

## 电子空穴理论在高温合金中的应用

郭建亭

(中国科学院金属研究所)

高温合金广泛用于航空、航天、舰艇、发电等发动机制作高温零件。它承受高温、应力和被介质腐蚀的作用。高温合金在使用过程中如果出现大量的片状拓扑密排相(TCP相),往往造成为力学性能的严重降低,威胁着航空发动机和燃气轮机等动力设备的安全使用。因此,近20年来,从事高温合金研究的材料科学工作者广泛而深入地研究了拓扑密排相的行为,控制和避免拓扑密排相的生成一直是人们努力奋斗的目标。

拓扑密排相通常是指 $\sigma$ ,  $\mu$ , Laves,  $\chi$ 等相。一般都把它们看作是电子化合物,它们的化学键由电子空穴连接。人们通过多年的努力,已把电子空穴理论比较成功地应用于高温合金。国外甚至把某些合金对平均电子空穴数的要求,列入该合金的技术条件,作为合金质量必须达到的技术指标。本文将在简要介绍拓扑密排相对高温合金的有害影响和拓扑密排相的晶体结构特点之后,重点论述电子空穴理论的应用。

### 一、拓扑密排相对高温合金力学性能的有害影响

拓扑密排相在高温合金中出现,通常以三种方式影响合金力学性能。第一是形态,长针状或薄片状的拓扑密排相,往往是裂纹的发源地和裂纹迅速扩展的通道。一种35Ni-15Cr型铁基高温合金,由于 $\sigma$ 相呈长针状大量析出,强烈地降低合金的持久时间,平均约降低80%,而且还明显地使抗张强度、塑性和韧性恶化<sup>[1-3]</sup>。

第二是分布,当拓扑密排相大量析出于晶

界,形成一种脆性薄膜而包围晶粒时,裂纹将易于沿晶界产生和扩展,使合金呈沿晶界脆性断裂。Incoloy 901合金经700℃,5000小时时效,Laves相在晶界大量析出,使持久时间缩短95%。

第三是数量,当拓扑密排相的数量超过某一数值时,不管它们的形态和分布如何,由于它们的存在,而消耗大量的固溶强化元素如Cr, W, Mo, Co, Ni等,从而削弱了基体的强度,使合金性能变坏。如在Fe-Ni-Cr系中,当 $\sigma$ 相的含量大于或等于5%,合金的冲击韧性就显著降低<sup>[4]</sup>。Inconel 718合金中有2-3%的Laves相,就降低室温强度和塑性<sup>[5]</sup>。

由于拓扑密排相如此严重地危害高温合金的力学性能,所以近十多年来,随着长寿命航空发动机的不断出现以及燃气轮机的大量使用,国内外广泛开展了拓扑密排相的研究。

### 二、拓扑密排相的晶体结构特点

高温合金中通常加入W, Mo等元素进行固溶强化;加入Al, Ti, Nb等元素进行沉淀强化;加入B, Zr, C等元素进行晶界强化;加入Cr使合金具有良好的抗氧化抗腐蚀性能,因此高温合金的成分往往十分复杂。其中许多元素都促进拓扑密排相的形成,特别是合金元素Cr强烈地促进 $\sigma$ 相的形成<sup>[6,7]</sup>。

$\sigma$ 相是一个具有体心四方晶格的电子化合物。每个晶胞有30个原子, $c/a \approx 0.52$ ,其组成大约是 $AB_7-A_7B$ ,其中A是III-A族到VI-A族的过渡元素,而B是VII-A族或者VIII-A族元素。在许多情况下A和B的原子近似于相等。在铁基高温合金中, $\sigma$ 相通常为FeCr型<sup>[1]</sup>,

