

研究耐热合金的一个新方向—— 鉄-鎢-硅合金系統*

吉林大学(原东北人民大学)金屬物理系金屬物理教研室

提 要

我們根据我国的資源情况以及耐热性物理的理論,在1956年提出了一个发展耐热合金的新方向——鉄-鎢-硅系統。提出这一合金系統的最主要用意在于:(1)希望集中更大的注意力来发展象鎢这类难熔金屬耐热合金,这样可以根本的提高許可的工作溫度。(2)希望集中更多的注意力研究鉄素体合金,我們認為鉄素体合金將与奥氏体合金一样成为优良的耐热合金。我們在不久长的時間內对鉄-鎢-硅系統进行了一些研究,虽然尚不够全面和仔細,但完全肯定了这一系統的意义,它是有前途的,可能成为我国自己的高溫合金系統之一。目前應該努力使这一系統合金儘快的用到我国的工業中去。

一.

由于动力工業,航空工業,特別是一系列尖端技术(噴气飞机,火箭,原子能反应堆等)飞速发展,使我們愈来愈迫切地需要大量優質的高溫合金。这些合金不仅需要能在几百度高溫下工作、要能經受几千度高溫的材料,而且还要能适应許多特殊的条件,例如突然的溫度变化,中子的照射等等。在全世界範圍內,耐热性合金的研究才开始不久,这还是一个新問題,經驗不多;尤其是由于我国資源的特点,使得这些仅有的經驗也不能完全搬用。因此,如何根据我国自己的資源情况建立起許多新的耐热材料系統是一个十分迫切的任务。考虑这一問題时,必須破除許多迷信。例如許多外国学者認為只有奥氏体組織才适合做高溫合金,或者認為高溫合金非有鎳、鉻、鈷不可,或者認為鎢不能做耐热材料等等,其实这种說法不一定是很有道理的。如果受这些教条束縛,那么对我国資源情况(至少目前已知的)就会很悲觀,如果能打破迷信,就会发现廣闊的天地。因此我們認為在解决我国高溫合金問題时,除应研究那些已經研究过的或公認有希望的外,也應該研究那些从未被人認真研究过的或被認為“前途渺茫”的。基于这种精神,1956年我們提出了一个新的方向——鉄-鎢-硅合金系統^[1]。随后,并进行了一定的研究,完全肯定了这一系統的意义。

首先讓我們簡單地敘述一下目前耐热合金研究的一般情况及其基本方向。現在在不同的工業部門及軍事部門使用的耐热材料可以按化学成分或按成分-組織分成十七类(見表1),它們的工作溫度很不相同。一般說来,鉄基合金用得最廣,从蒸汽鍋爐一直到燃气輪机,但象噴气引擎中的若干重要零件已由鎳基或鈷基合金制造。但是由于噴气技术的

* 1958年12月10日收到。

进一步发展(火箭、人造卫星等)这些合金又远不能满足要求,故又提出许多新的方向。在这方面各国都在进行着紧张的工作,其基本方向是:

1. 继续改进铁基、镍基、钴基、铬基合金的耐热性,以便能用到更高的温度;
2. 研究超纯金属的耐热性(铁、镍、铬);
3. 研究难熔金属(如钼、钽、铌等)的耐热性及其防护问题;
4. 研究金属间化合物材料;
5. 研究陶瓷耐热材料;
6. 研究冷却型的材料(高导热性的及多孔的)。

所有这些方面的工作都已有了一定的成就,有的已开始用到工业上去(如钼合金,碳化钽材料等),但还是很初步,有不少困难,而且有的结果还很不可靠,尚待继续研究。例如难熔合金的氧化问题还没有很好解决,金属间化合物及陶瓷材料虽有很高的化学稳定性,但是很脆,特别是不能经受温度疲劳(或称热疲劳)。多孔材料的一个主要困难是孔隙不均匀,容易产生局部过热。

表 1

材 料	允 许 温 度 °C										
	100	250	350	550	650	750	900	1200	1500	1700	2000
塑 料	+	+	+								
镁 合 金	+	+									
铝 合 金	+	+	+								
铝粉末材料	+	+	+								
钛 合 金	+	+	+	(+)							
铜 合 金	+	+	+								
铁素体钢				+	(+)	(+)					
不 锈 钢	+	+	+	+							
奥氏体钢(60%Fe)				+	+						
奥氏体钢(50%Fe)					+	+					
奥氏体钢(40%Fe)					+	+					
镍和钴合金					+	+	+				
Mo				+	+	(+)	(+)	(+)			
W						+	(+)	(1350) (+)			
陶瓷材料						+	+	+			
特种陶瓷								+	+	+	+
石墨(有防护)							(+)	(+)	(+)	(+)	(+)

(+)代表加防护使用。

为了解决这些问题,找到高质量的耐热合金,耐热性理论的研究具有很大的意义,因此先报导一下我们在这方面进行的一些工作,这些工作与我们提出铁-钨-钽系统这一方向有相当的联系。

二.

提高高温强度的主要方法是加合金元素和改善组织。改善组织可以提高原子键的利

用率,因而大大提高合金的耐热强度。目前关于組織对耐热强度的影响,在許多問題上还没有一致的意見,更没有成熟的理論。因此研究这些問題是具有重大的理論和实际意义的。以下报导一下这方面我們进行的工作。

組織因素对耐热强度的影响是多种多样的;晶格結構,晶粒度,晶粒边界本性,內畸变,第二相等都有影响。这种影响还与温度、時間、介質等外部条件有关。原則上說来,改善組織提高强度可以归結为两种途徑:(1)尽量减少晶体中的缺陷,使强度接近理論值,超純金屬的研究就是这样;(2)尽量增多缺陷,用热处理,冷加工等方法提高强度就是这样。当然通过組織因素来提高强度会受到一定的限制,其中影响最大的是温度。

加工强化的稳定性問題研究得还不够充分。无疑它与材料的成分有关系。柏尔飞諾夫研究指出,对于某些合金来說,用加工强化提高强度的方法适用于 $T < 0.55 T_{\text{熔}}$,但是对于純金屬則 $T < 0.4 T_{\text{熔}}$ 。我們以工業純銅作为材料,比較系統地研究了加工强化的稳定性。从我們研究的結果看到^[3,4],加工强化的稳定性还与一系列的外部条件,諸如加工方式,加工度,形变温度,速度,介質等有关。研究的結論如下:(1)扭轉形变引起的强化較拉伸的稳定,这种差別在低温、小形变度更为显著;(2)形变度愈小,或变号形变时振幅愈小,强化稳定性愈高;(3)形变温度愈高,形变速度愈低,造成的强化愈稳定。而且存在一个速度对强化稳定性影响最大的形变温度(对銅来說在 300°C);(4)强化稳定性还与外部介質有关,表面活性介質使强化稳定性降低,活性介質作用的大小还与形变度,温度等有关。

在討論加工强度对耐热强度影响的时候,除了注意成分和組織以外,还必須考虑加工方式、加工量、加工条件等。值得注意的是表面活性介質的作用,因为高温工作的机件周圍或多或少有活性介質,这一問題以往考虑較少。苏联学者列宾捷尔等較广泛地研究了表面活性介質对金屬力学性質的影响^[5]。

晶粒大小,晶粒边界对耐热强度的影响还没有十分一致的看法。晶粒大小对耐热强度的影响有比較肯定的意見。許多研究指出,高温时(超过等强温度),粗晶粒金屬的耐热强度較高。晶粒边界对耐热性影响方面,还有一些沒有解決的問題,其中應該提到晶界耐热性与其本性的关系。A. A. 波乞瓦尔指出,鑄造合金的耐热性比同样成分的形变合金的耐热性高,認為这是由于鑄造合金存在枝晶組織。但是枝晶組織总不全是鑄造状态的特征,那么非枝晶組織的鑄造合金与形变合金的耐热强度又会有什么不同呢?我們認為討論晶粒大小和晶粒边界本性对耐热性影响的时候,除了估計到枝晶組織的作用,还必須注意到杂质和合金元素的濃度分布。我們已經指出^[6,7],起重要作用的是晶界和晶粒內合金化程度和最佳成分(相应于最大耐热性)之差。对于每一个工作温度,相应地有一个合金元素的最佳成分,超过或者低于这个成分都会减低耐热性。我們用純鋁研究了这方面的問題^[8,9]。实验結果指出:(1)在 200°C 时細晶粒样品抗蠕变能力較强,而在 350°C 时則粗晶粒样品的抗蠕变能力較强,这一結果与認為在等强温度以上晶粒愈粗抗蠕变能力愈强的看法矛盾,因为这两个温度都在等强温度以上。我們認為,对于不同的晶粒度,等强温度應該不同,而在每种温度下存在一个最佳晶粒度,温度愈高,最佳晶粒度愈粗。(2)在較低温度(200°C)鑄造样品的蠕变速度較小,而在較高温度(350°C)則形变样品的蠕变速度較小,这一結果与 A. A. 波乞瓦尔的結果恰好相反。因为在我們的鑄造样品中不出現

枝晶組織，鑄造样品边界上合金元素及雜質濃度在 350°C 时可能已大大地超过了最佳濃度，所以蠕變速度大。

虽然組織对于高温强度是一个重要的因素，但是起决定作用的还是原子鍵强度，这是由于高温时形变方式由滑移而变为扩散的了。在这方面我們着重地研究了固溶体的結構与原子鍵强度的关系^[10]。一方面我們看到均匀固溶体在热处理及形变时原子鍵强度会产生显著的变化，另一方面注意到对于許多固溶体存在所謂 K 状态（即非均匀固溶体，它的物理性質反常）。因此我們对于同一材料，平行的研究了其 K 状态及原子鍵强度，发现兩者之間有很好的对应关系：固溶体愈不均匀，則其原子鍵强度愈大。在这一研究中，由于我們应用了热电动势的方法，使我們能更深入地了解 K 状态的實質，并提出了建立最大不均匀度的途徑。

