

GH118合金中 σ 相的X射线定量测定

赵如芬 杨承岳 沈德官

σ 相在显微镜下呈针状, 如果深腐蚀, 在扫描电镜中观察呈片状(见图1)。通常认为^[1-4]它是一种脆性相, 当它的含量达到一定值时会降低合金的冲击强度、持久强度、蠕变强度和蠕变塑性。经X射线定性测定, 在GH118合金中, 标准处理(1190℃×1.5小时, 空冷; +1100℃×6小时, 空冷)后经750℃时效处理(500小时), σ 相为痕迹, 但时效时间增加到3000小时, σ 相便大量析出。由于 $M_{23}C_6$ 相和 σ 相的化学性能及电化学行为极为相似, 用化学溶解或者电解方法难以将它们单独无损地分离出来, 因此在不同的热处理制度下 σ 相的含量有什么变化, 其含量对性能有什么影响, 一直未能作深入的研究。我们采用化学相分析和X射线定量相分析相结合的方法, 初步解决了对 σ 相的定量测定, 得到了良好的结果, 为进一步深入研究GH118合金的强化机理提供了一定的依据。

一、X射线定量分析方法的原理

众所周知, 在一定条件下, 被测组元的含量和该组元的衍射线的强度呈线性关系, 即被测组元的含量越高, 它的衍射的强度就越大。如果能够找到一个公式来表达这种强度和浓度的线性关系, 那么就可以求出混和物中某一组元的含量。

设试样是由 n 个组元组成的, 则从某一被测组元 i 上衍射的总强度应为^[5]:

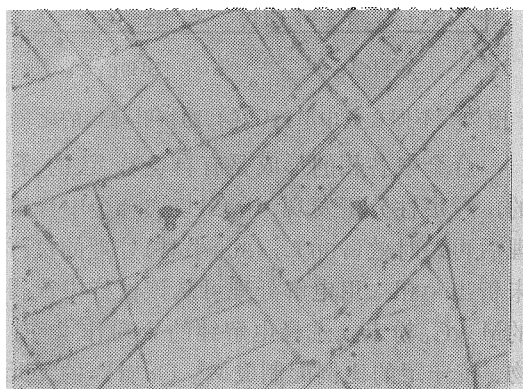
$$I_i = \frac{(I_0)_i f_i A}{2\mu} \quad (1)$$

式中: $(I_0)_i$ 是一次射线束强度;

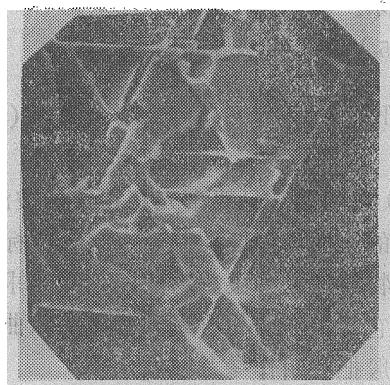
f_i 是组元 i 占有的体积分数;

A 是入射线束的横断面积;

μ 是试样的质量吸收系数。



(a) ×1000



(b) ×900

图1

(a) 从金相中观察到的 σ 相组织(800℃×3000小时);

(b) 从扫描电镜中观察到的 σ 相组织(850℃×3000小时)

令 $P_i = \frac{1}{2} (I_0)_i A$, 则(1)式成为:

$$I_i = P_i \left(\frac{f_i}{\mu} \right) \quad (2)$$

将体积分数 f_i 换算成重量分数 X_i , 则(2)式成为:

$$I_i = P_i \frac{X_i}{D_i} / \sum_1^n \left(\frac{X_i}{D_i} \right) \mu \quad (3)$$

式中 D_i 是组元 i 的密度。

如果在试样中掺入已知含量的内标物 S , 则同理可得:

$$I_s = P_s \frac{X_s}{D_s} / \sum_1^n \left(\frac{X_i}{D_i} \right) \mu \quad (4)$$

(3) 式除以 (4) 式得到:

$$\frac{I_i}{I_s} = \frac{P_i \frac{X_i}{D_i}}{P_s \frac{X_s}{D_s}}$$

设 $K_i = \frac{P_i D_s}{P_s D_i}$, 则被测组元 i 的重量分数 X_i :