而 Ni 基高温合金一般为 (Cr, Mo) (Ni, Co) 型。

Laves 相为  $AB_2$  型化合物。B 和 A 原子直径之比为 1.225, 通常具有  $MgCu_2$ ,  $MgZn_2$  和  $MgNi_2$  型三种晶体结晶。  $MgCu_2$  型属于面心立方晶格, 晶胞中有 24 个原子。  $MgZn_2$  和  $MgNi_2$  均属密排六方结构, 晶胞中分别有 12 和 24 个原子。在高温合金中发现有  $MgZn_2$  和  $MgCu_2$  两种结构的 Laves 相, 其中尤以  $MgZn_2$  型最为普遍, 如铁基高温合金中析出的  $Fe_2W$ ,  $Fe_2Mo$ ,  $Fe_2Ti$ ,  $Fe_2Nb$  等, 以及 Co 基高温合金中的  $Co_2W$ ,  $Co_2Ta$  等。

$\mu$  相又叫  $\epsilon$  相, 最初在 Fe-Mo 系合金中发现, 以后在 Fe-Cr-Mo 系合金中也发现了。它具有菱形晶体结构, 每个晶胞有 13 个原子, 其化学式相当于  $A_7B_6$ , 其中 A 为过渡族元素 (Fe, Co 等), B 为 VI 族元素 (W, Mo 等), 如  $Fe_7Mo_6$ ,  $Fe_7W_6$ ,  $Co_7Mo_6$ ,  $Co_7W_6$  等。镍基高温合金 Rene'41 和铁镍基高温合金 Incoloy 901 中都曾发现过  $\mu$  相<sup>[8]</sup>。

$\chi$  相最初在 Cr-Mo-Ni 钢中发现, 以后在 Cr-Mo-Fe 三元系中也观察到了。  $\chi$  相具有复杂的体心立方结构,  $a \approx 8.920 \text{ \AA}$ 。每个晶胞有 58 个原子。化学组成推定为  $Fe_{36}Cr_{12}Mo_{10}$ <sup>[9]</sup>。已经发现有  $\chi$  相的合金有 Timken 16-15-6, M647 和 D979 等。

这些拓扑密排相晶体结构的特点是, 一方面可以看作是配位数为 12, 14, 15, 16 的配位多面体堆垛而成, 另一方面也可看作是原子半径小的原子构成密排层, 其中镶嵌有原子半径大的原子。图 1(a) 及 (b) 分别是  $Fe_2Ti$  型 Laves 相中较小的铁原子及较大的钛原子各自的四面体堆垛方式, 铁原子构成的四面体一反一正地排成长链。从图 1(a) 中还可以看出由较小的铁原子构成的配位多面体 (用黑线划出), 对于坐落在这个配位多面体中心处的钛原子来说, 它有 12 个铁原子近邻。而从图 1(b) 可以看出, 每个钛原子还有四个钛原子近邻, 这就构成了配位数为 16 的配位多面体。图 1(a) 中铁原子层属  $3 \cdot 6 \cdot 3 \cdot 6$  型 [图 1(c)], 3 及 6 表示这

个原子层是由三角形和六角形交织而成。较大的钛原子就是镶嵌在这种  $3 \cdot 6 \cdot 3 \cdot 6$  又称 Kagome 铁原子层中<sup>[10]</sup>。根据这一特点, 人们把上述相通称为拓扑密排相, 即 TCP 相 (topologically closepacked phases), 以区别于  $A_3B$  型的  $\gamma'$  等几何密排相 [geometrically close-packed (GCP) phases]。