金屬在高温及外力作用下的形变过程（即蠕变过程）是耐热物理的一个基本問題。但現在对这一过程的了解仍很不够，意見十分分歧。我們曾經批判地考查了各种意見，并提出了新的观点^[11]。我們这一概念基于：第一、在每一温度下存在一个对应于最大强度的合金濃度；第二、存在由应力而引起的上升扩散效应。我們認為，在蠕变第二阶段，晶界上由于应力集中，原子扩散很强。扩散的結果使应力陡度降低，同时由于合金濃度偏离最佳濃度，强度也降低。此时由于外力之存在，扩散去硬到一定程度就会造成新的局部形变，重新建立应力陡度，于是扩散过程又被激活起来。晶界上有无数的局部区域经历着这种反复形变——扩散去硬的周期过程，就造成了第二阶段的稳定蠕变。在这一过程中也逐渐形成大量空穴，最后形成微裂縫，进入了蠕变第三阶段。我們認為局部形变和断裂的本質不是滑移而是脆性拉断。这种機構自然还是十分初步的，但从它出发可以解释許多現象。

研究耐热物理需要一系列的新的方法，目前更多的还是采用力学的方法。我們認為应努力把各种物理方法应用上去，这将会改变耐热物理研究的面貌，因此我們也进行了一些这方面的工作。首先我們看到利用同位素决定扩散参量有重要意义，因此我們建立了同位素實驗室。在这實驗室中測得的鉄原子自扩散激活能为 52,400 卡/克原子，这是相当令人滿意的。此外，我們研究了蠕变过程中金屬的某些物理性質的变化，发现了比較好的对应关系，进一步的研究可能提出不破坏样品以檢驗耐热强度的新方法。热疲劳現象对于許多高温工作的零件都是十分重要的，但現在决定热疲劳的方法仍然十分粗糙并且很不統一，对現象的本質也缺乏深入的了解。根据研究，我們建議了一种利用高频加热来决定热疲劳的方法，并且研究了許多合金中热疲劳强度与組織的关系。我們認為相变在这一現象中起着很重要的作用。

三.

根据中国的資源情况，以及批判地考查了現在关于耐热性的理論，我們提出了鉄-錫-硅系統。这是由于：第一、我国錫的儲量极多，佔世界第一位，硅与鉄更不成問題。第二、錫有許多寶貴的性質，有根据認為是能在极高温下工作的金屬。第三，系統中有一系列新的金屬間化合物，有可能成为好的耐热材料及其他材料。第四，含錫的鉄基合金可能代替目前应用的（工作温度在 $1,000^{\circ}\text{C}$ 以下的）鎳鉻奧氏体鋼，以至鎳基合金，鈷基合金。第五，这一系統的鉄角可能找到好的結構鋼，工具鋼及特种性能鋼。

表 2

元 素	原子序数	熔 点 $t_{m,20}$	密 度 ρ 克/厘米 ³	$\gamma = \frac{t_{m,20}}{\rho}$	比 热 C_p	膨胀系数 $\alpha \cdot 10^6$	导热系数 千卡/厘米度小时	E 千克/毫米 ²
W	74	3410	19.3	177	0.032	4.3	173	35200
Re	75	3170	20	158	0.033	—	—	—
Ta	73	3000	16.6	181	0.036	6.5	47	19000
Jr	77	2450	22.5	109	0.031	6.8	50	52800
Mo	42	2630	10.2	257	0.061	4.9	126	33250
Nb	41	2420	8.6	281	0.065	7.1	—	—
Cr	24	1890	7.2	263	0.11	6.2	58	25300
Zr	40	1850	6.4	291	0.066	5.0	—	7750
Pt	78	1770	21.5	82.4	0.032	8.9	61	14800
Ti	22	1730	4.55	380	0.126	8.5	—	12000
V	23	1710	6.0	284	0.12	7.8	—	—
Fe	26	1540	7.84	196	0.11	11.7	65	19700
Co	27	1500	8.88	169	0.099	12.3	61	21100
Ni	28	1460	8.93	164	0.105	13.3	—	21100

在表 2 及表 3 中列出了一些工业上常用的金属的性质, 包括物理性质, 弹性常数, 扩散参量及蠕变强度。首先我们注意到, 钨的熔点在金属中是最高 (3410°C), 这一方面表

表 3

金 属	Θ°	$m\Theta^2 \cdot 10^{17}$	蠕变极限* 千克/毫米 ²	D 厘米 ² /秒								
				100°	300°	500°	700°	900°	1100°	1300°	1500°	2000°
Pb				10 ⁻¹⁵	10 ⁻¹⁰	—	—	—	—	—	—	—
Al	400	0.72		10 ⁻²⁰	10 ⁻¹³	10 ⁻¹¹	—	—	—	—	—	—
Ag	210	0.80		10 ⁻²⁶	10 ⁻¹⁷	10 ⁻¹³	10 ⁻¹⁰	10 ⁻⁹	—	—	—	—
Cu				—	10 ⁻¹⁹	10 ⁻¹⁴	10 ⁻¹¹	10 ⁻⁹	—	—	—	—
Au				—	10 ⁻²¹	10 ⁻¹⁵	10 ⁻¹²	10 ⁻¹¹	—	—	—	—
Ti			<0.14	—	10 ⁻²⁰	10 ⁻¹⁴	10 ⁻¹¹	10 ⁻¹⁰	10 ⁻⁸	10 ⁻⁷	—	—
Ni	350	1.19	0.35	—	10 ⁻²³	10 ⁻¹⁷	10 ⁻¹⁴	10 ⁻¹²	10 ⁻¹⁰	10 ⁻⁹	—	—
Co			1.05	—	10 ⁻²⁵	10 ⁻¹⁸	10 ⁻¹⁴	10 ⁻¹²	10 ⁻¹¹	10 ⁻⁹	—	—
Fe	430	1.17	0.7	—	—	10 ⁻¹⁸	10 ⁻¹⁵	10 ⁻¹³	10 ⁻¹¹	10 ⁻⁹	—	—
Cr	580 (490)	2.90 (2.07)	3.15—4.7	—	—	10 ⁻²²	10 ⁻¹⁷	10 ⁻¹⁴	10 ⁻¹⁰	10 ⁻⁹	—	—
Mo			4.3	—	—	10 ⁻²³	10 ⁻¹⁸	10 ⁻¹⁵	10 ⁻¹³	10 ⁻¹¹	10 ⁻¹⁰	—
Ta	240	1.73	4.7—6.0	—	—	—	10 ⁻²²	10 ⁻¹⁸	10 ⁻¹⁵	10 ⁻¹³	10 ⁻¹¹	10 ⁻⁹
W	360	3.96	9.5	—	—	—	—	10 ⁻²⁰	10 ⁻¹⁷	10 ⁻¹⁵	10 ⁻¹³	10 ⁻⁹
				—	—	—	—	10 ⁻²⁵	10 ⁻²³	10 ⁻¹⁹	10 ⁻¹⁷	10 ⁻¹³

* 1000° 压缩 24 小时形变 1% 之负荷。

明它有最大的原子键强度,同时也说明它有在极高温(如 3000°C)下工作的可能性。因为这时常用的金属(包括钼在内)早已变为液体了。此外,表中尚列出了表征原子键强度的量,如弹性模量,膨胀系数,德拜温度 Θ ,以及各温度的扩散系数。所有这些都一致说明

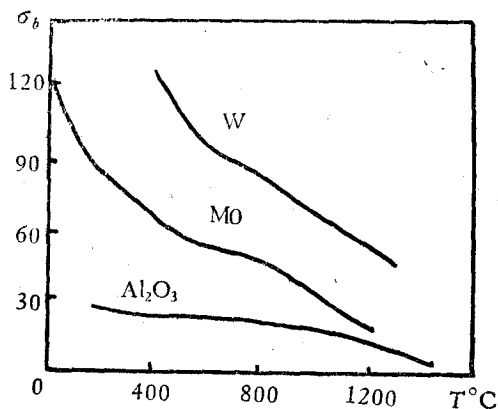


图1 Mo, W 及 Al_2O_3 的强度与温度的关系

钨有最大的原子键强度。与此相联系的是钨有很高的强度,特别是高温强度(见图1),表3中关于蠕变极限的数据也证明了这一点。总之,可以说钨是所有金属中耐热强度最大的,而可能使用的温度也是最高的。可以根据扩散的数据估计一下钨的最高工作温度。研究各种耐热合金的扩散现象总结出一条规律^[12]:最高工作温度所对应的扩散系数是在 10^{-13} — 10^{-14} 厘米²/秒左右。在表3中以粗线表示了这界限。可以看到各金属的最高工作温度如下:

Ni, Co	700—800°C,
Fe	800—900°C,
Cr	900—1,000°C,
Mo	1,400—1,500°C,
W	1,800—2,000°C,

自然这里所谓的最高工作温度只是指纯金属而言,尚可以利用其他途径提高工作温度。并且若干短期使用的零件还可大大提高其温度。另外在表2中也看到钨的导热系数很大,而膨胀系数是最小,对于高温工作的零件这是很好的,因为这样就不容易产生局部的过热,也不容易造成局部应力集中,特别是当温度迅速变化时不容易产生热疲劳断裂(这种断裂的倾向可用 $E\alpha/\lambda$ 来代表, λ 是导热系数)。

另一方面应该看到:钨还有一些缺点,最主要的有:比重太大,高温时易氧化,工艺性能不好等。许多学者被这些困难所吓倒,宣称钨不可能用于耐热合金。然而我们认为克服这些困难,结合这些特点来加以利用是完全可能的。例如可以在以下几个方面把钨应用到耐热材料方面去:

- (1) 带有防护层的金属钨可用来制造在极高温下工作的零件;
- (2) 钨基合金用于上述情况;
- (3) 用钨及钨基合金做一些重要零件的骨架或外壳;
- (4) 钨的金属间化合物做金属陶瓷;
- (5) 钨作为铁基(或其他基)合金的一个主要合金元素,或少量加入元素。

对于这样一些用途,钨的比重大的问题就不是那样严重了。关于钨在高温($>900^{\circ}\text{C}$)的氧化问题的确是一个重要的问题,但应该指出,它的解决较钼为容易,因为钼的氧化比钨更为严重(在 900°C 时钼的氧化速度比钨快100倍以上)。至于工艺性能不好,我们认为,这正是提出了建立新的加工方法的要求。实际上现在也已经有了颇为完善的制造钨的零件的方法,不仅可以把钨做成棍状、带状、片状,而且还可拔成极细的丝。此外,应该

指出, 现在的铬基, 钴基合金加工性能也不是很好的。

除了钨基合金外, 含钨的铁基合金具有重要的实际意义, 也是十分有希望的。首先应该打破公认的铁作为基体比镍或钴差的想法, 因为在表 3 中明显的看到铁的原子键强度甚至比镍和钴都稍高。其次也应打破传统的认为高温合金一定要有奥氏体结构的看法。我们认为稳定的无相变的铁素体钢可以代替奥氏体钢。在资源上由于我国缺乏外国用来稳定奥氏体的元素(如 Ni, Co 等), 而富产稳定铁素体的元素(如 W, Mo, Ti, Si 等等)。因此建立高温铁素体钢更为合适。一般铁素体钢耐热性不高是由于存在 $\alpha \rightarrow \gamma$ 相变, 强度在 $T \approx 0.5-0.6 T_{\text{熔}}$ 时就剧烈下降(相当于 $400-500^{\circ}\text{C}$) 如果我们消除相变, 则强度将在更高温度才开始显著下降, 在这以前将比奥氏体的强度更高。

在研究铁-钨-硅系统铁角时, 我们将采取以下的途径来提高耐热性:

(1) 加入钨以提高铁素体的原子键强度。

(2) 加入钨, 硅等这种稳定铁素体的元素来形成无相变的铁素体钢。

这样我们就可以得到无相变的原子键强度很高的固溶体作为基体。

(3) 加工硬化。因为随着原子键强度的提高, 合金硬化状态的稳定性也将提高。但是尚难断定对于铁-钨-硅合金而言这一方法有多大的意义, 需要加以研究。

(4) 建立多相组织, 主要是建立分散硬化的条件, 因为分散硬化这一方式目前用得很成功, 但主要是用于奥氏体合金。我们认为对铁素体合金也同样可以应用这一途径。此外应注意到铸造的多相组织也能大大提高耐热强度。

除了耐热强度外, 第二个最主要的问题便是提高其化学稳定性。硅即起着这样的作用。此外还将研究其他方法来增加合金的抗氧化性及抗腐蚀性能。

在铁-钨-硅系中除了钨基合金及铁基耐热合金外, 尚有许多金属化合物及硅化物(如 FeW , WSi_2 , W_3Si_2 等等), 其中有些是可能做高温耐热材料的, 另一些可以具有其他的重要的性质。但对于这些化合物研究得很少, 对它们的各种性质也知道极少。但就已知的一点结果也可以看到这方面是很有前途的。例如钨的硅化物就是如此。

表 4

性 质	W_3Si_2 (W_3Si_2)	WSi_2
结构	面心	四方
密度(克/厘米 ³)	10.9	9.33
熔点 $^{\circ}\text{C}$	2320	2165
显微硬度	770	1057—1090
比电阻(微欧厘米)	—	33.4
不氧化的最高温度	—	1400—1700 $^{\circ}$

表 4 的数据告诉我们 WSi_2 有很好的化学稳定性(抗酸性能也很好), 同时强度很大。但是这些硅化物的密度只比铁稍大一点而相当于镍基合金。

最后应该提出: 对于铁-钨-硅系统的研究除了耐热合金外还可给出一系列其他的材料。例如结构钢, 工具钢, 不锈钢与特种电磁性质的材料。

四.

为了了解鉄-鎢-硅系統鉄角的基本性質,我們研究了一些簡單成分的合金,自然这些合金本身并没有什么实用的价值,但对証明选择这一系統的正确性以及指导找寻实用的耐热合金有相当的意义。此外,我們又同时研究了一些复杂成分的合金,作为試探,希望它們具有較好的綜合性能。在表5中列举了簡單成分合金的成分,熔煉是在高週波爐中进行的,每爐重10千克,澆鑄成錠,然后鍛成試样。对于这些成分的合金进行了一系列的研究,这些研究中的两个最重要的問題便是耐热强度及氧化过程。耐热强度(特别是高温長期强度及蠕变极限)在很大程度上取决于原子鍵强度,因此我們首先研究了鎢和硅对鉄的原子鍵强度的影响,其次测定了各合金的高温强度及蠕变强度以及研究了組織对耐热强度的影响。在合金的氧化方面,除了研究了它們的氧化过程以外,尚着重研究了几种防护层对抗氧化性及耐热强度的影响。此外对这些合金的物理性質,热疲劳强度,耐磨强度等都进行了研究。但由于時間和设备的限制,这些研究还只能看做是初步的。以下即把我們研究的結果作一簡單的报导。

表 5

爐 号	C	W	Si	Mn	Ti
1	0.06	—	1.15	0.26	—
2	0.07	—	2.70	0.22	—
3	0.07	—	3.69	0.23	—
4	0.05	2.84	0.13	0.13	—
5	0.065	4.66	0.20	0.09	—
6	0.07	2.92	2.64	0.21	—
7	0.075	4.80	2.74	0.22	—
8	0.065	4.91	3.19	0.24	0.5
9	0.07	6.03	2.87	0.29	—
10	0.06	5.00	3.88	0.20	—

1. 合金原子鍵强度的研究

近代关于耐热性的研究总结出的一个重要結論是:原子鍵强度对于高温力学性質起着主要的作用,在一定温度之上組織起的作用几乎是微不足道的。这首先告訴我們,要根本改善合金耐热性,必須改用更高熔点的金屬。而对于一个一定的基体而言,則应尽可能的提高其原子鍵强度。这就給建立耐热合金树立了一条規律——根据原子鍵强度的变化来决定加入这种或那种合金元素,以及加入的数量。自然这不是說在建立耐热合金时不需要考虑組織因素,恰好相反,應該尽量提高組織因素起作用的温度,但很多工作指出这也与原子鍵强度有关。根据这些,我們就不难了解研究原子鍵强度在耐热性問題中为什么佔有如此重要的地位。測定原子鍵强度的方法很多,最主要而应用得最广的有X光方法,彈性常数方法測扩散参量方法等等。我們也利用了这些方法来研究鉄-鎢-硅合金原子鍵强度变化的規律,得到的总的結論是:鎢显著的提高鉄的原子鍵强度,从而大大提高

了高温强度,但对于增加亚微观不均匀性的作用则较小,故对室温强度的提高作用不大;硅则相反,它提高原子键强度的作用小,对于提高高温强度作用不大,但却使室温强度大大增加,也就是说,它能提高室温时原子键强度的利用系数。因此这两种元素的配合可认为是十分合适的。

以下就一些具体的例子仔细地分析一下这个问题。以切变模量及弹性模量来表征原子键强度的大小。在图2中画出了几种合金的切变模量 G (用振动的频率的平方来表示)与温度的关系,测量是在扭摆式的内耗炉上进行的,实验合乎标准的条件。从图中可以看到,加入4%的钨在低温可提高 G 达 $1/5$,而在高温则提高 $1/2$;若加入5%的钨则进一步地提高了 G 。加入硅也可以提高 G ,但这只是在低温,而当温度升高时降低甚快。值得注意的是 G 加速下降的临界温度也作有规则的变化,对 ApMeO-Fe 来说,这一温度是 430° ,而4% Si—— 480° ,3% W及5% W—— 530° 左右。对于三元合金以及成分复杂的合金的分析也得到如上面一样的结果。此外研究了合金的内耗随温度变化的情况(见图2),看出在Fe中加入W与Si内耗值显著降低了,而W的作用更为显著,同时内耗峰也向高温移动,这说明晶界激活能显著增加,自然这对提高耐热强度是非常有利的。此外还研究了合金的蠕变过程,测定了再结晶温度,这些研究的结果进一步证实了上述结论,并与以上的一些实验结果相一致。

弹性模量也直接表征原子键强度,我们将若干合金的弹性模量与其室温及高温强度作了对比,并较仔细地分析一些关于强度物理的问题。在表6中列举了一些结果。

表 6

	性 质	№ 6 (Fe-W-Si)	№ 4 (Fe-W)	№ 2 (FeSi)	10# (Fe-C)
1	预形变度 $\delta\%$	8.70	13.3	15.7	16.4
2	退火状态的 σ_s	47.3	24	34.9	19.4
3	形变后的 σ'_s	69.0	52.0	62.0	46.0
4	形变后平均的 E'	21985	21915	20552	21384
5	退火后平均的 E'	22227	22003	20963	21705
6	$\frac{\Delta E}{E} = \frac{E - E'}{E'} \%$	1.1	0.4	2.0	1.5
7	高温强度极限 $\sigma_b^*(800^\circ)$	40.7	35.4	21.3	22.3
8	1%合金元素对 σ_b^* 影响	3.30	4.61	0.37	—
9	室温强度极限 σ_b	62.3	39.0	48.1	36.9
10	1%合金元素对 σ_b 影响	4.57	0.72	3.15	—