可以得到:

$$X_i = \frac{X_s}{K_i} \cdot \frac{I_i}{I_s} \quad (5)$$

公式 (5) 是一个适合多组元定量分析的方程式。它给出了某一组元的含量和它的某一晶面的 X 射线衍射谱线强度之间的一个简单的线性关系。

(5) 式又可以写成以下形式:

$$K_i = \frac{X_s}{X_i} \cdot \frac{I_i}{I_s} \quad (6)$$

从 (6) 式可知, 只要事先获得纯的被测物, 并按一定的比例人为地配制一个包括内标物在内的混和物, 那么各被测物的 K 值均可求出。很明显, 它是描述两相含量和强度关系曲线的斜率, 一般把它叫作参考强度比率。

因此要测定由 n 个组元组成的试样中某一组元 i 的含量, 只要在试样中加入一个已知含量的内标物 S , 就可以根据 (5) 式求出它的含量。

二、 σ 相参考强度比率 K 的确定

经化学分析和 X 射线相分析鉴定, GH118 合金中的主要相是 γ' 沉淀相、MC、 $M_{23}C_6$ 型碳化物和 M_3B_2 , 此外在长时间时效过程中有 σ 相析出。但是 σ 相一旦析出, 由于它和 $M_{23}C_6$ 的电化学行为极为类似, 就再也难以将 σ 相和 $M_{23}C_6$ 单独无损地分离出来, 当然也就无法得到纯的 σ 相来求它的 K 值。文献 [6] 认为, 可以用其它合金中的同类相来代替, 但我们发现同一结构的相在不同的合金中, 由于合金成分、热处理状态的不同, 因而它们所固溶的其它合金元素, 以及该相颗粒的大小等都可能有一定的差异, 这必然会影响到它们的衍射强度。图 2 是相同实验条件下的 GH118 和 ЭИ961 合金的 $M_{23}C_6(422)$ 的衍射峰。由于它们的颗粒度以及化学成分的不同, 衍射谱线线形和强度均有较大的差别。所以用其它合金中的同类相来代替将会带来更大的误差。

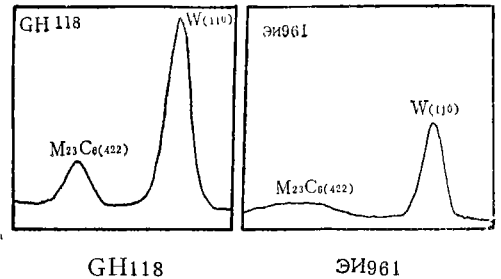


图 2 不同合金中 $M_{23}C_6(422)$ 衍射峰形的比较

合金中各相的形成是有自己特定的条件的, 经定性分析发现, 在 GH118 合金中标准处理后经时效 (750°C , 300 小时) 处理的试样尚未析出 σ 相。用电解处理可从该试样中获得纯的 $M_{23}C_6$ 粉末。选择电解纯的 W 粉作为内标物, 按一定的比例配制成 $M_{23}C_6$ 加 W 的二元混和物, 首先求得 $M_{23}C_6$ 相的 K 值。然后选择 N-8 号试样 (标准处理 + 850°C , 1000 小时), 从中电解获得 $MC + \sigma + M_{23}C_6$ 三相沉淀物, 采用化学溶解法溶去 MC, 得 $\sigma + M_{23}C_6$ 二相沉淀

物, 掺入一定重量比的纯W粉, 利用(5)式求出 $M_{23}C_6$ 的含量。

由于在电解沉淀物中没有非结晶物质和其它的相, 所以有:

$$X_w + X + X_{M_{23}C_6} = 1$$

根据此式求出 σ 相的含量并代入(6)式,

表1 电解及化学处理的条件

热处理制度	电 解 条 件	电解沉淀相	化 学 处 理 条 件	分离后保留的相
标准处理	10克硫酸铵+10克柠檬酸 +1000毫升水 $t^{\circ}C$: 室温 D: 0.05安/厘米 ²	MC, γ' , M_3B_2	10% 硫酸煮 1:1 硫酸冒烟	MC
标准处理 +750 $^{\circ}C \times 300$ 小时	50毫升盐酸+100毫升丙三醇 +1050毫升甲醇 $t^{\circ}C$: -5~0 $^{\circ}C$ D: 0.1安/厘米 ²	MC, M_3B_2 , $M_{23}C_6$	20毫升双氧水+50毫升1:1 盐酸在水浴上加热4小时	$M_{23}C_6$
标准处理 +850 $^{\circ}C \times 1000$ 小时	50毫升盐酸+100毫升丙三醇 +1050毫升甲醇 $t^{\circ}C$: -5~0 $^{\circ}C$ D: 0.1安/厘米 ²	MC, σ , $M_{23}C_6$ M_3B_2	20毫升双氧水+50毫升1:1 盐酸在水浴上加热4小时	$M_{23}C_6$ σ

