

# 片状相的形态及断裂特征

蔡玉林 郑运荣

## 一、前言

众所周知,各种断口的宏观或微观形貌都是与特定的断裂机理相关的。人们往往通过断口的宏观和微观形貌的观察来推断零件断裂的某些原因,探讨断裂的机理。

合金断口的宏观和微观形貌,除与应力状态、温度和环境有关外,还与合金的析出密切相关。合金中由于析出1~2%的片状相,往往使合金的断口形貌发生重大变化,合金的性能也受到巨大影响。因此,有必要研究合金第二相的形态、断口形貌及对性能的影响,进而为调查分析部件的故障奠定基础。

在一些有关高温合金的著作中,曾经介绍过 $\sigma$ 相、 $\mu$ 相和 $M_6C$ 相。按形成条件来说,这些相都有初生与次生之分;按形态来说,又有块状、粒状和片状之分。一般地说,初生相多呈块状,次生相则呈粒状或片状。在有应力或无应力条件下长时热暴露时析出片状 $\sigma$ 相、 $\mu$ 相和 $M_6C$ 的峰值温度分别为850°C、900°C和1050°C。根据合金的成份和热暴露条件不同,一个合金中可能同时析出: $M_{23}C_6$ 和 $\sigma$ 相; $M_6C$ 和 $\mu$ 相; $M_{23}C_6$ 、 $M_6C$ 和 $\sigma$ 相; $M_{23}C_6$ 、 $M_6C$ 和 $\mu$ 相<sup>[1,2]</sup>。

尽管在许多著作中都涉及到 $\sigma$ 、 $\mu$ 和 $M_6C$ 相的转变规律和它们对合金机械性能的影响<sup>[3-6]</sup>,但迄今尚无系统的报告把这三种片状相的三维空间形态与它们共同的脆断特征联系起来。本文着重研究了上述三种相的形态和断口形貌。这三种相中,两种是TCP相(四方系的 $\sigma$ 相和菱方系的 $\mu$ 相),一种碳化物相(面心立方系的 $M_6C$ )。关于TCP相的形成、 $\bar{N}_v$ 值的控制、相分析和X光衍射结果及它们对性能的影响这里不作详细介绍。

## 二、实验方法

### 1. 材料

本研究所用的材料是高合金化的铸造镍基高温合金,表1列出了合金A、B和C的化学成份。

### 2. 热处理

合金A经1210°C/4小时固溶处理,然后于850°C/2000小时无应力热暴露获得 $\sigma$ 相。合金B采用铸态+900°C/1000小时无应力热暴露获得片状 $M_6C$ 。合金C分别采用铸态+900°C/1000小时和铸态+1050°C/1000小时无应力热暴露。

表1 合金的化学成份

合金	C	Cr	Co	W	Mo	Al	Ti	Nb	Hf	Zr	B	Ce	Ni	$\bar{N}_v$
A	0.16	11.6	5.0	5.1	4.4	5.7	2.75	—	—	0.1	0.03	0.01	余	2.52
B	0.14	10.5	10	4.9	3.9	5.5	2.5	—	—	0.1	0.023	—	余	2.35
C	0.11	5.5	11.7	9.5	2.2	6.0	1.35	3.0	1.60	0.1	0.04	—	余	2.37

### 3. 组织检查

用光学显微镜观察合金的组织 and 断口附近区的组织。

### 4. 断口检查

用光学显微镜观察断口及相的断裂形貌 ( $200\times$  以下)。在扫描电镜下对断口的形貌作直接观察。为了分辨断口上的细节, 采用断口的二次碳复型在透射电镜下进行观察。断口上的萃取碳复型, 既反映出片状相的形态, 也可通过电子衍射很方便地做相鉴定及确定断裂面。

### 5. $\sigma$ 、 $\mu$ 和 $M_6C$ 相的鉴别

用碱性苦味酸溶液作为金相试剂对磨片进行腐蚀, 可在光学显微镜下区分这三种相; 用电解萃取残渣进行X光衍射, 用金相试样和断口的萃取复型进行电子衍射, 能有效地鉴定  $\sigma$ 、 $\mu$  和  $M_6C$  相。

### 6. 相的三维形态显示

用10% HCl-甲醇溶液在  $0.1\text{安/厘米}^2$  的电流密度下选择性地使  $\gamma + \gamma'$  溶解而保留  $\sigma$ 、 $\mu$  相和  $M_6C$ , 再在扫描电镜下观察其三维形态。

