图 6 锆和钎对 K19 合金共晶  $\gamma'$  体积百分数的影响

表 1 几种合金的共晶  $\gamma'$  体积百分数

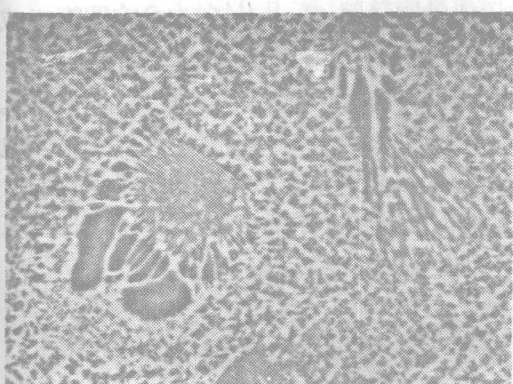
合 金	钎	锆	硼	平均枝晶间距 $\mu$	共晶 $\gamma'$ %
K19	—	0.1	0.06	70~80	6~7
K19Z	—	0.5	0.06	55~65	15
K19H	1.3	0.1	0.06	70~80	13.5
K9(SFG-2)	—	0.1	0.015	60~70	0.2
K9Z	—	0.56	0.015	60~70	5.3
K3	—	0.1	0.01	70~80	0.7
K3H	1.4	0.1	0.01	70~80	7
K5	—	0.1	0.015	70~80	2
K5H	1.41	0.1	0.023	70~80	5.7
K5Z	—	0.5	0.024	70~80	5.1
K5HZ	0.7	0.32	0.021	70~80	4.6
K5B	—	0.12	0.16	70~80	6.1



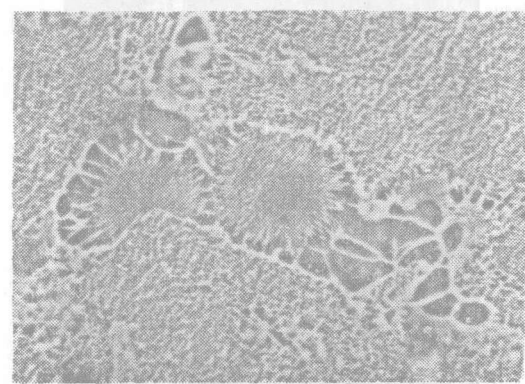
a



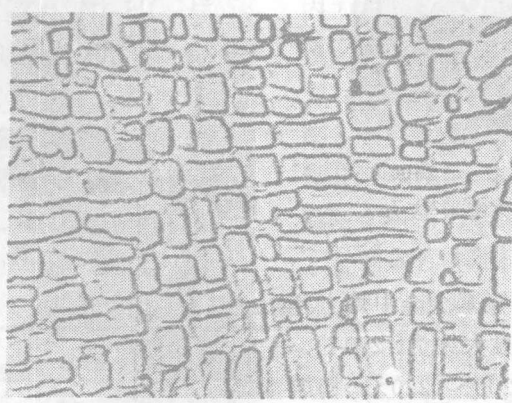
b



c



d



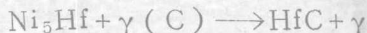
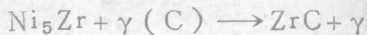
e

图 7 添加锆、铅和硼的合金的共晶 $\gamma'$ 形态 (电镜照片是花芯部)

a—K5H; b—K5B; c—K5HZ; d—K5Z;

e—K5Z; a、b、c、d为1000 $\times$ , e为12000 $\times$

并重新析出以外, 在 900~1200℃ 范围保温或应力时效还发生下述反应:



温度越高, 时间越长, 这种反应越彻底。

在参考文献<sup>[31]</sup>中, 我们证实了 $\text{Ni}_5\text{Hf}$ 是塑性相, 这可能由于 $\text{Ni}_5\text{Hf}$ 、 $\text{Ni}_5\text{Zr}$ 是面心立方结构, 显微硬度不高、有较好的变形能力。因此 $\text{Ni}_5\text{Hf}$ 和 $\text{Ni}_5\text{Zr}$ 分布于枝晶间、共晶 $\gamma'$ 周围, 在滑移和变形过程中可能起塑性调节作用, 松弛应力集中。

添加硼的合金的一个重大变化是形成 $\text{M}_3\text{B}_2$ 硼化物。 $\text{M}_3\text{B}_2$ 成为主要的组成相。 $\text{M}_3\text{B}_2$ 相以骨架状分布于枝晶间、共晶 $\gamma'$ 周围。这些 $\text{M}_3\text{B}_2$ 硼化物由 $\gamma'$ 包围着。这样, 由 $\gamma'$ 包围着的 $\text{M}_3\text{B}_2$ 和大量 $\gamma'$ 共晶布满整个枝晶间。图14示出由 $\gamma'$ 包围着的 $\text{M}_3\text{B}_2$ 和共晶 $\gamma'$ 。



图 8 002合金的共晶 $\gamma'$ 布满整个枝晶间 200×



图 9 共晶 $\gamma'$ 相断面形态 2500×  
试样经 760℃、70公斤/毫米<sup>2</sup>应力  
持久 306小时断裂

$\text{Ni}_5\text{Zr}$ 和 $\text{Ni}_5\text{Hf}$ 是铸造镍基合金中熔点较低的相。 $\text{Ni}_5\text{Zr}$ 的初熔温度大约为1200℃,  $\text{Ni}_5\text{Hf}$ 的初熔温度大约为1200~1220℃。初熔后的 $\text{Ni}_5\text{Zr}$ 或 $\text{Ni}_5\text{Hf}$ 在随后的空冷过程中以更细的形式析出。伴随着这一反应的是在原来 $\text{Ni}_5\text{Zr}$ 和 $\text{Ni}_5\text{Hf}$ 初熔区内由于锆、铪浓度较高, 往往有利于形成大块状的 $\text{ZrC}$ 或 $\text{HfC}$ 。图13表明了这种情况。

$\text{Ni}_5\text{Zr}$ 和 $\text{Ni}_5\text{Hf}$ 除了在初熔温度以上熔化



图 10  $\text{Ni}_5\text{Hf}$ 和 $\text{Ni}_5\text{Zr}$ 形态 500×  
左上: K19H, 右上: K9Z, 左中: K5Z,  
右中: K6HZ, 左下: 002, 右下: K5H

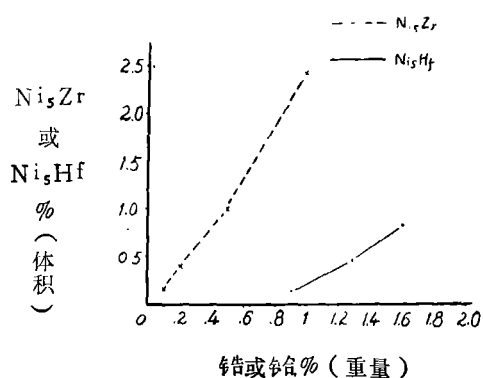
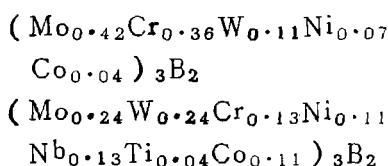


图 11 锆和铪与Ni<sub>5</sub>Zr和Ni<sub>5</sub>Hf的关系

高硼合金中的M<sub>3</sub>B<sub>2</sub>量,随着硼量增加而增加。在标准的K5合金(<0.02%B)中,M<sub>3</sub>B<sub>2</sub>量约为0.1%重量百分数,当硼量达0.18%时,M<sub>3</sub>B<sub>2</sub>量可达1.45%重量百分数。