表2 各相的配比及K值

电解及化学处理后所获之相	相的重量 毫克	掺入的内标物W粉的重量, 毫克	X %	K
$M_{23}C_6$	114.6	64.2	35.91	0.132
MC	396.4	396.4	50	0.450
$M_{23}C_6, \sigma$	150.4	32	17.54	0.537*

* $\sigma(002)$ 对W (110) 的K值。

三、实验方法

用表1中列出的电解条件对经过不同热处理制度的试样进行电解, 将所获的电解沉淀物洗净并在80 $^{\circ}C$ 的恒温箱中烘干, 用万分之一天平分别称重, 掺入一定比例的内标物——电解纯W粉。然后将混和粉末放在玛瑙乳钵中轻轻研磨混匀, 放在试样架内, 垂直压紧。为避免由于粉末混和不匀而带来的误差, 令试样在测角仪上转动, 其转速约为60转/分。

应该指出, 试样制作不当会引起谱线线型的畸变。图3表明, 三种不同形式的压紧试样

便可求得K。

各相的电解条件及处理方法见表1。

σ 相、MC及 $M_{23}C_6$ 相的K值计算结果列于表2。表中所得出的K值数据是六次测定的平均值。

的办法所获之MC的衍射线强度各不相同。旋转压紧和往一个方向滑压试样, 均在不同程度上产生了织构, 导致MC(111)衍射强度增高。因此试样的制备切忌往单一方向滑压, 以免产生织构。

实验是分别在Ru-200 旋转阳极衍射仪和D9-C衍射仪上进行的。采用Co-K α 辐射线, 实验条件见表3。在Ru-200旋转阳极衍射仪上进行测定时, 同时采用了积分法和扫描计数法, 它们的结果大致相同。

根据MC、 $M_{23}C_6$ 、 M_3B_2 及 σ 相的电解沉淀物的X射线定性分析, 这些相的衍射线的角度比较相近, 很多衍射峰彼此重叠(见图4)。所以我们避免采用通常作为内标物质的ZnO和 Al_2O_3 , 而采用了衍射谱线较少的电解纯W粉作为内标物, 并在 $2\theta = 40^{\circ} \sim 50^{\circ}$ 的范围内选择了W(110), $M_{23}C_6(422)$, $\sigma(002)$ 及MC(111)作为计算K值和定量分析的衍射线。

表3 X射线衍射的实验条件

实验条件 仪器型号	狭缝			扫描速度 度/分	纸速 毫米/分	电压 千伏	电流 毫安	计数率 脉冲数/秒	时间常数 秒
	Ss 度	Rs 毫米	Ds 度						
D9-C	1	0.6	1	1/4	2 \times 10	35	12	1000	8
Ru-200	1/2	0.3	1/2	1/2	2 \times 40	40	60	1000	5