### 7. 晶面测定

用背射劳埃法测定断口上一个晶粒内的  $\sigma$  相和  $\mu$  相的晶面。

## 三、 $\sigma$ 相、 $\mu$ 相和 $M_6C$ 的形态

$\sigma$  相、 $\mu$  相和  $M_6C$  的二维形态是针状, 一般称为针状相。针的长度一般为  $40\sim 60\mu$ , 而针的宽度则不到  $1\mu$ 。镍基高温合金在使用和热暴露后有可能出现这种针状相, 在高温合金铝化合物涂层的过渡层内出现这些针状相更为普遍。图1示出了三种针状相的形态。

在一个合金中如何鉴别同时存在着的几种针状相呢? 用电解萃取残渣的X光衍射可鉴别它们的存在; 用萃取复型电子衍射可鉴别观察到的某一相是  $\sigma$  相、 $\mu$  相还是  $M_6C$ ; 在上面两种试验的基础上采用合适的金相试剂可鉴别不同试样中的  $\sigma$ 、 $\mu$  相和  $M_6C$  以及一个视场中的  $\sigma$  相和  $M_6C$ 、 $\mu$  相和  $M_6C$ 。较成功的试剂是碱性苦味酸试剂。在煮沸的碱性苦味酸溶液腐蚀下,  $M_6C$  针状显示出清晰的轮廓,  $\mu$  相轻微显示, 而  $\sigma$  相则完全不显示, 后两种针状相只有借助于偏光下观察才能得到较好的结果。用40% NaOH水溶液电解腐蚀也可获得类似的效果, 在该溶

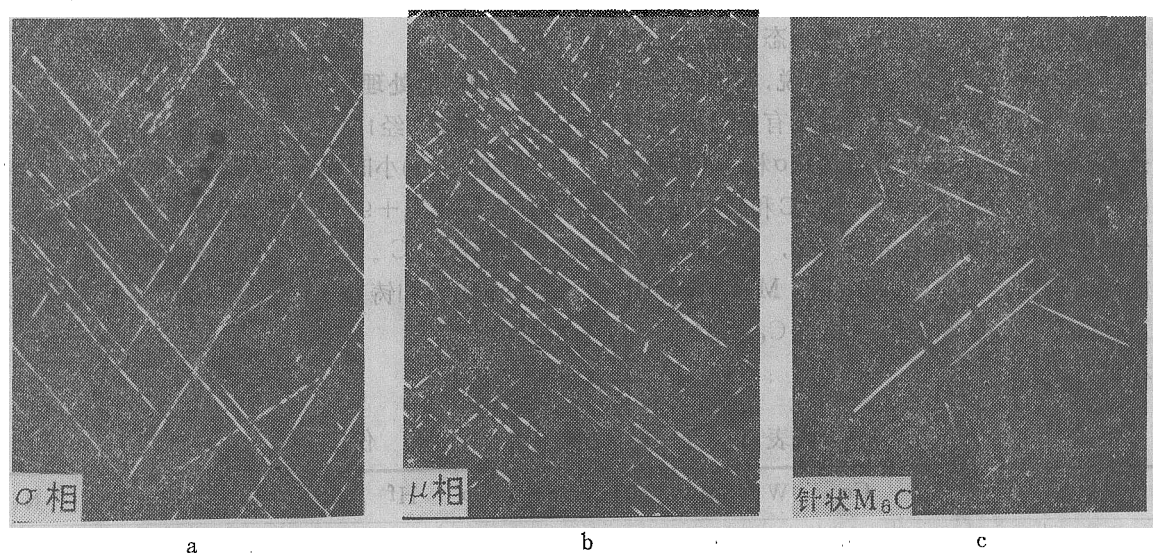


图1 针状的  $\sigma$  相、 $\mu$  相和  $M_6C$  (偏光照片)

1000 $\times$

a—合金A,  $1210^{\circ}\text{C}/4\text{小时} + 850^{\circ}\text{C}/2000\text{小时}$ ;

b—合金C, 铸态  $+ 900^{\circ}\text{C}/1000\text{小时}$ ;