根据相分析结果,分别可以把K5合金和K19合金的M<sub>3</sub>B<sub>2</sub>碳化物用如下分子式表示:



从分子式中可以看出, M<sub>3</sub>B<sub>2</sub>固结着大量的Cr和Mo等元素。M<sub>3</sub>B<sub>2</sub>和Ni<sub>5</sub>Zr、Ni<sub>5</sub>Hf一样,是铸造镍基高温合金中的低熔点相。K5合金中的硼化物在1210℃初熔。

#### 4. 初生MC碳化物的变化

合金中添加一定量的锆或铪,或者锆和铪复合添加,使合金中的MC碳化物发生变化;改变MC碳化物形态,改变MC碳化物成份。因

而在X光衍射和电子衍射谱上测出不同的点阵常数的MC。

众所周知,在铸造镍基高温合金中一般含有0.1%以上的碳。如果合金中含有铌、钽、钛等元素,则初生碳化物呈骨架状或条状。其成份以铌、钽或钛为主。同时进入一定量的钨和钼等元素。我们称这种MC碳化物为MC(1)。其晶格常数随铌、钽或钛量的变化而变化。

这些合金中加入0.5%以上的Zr或1.0%以上的Hf时,碳化物形态有明显变化,从骨架状变成块状。这种块状碳化物基本上可分成两种,除原来的MC(1)外,还出现了MC(2),即富锆或铪的初生MC碳化物。形成MC(2)的数量和块状化效果,则由所加入的锆或铪量决定。

锆和铪是强烈形成MC碳化物元素,它们与碳的亲合力最强,和铌、钽或钛等元素共同争夺合金中的碳,形成初生MC碳化物。图15示出几种合金加铪、加锆或锆和铪复合添加后MC(1)和MC(2)形态。表4给出几种加铪、加锆或复合添加的合金MC(1)和MC(2)成份。

由于添加锆和铪改变MC的形态和成份,分别对改善合金的塑性和稳定组织是有利的。因为MC是脆性相,合金的裂纹形成往往也与MC碳化物有关。P.S.Kotval<sup>[10]</sup>等人认为,垂直于应力轴并起源于骨架状碳化物的裂纹,一旦发生,骨架状碳化物的连续网促使快速开裂和蔓延。这样,MC碳化物提供了一个沿碳化物裂纹以脆性方式蔓延的区域,在断口上看到具有解理特征的、骨架状脆性断口。而

表 2 几种合金中Ni<sub>5</sub>Zr和Ni<sub>5</sub>Hf的电子探针结果

合 金	相	Ni	Zr	Hf	Mo	W	Co	Cr	Nb	Ta	Ti
SFG-2+Zr	Ni <sub>5</sub> Zr	54	13.2	—	11	—	9.3	2.1	—	1.5	—
411+Zr	Ni <sub>5</sub> Zr	63	13.4	—	1.6	5.7	8.0	2.4	1.3	—	—
413+Zr	Ni <sub>5</sub> Zr	58	15.7	—	—	9.5	6.8	5.6	—	—	—
601+Zr	Ni <sub>5</sub> Zr	64	18.5	—	3.0	1.6	6.1	1.0	4.1	—	1.9
412+Hf	Ni <sub>5</sub> Hf	55	—	24.5	—	2.8	13.6	3.5	—	—	0.6
K3+Hf	Ni <sub>5</sub> Hf	57	—	26.0	5.8	2.3	3.9	4.1	—	—	1.7

注:空白格为未测



表 3  $\text{Ni}_5\text{Zr}$ 和 $\text{Ni}_5\text{Hf}$ 的X光衍射结果

HKL	ASTM17—27		合金化 $\text{Ni}_5\text{Hf}^*$		ASTM10—229		合金化 $\text{Ni}_5\text{Zr}^{**}$		5%Zr—411		4.4%Zr—601 <sup>***</sup>	
	d	I/I <sub>0</sub>	d	I/I <sub>0</sub>	d	I/I <sub>0</sub>	d	I/I <sub>0</sub>	d	I/I <sub>0</sub>	d	I/I <sub>0</sub>
111	3.82	30			3.85	30	3.86	30				
200	3.31	30			3.34	30						
220	2.35	60	2.35	30	2.36	80	2.36	40	2.39	30	2.33	30
311	2.007	100	2.025	100	2.024	100	2.025	100	2.00	100	2.02	40
222	1.920	50	1.97	40	1.928	80	1.93	40	1.93	25		
400					1.67	30						
331	1.528	30			1.53	30			1.52	25		
420	1.489	30			1.47	30					1.49	6
422	1.361	50	1.36	20	1.36	60	1.39	30	1.37	25	1.37	10
333												
511	1.283	60	1.26	40	1.29	80	1.285	30	1.28	30	1.28	
440	1.18	60			1.18	80	1.18	30	1.17	30	1.19	30
531	1.128	20										
600												
442	1.113	20			1.116	30					1.11	
620	1.055	40	1.069	60	1.06	60	1.07	30	1.06	25	1.04	10
533	1.018	50	1.024	50	1.02	60	1.01	30	1.01	20	1.03	10
622	1.007	40			1.01	60	1.00	30	0.99	25	1.01	10
711												
551	0.935	20										

\* 合金成分为：Ni—24.5%Hf, 13.6%Co, 3.5%Cr, 3.0%W。

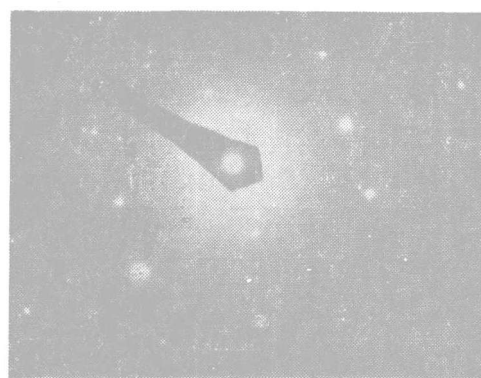
\*\* 合金成分为：Ni—18%Zr, 7%Co, 5%W, 3%Cr。

\*\*\* 采用 10% $\text{HCl}$ —甲醇溶液电解萃取粉末进行X光衍射。



a

6000×

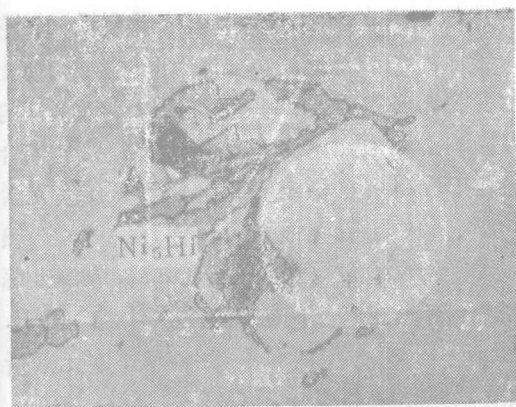


b

图 12 含1.60%Hf的412合金中 $\text{Ni}_5\text{Hf}$

a——萃取复型

b——电子衍射花样，衍射花样的晶带轴为 $[112]$



a



b

图 13 加入0.5%Zr (a) 和加入1.5%Hf (b) 的K19合金经1210°C/2小时处理, 初熔后析出的块状ZrC和HfC 1000×



图 14 高硼合金的枝晶间的 $M_3B_2$ 和共晶 $\gamma'$ K5B合金 1000×

合金形成块状MC碳化物, 就不致于提供裂纹蔓延的通道, 从而提高合金塑性。

由于碳化物成份的改变, 对稳定组织有贡献。大量观察结果表明, 在整个温度范围内,  $MC(2)$  最稳定, 不分解。 $MC(1)$  则分解成  $M_6C$  和  $M_{23}C_6$  碳化物。而且在高温蠕变或热暴露过程中, 还会大量沉淀  $MC(2)$ , 在1210~1220°C完全固溶处理时, 还会析出大块状的  $MC(2)$  (见图13), 由此可见  $MC(2)$  是稳定的。在镍基高温合金中, 在热暴露过程中, 有如下反应:

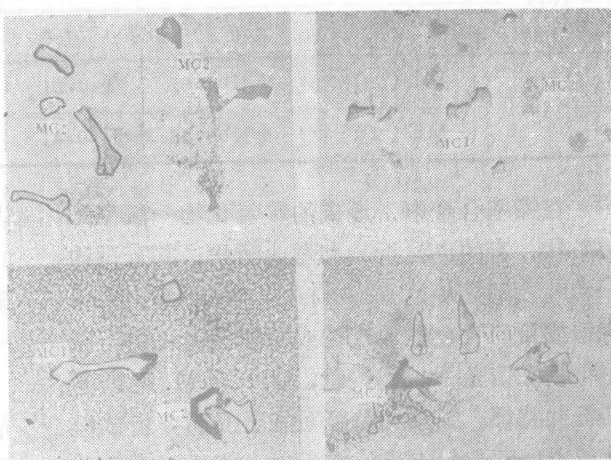
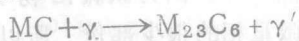


图 15 初生MC碳化物:  $MC(1)$ 和 $MC(2)$ 形态

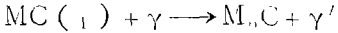
左上: K5HZ合金

右上: K5H合金

左下: 002合金

右下: K19H合金 500×

我们认为，在含有锆或铪、或者锆和铪复合添加的合金里更确切地应该是



因此认为，形成稳定的MC(2)是抑制  $M_nC$  和  $M_{13}C_6$  的原因之一。

### 5. 碳硫化物

镍基高温合金中含微量硫是不可避免的，这是由于原材料中带进来的。通常都规定含硫量小于100或150ppm，以便保证合金有较

高的性能。硫在 $\gamma$ 固溶体中的溶解度极低，它偏析于晶界和枝晶间，降低材料塑性。为防止合金变脆，必须添加某些元素，以便抵消硫的有害影响。添加元素必须是与硫有较大的亲和力并能形成高熔点稳定的化合物。ⅢB族元素Ti、Zr、Hf与硫有很强的亲和力，可作为镍基高温合金的添加元素。J.E.Doherty等人综合论述了硫变脆和晶间强度问题〔15〕。E.P. Whelan等人进一步研究了添加ⅢB族元素所形成的碳硫化物和硫化物〔16〕。

表4 几种合金的MC(1)和MC(2)成份

合 金	MC类型	成分				
K5	MC(1)	(Ti0.64	W0.19	Mo0.17)C		
	MC(2)	(Ti0.75	W0.13	Mo0.10)C		
K5H	MC(1)	(Ti0.75	W0.13	Mo0.10)C		
	MC(2)	(Hf0.44	Ti0.36	Mo0.15	W0.05)C	
K5Z	MC(1)	(Ti0.75	W0.13	Mo0.11	Zr0.01)C	
	MC(2)	(Zr0.74	Ti0.21	W0.03	Mo0.02)C	
K5HZ	MC(1)	(Ti0.745	W0.143	Mo0.105	Zr0.004)C	
	MC(2)	(Hf0.43	Ti0.36	Zr0.09	Mo0.07	W0.05)C
K19	MC(1)	(Nb0.53	Ti0.38	W0.07	Mo0.02)C	
	MC(2)	(Nb0.52	Ti0.21	W0.11	Mo0.09	Hf0.07)C
K19H	MC(1)	(Nb0.52	Ti0.21	W0.11	Mo0.09	Hf0.07)C
	MC(2)	(Nb0.46	Hf0.41	Ti0.09	W0.02	Mo0.02)C

在镍基合金中，形成的碳硫化物一般呈细长条状，有的也呈折断和弯曲条状，其宽度约1~5 $\mu$ ，长度从十几个 $\mu$ 到几十个 $\mu$ 不等。在含有锆或铪的合金里形成锆或铪的碳硫化物。碳硫化物在偏光下呈亮黄色，而MC和 $M_{13}B_6$ 则不具备此特征。根据此特征可在磨光的分析试样上或电解萃取粉末里，在反射光或透射光显微镜下用偏光研究区别三者。碳硫化物往往出现在枝晶间，和Ni<sub>5</sub>Zr、Ni<sub>5</sub>Hf共存，出现在共

晶 $\gamma'$ 周围，它们与 $M_{13}B_6$ 、MC(2)共存。图16示出碳硫化锆和碳硫化铪的形态和分布。碳硫化锆一般呈很细长的条状，而碳硫化铪较宽一些，较短一些。

最近E.P. Whelan等人用电解分离和X光衍射测量了镍基高温合金中的Ti<sub>2</sub>(SC)和Zr<sub>2</sub>(SC)〔17〕。因为碳硫化物只占镍基高温合金中微量相的很少部份，所以，这些相目前尚未被列入微量相的X光分析之中。

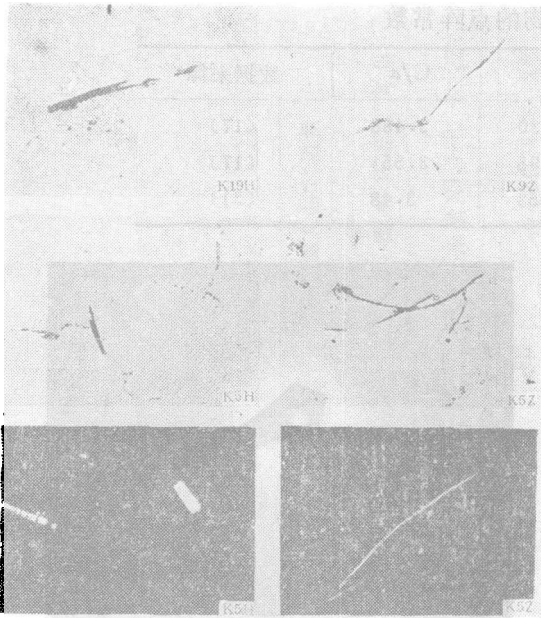


图 16 几种合金的碳化物形态 500×  
左三图为碳化物钎、右三图为碳化物钎

我们用电解分离 X 光衍射、萃取复型电子衍射、电子探针等方法，测定了  $(\text{HfTi})_2\text{SC}$  的面间距和点阵常数及成份。表 5 给出 E. P. Whelan 等人所测的  $\text{Ti}_2(\text{SC})$ 、

$\text{Zr}_2(\text{SC})$  的面间距和目测衍射强度以及我们所测得的  $\text{Hf}_2(\text{SC})$  的面间距和目测强度。目前尚没有  $\text{Hf}_2\text{SC}$  的 X 光衍射结果，只有  $\text{Hf}_2\text{S}$  结果 (ASTM19-540)。我们的结果与上述  $\text{Ti}_2(\text{SC})$  和  $\text{Zr}_2(\text{SC})$  进行了比较。表 6 是这三种碳化物的点阵常数。