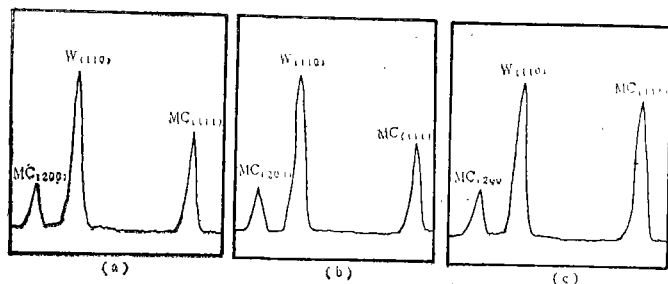


图 3 MC(111)衍射线强度随试样的不同压紧方式而变化
(a) 垂直压;
(b) 旋转压;
(c) 向一个方向滑压。

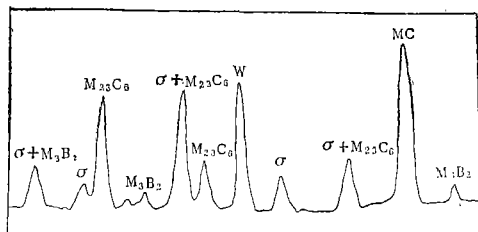


图 4 850°C×500小时电解沉淀物和内标物W粉混和后的X射线衍射图

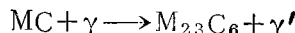
四、实验结果和讨论

由于 σ 相的析出还可能与其它微量相的分解和沉淀有联系，为此除对 σ 相进行定量测定外，对其它相也进行了测定，其结果列于表 4 和图 5、6、7。

通常认为 MC 型碳化物是镍基高温合金中最稳定的一种碳化物^[7,8]。在有的合金中，甚至温度高达熔点时，MC 的含量均不发生明显的变化。但 GH118 合金的 MC、 $M_{23}C_6$ 和 σ 相的定量测定结果表明，MC 的含量随保温时间的延长和温度的增高而下降，与此同时，

$M_{23}C_6$ 的含量却上升。

有人认为^[9]，MC 型碳化物对机械性能影响更为重要的特点是，它按下列反应分解成 γ' 和更复杂的碳化物 $M_{23}C_6$ ：



从测定结果看，GH118 合金的 MC 的分解基本上遵循此规律。

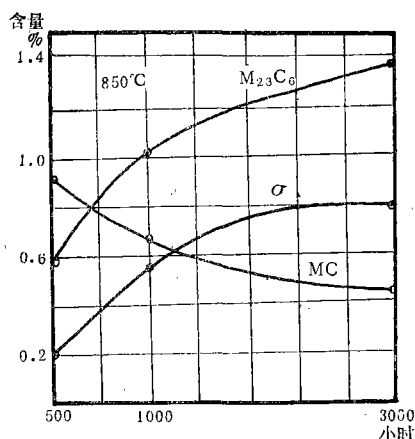


图 5 MC、 $M_{23}C_6$ 、 σ 相在 850°C 下含量随时效时间的变化

表 4 MC、 $M_{23}C_6$ 及 σ 相含量的测定结果

试样号及其热处理制度	X射线测定结果 Wt%				化学分析结果
	MC	$M_{23}C_6$	σ	M_3B_2	总量 Wt %
N-3 标准处理+750°C×500小时	0.78	0.31	痕	有	1.24
N-1 标准处理+800°C×500小时	0.84	0.51	0.22	明显	1.78
N-5 标准处理+850°C×500小时	0.75	0.68	0.19	有	1.61
N-6 标准处理+900°C×500小时	0.49	1.57	0.26	有	2.21
N-8 标准处理+850°C×1000小时	0.65	1.01	0.50	有	2.16
N-4 标准处理+750°C×3000小时	0.76	0.66	0.62	有	2.57
N-7 标准处理+800°C×3000小时	0.71	1.05	0.46	有	2.50
N-9 标准处理+850°C×3000小时	0.45	1.36	0.80	明显	3.16
N-2 标准处理+900°C×3000小时	0.11	2.25	0.54	无	2.58