c—合金C, 铸态  $+ 1050^{\circ}\text{C}/1000\text{小时}$ 。

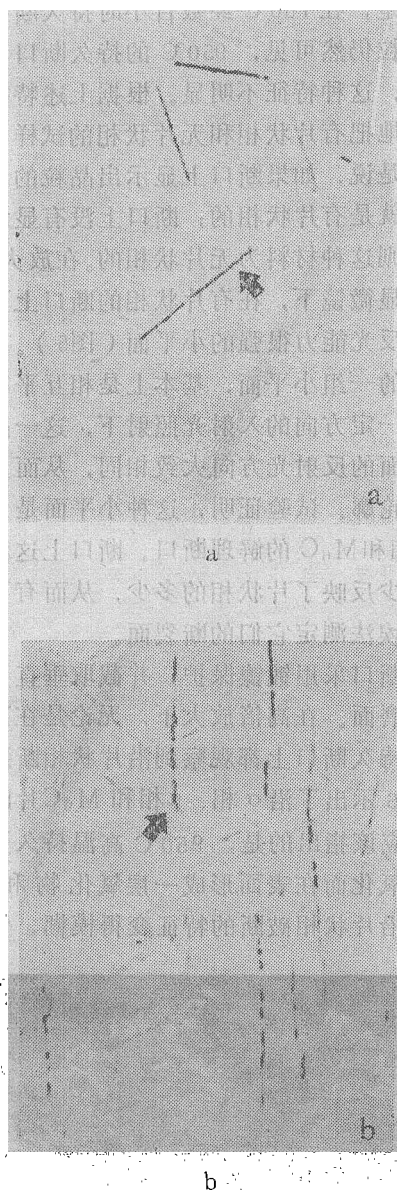


图 2  $\sigma$ 相与 $M_6C$ 、 $\mu$ 相与 $M_6C$ 的鉴别

a—合金 A,  $1210^{\circ}\text{C}/4\text{小时} + 850^{\circ}\text{C}/2000\text{小时}$ ;

b—合金 C, 铸态 +  $900^{\circ}\text{C}/1000\text{小时}$ 。

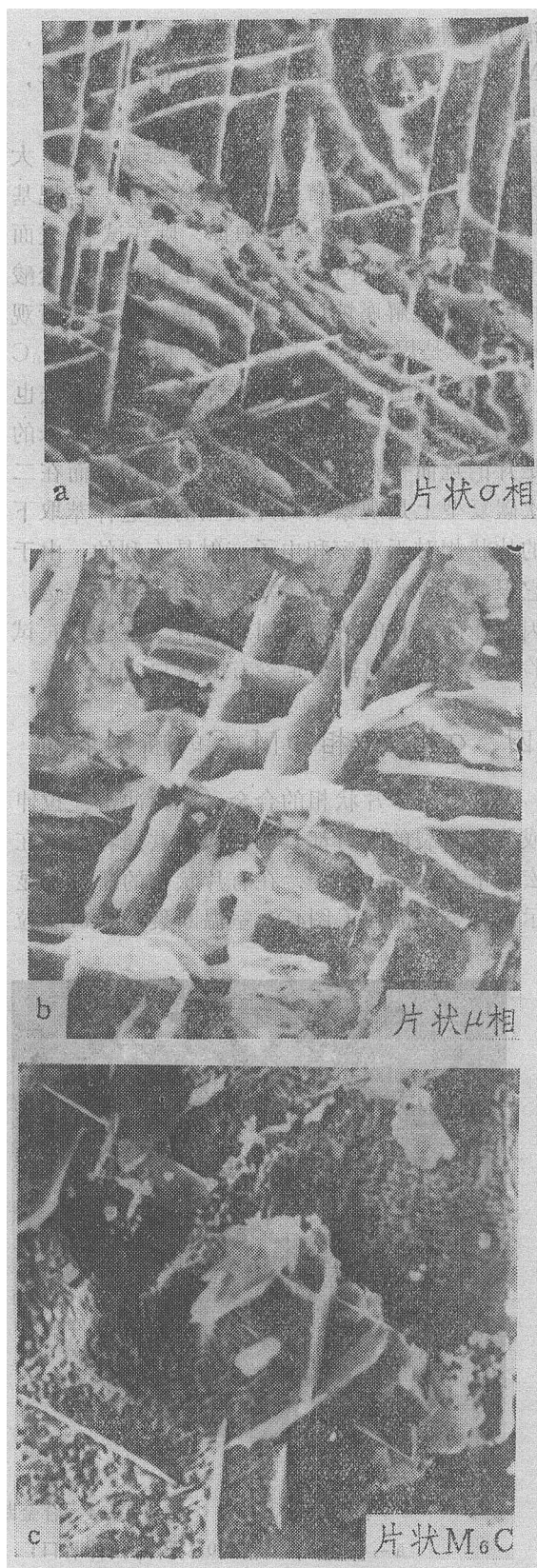
箭头所指为 $M_6C$  1000 $\times$

图 3  $\sigma$ 相、 $\mu$ 相和 $M_6C$ 的三维形态 1000 $\times$

a—合金 A,  $1210^{\circ}\text{C}/4\text{小时} + 850^{\circ}\text{C}/2000\text{小时}$ ;

b—合金 C, 铸态 +  $900^{\circ}\text{C}/1000\text{小时}$ ;

c—合金 B, 铸态 +  $900^{\circ}\text{C}/1000\text{小时}$ 。



液下各种相的显示顺序是： $M_6C$ ， $\mu$ ， $\sigma$ ， $M_{23}C_6$ 。图2区别了同一合金中的 $\sigma$ 和 $M_6C$ ， $\mu$ 和 $M_6C$ 。