在实验中,预形变是指拉伸形变。退火条件是 $1,000^\circ\text{C}$ 保温4小时,然后随炉冷。杨氏模量是用共振法测量的。力学实验是在10吨万能拉力机上进行的,为了测量高温力学性质(800°C),在拉伸机上安装了一个小型电炉。从表6的数据我们可以做出几点结论。

1. 从第5,7,8行可见,钨显著地提高 E 以及高温强度,而硅的作用很小,与10#碳钢相比,反而降低了 E 与 $\sigma_b(800^\circ)$ 。

2. 但对于室温强度 σ_b 及屈服限 σ_s 而言(见第2,9,10行),情况则相反,硅在这里起决定性作用而钨的作用很小。因此这些数据再一次证实高温强度(我们这里还不是长期

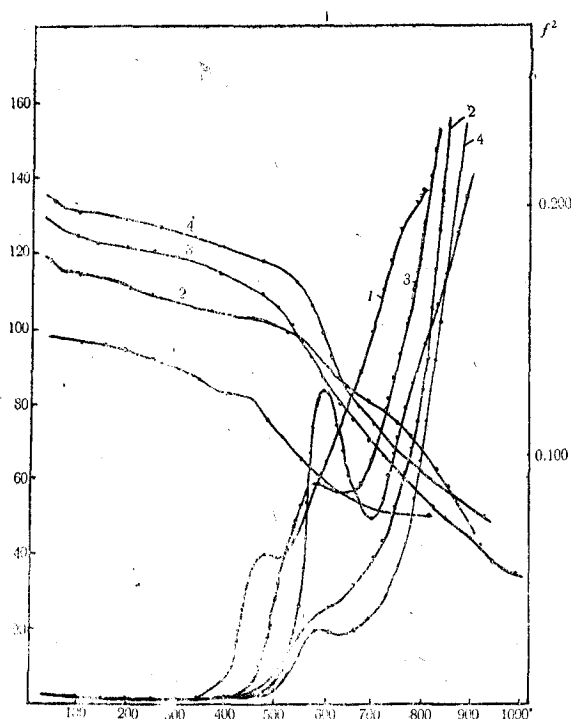


图2 合金切变模量,内耗与温度的关系
1—ArmkOFe; 2—№ 4;
3—№ 3; 4—№ 5.

言, 硅起着较大的作用 ($\frac{\Delta E}{E} \sim 2.0\%$), 而钨则起着相反的作用, 如 $\frac{\Delta E}{E}$ 值 No. 4 的比 10# 的小, No. 6 的比 No. 2 的为小。我们曾认为这一现象 (E 的提高) 是合金元素在固溶体中作不均匀分布的结果, 形变使得分布重新均匀化, 故原子键强度下降, 在一定的温度退火又形成合金元素在固溶体中之集聚, 故 E 又上昇, 这是一个扩散过程, 而钨原子提高了键的强度, 减慢了扩散过程, 故削弱了这一现象, 而硅则是较易在铁中扩散的原子。我们曾在^[10]中把这一现象与 K 状态形成的过程联系起来, 并提出了一种可能的机构。

我们并根据以上数据, 特别是 X 光分析的结果对于所研究的合金的形变, 硬化的特点及机构作了一定的讨论和分析, 对于短期强度的物理实质有了进一步的認識。

2. 合金的组织变化及时效硬化动力过程

我们希望合金没有相变, 这样对耐热性有利, 自然在 Fe-W-Si 系统中可以得到的是无相变的铁素体。研究了表 5 中各种合金, 无论是膨胀分析及冷却曲线分析都指出: 三元合金中已不存在 $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ 相变, 这一点是可以预料的, 因为钨与硅都是封闭 γ 区域之元素。其他复杂成分的合金也都是没有相变的。此时, 重要的组织变化是时效硬化过程, 也就是利用淬火及时效来获得一定分散度的第二相的过程。研究时效过程之主要目的在于确定适当的淬火温度 (以及保温时间) 及适当的时效条件。

我们采用了常用的电阻分析法, 硬度分析法, 金相观察以及膨胀分析法来研究时效动

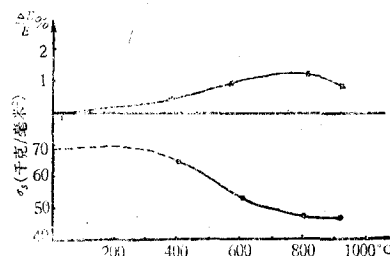


图3 № 6 退火时 E 及 σ_0 之变化

强度) 与原子键强度有很好的对应关系, 而低温强度则没有什么对应关系。

3. 在对 Fe-W-Si 合金的研究中也发现了弹性模量随冷加工及退火而变化的情况。表 6 中第 4, 5, 6 行说明了这一情况。在图 3 中具体表明了这一变化的过程, E 在退火过程中增加, 但 σ_0 却不断下降, 鲜明说明了低温强度可以与原子键强度独立的变化。此外, 表 6 中第 6 行的数据说明, 对于形变-退火处理时 E 的变化这一现象而

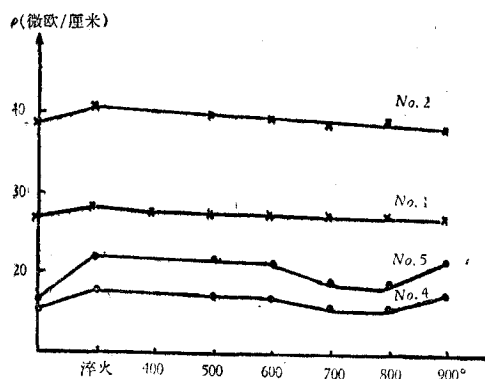


图4 时效时电阻变化之情况

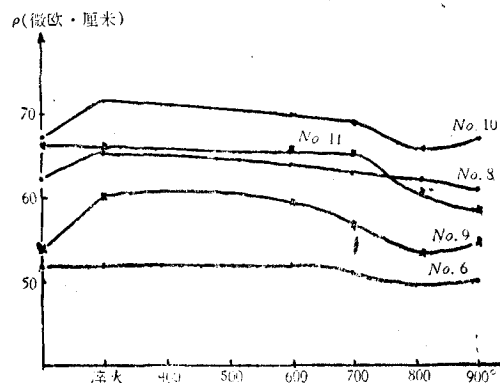


图5 时效时电阻之变化

力过程,确定第二相开始溶入的温度、溶入的程度、时效时开始析出的温度及析出物的分散程。为了研究第二相分布及形状也利用了电子显微镜这一工具。在图4,5中给出了热处理时电阻变化的情况:电阻开始下降的温度表示第二相析出之开始,而后当温度更高时,析出的第二相又重行溶入,引起电阻之增加。时效过程特别明显地反映在硬度的变化上,图6表明了两种合金时效时硬度变化的情况。

从各种分析方法的实验结果可知,在1,200°C保温10小时淬火后,大部分第二相已溶入,对于三元合金则尚留有一部分第二相,提高淬火温度到1,250°C,也仍留有小部分第二相,但晶粒长大,故不适宜。因此淬火温度可选为1,200°C。在时效过程中,Fe-Si合金电阻硬度几乎不变,说明没有第二相,Fe-W合金在500°,600°C时效开始硬度有一极大值,而700°,800°C时效时,硬度开始即下降。在Fe-Si合金中加钨,使合金硬化效应增加,且推移至高温,例如在500°C保温400小时后硬度并不下降。当三元合金再适当加入其他元素时,可继续增加硬化效应,例如No.11在500°,600°C保温450小时,硬度仍不下降,而在700°,800°C,时效开始也有极大值出现。另一些成分复杂的合金可在更高温度出现硬化效应,硬度值可提高到400H_B以上。所有这些研究指出:铁素体合金基体同样可以利用分散的第二相有效的加以强化,也就是说,我们完全可以利用分散硬化的原则大大提高Fe-W-Si合金的耐热强度。

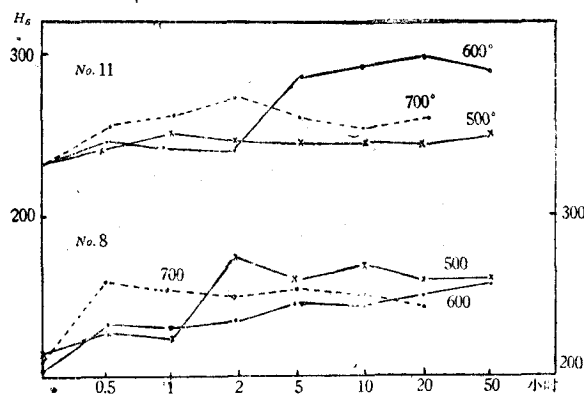


图6 时效时硬度之变化

降。在Fe-Si合金中加钨,使合金硬化效应增加,且推移至高温,例如在500°C保温400小时后硬度并不下降。当三元合金再适当加入其他元素时,可继续增加硬化效应,例如No.11在500°,600°C保温450小时,硬度仍不下降,而在700°,800°C,时效开始也有极大值出现。另一些成分复杂的合金可在更高温度出现硬化效应,硬度值可提高到400H_B以上。所有这些研究指出:铁素体合金基体同样可以利用分散的第二相有效的加以强化,也就是说,我们完全可以利用分散硬化的原则大大提高Fe-W-Si合金的耐热强度。

3. 合金的耐热强度

我们从两方面来研究铁-钨-硅合金系统的耐热强度:合金成分和组织因素的影响。我们研究了硅对钢的耐热强度的影响,钨的影响,钨和硅一起加入的影响,其他合金元素,如钛,铝,锰,钒等的影响,研究了晶粒间界本性(铸造和锻造组织),时效硬化,加工硬化对

耐热强度的影响。除了研究这些基本规律以外,还熔炼了几种复杂成分的合金,使能直接应用于生产实际。我们把这些合金的高温性能与 X18H9T 镍铬奥氏体钢作了比较。

研究高温强度采用蠕变,弛豫,高温硬度的方法。这些方法所用的仪器都是我们自己设计和制造的,虽然并不标准,但也足以用来判断成分及各种因素对耐热强度的影响。

研究的結果如下:

(1) 合金元素对高温强度的影响 我们研究了锡,硅合金对耐热强度的影响。根据成分可以把研究的材料分为三类。第一类含硅的钢、第二类含锡的钢,第三类含锡硅和其他元素的钢。图 7,图 8 分别是第一类钢的高温蠕变和弛豫的性能。从图看到,硅显著地影响高温抗蠕变,抗弛豫的性能。硅含量从 1% 增至 4%,蠕变速度降低 10 倍左右。

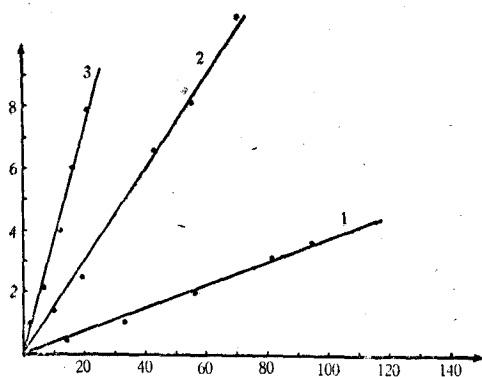


图 7 含硅钢在 600°C 蠕变曲线 $\sigma=3.93$ 千克/耗²
1—№ 3; 2—№ 2; 3—№ 1

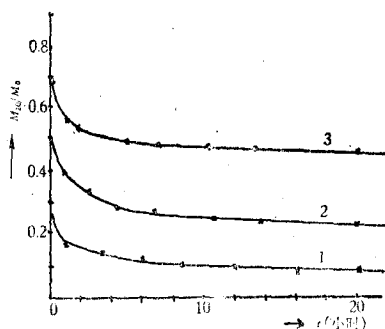


图 8 550°C 弛豫曲线 $M_0=18.75$ 千克·厘米
1—№ 1; 2—№ 2; 3—№ 3

图 9 表示第二类钢的蠕变性能。钢中加入锡比硅更显著地提高耐热强度。但是增加锡含量增加耐热强度比较少。

表 7 列举了 10 个样品的耐热强度。从表列的资料看到,含锡 3% 的合金的蠕变速度比含相当量的硅的合金小 40 倍左右。锡硅同时加入也显著地提高了合金的耐热强度。

综合上述的 10 种锻造样品的耐热强度试验看到:锡和硅都能提高合金的耐热强度。

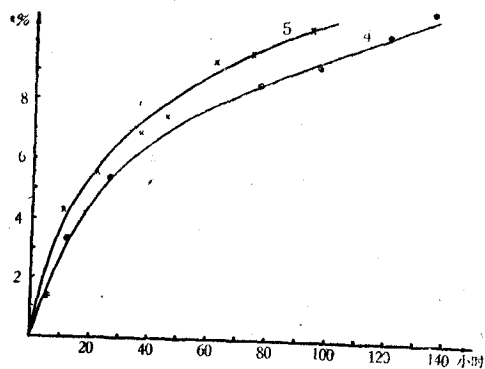


图 9 含锡钢之蠕变曲线 $\sigma=3.93$ 千克/耗²
4—№ 4; 5—№ 5

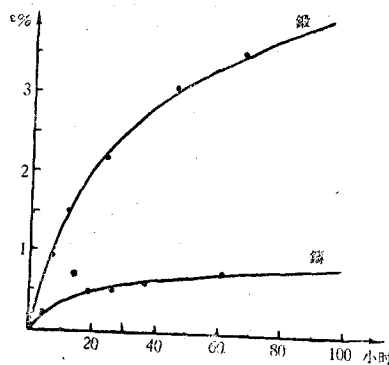


图 10 铸态与锻态的比较
样品—№ 8

但是钨的作用更大。这与钨能显著地提高铁的原子键强度的事实是一致的。

表 7 合金的蠕变、弛豫性能(锻造样品)

鋼	爐	蠕 变*		弛 豫**
类	号	蠕变量 (75 小时)	蠕变速度 (50—100小时)	
		$\epsilon\%$	$\epsilon\%/小时$	$\frac{M_{20\text{小时}}}{M_0}$
I	1	23.4	0.3120	0.090
	2	10.880	0.1460	0.100
	3	2.850	0.0376	0.176
II	4	0.850	0.0046	0.110
	5	0.940	0.0063	0.385
III	6	—	—	0.300
	7	0.755	0.0055	0.270
	8	3.680	0.0184	0.365
	9	0.932	0.0074	0.290
	10	1.835	0.0154	0.342

* 600°C $\sigma=3.93$ 千克/耗²; ** 550°C $M_0=18.75$ 千克-厘米。

表 8 鑄态、鍛态合金的蠕变速度和高温硬度

鋼	爐	蠕变速度($\epsilon\%/小时$)		高温硬度(10分)千克/毫米 ²	
类	号	(600°C, $\sigma=3.93$ 千克/耗 ²)		700°C	
		鑄 态	鍛 态	鑄 态	鍛 态
I	1	0.00340	0.3120	35.84	45.10
	2	0.00348	0.1460	54.00	29.50
	3	0.00240	0.0376	103.00	22.00
II	4	0.00940	0.0046	86.20	50.70
	5	0.00030	0.0063	14.60	46.70
III	6	—	—	59.00	73.50
	7	0.00740	0.0055	72.00	81.00
	8	0.00520	0.0184	86.00	77.00
	9	0.00340	0.0074	81.50	54.50
	10	0.01070	0.0154	70.20	74.70

(2) 組織因素对耐热强度的影响 我們从对鋁的研究看到, 鑄态組織很显著地影响了耐热强度, 即使鑄态組織不是枝晶組織。对铁-钨-硅合金, 我們也作了这方面的研究。把合金直接澆鑄成直徑为 5 毫米的圓棒。从图 8 和表 3 所列出的关于鑄态和鍛态合金的蠕变速度高温硬度看到, 鑄态合金的耐热强度一般都比鍛态的高, 有的甚至高出几十倍。比如 1 号样品, 鑄态的蠕变速度比鍛态的低約 100 倍。这样我們可以使用鑄态的耐热合金。

我們还研究了时效硬化对耐热强度的影响。因为時間关系, 这一工作还在深入进行。

表 9 列举了热处理后合金的耐热强度。从这些结果看到时效硬化能够提高合金的耐热强度。从我们对合金的时效硬化动力学的研究,表明铁钨硅合金是很好的时效硬化型的,复

表 9 时效对合金的高温强度的影响

爐 号	蠕变速度 $\epsilon\%$ /小时 [50—100 小时間] (1100°C、10 小时水淬 600°C 回火 2 小时)	弛豫强度
		$\frac{M_{20}}{M_0}$ (1200°, 10 小时水淬 600°C 回火 2 小时)
1	—	0.211
3	—	0.185
4	—	0.181
5	—	—
7	—	0.490
8	0.00800	0.525
9	0.00426	0.680
10	0.00700	0.545

杂成分的合金更为如此。所以我们确信,在合适的热处理条件下,合金的耐热强度会大大地提高。

我们用弛豫的方法,研究了加工硬化对耐热强度的影响。加工硬化用扭转的方法,形变量为 18°/毫米。还研究了加工硬化的稳定性。研究结果表明,在温度比较低(400°C)时,加工硬化提高耐热强度,温度增加,加工硬化的作用逐渐丧失。当温度比较高(500°C)以后,加工硬化对耐热强度有负的作用。比较表 10 列举的结果看到,加工强化对第 II 类

表 10 加工硬合金的弛豫强度

鋼号	弛豫强度 $\frac{M_{20}}{M_0}$					
	550°C		450°C		400°C	
	退 火	加 工 后	退 火	加 工 后	退 火	加 工 后
1	0.090	0.030	0.260	0.270	0.380	0.390
2	0.100	—	—	—	—	—
3	0.176	0.060	0.325	0.370	0.650	0.903
4	0.110	0.135	0.310	0.345	0.475	0.620
5	0.385	0.350	0.500	0.602	0.555	0.705
6	0.300	—	—	—	—	—
7	0.270	0.185	0.440	—	0.691	0.868
8	0.365	0.260	0.645	0.535	0.860	0.939
9	0.290	0.170	0.540	0.385	0.780	0.940
10	0.342	0.235	—	—	0.855	—

钢的作用比第一类钢要大,表明含钨合金的加工硬化潜力比较大。同时也看到钨能比较显著地提高加工硬化的稳定性,如图 11。这与我們研究合金元素对再结晶温度的影响得到的结果:钨能比较显著地提高再结晶温度是相一致的。图 10 表明了各合金的再结晶温度(相当硬度下降之温度)。

(3) 复杂成分合金的耐热强度 为了有助解决国家对耐热钢的迫切要求;我們試熔

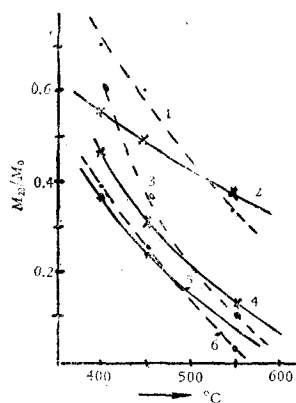


图 11 加工硬化对弛豫稳定性的影响
1—加工的 №5; 2—退火的 №5; 3—加工的 №4;
4—退火的 №4; 5—加工的 №1; 6—退火的 №1

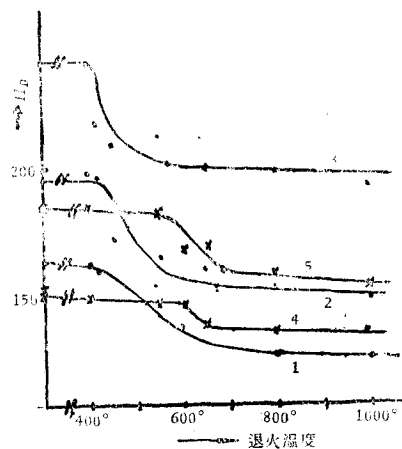


图 12 硬度与退火温度之关系
1—№1; 2—№2; 3—№3; 4—№4;
5—№5

了几种复杂成分的合金。这些合金都是以钨硅作为基本的合金元素, 考虑到其他元素对抗氧化性能、时效硬化、加工硬化的作用, 加入了钛, 铬, 铝, 锰, 钒等合金元素。表 11 列出了研究得到的 5 种复杂合金的蠕变, 高温硬度(包括锻态, 铸态和时效硬化以后的合金)的结果。在该表的最后一行列出用作比较的 X18H9T 镍铬奥氏体钢的耐热强度。清楚地看到, 试熔的 5 种复杂成分的合金钢在耐热强度方面接近或者超过了镍铬奥氏体钢。