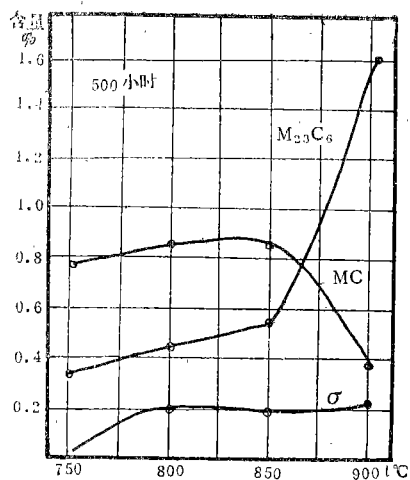


图 6 MC、M₂₃C₆、σ相在500小时时效时间内，含量随温度的变化

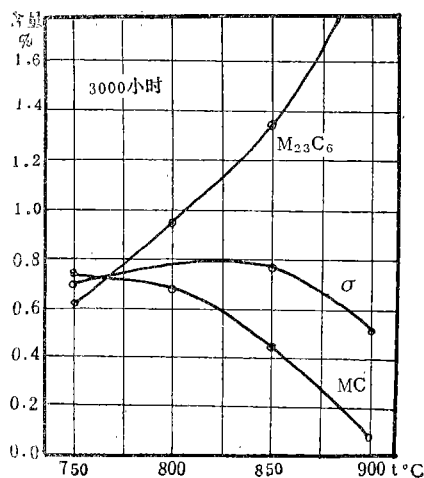


图 7 MC、M₂₃C₆、σ相在3000小时时效时间内，含量随温度的变化

从图 6 可以看出 σ 相对温度并不十分敏感，在 800°C 下经过 500 小时保温后，约析出 0.22% 左右 σ 相，以后随着温度的升高并没有明显的变化。但是比较图 6、7 就可以明显地看出，在 750°C 下保温 500 小时，σ 相仅仅为痕迹量，而在同一温度下，将时效时间加长到 3000 小时后，σ 相的析出却是很可观的了。这从金相组织上也可明显地看出（图 8a、b）。由此可见，σ 相对时效时间是较为敏感的。它的大量析出是在 750°C × 3000 小时和 850°C × 3000 小时这段范围内，而到 900°C 以上，σ 相的含量有明显的下降，说明它发生了分解。

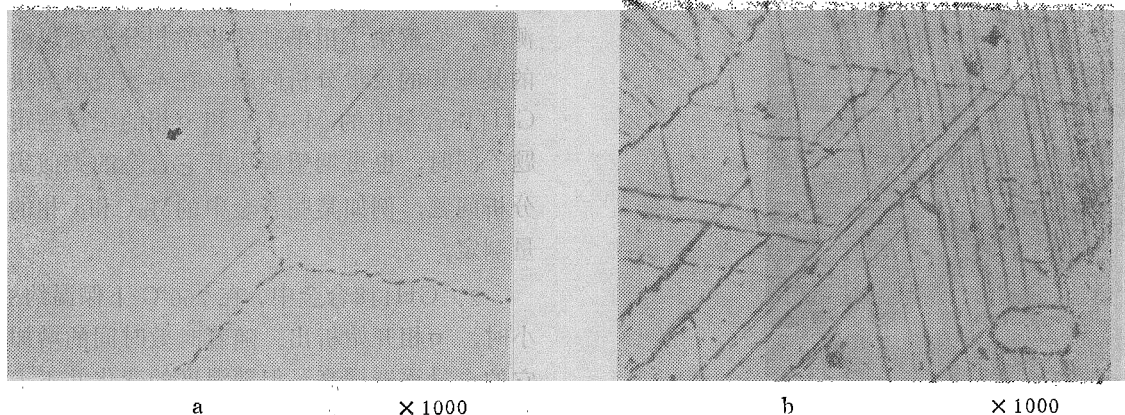
对 σ 相和 MC 及 M₂₃C₆ 碳化物中的合金元素，我们采用扫描电镜能谱分析的方法作了定性和定量测定。发现 σ 相中的主要元素是 Cr、Ni、Co、Ti 及 Mo；M₂₃C₆ 中的主要合金元素是 Cr、Ni、Co；MC 相中的主要元素是 Ti、Mo。

各相中的元素含量见表 5，定量分析的区域及元素的定性测定见图 9。

为了验证 X 射线定量分析的可靠性，我们人为地配制了四组试样，分别以 ZnO 和 W 粉作

表 5 MC、σ、M₂₃C₆ 相中各元素含量的能谱分析结果 Wt%

元素	Ni	Cr	Co	Ti	Mo
相类型					
σ	24.5	44.7	19.0	0.88	10.96
MC	3.8	2.2	—	86.4	7.5
M ₂₃ C ₆	23.1	53.8	17.8	—	4.3



a) 750°C × 500 小时条件下的 σ 相显微组织 (箭头所示)

b) 750°C × 3000 小时条件下的 σ 相显微组织

图 8

为内标物质，测定结果是令人满意的，其结果见表 6。

多次实验证明，利用 X 射线和化学相分析相结合的办法来测定高温合金中的微量相的含量是切实可行的。高温合金中各相的多次定量测定，有较好的重复性，例如对 $M_{23}C_6$ 的 K 值