$\sigma$ 相、 $\mu$ 相和 $M_6C$ 的三维形态是片状。大家知道，片状相分布于整个试样空间。若把基体（ $\gamma+\gamma'$ ）选择性地腐蚀掉，则在试样表面形成片状的三维网络。为此，我们选择了盐酸甲醇溶液电解腐蚀试样并在扫描电镜下进行观察。图3是用上述方法显示的 $\sigma$ 相、 $\mu$ 相和 $M_6C$ 片状形态。此外，用金相试样萃取复型的方法也可揭示它们的片状形态。一般容易萃取下来的是片的宽面平行于试样表面的片状相。而在二次碳复型上是观察不到片状相的。这样萃取下的片状相对于观察和电子衍射是有利的，由于它很薄，在100KV或200KV下很容易被穿透，因此能确定它的结构。例如 $\mu$ 相，通过大量试验确定它的宽面通常是菱方的 $\{111\}$ 面。

#### 四、 $\sigma$ 相、 $\mu$ 相和 $M_6C$ 的断裂特征

含有较多片状相的合金，无论冲击、拉伸或持久断裂的断口都具有相似的共同特征。在宏观下（小于10 $\times$ ），在有片状相的断口上显示出合金的晶粒（图4）。室温断裂的断口晶粒

非常清楚，在760 $^{\circ}C$ 经数百小时持久断裂的断口上晶粒仍然可见，950 $^{\circ}C$ 的持久断口由于氧化严重，这种特征不明显。根据上述特征可以很简单地把有片状相和无片状相的试样区分开来。就是说，如果断口上显示出晶粒的，则这种材料就是有片状相的；断口上没有显示出晶粒的，则这种材料为无片状相的。在放大100 $\times$ 左右的显微镜下，在有片状相的断口上可观察到许多反光能力很强的小平面（图5）。在一个晶粒内的一组小平面的，基本上是相互平行的，所以在一定方向的入射光照射下，这一晶粒内的小平面的反射光方向大致相同，从而显示出晶粒的轮廓。试验证明，这种小平面的多少反映了片状相的多少，从而有可能用背射劳埃法测定它们的断裂面。

对断口采用镀镍保护，并截取垂直于断口的金相磨面。在高倍放大下，无论是在冲击、拉伸或持久断口上都观察到沿片状相断裂的特征。图6示出了沿 $\sigma$ 相、 $\mu$ 相和 $M_6C$ 片断裂的情况。应该指出的是，950 $^{\circ}C$ 高温持久开裂后很快被氧化而在表面形成一层氧化物和贫化层，使沿片状相破断的特征变得模糊，但即使

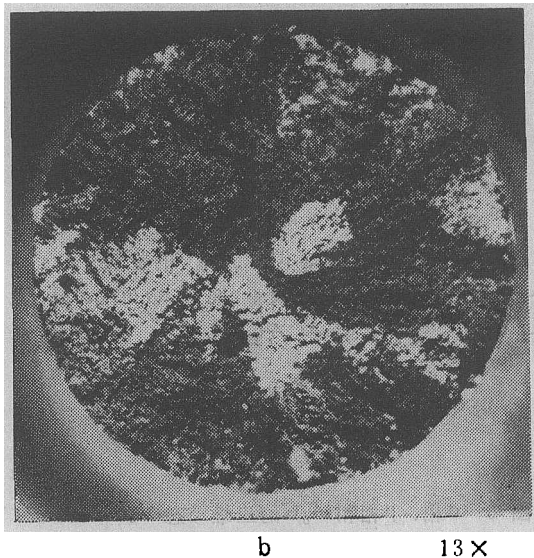
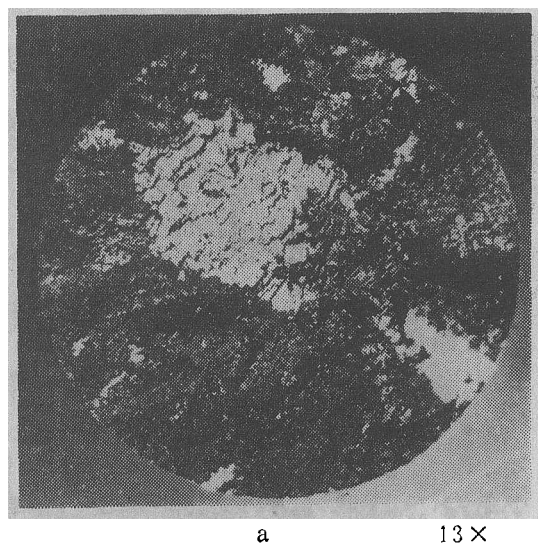