此外，我们还用萃取复型电子衍射进一步证实了这种碳化物。图 17 是碳化物的萃取复型和电子衍射花样。

我们用电子探针证实，这种碳化物中含有 Ti，并且证实含有碳。更确切地说，铸造镍基高温合金中形成的碳化物是  $(\text{Hf} \cdot \text{Ti})_2\text{SC}$ 。碳化物非常稳定，它经  $850^\circ\text{C}/1000$  小时， $900^\circ\text{C}/1000$  小时  $1050^\circ\text{C}/200$  小时， $1050^\circ\text{C}/1000$  小时仍不分解。

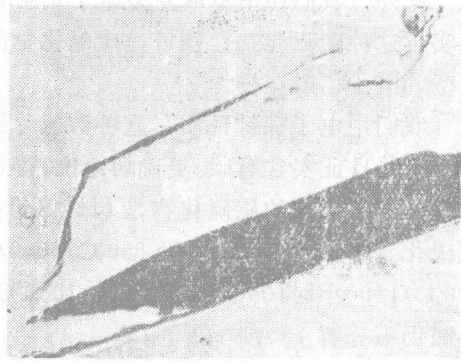
观察大量加钎与不加钎、加钎与不加钎的合金表明，加钎或加钎的合金碳化物量显著增加。不是合金中硫含量的波动，而是由于钎和钎与硫有很强的亲和力，形成稳定的碳化物。这证明合金中大部份硫被钎或钎攫取，从而减少了固溶在合金里的硫量，起着净化枝晶间的作用，提高合金的强度和塑性。

表 5 三种碳化物的面间距和目测强度

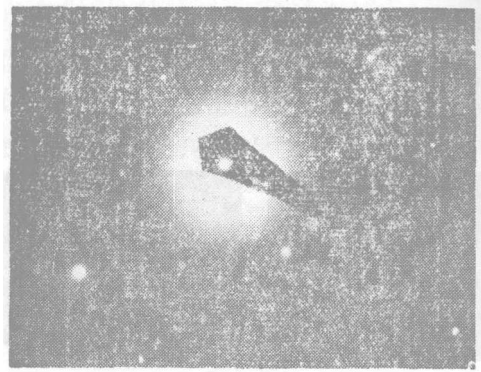
H.K.L	$\text{Hf}_2(\text{SC})$		$\text{Ti}_2(\text{SC})$		$\text{Zr}_2(\text{SC})$	
	d	I/I <sub>0</sub>	d	I/I <sub>0</sub>	d	I/I <sub>0</sub>
100	2.86	强	2.797	中	2.915	中
101	2.75	弱	2.717	弱	2.814	中
103	2.29	强	2.244	强	2.353	强
104	2.06	中	1.988	很弱		
006	1.92	中弱	1.884	很弱		
105	1.75	弱	1.76	很很弱		
110	1.66	中弱	1.615	中		
106	1.58	弱	1.561	中弱	1.690	很弱
114.200.107	1.43	中强	1.399	很弱		
203	1.35		1.315	很很弱		
116	1.29	弱	1.226	中弱	1.365	很弱
109	1.23	弱	1.148	很很弱	1.299	很弱
206	1.13	弱	1.125	很很弱		
210 207			1.06	很很弱	1.066	很弱
213	1.00	中	1.017	中弱		
1011			0.967	很很弱		
209			0.935			

表 6 三种碳硫化物的点阵常数

合 金	$a$	$c$	$c/a$	数据来源
IN-100	3.24	11.30	3.488	[17]
713LC	3.365	11.95	3.551	[17]
412+Hf	3.31	11.53	3.48	[31]



a



b

图 17 碳硫化物的萃取复型和电子衍射照片

a——萃取复型 18000 $\times$ b——电子衍射花样，晶带轴为 $[112]$ 

### 三、枝晶间强化机理的探讨

众所周知,在铸造合金中必然存在着枝晶,枝晶又与偏析和析出第二相密切相关,因此枝晶间成为最薄弱环节。枝晶这个基本单元成为支配合金强度和塑性的重要因素之一。为改善合金的强度和塑性必须从枝晶着手。在改变枝晶状态、强化枝晶间这一薄弱环节方面,采取了一些工艺措施和合金化强化途径。图18示意地说明了枝晶间强化途径。在合金化强化枝晶间方面,主要添加一些和 $\gamma$ 原子半径相差较大、在 $\gamma$ 中的溶解度很低的元素,从而强化枝晶间,例如,铪、锆、硼、铈、钇和镁等元素。我们这里着重讨论添加锆、铪和硼强化枝晶间的机理。

在第二节中已指出,添加铪、锆和硼都使共晶 $\gamma'$ 量显著增加。那么,共晶 $\gamma'$ 强化枝晶间的作用如何以及共晶 $\gamma'$ 的数量、质量、形态

和分布对合金的强度有什么影响,都是需要讨论的。目前,对于共晶 $\gamma'$ 来说,尚存在着不同看法。但是,随着铸造镍基高温合金的发展,越来越多的人认为,共晶 $\gamma'$ 至少在室温到中温这一范围内有利于强度和塑性〔25〕。根据K19H合金所做的结果表明,垂直于应力轴沿脆性相形成的裂纹碰到共晶 $\gamma'$ 往往受阻。它使裂纹难于进一步扩展并使二阶蠕变延长,从而提高合金的寿命和塑性。共晶 $\gamma'$ 本身则是由液态结晶的 $\gamma + \gamma'$ ,共晶 $\gamma'$ 中的 $\gamma'$ 比二次析出的 $\gamma'$ 更强,而且 $\gamma'$ 形成元素铪和锆在共晶 $\gamma'$ 中的溶解度高于二次析出的 $\gamma'$ ,因此其强化作用比二次 $\gamma'$ 大。

这种共晶 $\gamma'$ 尽管具有较高的强度,但是,它和一般的脆性相又不同。从共晶 $\gamma'$ 的断口来看,是塑性断口特征,从而就决定了它分布于枝晶间能够承受较大的应力集中,造成塑性开裂,提高了合金的强度和塑性。