表 11 蠕变量与蠕变速度数据(600°C $\sigma = 3.93$ 千克/耗²)

№	$\epsilon\%$ (75 小时)	$\dot{\epsilon}\%$ /小时 (50—100 小时)
11	0.713	0.0032
21	0.146	0.0014
24	—	—
25	0.202	0.0010
27	0.475	0.0008
X18H9T	0.220	0.0018

4. 热疲劳强度

对于许多在高温工作的零件材料, 除了研究其在一定温度长期强度及蠕变极限以外, 十分需要经常研究在其他条件下的性质, 例如温度振动条件下材料破坏的倾向——即热疲劳现象。因为许多零件本来就是在变化温度下工作的, 而温度的振动会产生复杂的过程, 使得即使不加负荷也会断裂。引起断裂的原因主要是温度振动时的形变。但目前对这一破坏的本质还研究得不够, 即使在决定热疲劳倾向的方法上, 虽有了一些^[13,14], 但还不够完善和统一, 有时与实际条件相去太远, 没有什么意义。为了研究这一性质, 我们提出了一种新的方法, 能十分方便的来比较各种材料热疲劳倾向。这种方法的简图示于图 13, 其中 1 为感应电炉的一个一圈的感应圈, 2 为试样, 中间有一孔道, 实验时可通以一定流速(100 升/秒)的水来冷却。试样在感应圈中加热及冷却的时间由一个电钟改装的自

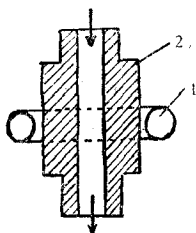


图 13

动控制器来控制,在以下的实验中,加热时间为 8 秒,冷却时间为 12 秒。经过反复冷热后,在试样的表面便看到有微裂缝产生,并且直径也发生显著的变化(即加热冷却处的截面变化),这种情况正如典型的热疲劳裂缝(例如热锻模上的及砲膛内的),因此就证明我们这一方法的条件是正确的。材料热疲劳的倾向可以用出现第一个微裂缝的冷却次数 n (也就是加热次数)来表征, n 愈大时材料的热疲劳的倾向就愈小。也可以用一定的 n 时加热处截面的变化百分数 $\frac{\Delta\phi}{\phi}$ 来表征。例如在我们的工作中,曾研究了几种不同成份的钢以及铁-钨-硅合金的 $\frac{\Delta\phi}{\phi} \sim n$ 的关系,加热温度到 930°C,冷却到室温,结果如表 12 所示。

表 12

n	$\frac{\Delta\phi}{\phi} \% (930-20^\circ\text{C})$					
	30XH3A	ИХХ15	37XC	5XHT	X18H9T	4*
450	—	—	1.163	—	—	0.26
360	—	—	—	—	0.14	0.215
210	3.33	4.44	0.55	4.269	0.10	0.14
120	1.88	2.03	0.33	2.803	—	—
60	0.83	0.78	—	—	—	—
30	0.55	—	—	—	—	—

此外还研究了不同温度的影响。

从以上的结果可以看到,在这些钢中,复杂成分的 Fe-W-Si 合金 4* 与 X18H9T 有特别高的抗热疲劳强度,也就是说,含钨的铁素体合金,当他完全消除了 $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ 相变时,有完全与奥氏体钢相比拟的抗热疲劳强度。因为,看来热疲劳现象可能不仅仅与合金的物理性质有关(如有人以 $\alpha E / \lambda$ 代表热疲劳的倾向, λ 是导热系数),而且更重要的是与相变有关,显然在 $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ 转变中,体积变化在这里起着主要作用。我们研究的一些三元合金及复杂成份的合金由于没有这一转变,并具有相当好的物理性质,故抗热疲劳强度应该是相当高的。

5. 合金氧化性能的研究

为了了解钨与硅对铁抗氧化性能的影响以及探求提高合金抗氧化性的途径,我们研究了多种成分合金的氧化过程。主要采用了重量法。同时为了研究较低温度的氧化以及为了相互比较,又采用了光学方法,电学方法及电化学方法^[15]。所谓重量法是指测定样品氧化后重量的变化以表示氧化的程度,在我们的实验中用的装置的特点是加热炉置于天秤的上方,这样不致由于空气的对流影响天秤的灵敏度。

我们研究了各种成分合金在不同温度氧化的情况^[16]。图 14 是在 300°C 时氧化层厚度与时间的关系,而在图 15 中举出了各合金在 800°C 氧化过程的曲线。根据我们的结果,硅加入铁中显著的减慢氧化速度,而钨则相反,在 800°C 时加入任何成分的钨都使氧化加剧。图 16 综合了钨与硅在几个温度对铁氧化的影响。值得特别注意的是在硅铁中加

入钨不但不会增加氧化速度, 反而显著的减小氧化速度, 这对于我们自然是十分有利的事。从图 16 也可以明显的看到这一点。这可能与钨加强氧化层之原子键强度有关。

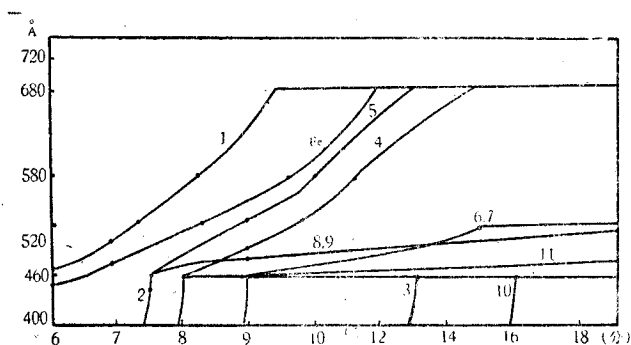


图14 300°C 时薄氧化层生长之速度

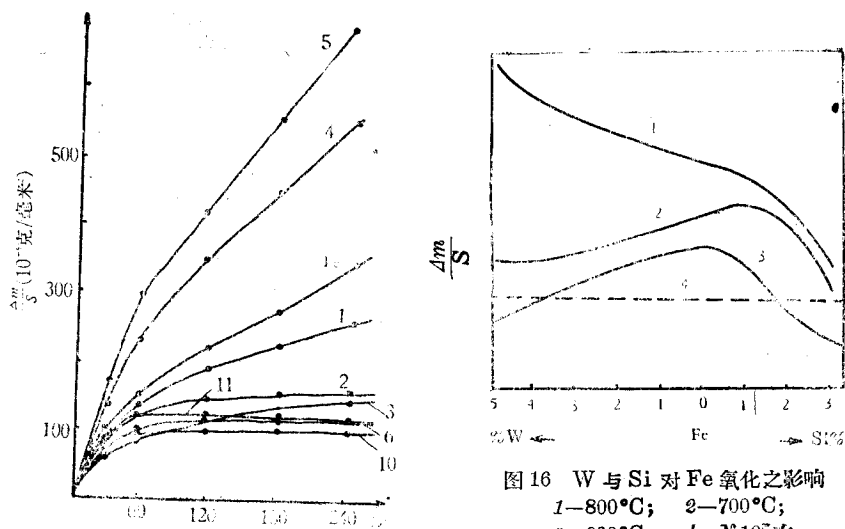


图 16 W 与 Si 对 Fe 氧化之影响

1—800°C; 2—700°C;
3—600°C; 4— $\approx 10^{-4}$ 在
800°C 之水平

图 15 800°C 时合金氧化曲线

虽然以上的结果指出硅能有效地提高合金的抗氧化性, 但是由于硅能使钢的脆性增加, 故其含量受到很大的限制。为了进一步提高其抗氧化性, 就需要研究第三元素以至更多的元素综合的影响。我们以含 10%W+2%Si 为基研究了铬与铝对它的氧化的影响, 具体成分如表 12 所示, 合金是用高频炉在真空中熔炼的。

表 12

爐 号	W	Si	Al	Cr
A1	10	2	—	—
A2	10	2	1	—
A3	10	2	4	—
A4	10	2	5	—
A5	10	2	—	5
A6	10	2	5	5
A7	20	2	5	—

部分实验结果示于图 17, 18 中。在几个温度的氧化实验说明, 铝和铬大大改善含钨合金的抗氧化性, 特别是它们的共同作用。从图 17, 18 可以看到 A3, A4 已接近奥氏体钢的抗氧化性能, 而含 Al 和 Cr 的 A6 则已超过奥氏体钢的抗氧化性。从这里还可以看到与铬相比, 铝对于提高抗氧化性更为有效。总之, 这些实验告诉我们, 利用铝、铬、硅的共同作用可以使含钨铁素体合金达到足够的抗氧化性。自然应该说明, 以上的一些结论只在我們研究的成分范围内正确, 例如当含钨达 20% 的 A7 在 800°C 经历 90 小时后氧化速度突然上昇, 这说明对于高钨合金防止氧化仍是一个十分重要的问题。