图4 合金断口上显示的晶粒

a—合金A， $\sigma$ 相800 $^{\circ}C$ 瞬时拉伸断口；

b—合金C， $\mu$ 相760 $^{\circ}C$ 瞬时拉伸断口，



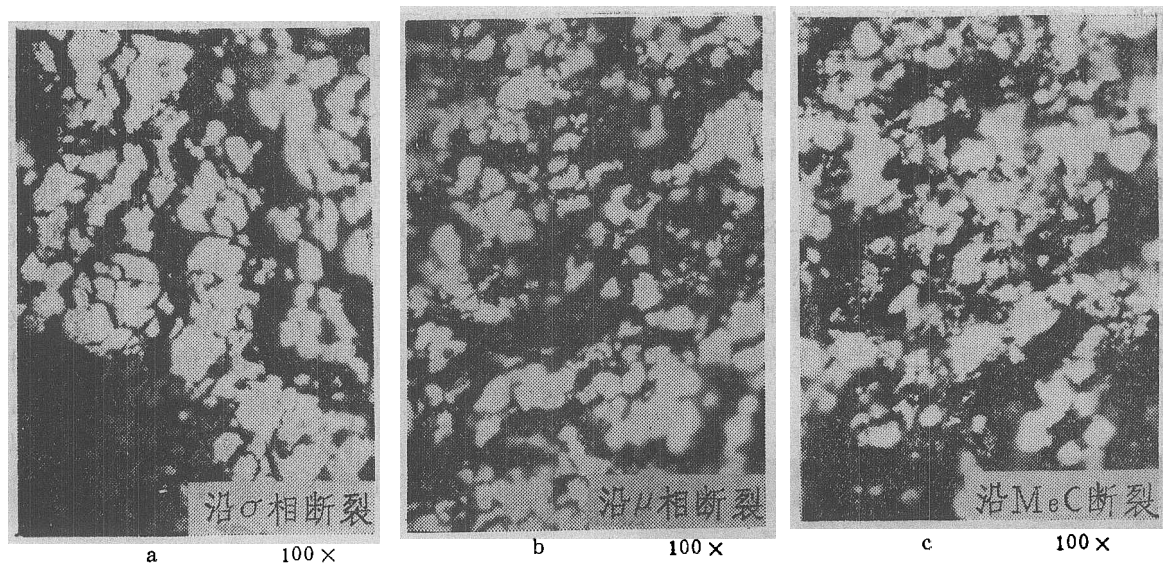


图 5 有片状相的冲击断口上的小平面

a—合金A, 1210°C/4小时+850°C/2000小时;

b—合金C, 铸态+900°C/1000小时;