根据我们所做的大量实验结果表明,添加



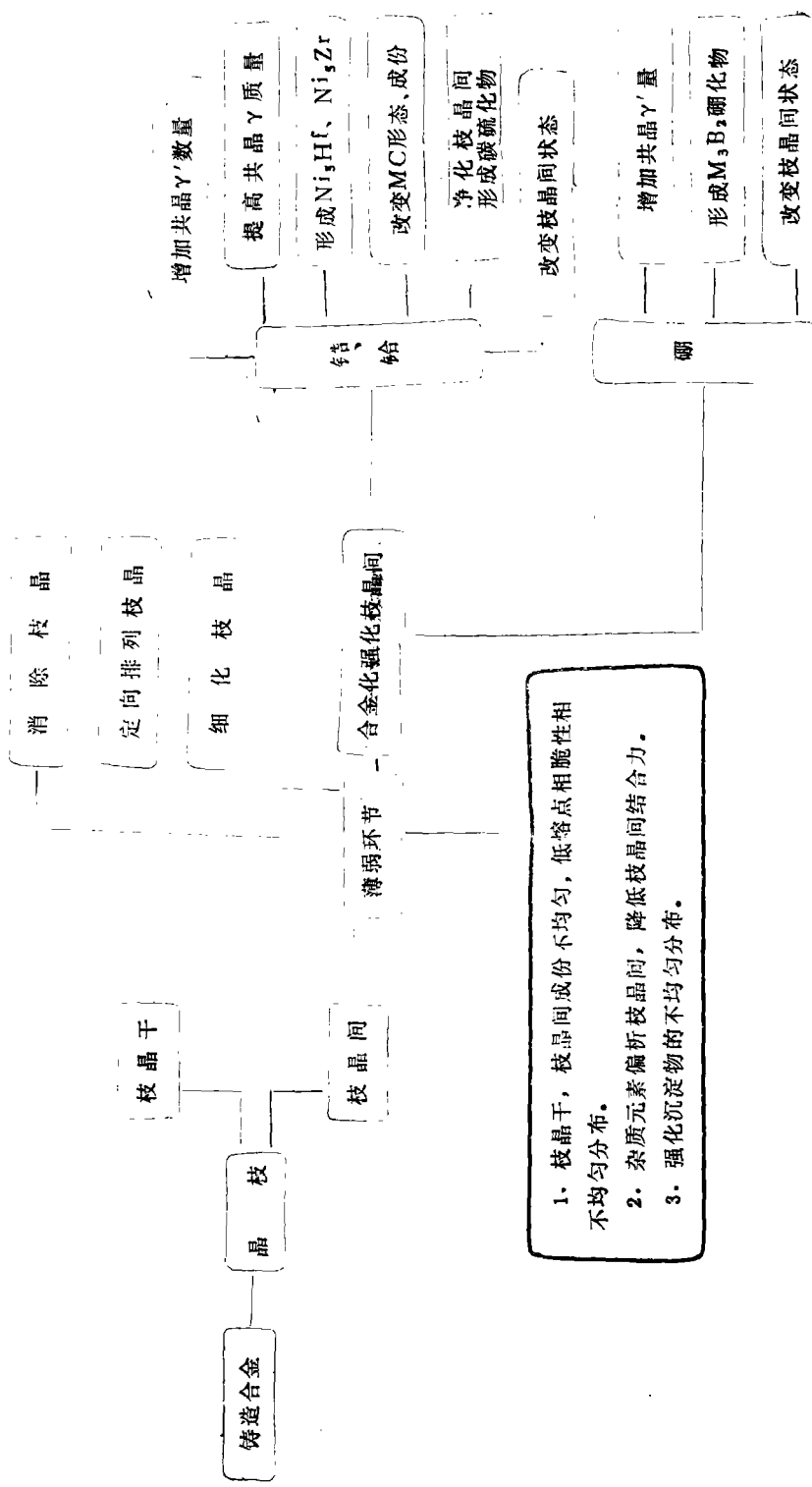


图 18 枝晶间强化的途径

适量的铪、锆和硼，则共晶 $\gamma'$ 量显著增加（见表1），在性能数据上，反映出中强度和塑性大幅度提高。这种中温性能的改善可能与共晶 $\gamma'$ 数量有关。除此之外，我们还对几种高合金化的铸造镍基高温合金的中温强度，塑性与共晶 $\gamma'$ 体积百分数的关系进行了比较。表7给出几种合金的共晶 $\gamma'$ 量和中温持久寿命及塑性的关系。总的趋势告诉我们，共晶 $\gamma'$ 体积百分数多的合金，中温性能好；共晶 $\gamma'$ 低的合金，中温性能差。这些合金的 $\gamma'$ 总量都在90%重量百分数左右。尽管在 $\gamma'$ 的质量方面——成份方面有一些差别，至少能说明共晶 $\gamma'$ 对中温强度和塑性是有利的。在K19H合金中，当 $D=50\mu$ 时，共晶 $\gamma'$ 体积百分数可达25%，它的760°C、73.8公斤/毫米<sup>2</sup>应力下持久寿命可达196小时；950°C、26公斤/毫米<sup>2</sup>应力下持久寿命可达101

小时。这属于水平较高的高温强度和中温强度的合金。在强调共晶 $\gamma'$ 数量时，需要说明的是，共晶 $\gamma'$ 的数量、质量、形态和分布四者是不能分割开的。在论述共晶 $\gamma'$ 数量时，并不是说，共晶 $\gamma'$ 越多越好。我们所做的实验结果表明，K5合金当提高Al和Ti量（ $Al+Ti=9.77$ ）使共晶 $\gamma'$ 量增加或大幅度提高合金中的铪和铪含量时，使共晶 $\gamma'$ 过量增加，反而使中温强度和高温强度都下降。一般来说，希望共晶 $\gamma'$ 多而分散，呈小葵花状，布满整个枝晶间，不希望共晶 $\gamma'$ 集中呈大块或呈“光板”状<sup>[33]</sup>。

众所周知，铸造镍基高温合金添加铪、锆和硼使共晶 $\gamma'$ 量增加。但是，为什么使共晶 $\gamma'$ 量增多和通过什么机理使共晶 $\gamma'$ 增多，是值得探讨和研究的。一般认为，铪和锆使共晶 $\gamma'$ 增多是由于这两个元素是形成 $\gamma'$ 元素，又偏析于

表7 几种合金共晶 $\gamma'$ 体积百分数与中温持久寿命、塑性的关系

合金	共晶 $\gamma'$ 体积百分数	应力 公斤/毫米 <sup>2</sup>	持久寿命 小时	延伸率 %	固缩率 %
K9 (SFG—2)	1~2	66	71	5.9	8.4
M17G	2.5*	66	162.5	—	—
K5	2~3	66	169	4.0	7.7
K5H	7	66	250	8.6	17.6
K5B	9	66	341	8.0	8.0
K19	12	66	>300	—	—
K19	12	70	96	5.1	6.4
K19H	25	70	424	—	—
K19H	25	73.8	196	4.3	7.4

\* 测量部位为叶片排气边缘，其余均为持久试样的工作部分。

枝晶间，进入共晶 $\gamma'$ ，因而提高共晶 $\gamma'$ 量；关于添加硼提高共晶 $\gamma'$ 量的原因，Maxwell等人<sup>[26]</sup>提出，加硼使共晶 $\gamma'$ 量显著增加是由于这类低碳高硼合金的碳量低，原来由碳固结在初生MC碳化物里的钛、铌、钽和铪等元素释放出来，使共晶 $\gamma'$ 量增加。

根据我们的实验结果认为，上述两个原因只是部分原因。由于低碳所释放出来的钛、铌

钽和铪等元素不足以使共晶 $\gamma'$ 有这样显著的增加。在K5合金中，0.15% C结合合金中0.29% Ti。在K5H合金中，0.15% C结合合金中0.24% Ti，0.28% Hf，占合金中全部钛的10%，全部铪的15%。这些钛和铪使共晶 $\gamma'$ 量的增加不会大于1%体积百分数。表8的数据更有力地说明了这一结论。

表 8 不同碳和硼量的K5B合金的共晶 $\gamma'$  ( $D=70\sim 80\mu$ )