测定了 8 次，每次结果如下： $K_1=0.134$ ， $K_2=0.119$ ， $K_3=0.120$ ， $K_4=0.131$ ， $K_5=0.139$ ， $K_6=0.140$ ， $K_7=0.135$ ， $K_8=0.139$ 。它们的平均值是 0.132。根据算术平均误差公式：
$$\delta = \frac{\sum |d_i|}{n}$$

求得平均误差 $\delta=0.007$ ，所以本方法测定的相对误差约为 $\frac{0.007}{0.132} \times 100\% = 5\%$ 。

表 6 四组人工配制的混和物的测定结果

试样号	组 元	衍射晶面 hKL	I 积 积分强度	I 扫 扫描计数	真值 wt %	X 射 线 测定值 wt %
1	ZnO	101	18.73	4741	10	—
	CaF ₂	111	54.57	14108	50	49.60
	CdO	111	59.03	15121	35	34.80
	W	110	14.23	3700	5	4.80
2	ZnO	101	18.10	5772	10	—
	CaF ₂	111	42.20	13395	40	39.4
	CdO	111	32.13	10206	20	19.6
	熔融石英	—	—	—	30	31.0
3	ZnO	002	14.2	3543	10	—
	莫 来 石	110	15.7	4042	50	49.45
	Al ₂ O ₃	113	20.5	5393	30	30.99
	方石英	101	32.6	8663	10	9.87
4	W	110	21.3	—	12.52	—
	TiC	111	15.7	—	37.25	38.1
	M ₂₃ C ₆	420	12.2	—	50.22	51.5

五、结 论

1. X 射线定量相分析和化学相分析相结合的方法，可以对高温合金的微量相进行定量测定。它解决了用单独的化学相分析难以解决的某些相的定量分析问题。在本实验中解决了 GH118 合金中的 $M_{23}C_6$ 和 σ 相的定量测定问题。同时，也可期望解决其它合金的类似定量分析问题，例如某些合金中的 M_6C 和 μ 相的定量测定。

2. GH118 合金中，在 750℃ 下保温约 500 小时， σ 相开始析出。随着时效时间的增加，它的含量逐渐增高，但随温度的变化并不十分明显。当温度提高到 900℃ 时， σ 相开始分解。 MC 和 $M_{23}C_6$ 型碳化物在 850℃ 前较为稳定，但