c—合金C, 铸态+1050°C/1000小时。

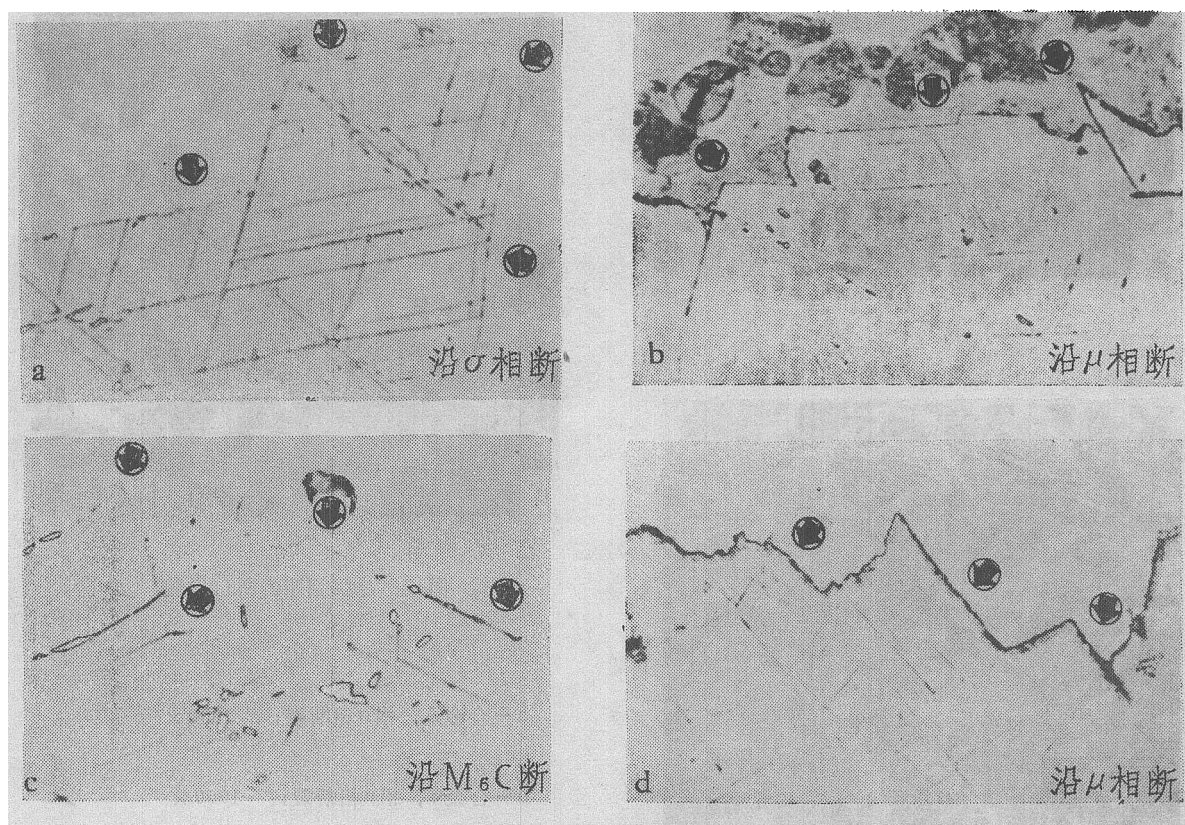


图 6 片状相断口的金相磨面

1000x

a—合金A, 沿 $\sigma$ 相冲击断裂;

b—合金C, 沿 $\mu$ 相760°C瞬时拉断;

c—合金C, 沿 $M_6C$ 冲击断裂;

d—合金C, 沿 $\mu$ 相950°C持久断裂。

如此，在裂纹尖端区附近由于氧化不重，仍可观察到沿片状相断裂的特征（图6d）。

用扫描电镜和透射电镜研究了三种片状相的解理断裂特征。从扫描电镜照片（图7）可清楚地看出，片状 $\sigma$ 相、 $\mu$ 相和 $M_6C$ 断裂造成的小平面大部分很平坦，在每一个片状相的范围内很少形成大的台阶。很显然，在一个片的范围内相的解理是沿着一定的解理面迅速裂开的。在相的解理断口上多半是无特征的平坦区

域，有时也可观察到河流花样等特征。由于片状相具有沿片的宽面解理开裂的特征，所以在断口上制取萃取复型时能获得大量片状相，而且这种解理开裂两半的片状相比原始的片状相更薄，在进行电子衍射时很容易被穿透而获得衍射花样。根据衍射花样能确定片状相发生解理的结晶学平面。图8是 $\mu$ 相的断口萃取复型和电子衍射花样以及 $\sigma$ 相、 $M_6C$ 的断口萃取复型。根据断口萃取复型电子衍射和断口背射劳埃法X光结果认为，三种片状相的解理面为：菱方系 $\mu$ 相的 $\{111\}$ 、四方系 $\sigma$ 相的 $\{101\}$ 以及面心立方系 $M_6C$ 的 $\{111\}$ 。