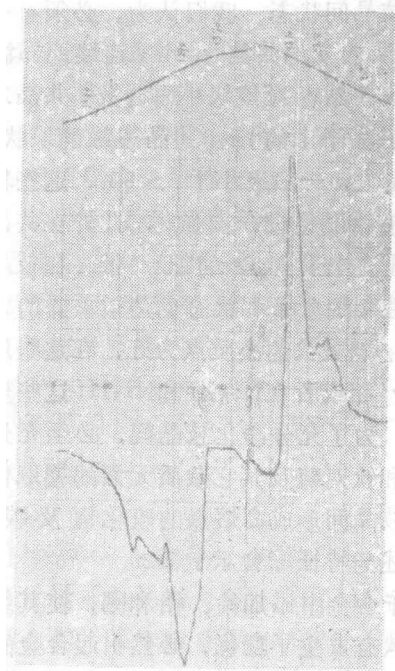
炉 号	14	5	8	10
含碳量, 重量%	0.14	<0.01	<0.02	0.07
含硼量, 重量%	0.029	0.11	0.176	0.15
共晶 $\gamma'$ , 体积%	2	5.5	7.1	6.1

添加铪、锆和硼究竟通过什么机理使共晶 $\gamma'$ 增加呢? 根据我们的实验结果认为, 这三个元素主要通过形成金属间化合物—— $Ni_5Hf$ 、 $Ni_5Zr$ 及硼化物 $M_3B_2$ , 改变合金的固相线-液相线距离, 使共晶 $\gamma'$ 量增多。

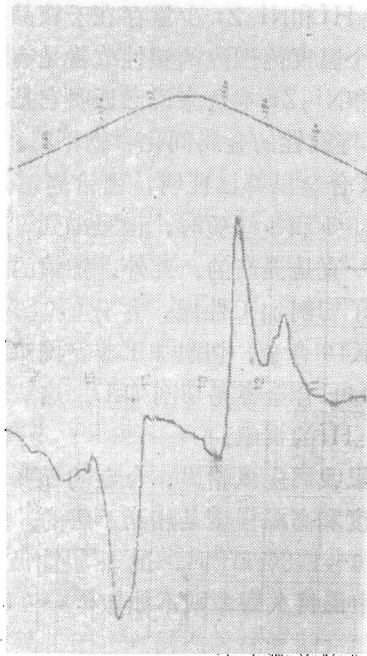
这三个元素在 $\gamma$ 里的溶解度都很低, 是强正偏析元素, 偏析于枝晶间。因此, 当合金中添加 $>0.4\%Hf$ 、 $>0.1\%Zr$ 、 $>0.01\%B$ , 就有可能出现 $Ni_5Hf$ 、 $Ni_5Zr$ 和 $M_3B_2$ 。合金中随着铪、锆和硼量的增加,  $Ni_5Hf$ 、 $Ni_5Zr$ 和 $M_3B_2$ 量也增加。 $Ni_5Hf$ 、 $Ni_5Zr$ 和 $M_3B_2$ 的熔点都在 $1210^\circ C$ 左右。由于它们的出现使合金的初熔温度降低, 也就是说, 加宽了液相线和固相线的距离, 导致枝晶间区的更大的偏析, 形

成更多的共晶 $\gamma'$ 。图19给出了K19和K19H示差热分析曲线及K5和K5B的示差热分析曲线。K19合金含有 $0.07\%B$ , K19H是硼和铪复合添加的合金。从这两组示差热分析曲线可明显看出, 硼和铪对液相线-固相线距离的明显影响。

鉴于上述实验结果, 我们认为, 铸造镍基高温合金中加入铪、锆和硼使共晶 $\gamma'$ 增多的一个重要原因是通过形成金属间化合物 $Ni_5Hf$ 、 $Ni_5Zr$ 和硼化物 $M_3B_2$ , 降低合金的初熔温度, 改变凝固方式, 造成偏析所致。由于铪和铪的偏析, 进入 $\gamma'$ , 使共晶 $\gamma'$ 量增加, 只是其中原因之一。所谓由于合金中低碳量释放出来形成 $\gamma'$ 元素使共晶 $\gamma'$ 增多的作用就更小了。



a



b

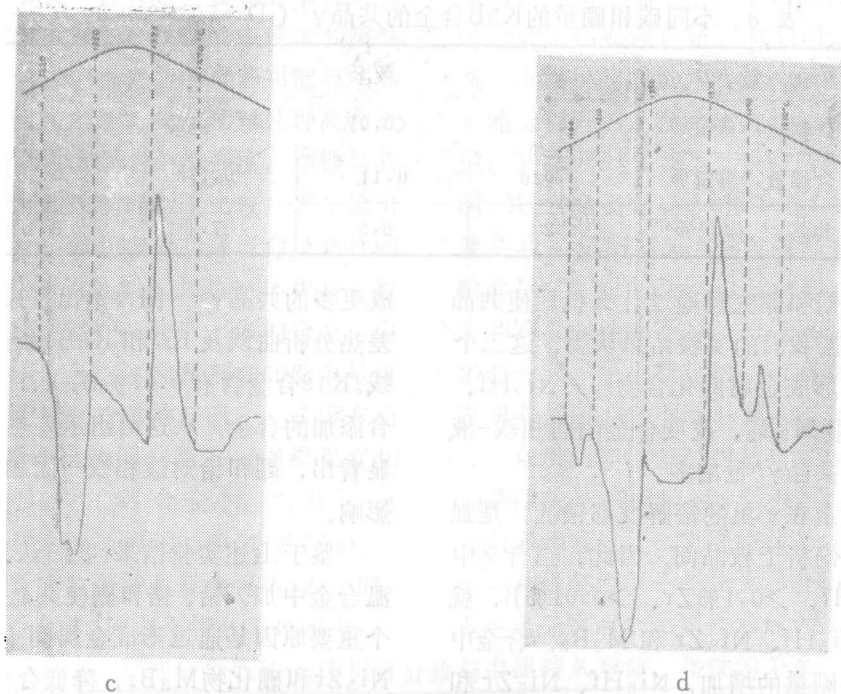


图 19 示差热分析曲线

a—K19    b—K19H    c—K5    d—K5B

$\text{Ni}_5\text{Hf}$ 和 $\text{Ni}_5\text{Zr}$ 少量存在于枝晶间,对合金在整个温度范围内的塑性改善是有利的,就 $\text{Ni}_5\text{Hf}$ 和 $\text{Ni}_5\text{Zr}$ 本身来说已证明它是塑性的,与 $\text{NiAl}$ 等脆性的金属间化合物不同。在K19H和K5H合金里都已证明,当铪的加入量分别达到1.66%和1.80%时,由室温到950°C范围的塑性一直是提高的。此外,加铪的合金明显地改善了切削加工性能。含有0.07%B的高合金化的K19合金,切削加工非常困难,而加铪后的K19H合金容易切削加工。这些很可能是由于 $\text{Ni}_5\text{Hf}$ 的贡献。

这里我们应该指出,合金的强度和塑性,中温强度和高温强度是相互矛盾的。当合金中加入1.6~1.8% $\text{Hf}$ 时,虽然塑性仍能不断改善,但中温持久寿命则不如加1.3~1.5% $\text{Hf}$ 的合金。

总之,要获得好的中温持久性能,必须有

良好的枝晶间状态。我们认为,必须有一定数量(6~20%)的共晶 $\gamma'$ 几乎连续地布满枝晶间,这些共晶 $\gamma'$ 应该块小而分散,共晶芯部的 $\gamma'$ 小于枝晶干上的 $\gamma'$ ,共晶边缘的块状 $\gamma'$ 不应过于粗大,一般应小于 $5\sim 8\mu$ ,这些粗大的 $\gamma'$ 最好有铪和锆进一步强化。此外在共晶领域周围应有小于 $0.2\mu$ 的细 $\gamma'$ 带。在枝晶间的一些脆性相的分布和状态也是很重要的,MC和 $\text{M}_3\text{B}_2$ 以块状的小质点为好,在这些质点或者包上 $\gamma'$ 相或者在 $\text{Ni}_5\text{Zr}$ 和 $\text{Ni}_5\text{Hf}$ 这些塑性相的周围。为了充分净化枝晶间,必须充分发挥铪、锆和钛对硫及其它杂质元素的攫取作用,以及在枝晶间形成高熔点的硫化物及碳硫化物。上述的特征综合示于图20。