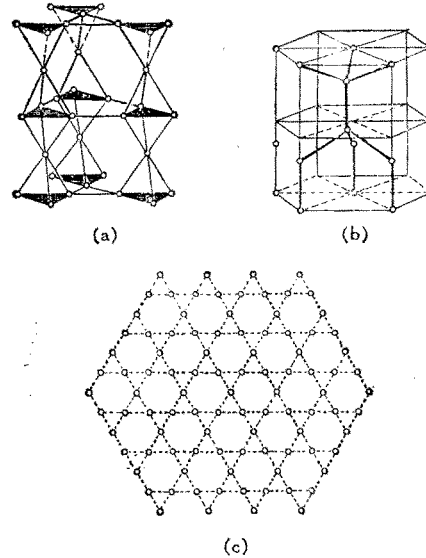


图 1  $Fe_2Ti$  型 Laves 相的晶体结构

- (a) 铁原子四面体键、密排层与配位多面体(粗线画出);
- (b) 钛原子的四面体堆垛;
- (c) 铁原子构成的  $3 \cdot 6 \cdot 3 \cdot 6$  密排层

$\sigma$  相最初由 Sully 和 Heal 确认为一种电子化合物, 后来 Des 等人<sup>[11]</sup>提出  $\sigma$  相的化学键是由  $3d$  层的电子空穴形成的。Laves 相是一种尺寸因素化合物, 组元之间的原子直径之差约 20—30%。但是电子结构因素也影响 Laves 相的形成。既然  $\sigma$  等拓扑密排相的化学键是由电子空穴连接的, 那么能否把电子空穴理论应用于高温合金, 以避免拓扑密排相的形成呢?

### 三、电子空穴理论与高温合金

#### 1. 电子空穴数

在元素周期表中, 随着原子序数的增加, 电子按一定规律充填在电子壳层中。从表 1 可以看出, 第一长周期过渡族金属 (在钙和铜之间,

表1 第一长周期元素的外层电子结构\*

元 素	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga
3d 电子数	0	0	1	2	3	5	5	6	7	8	10	10	10
4s 电子数	1	2	2	2	2	1	2	2	2	2	1	2	2
4p 电子数	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1

\* Ge 至 Kr 略去

但不包括钙和铜)的 3d 层没有被电子填满。由于这些元素的 4s 状态的能级低于 3d,因此在 3d 层还未填满之前,4s 层就开始充填。另一特点是从 Cr 到 Ni,原子直径的变化很小,仅 3%(表 2)<sup>[12]</sup>。

表2 过渡族元素的原子直径 (Å)

Cr	Mn	Fe	Co	Ni
2.57		2.54	2.50	2.49

早在 1938 年, Pauling<sup>[12]</sup> 试图解释过渡族金属 Cr, Mn, Fe, Co, Ni 的磁性。由于这些元素具有上述两个特点, Pauling 推论,每种自旋的 5 个 d 轨道可以分成为 2.56 个成键轨道和 2.44 个非成键轨道。前一种轨道与 p 和 s 轨道杂化,产生金属键。

Pauling 还假定,铬利用 5.78 个杂化电子形成金属键。从 Cr 的 3d 和 4s 轨道可以得到 6 个电子(见表 1)。除去形成金属键所需要的电子,还余下 0.22 个电子。这些电子即非成键电子,加到 3d 非成键轨道上,而 3d 的非成键轨道有 2.44 个。考虑电子自旋有两种相反的方向,这样这种非成键轨道共有  $2 \times 2.44 = 4.88$  个。因此,对于铬有  $4.88 - 0.22 = 4.66$  个净空穴。

同样的假定适用于 Mn, Fe, Co, Ni。它们的非成键电子数将增加,分别为 1.22, 2.22, 3.22, 4.22。相应它们的电子空穴数分别为 3.66, 2.66, 1.66, 0.66。Pauling 提出了如下的非成键轨道状态图(图 2)。图中  $N(E)$  为电子密度。可以看出, Ni 和 Co 的电子空穴被未成对的电子所匹配,而 Cr, Mn, Fe 所有的非成键电子都是未成对的。Pauling 认为,正是这些电子把它们的自旋平行排列,因而产生了铁