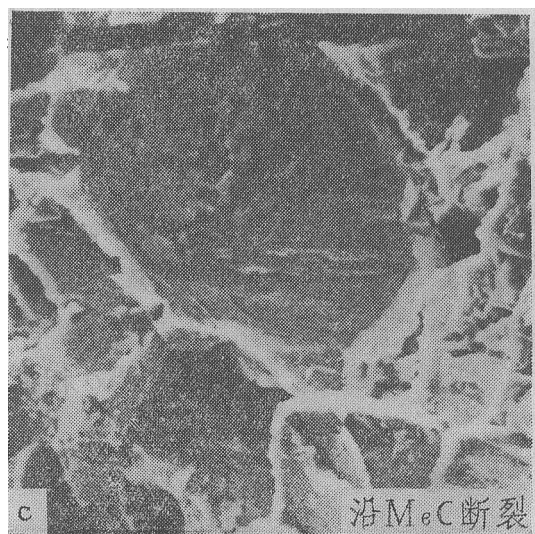
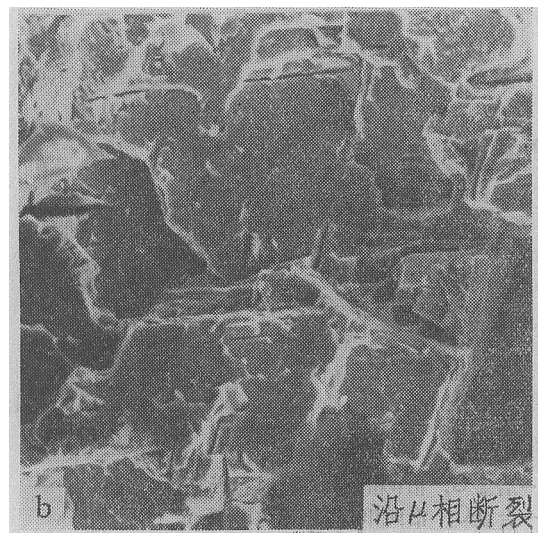
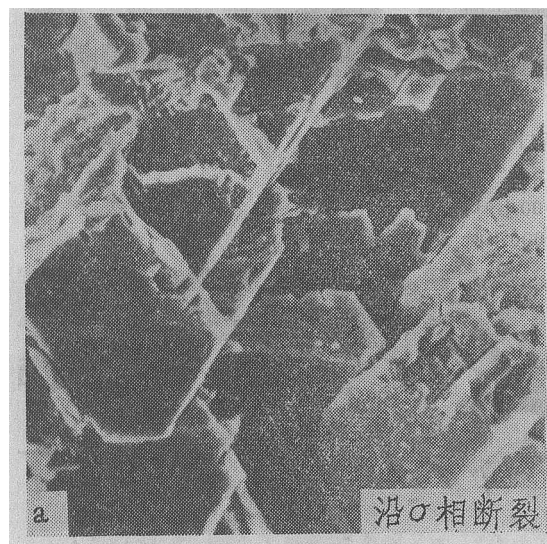
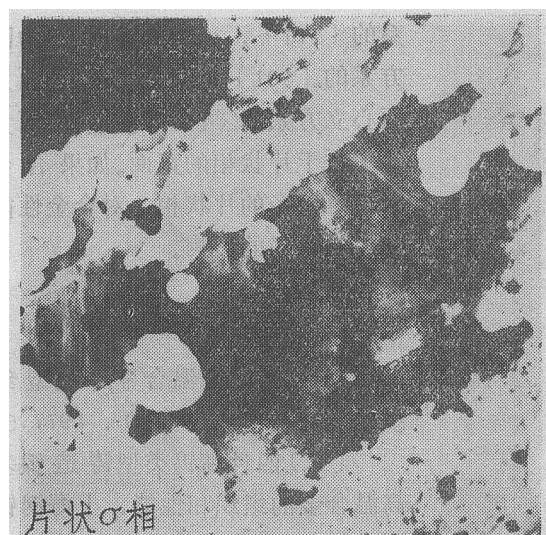


图7 片状相冲击断口形貌

a—合金A，沿 $\sigma$ 相断裂： 2000 $\times$

b—合金C，沿 $\mu$ 相断裂： 1000 $\times$

c—合金C，沿 $M_6C$ 断裂。 2000 $\times$



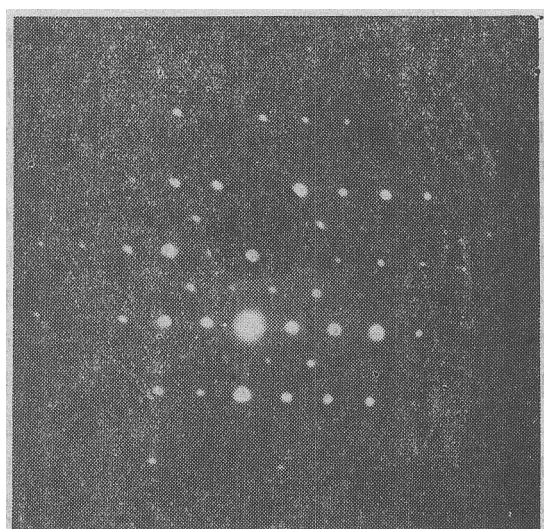
a



b



c



d

图 8 断口上萃取的片状 $\sigma$ 相、 $M_6C$ 、 $\mu$ 相及 $\mu$ 相片的电子衍射花样

a—断口上萃取的 $\sigma$ 相；

b—断口上萃取的 $M_6C$ ；

c—断口上萃取的 $\mu$ 相；

d— $\mu$ 相片的电子衍射花样，菱方的 $[001]$ 晶带轴。

## 五、结果讨论

在高温合金中,常见的三种相 $\sigma$ 、 $\mu$ 和 $M_6C$ 虽然具有不同的化学组成和晶体结构,但这三种相的三维形态都呈片状,而且它们的硬度又很高,是脆性相,所以无论是击冲、拉伸或持久断裂都具有相同的解理特征。仔细观察表明,片状相开裂不是沿片与 $(\gamma+\gamma')$ 基体的界面开裂,而是通过片状相内某一结晶学平面解理

开裂。其证据是两个匹配的断口几乎都是片状相的平坦的解理断裂小平面;用电子探针对断口进行分析时到处都能找到组成片状相的几个富有元素;断口的X光衍射花样是 $\sigma$ 相、 $\mu$ 相或 $M_6C$ ,而不是基体的衍射花样。如果沿片状相与基体界面开裂的话,在断口上必然会有 $\gamma+\gamma'$ 断裂区,这部份区域则不可能有明显的解理断口特征。此外,在一些断口上可看到二次微裂是沿着片内开裂的证据(图9)。