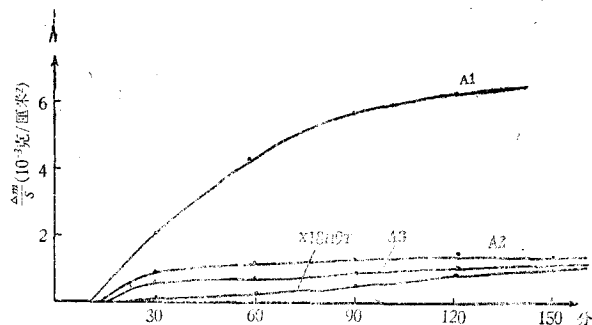


图 17 合金在 800°C 时之氧化

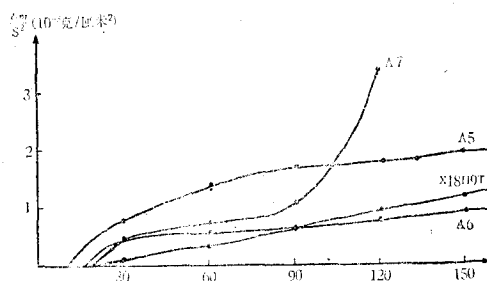


图 18 合金在 800°C 时之氧化

6. 防护层的作用的研究

虽然从上面的结果看到, 利用硅, 铬及铝可以使合金达到必要的抗氧化性, 但是这些元素含量的提高受到一系列因素的限制, 例如钢的韧性, 加工性能, 耐热强度等。一个看来十分合理的解决方法便是改变表面层的成分, 因为氧化过程主要与表面层有关。我们采取了表面渗铬, 渗铝及渗硅的方法来建立扩散防护层。关于渗铬, 渗铝, 渗硅的方法很多, 我们是用已有的气体渗透方法, 除了具体装置外没有作什么原则的改变。扩散渗铬, 渗铝是在 1000°C 进行的, 时间为 4 小时, 而扩散渗硅的温度是 900°C, 时间为 2 小时。所有样品处理后表面状态是良好的, 经过金相分析, 确定得到了合乎要求的渗铬(或铝、硅)层。随后进行了氧化实验。实验的部分结果示于图 19-21 中。

实验结果指出, 具有防护层的试样在抗氧化性方面普遍都得到提高, 这种提高可以到一倍以至五、六倍。因此许多合金在具有防护层后抗氧化性都达到甚至超过 X18H9T 的水平。例如 No. 10 在表面复加铬后, 及 A4 在表面复加铝的防护层后, 抗氧化性能较 X18H9T 提高了四倍。这证明了表面防护层的作用。但是如果表面防护层严重的降低了

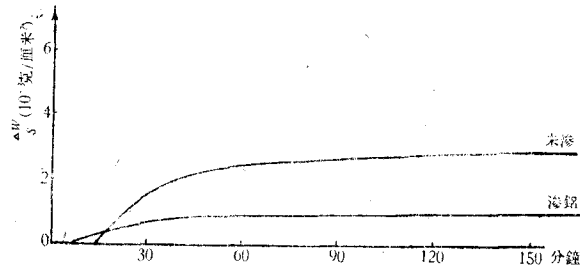


图19 800°C 氧化曲线

样品: № 8

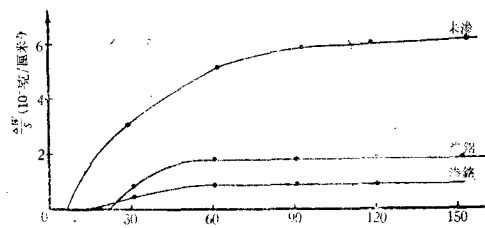


图20 800°C 氧化曲线

样品: № 9

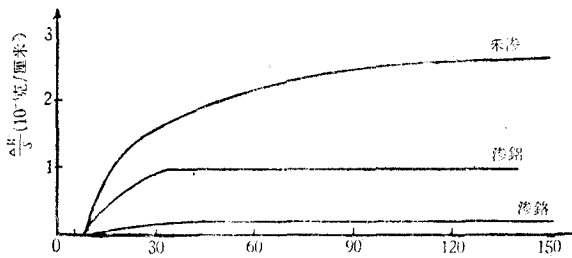


图21 800°C 氧化曲线

样品: № 10

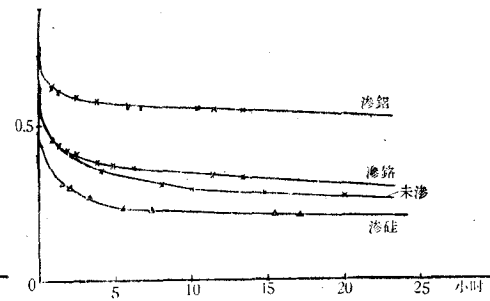


图22 550°C 弛豫曲线

样品: № 8

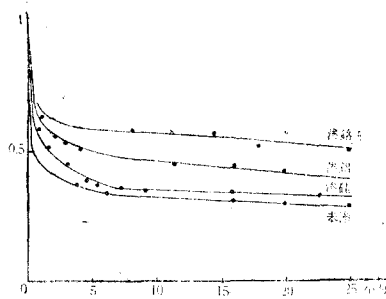


图23 550°C 弛豫实验

样品: № 9

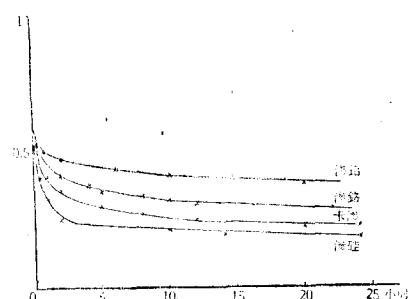


图24 550°C 弛豫实验

样品: № 10

合金的耐热强度,则它也将不能应用。为了解答这一问题,我们研究了各种合金表面复加了防护层后弛豫性能的变化,举出几个合金作为例子(见图 22-24),结果是十分令人满意的,防护层一般是提高了合金的弛豫强度,只有硅的防护层有时使其降低。

根据这些结果,我们看到提高含钨铁素体合金抗氧化性的途径是很多的,采用这些途径我们已得到一些抗氧化性很高的耐热合金。

7. 合金的物理性质

对于耐热合金而言,物理性质有很重要的意义,因为若干物理量(如弹性系数,膨胀系数等)直接与原子键强度有关,而且物理性质对于材料在高温下的行为也有着许多联系。因此我们研究了一系列的铁-钨-硅合金的物理性质。

(1) 密度 在耐热强度相同的情况下,希望高温合金的密度愈小愈好,特别是转动的部分(如涡轮叶片),在三个基本的元素中,钨的密度是最大的(为铁的兩倍),而硅的密度最小(仅为铁的 $1/3$ 左右),因此在所研究的三元合金中,密度都比铁小(见表 13)。实际上根据计算,即使在铁中加入 20% 的钨,密度也只有 9.4,这大概相当于镍基合金的密度。何况当有硅存在时,还会减小这一数字。因此含钨铁素体合金密度不会过大。

表 13

合 金	Si	Fe	W	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
密 度 克/厘米 ³	2.33	7.86	19.3	7.84	7.73	7.54	7.88	8.07	7.98	7.63	7.61	7.83	7.87	7.67

(2) 合金的膨胀系数 膨胀系数直接与原子键强度有关,因为热膨胀可以看做是原子键削弱的过程,膨胀系数愈小则可看做原子键强度大的标志。此外,材料的膨胀系数很大当有温度陡度存在时,或当几种不同材料接触时,就会产生很大的应力甚至显著的外形变化。最重要的是当温度振动时,材料破坏的倾向也直接与膨胀系数 α 成正比。在表 14 中列出了上述合金的各种温度的膨胀系数之值。首先看到这些合金的 α 都比纯铁为高,在高温时尤为明显。这说明了提高原子键强度的倾向。值得特别注意的是这些合金的 α 都比奥氏体钢小许多,所以在这一方面(例如热疲劳强度,不易产生应力),含钨铁素体钢有很大的优越性。

(3) 合金导电性 对于耐热合金而言,传导性能是十分重要,例如导热性不好,易引起局部过热,同时这也引起热处理时的困难。在表 15 中列出了不同成分合金的电阻及电阻温度系数,根据这些电阻的数据计算出了导热系数。

这些结果说明,硅对电阻之增加起着主要作用,而钨的影响则较小,它们的含量对于高温时的电阻温度系数的影响都较小,而对于室温时的系数则有相当的影响。此外,看到淬火(1280°C 于水中)后电阻显著增加,这与金相,强度的研究结果一致,说明在淬火时,部分第二相溶入固溶体中,从而使固溶体之电阻率增加。比较电阻与强度(例如硬度)可以看出,合金元素对于两者的影响是相一致的,这说明硅能引起更大的晶格畸变,而钨则主要是加强原子键强度,只能引起较小的畸变。另外根据我们的计算可知,含钨铁素体合金比起奥氏体钢来有较大的导热性,自然这也是它的一个优点。

表 14

合 金	$\alpha \cdot 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ (室温~150°C)	α	
		温 度 范 围	数 值
鋼(0.07%C)	12.35	364—570°	16.2
1	12.2	324—570°	13.9
2	12	0—600°	13.7
3	—	—	—
4	12.27	350—570	12.5
5	12.2	350—570	12.4
6	—	—	—
7	11.57	450—570	12.8
8	11.42	450—570	13.2
9	11.72	450—570	13.8
10	11.32	450—570	13.2
11	11.55	326—570	13.8
18-8	16.0	20—500	18.5
X20H30C1	15.0	0—1000°	19.0