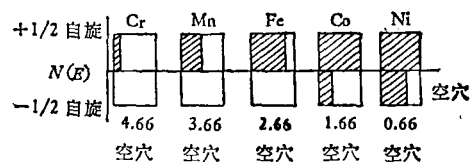


图2 非成键 3d 轨道状态图

影线区表示非成键电子数; 空白区表示电子空穴数

磁性。

由于在绝对零度,磁矩应该等于未成对电子的平均数。Pauling 根据未成对电子数预示 Fe, Co, Ni 的磁矩分别为 2.22, 1.66 和 0.66, 实验测定的磁矩分别为 2.22, 1.71, 0.61, 两者非常吻合。说明 Pauling 提出的电子空穴数得到了实验的证实<sup>[13]</sup>。

Cr, Mn, Fe, Co, Ni 以外的过渡元素,要定量地给出电子空穴数是很困难的。至今,人们的实践都假定在周期表的同一组内电子空穴数为一常数。例如 Mo, W 与 Cr 的电子空穴数一样,均为 4.66。而 IIIB, IVA, VA 族中的合金元素,可以指定这些元素的  $N_v = 10.66 - GN$ 。GN 为该族元素的序数。如 V, Nb, Ta 的电子空穴数均为 5.66; Hf, Zr 为 6.66 等。

温度对电子空穴数是否有影响呢? Kittel<sup>[14]</sup> 指出,尽管在居里点以上,热效应使电子空穴在正自旋和负自旋之间重新分配,导致净磁矩等于零。但是 3d 层电子空穴数仍然不变化。所以在进行电子空穴数计算时,可以不考虑温度的影响。

由于 3d 电子空穴的存在,过渡族金属元素开始失去或部分地失去标准金属键的特点,其原子堆积不能近似地看成一般金属那样的硬球堆积,晶体结构变复杂。在第一长周期中,从钪到镍,过渡元素的晶体结构在 Mn (具有复杂的晶体结构)两边非常对称:

FCC → HCP → BCC → 复杂结构 →

BCC → HCP → FCC

所有三个长的过渡族周期，在“复杂结构”左边的过渡元素，晶体结构都是完全相似的。而第二，第三长周期，在“复杂结构”右边的一半元素，出现复杂晶体结构。

拓扑密排相由过渡元素组成，而它们的化学键由电子空穴连接，那么拓扑密排相是否与过渡元素的平均电子空穴数有定量关系呢？

## 2. 电子空穴数与拓扑密排相

早在1951年，Rideout等<sup>[45]</sup>在研究了Cr-Co-Ni, Cr-Co-Fe, Cr-Co-Mo, Cr-Ni-Mo三元系1200°C的等温截面后，发现这四个三元系都有比较宽的σ相区。而σ相的成分范围与电子空穴数之间的确有定量关系。通过下述线性关系可计算单相合金的平均电子空穴数 $\bar{N}_v$ ：

$$\begin{aligned} \bar{N}_v = & 4.66(\text{Cr} + \text{Mo}) + 3.66(\text{Mn}) \\ & + 2.66(\text{Fe}) + 1.71(\text{Co}) \\ & + 0.61(\text{Ni}), \end{aligned} \quad (1)$$

这里括号内的元素符号表示相应元素的原子百分数，而系数表示元素的电子空穴数。计算结果表明，σ相成分范围的 $\bar{N}_v$ 值为3.16—3.57。进一步改变Mo的电子空穴数使之成为5.6，则σ相的 $\bar{N}_v$ 值具有3.35—3.68狭窄的范围。同样，Cr-Co-Mo系中的μ相的成分范围，其 $\bar{N}_v$ 分别为3.05—3.28和3.46—3.64。

以后许多人研究了不同的二元系和三元系，试图估价精确的 $\bar{N}_v$ 值。受到最大注意的元素是Mn, Fe, V, Mo和W。第二，三长周期中的元素如Mo, W等的电子空穴数似乎严格地取决于它们所在的合金成分，V也是如此。