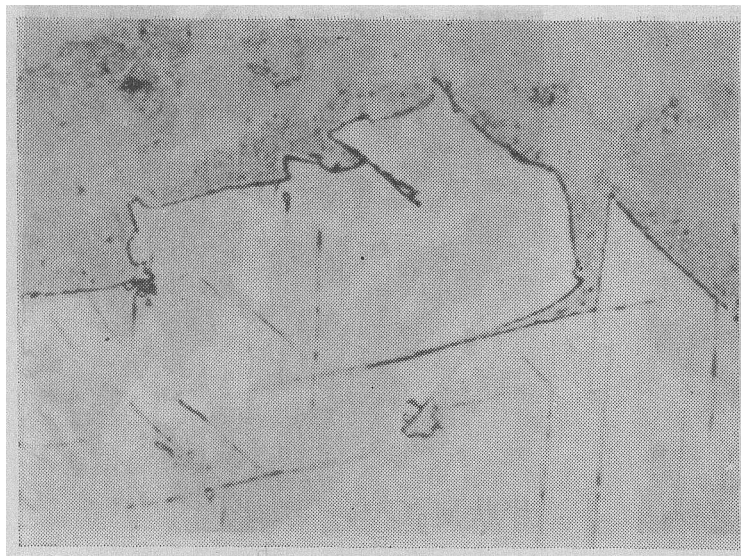


图9 在冲击断口上二次裂纹沿片状 $\mu$ 相开裂  
合金C, 铸态+900°C/1000小时金相照片

2000×

既然这三种片状相有许多共同的特点, 并且断裂特征相同, 那么它们对合金机械性能的影响也应相似。目前关于 $\sigma$ 相对机械性能的影响意见比较一致, 认为达到一定数量的 $\sigma$ 相对机械性能的影响是有害的。镍基高温合金形成 $\sigma$ 相降低了冲击强度、持久寿命、蠕变强度和蠕变塑性<sup>[7]</sup>。有关 $\mu$ 相对高温合金性能的影响, 国外做的工作不多, 根据我们所做的工作证明,  $\mu$ 相对性能的影响与 $\sigma$ 相相似。 $\mu$ 相对冲击强度、持久寿命和塑性产生有害的影响<sup>[8]</sup>。国外关于片状 $M_6C$ 对性能的影响也还没有一致的意见。据报导, B-1900合金出现片状 $M_6C$ 对合金高温强度的危害性较小<sup>[6]</sup>, 但根据文献<sup>[9]</sup>的结果证明, 片状 $M_6C$ 显著地降低了合金的持久寿命。我们认为既然这三种片状相是解理断裂, 而且其断裂特征相似, 那么达到一定数量的这三种相都对合金的性能产生不利的影响, 当然影响程度视片状相的数量不同而有所差别。目前, 片状相的有害作用已被人们所认识。对于一些先进的合金已能控制其成份使之在中温下长时使用不出现TCP相, 在高温下长时使用不出现片状 $M_6C$ 。

概括地说, 片状相的断裂是沿着相内一定的结晶学平面解理断裂。 $\mu$ 相的解理面是菱方

系的 $\{111\}$ ,  $\sigma$ 相的解理面为四方系的 $\{101\}$ ,  $M_6C$ 的解理面为面心立方系的 $\{111\}$ 。这些面大致平行于片状相的宽面。如果合金中含有较多的片状相, 对合金性能会产生有害的影响。

### 参 考 文 献

- [1] 镍基高温合金的典型组织, 航空材料专集(1), 1977.5.
- [2] 四种高钨类型铸造镍基高温合金的组织 and 性能, 上海钢铁研究所、北京钢铁研究院、三机部六二一所, 1977.5.
- [3] C.T. Sims, Superalloys, P.259-284.
- [4] R.L. Dreshfield and R.L. Ashbrook, Sigma Phase Formation and its Effect on Stress-rupture Properties of IN-100, NASA-TN-D-5185, 1969.
- [5] R.L. Dreshfield and R.L. Ashbrook, Effects Sigma Phase Formation on Some Mechanical Properties of Wrought Nickel-Base Superalloy (IN-100), NASA-TN-D-7654, 1974.
- [6] ASM Transaction Quarterly, 1966, Vol.59, No3, P.505-516.
- [7] Physica Status Solidi, 1969, Vol.35, No1, P.11.
- [8]  $\mu$ 相的形成及其对机械性能的影响, 六二一所(待发表)。
- [9] R.R.Sahm and M.O.Speidal, High-temperature Materials in Gas Turbine, 1974.