表 15

合 金	ρ (微欧·厘米)		$\alpha_R(800^\circ\text{C})$
	常 化	淬 火	
Fe	9.7	—	3.66×10^{-3}
1	26.7	28.0	1.68×10^{-3}
2	28.2	40.8	—
3	—	56.6	1.50×10^{-3}
4	15.2	17.7	1.67×10^{-3}
5	16.6	22.1	1.56×10^{-3}
6	52.2	52.2	—
7	—	56.3	—
8	62.5	65.2	1.37×10^{-3}
9	53.9	60.5	1.44×10^{-3}
10	67.4	72.1	1.40×10^{-3}
11	67.6	67.6	1.44×10^{-3}

至于在铁-钨-硅系统中找出高电阻发热丝的可能性也是存在的, 进一步提高电阻率的问题是不大的, 主要问题是降低温度系数(需要到 0.1×10^{-3}) 及考虑一定的抗氧化性及加工性能, 目前我们正在继续进行这方面的工作。

8. 耐磨强度的研究

由于许多高温材料工作时表面受到摩擦, 耐磨强度(特别是耐热-耐磨性)具有重要意义, 因此我们专门测定了上述合金之耐磨性。实验方法采用我们在 [17] 中所提出的有滑润磨损的装置。标准磨盘为淬火的 Y8 碳钢(硬度为 $60 R_c$), 实验结果如图 25 所示。图

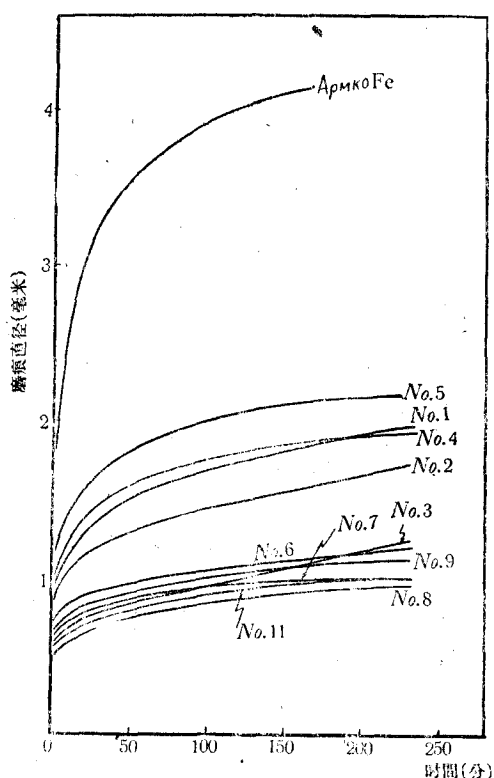


图 25 合金的耐磨强度

中即样品磨痕直径随时间增加的曲线。

可以看出,所有我们研究的合金都有比 Apmko 铁高得多的耐磨性。这里可以看到耐磨性与合金的硬度有一定的联系,但这只是对同种晶格结构合金适用。此外可以看到铁-硅合金磨损小,但磨合性不好(4 小时后尚未趋稳定),铁-锡合金则相反——磨合性好,磨损稍大。而同时加入锡和硅,或进一步使成分复杂化可以在这两方面都得到改善(如 No. 7)。

此外我们还把铁素体结构与奥氏体结构的耐磨性作了比较,发现铁素体合金(包括以上所有成分的铁-锡-硅合金)有比奥氏体钢或镍基合金高得多的耐磨强度,虽然它们的强度差别并不大。总之,我们的这些研究说明:就耐磨性而言,铁素体绝对比奥氏体优越,而加入锡和硅又能有效地提高铁素体的耐磨性。

五.

根据我们对铁-锡-硅系统进行的一些实验工作,我们做出以下几点结论:

(1) 锡能大大加强铁的原子键强度,而硅则能显著地提高室温原子键强度的利用系数。因此锡主要是能提高高温强度,而硅只能提高合金室温的强度。

(2) 含锡铁素体合金可以有效地利用分散硬化来强化,从而进一步提高其高温强度。

(3) 含锡铁素体合金可以有很高的蠕变强度,而适当的利用组织因素可使它进一步提高,我们研究的若干合金就蠕变强度而言,已可与镍铬奥氏体钢相比拟。

(4) 没有 $\alpha \rightarrow \gamma$ 相变的含锡铁素体合金具有很高的抗热疲劳强度。

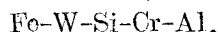
(5) 含锡铁素体合金具有一些比奥氏体钢优越的物理性质,如膨胀系数小,导热率大等。

(6) 可以通过内部及外部的防护来提高合金的抗氧化性到所需要的程度;我们研究的若干合金就抗氧化性而言已经超过了镍铬奥氏体钢。

(7) 铁素体合金的耐磨性远比奥氏体钢及镍基合金为高,在这方面它占有绝对的优势。

所有这些都说明铁-锡-硅系统是有前途的和有希望的,我们已建议几种合金用于工业上去。但是我们希望注意力不只是放在这一个具体的系统上。我们提出铁-锡-硅系统之主要思想是考虑到:(1)耐热合金的研究必须向难熔金属发展,特别对于我国,这里是有困难的,但我们认为象锡这样的金属无论如何也应当能用做高温合金的。这时硅起着

特别重要的作用,¹⁾虽然可能还利用其他元素¹⁾。(2)应该充分估计到铁的可能性,用铁来代替镍和钴做为优良的高温材料也是完全有可能的。(3)在研究铁基合金时,应该特别注意铁素体钢的可能性。虽然今天优良的高温合金大部分都是奥氏体的,但并没有什么强有力的理由否定铁素体合金,特别是我国盛产形成铁素体的元素。在这一方向中含钨,钼等元素的铁素体合金最有希望,因为它们能大大提高铁之原子键强度。我们的研究完全肯定了这一方向。自然,在研究含钨铁素体合金时,我们不限于 Fe-W-Si 三个元素,只是以之作为一个基础。根据研究合金时效,氧化,高温强度的结果,使我们认为:综合性能较好的合金至少应包含:



钼和钨有相似的作用,加入少量的钼也有较好的作用,此外,许多稀有元素都对合金性能起着改善的作用²⁾。全面的研究这些问题,需要大量的人力及物力,因此我们迫切希望更多的集体在这一方向工作。目前也已有许多单位(如长春机械研究所,上海材料研究所等等)与我们很好的协作着。

最后,应该特别指出:这一方向的提出以及所有我们进行的工作都与苏联专家莫洛卓夫同志的指导和帮助是分不开的,在这里我们以最真诚的心情向苏联人民和莫洛卓夫专家表示感激。

参 考 文 献

- [1] М. Г. 莫洛卓夫, 东北人民大学自然科学学报, 1957, 2 期, 127 页.
- [2] В. А. Парфенов, Исследования по жаропрочным сплавам, Изд. АН СССР, 1956.
- [3] М. Г. 莫洛卓夫, 陈繼勤, 东北人民大学自然科学学报, 1957 年第 2 期, 171 页.
- [4] 同 上, 1958 年第 1 期.
- [5] Лихтман, В. Н., Ребиндер, Н. А., Карпенко, Г. В., Влияние поверхностно-активной среды на процессы деформации металлов, 1951.
- [6] М. Г. 莫洛卓夫, 宋家树, 东北人民大学自然科学学报, 1957 年第二期.
- [7] М. Г. 莫洛卓夫, 王耀明, 1958 年, 在中国科学院机电研究所的报告.
- [8] М. Г. 莫洛卓夫, 王耀明, 东北人民大学自然科学学报, 1957 年第 2 期, 179 页.
- [9] 同 上, 1958 年第 1 期.
- [10] М. Г. 莫洛卓夫, 宋家树, 袁祖奎, 东北人民大学自然科学学报, 1958 年第 1 期.
- [11] М. Г. 莫洛卓夫, 宋家树, 东北人民大学自然科学学报, 1957 年第 2 期, 第 143 页.
- [12] Грузин, Н. Л., Курдюмов, Г. В., Тютюнник, А. Д., Энгин, Р. И., Исследования по жаропрочным сплавам, том II, 1957 г.
- [13] Львовский, М. Я., Зав. лаб., 1958, № 2.
- [14] Приданцев, М. В., 同 上.
- [15] Кубашевский, О. и Гопкине, Б., Окисление металлов и сплавов, 1955.
- [16] М. Г. 莫洛卓夫, 宋家树, 东北人民大学自然科学学报, 1958 年第 1 期.
- [17] М. Г. 莫洛卓夫, 王佩璇, 东北人民大学自然科学学报, 1957 年第 2 期.

1) 在最近我们较全面的研究了各种钨基合金的可能性, 更加强了我们这种看法。

2) 在最近的工作中指出, 稀土元素对于改善铁素体合金的各方面性能有重要的作用, 利用它制出了一些性能良好的合金(1959 年 1 月)。

НОВОЕ НАПРАВЛЕНИЕ В ИССЛЕДОВАНИИ ЖАРОПРОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ—СИСТЕМА Fe-W-Si

Исследовательский коллектив по металлофизике физического факультета
Северо-Восточного Университета (Гиринский Университет)

Резюме

Мы в 1956 г. на основе природных богатств нашей страны выдвигали новое направление развития жаропрочных сплавов—система Fe-W-Si. Главной целью этого направление является (i) пожелание обращения большего внимания в исследование жаропрочных сплавов на основе тугоплавких металлов как W, Mo и T. Д. это позволяет коренным образом повысить рабочую температуру жаропрочных материалов (ii) пожелание сосредоточения большого усилия исследовать железные ферритные сплавы, ибо мы считаем, что ферритный сплав не обязательно уступает аустенитному. За небольшое время мы провели всестороннее исследование системы Fe-W-Si, хотя результаты первоначальные, но уже достаточно для утверждения значения и перспектива этого направления, она (Система Fe-W-Si) возможна стать одной из порошких систем жаропрочных сплавов нашей страны. сейчас мы стараемся применить сплавы этой системы в энергетическую и авиационную промышленность.