由于合金中添加铪、锆和硼,使其组织和枝晶间状态发生了变化,必然引起合金的析出和转变规律的变化。

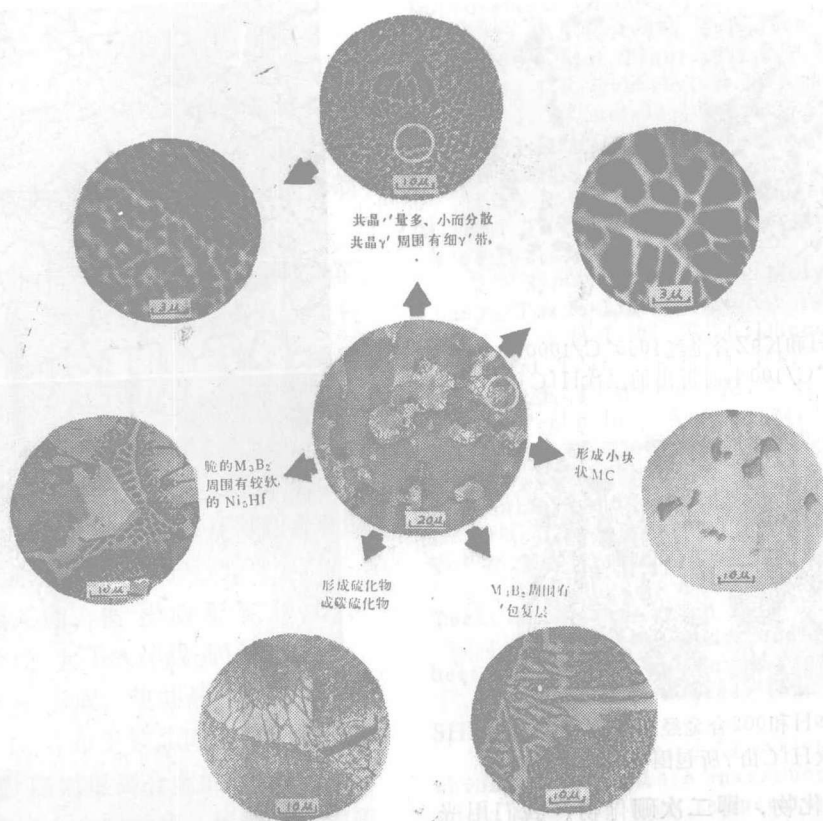
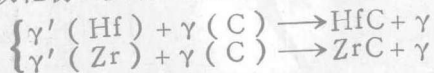
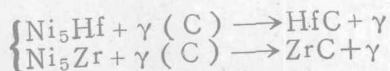


图 20 合理的枝晶间组织图

添加铪和锆等元素的合金，经长时热暴露形成二次MC，即富Hf、Zr的二次MC(2)。这是由于铪和锆与碳的亲合力很强，而且形成的MC型碳化物是最稳定的。形成二次MC碳化物，碳的主要来源是溶解在基体里的碳。金属原子团的主要来源是Ni<sub>5</sub>Hf、Ni<sub>5</sub>Zr中的铪或锆及溶解在γ'中的铪和锆。因此形成二次MC碳化物主要有两种方式，一种是：



另一种是：



添加铪或锆的合金析出二次MC的规律已由光学金相、X光衍射、电子探针和电子衍射所证实[28, 31]。图21是K19H和K9Z(SFG

—2加锆)合金经1050℃暴露析出的二次HfC和ZrC。应该指出的是，析出二次MC和析出二次M<sub>6</sub>C及M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>截然不同，二次析出的M<sub>6</sub>C和M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>由γ'所包围。而二次析出的MC则由γ所包围。这也是区别二次MC和M<sub>6</sub>C、M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>的依据之一。图22示出了002合金和K19H合金经1050℃析出的二次MC。从图中可看出，二次HfC由γ包围(γ'白色，γ黑色，二次HfC灰色)。合金析出二次MC碳化物，对稳定组织起重要作用。

添加硼的合金，由于硼偏析于枝晶间，形成大量稳定的M<sub>3</sub>B<sub>2</sub>初生硼化物。它在初熔温度以下都很稳定。除此之外，高硼合金在高温(1050℃)热暴露形成二次硼化物是一个重要特点。这是由于在高温长时暴露下，基体里剩余的硼与Mo、Cr、W等元素结合成硼化物——



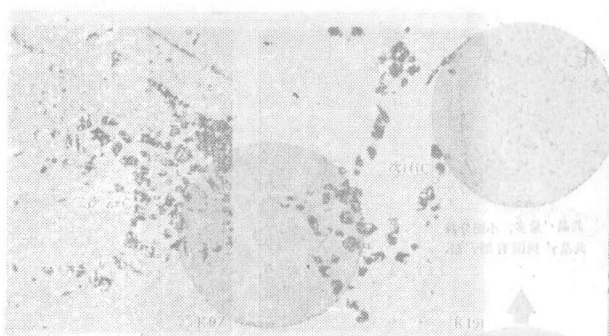


图 21 K19H和K9Z合金经1050°C/1000小时和1050°C/100小时析出的二次HfC和ZrC 500×

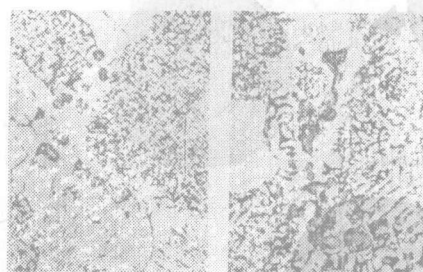
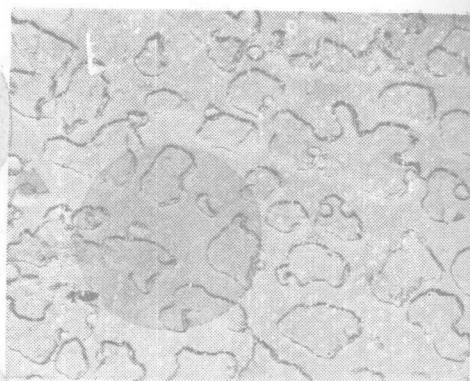


图 22 K19H和002合金经1050°C析出的二次HfC由 $\gamma$ 所包围 1000×

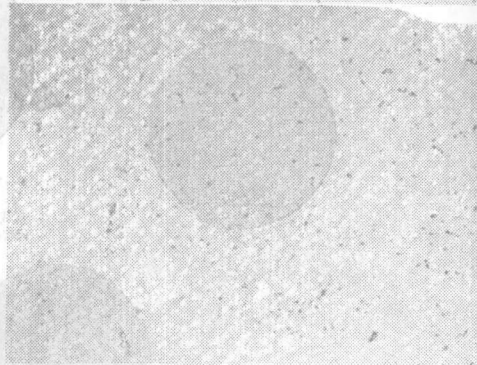
固态析出的硼化物，即二次硼化物。我们用光学显微镜和电子显微镜揭示了它的外貌，用电子衍射证实了这种硼化物仍是 $M_3B_2$ 结构。图23示出了高硼K5合金经1050°C/200小时析出的二次 $M_3B_2$ 硼化物的光学金相，电子金相及电子衍射谱照片。