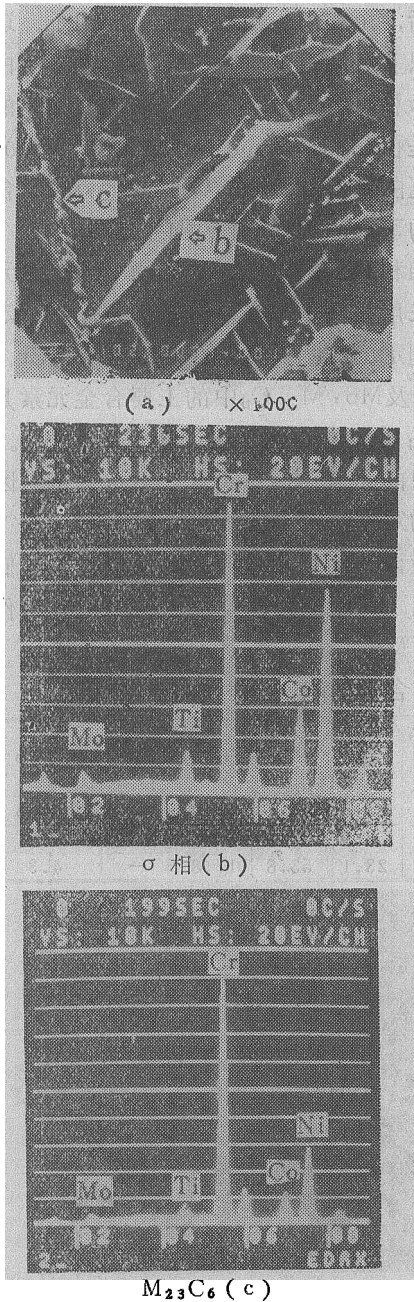


图 9 σ 相和 $M_{23}C_6$ 相中各元素含量的能谱分析定性结果

温度超过 850℃ 后, 它们的变化较为明显。

本文得到王仁智、张少卿二同志的帮助, 在此表示感谢。

参 考 文 献

- [1] L.R.Woodyatt, C.T.Sims and H.J.Beattie, Trans.AIME, 236, 519 (1966) .
- [2] W.Betteridge, The Nimonic Alloys, E.Arnold, Ltd., London 1959.
- [3] D.M.Moon and F.J.Wall, Internat. Symp. Structural Stability in Superalloys, Seven Spring (Pa.) 1968 (Vol.1, p.115) .
- [4] E.W.Ross, J.Metals, 12, 12 (1967).
- [5] L.Alexander and H.P.Klug, X-Ray Diffraction Procedure, 1954.
- [6] 《新金属材料》, 1977. 5., 钢研院化学分析室相分析组.
- [7] H.E.Collins and R.J.Quigg, ASM Trans.Quart., 61, 139 (1968) .
- [8] H.E.Collins, Research on Microstructural Stability of Nickel-Base Superalloys, Rep.AFML-TR-68-256, Prepared under Contract AF33 (615) - 5126 by TRW. Inc., Oct.1968.
- [9] 美国威斯汀豪斯研究室, 镍基高温合金的显微组织, 国外航空材料专题参考资料 (30) 1975.9.

★ ★ ★ ★

(上接第17页)

参 考 文 献

- [1] ВИАМ No. 593-56, 30ХГЧА钢零件的防锈。
- [2] 航空工业中的氢脆, 国外航空材料, 1976, No. 11.
- [3] 日本专利 昭38-20703 (1963), 美国专利 3083150 (1963); 英国专利 918904 (1963) .
- [4] Materials Protection, 1964, Vol.18 No.8, p.37.
- [5] AD431622, Evaluation of the Delta Titanium-Cadmium Plating Process.
- [6] Menasco Eng. Rep. No.A600, Evaluation of the Low Embrittlement Ti-Cd (Delta) Plating Process as Performed by the Menasco, Burbank Facility.

- [7] Metal Progress, Vol. 187, 1965, No.2, p.93-96.
- [8] 国外航空, 1974, No.6, p.44.
- [9] 国外航空, 1972, No.8, p.44-46.
- [10] A.Brenner, Electrodeposition of Alloys: Principles and Practice, 1963.
- [11] Wire and Wire Products, 1968, March, p.168-170.
- [12] Plating, 1972, Vol. 53, No. 10, p.943-947.
- [13] 4805厂, 5703厂, 112厂, 北航, 621所, 低氢脆镀Cd-Ti合金技术总结, 1975.
- [14] 5703厂, 621所等, 30CrMnSiNiSA材料 ИЛ-14起落架低氢脆镀镉钛工艺小结, 1975.
- [15] 5703厂、621所, 起落架落震试验评定低氢脆镀Cd-Ti工艺技术小结, 1975.
- [16] 621所, 40CrMnSiMoVA(GC-4)超高强度钢电镀Cd-Ti技术总结, 1977.
- [17] Hydrogen Embrittlement Testing, ASTM STP 543, 1974.
- [18] 三机部标准HB5067-77氢脆试验方法.
- [19] 李牧铮等, 周期浸润腐蚀试验方法的研究, 621所, 1978.

军工胶管测试设备仪器消息

为适应国防工业发展的需要, 不断提高军工胶管质量, 加强胶管的模拟性能试验, 上海橡胶厂于1976~1979年先后试制成十项军工胶管的测试仪器设备。这些模拟测试手段的制成, 对进一步提高军工胶管质量提供了有利条件。

化工部于一九八〇年一月召开了鉴定会正式定型, 现将项目列后, 供各厂订购参考。

序号	军工胶管测试设备仪器名称	型 号	研究试制单位
1	脆性温度试验台	STCW	上海橡胶厂
2	燃油橡胶软管火焰试验台	STHY-1	上海橡胶厂
3	空气脉冲综合试验台	STKD-1	上海橡胶厂
4	高温曲挠试验台	STGQ-1	上海橡胶厂
5	低温曲挠试验台	STDQ-1	上海橡胶厂
6	中压脉冲试验台	SJKZ-3	上海橡胶厂
7	高温高压脉冲试验台	SJMC-1	上海橡胶厂
8	低温弯曲试验台	SJDW-1	上海橡胶厂
9	高温爆破试验台	SJGB-1	上海橡胶厂
10	加压车	SJJY-1	上海橡胶厂

(六二一所标准化室 供稿)