铪、锆和硼对抑制 $M_6C$ 和 $M_{23}C_6$ 形成起很大作用。铪和锆对抑制针状（片状） $M_6C$ 析出也有一定贡献。这是由于合金中加入锆和铪形成稳定的 $MC(2)$ 部分取代了易分解的 $MC(1)$ ，另一方面是由于基体里溶解的一部份碳由铪或锆夺取形成二次 $MC$ ，因此抑制了 $M_6C$ 和 $M_{23}C_6$ 形成。硼抑制 $M_6C$ 和 $M_{23}C_6$ 形成则主要是由于形成稳定的 $M_3B_2$ 硼化物，固结了大量Mo、Cr、W—形成 $M_6C$ 和 $M_{23}C_6$ 的主要元素。在这方面，硼的作用比锆和铪更为明显。

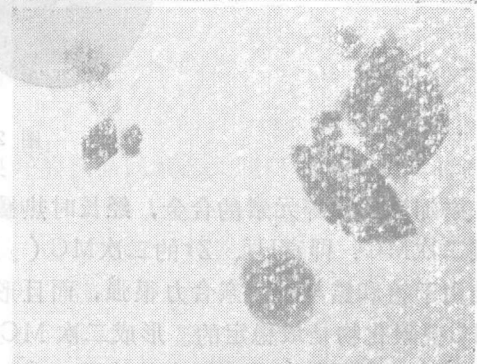
硼对稳定组织的另一个重大贡献是抑制 $\mu$ 相和 $\sigma$ 相的形成。关于这方面的问题，我们今后将要专门加以讨论。



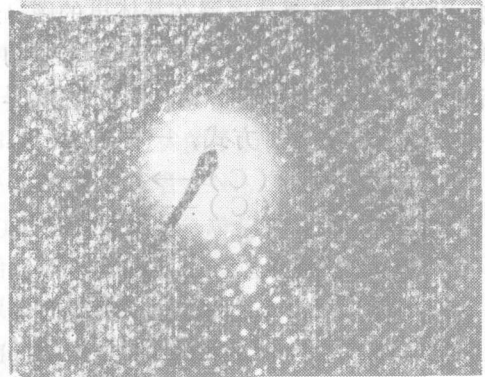
a X1000



b X9000



c X100000



d

图 23 K5B合金经1050°C/200小时析出的二次 $M_3B_2$ 硼化物和电子衍射谱

a—光学照片 b—电镜照片

c—萃取复型 d—电子衍射谱 $M_3B_2(001)$ 晶带轴

## 西、结 论

1. 铸造镍基高温合金中温断裂的重要方式是枝晶间断裂, 基本上是沿着垂直于应力轴的枝晶间开裂并破断。枝晶间是合金中的薄弱环节。

2. 合金中添加铪、锆和硼可改变枝晶间状态, 强化枝晶间, 提高枝晶间结合力, 使枝晶内的广泛滑移不再集中于枝晶间而引起开裂。其断口形貌由原来的枝晶状断口(A型断口)变成平面状断口(B型断口)。

3. 铪、锆和硼强化枝晶间, 主要是由于增加共晶 $\gamma'$ 的数量、提高质量以及得到合理的枝晶间状态。其原因是:

①合金中加入硼、锆和铪形成 $M_3B_2$ 、 $Ni_5Zr$ 、 $Ni_5Hf$ , 扩大了液相线-固相线距离, 从而促进共晶 $\gamma'$ 的形成, 使共晶 $\gamma'$ 量增多。其中一定量的 $M_3B_2$ 分布于枝晶间起强化作用。而 $Ni_5Hf$ 、 $Ni_5Zr$ 则对提高合金的塑性有贡献。

②铪和锆攫取合金中的硫, 形成稳定的硫化物, 如 $(Hf \cdot Ti)_2SC$ , 从而净化枝晶间, 提高枝晶间结合力; 铪和锆形成稳定的 $MC_2$ , 改变 $MC$ 形态, 对稳定合金组织, 改善合金强度和塑性是有利的。

4. 适量添加铪、锆和硼或者适量复合添加铪和锆, 铪和硼, 在不降低高温持久强度水平的基础上, 可以程度不同地大幅度提高中温持久寿命和塑性。

## 参 考 文 献

- [1] U.S.P.O.3.677.331
- [2] U.S.P.O.3.677.746
- [3] U.S.P.O.3.677.747
- [4] U.S.P.O.3.677.748
- [5] U.S.P.O.3.720.509 (GB.1368832)
- [6] U.S.P.O.3.753.697
- [7] U.S.P.O.3.753.698
- [8] GB.1332710
- [9] U.S.P.O.3.750.707
- [10] P.S.Kotval and R.W. Carder

Martin company alloys release "Ductility Improvement Discovery"

[11] P.S.Kotval, J.D.Jenobles and R. W. Calder, Met. Trans. 1972.2. P.453.

[12] J.E.Doherty, B.H.Kear and A.F. Giamei J. of metals 1971 11. P.59

[13] D.N.Dahl and C.P.Sullivan, J. of Metals 1971.7. P.38.

[14] R.G.Dunn, D.L.Sponseller and J. M.Dahl Toward improved Ductility and Toughness P.319~340.

Symposium Climax Molybdenum Company, Tokyo Japan, October 1971.

[15] J.M.Dahl, W.F.Danese and R.G. Dunn Met. Trans. 1973.4. p.1087.

[16] E. P. Whelan, M. S. GrZedzielski: Metals Technology April 1974. p.186.

[17] J. E. Doherty, A.F.Giamei and B. H.Kear, "The importance of grain boundary morphology and cohesion on intergranular strength" Canadian Metallurgical Quarterly Vol 13 No.1. 1974 p.229.

[18] Schubert, F. Dr-rer-nat-Diss, Techn.Hochsch Aachen 1974

[19] Helmut Brandis und Florian Schubert《Arch Eisenhüttenwes》1976 Nr.1.S.39

[20] Metals Progress 1974 No.5 DATA SHEET

[21] P.J.Penrice "Development of low chromium nickelbase investment-cast alloys with improved high temperature stress-rupture properties" second world conf.on investment castings 1969.

[22] U.S.P.O.3.617262

[23] U.S.P.O.3.700433

[24] Parry etal. "Anew approach to the problem of the workability of nickel-chromium alloys" J.of the institute of metals Vol.67 1969.

[25] U.S.P.O. 3. 869. 284 (GB. 1395125, RE28-681)

[26] Metallurgia and Metal Forming 1975 No.10. p.332

[27] 412(K19)铸造镍基高温合金 三机部621所 上海钢铁研究所, 冶金部钢铁研究院 一九七四年九月

[28] 加铪的412合金的组织及性能 三机部 621所 1976.3

[29] 颜鸣皋、陈学印 镍基高温合金的强化 金属学报专刊 No.3.1964.

[30] 铸造镍基高温合金中温强度与断裂的研究 三机部 621所 1977.6

[31] 铪和铪在铸造镍基高温合金中的作用 三机部 621所 1976.3

[32] 铪对SFG-2合金组织和性能的影响 上海钢铁研究所、三机部621所 1974年

[33] 镍基高温合金的典型组织 航空材料专集 (1) 1977.5