Rideout等的工作完成了重要的第一步，即σ等拓扑密排相的成分范围可以利用电子空穴数来计算。利用公式(1)，可以在简单的三元合金系中，计算出纯σ相区或σ/σ+r相界的平均电子空穴数。这种相界线上的任何一个成分，都有相同的电子空穴数。这样我们就可以断定任何一个r+σ合金是否全部形成σ相。然而这一理论显然还不能直接用于高温合金。

## 3. 电子空穴数与高温合金

人们直到1963—1964年之后，才开始致力于把电子空穴理论应用到复杂的高温合金，以预测TCP相是否出现。然而要在实际合金中应用这一理论，还需要解决两个问题：

第一，为了能够判定实际高温合金在热处理或长期使用过程中，是否会形成σ相，需要的不是对σ/σ+r相界进行电子空穴数计算，而是对r/r+σ相界进行计算。正如前述，由于σ相是电子化合物，它的化学键是由电子空穴贡献的，因而可以用电子空穴理论来进行计算。而r是一个多组元固溶体，不属于电子化合物，因而无法用电子空穴理论进行计算。除非r/r+σ相界平行或近似平行于r+σ/σ相界，或者至少平行或近似平行于σ相区的中心线。那么，r/r+σ相界与r+σ/σ相界一样是一条等电子空穴数线，从而就可以用电子空穴理论来进行计算。幸好实际高温合金多属这一情况。图3给出的Ni-Cr-Co三元相图<sup>[46]</sup>，可以看出r/r+σ相界平行于σ/σ+r相界。而Ni基和Co基高温合金剩余基体的成分，一般都落入这一相图中。因而这一问题基本得以解决。

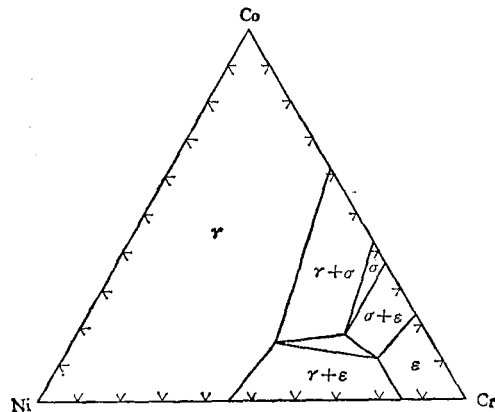


图3 在1204°C Ni-Co-Cr三元等温截面图

第二，由于实际高温合金成分非常复杂，往往生成各种化合物，如硼化物，碳化物和金属间化合物。这样，合金熔炼的化学成分不再能代表形成拓扑密排相的r基体成分，二者之间有很大差别。要解决这一问题，可以根据合金的

实际情况,进行一系列计算,扣除上述各种相所消耗的元素,求出剩余基体的化学成分,就可以进行基体的平均电子空穴数计算。

解决了上述两个问题后,我们就可以着手对复杂的高温合金用电子空穴理论进行计算了。计算的公式为

$$\bar{N}_v = \sum_{i=1}^n m_i(N_v)_i, \quad (2)$$

$\bar{N}_v$  为平均电子空穴数; $m$  为各元素的原子百分数; $N_v$  为各元素的电子空穴数。

当合金的平均电子空穴数高于某一数值(临界值)时,合金倾向于形成拓扑密排相。相反,平均电子空穴数低于该值时,合金就不形成拓扑密排相。

由于这种计算比较复杂,一般都采用电子计算机。通常把这种程序叫做相计算(phacomp)。

#### 四、电子空穴理论的实际应用

根据上述电子空穴理论,目前已发展了几种主要的相计算方法。

Boesch 和 Slaney 方法<sup>[17]</sup>只考虑  $\gamma'$  相。在扣除了  $\gamma'$  相所消耗的合金元素之后,对剩余基体按公式(2)计算平均电子空穴数  $\bar{N}_v$ 。这一方法的临界电子空穴数为 2.32。

Woodyatt-Sims-Beattie 方法<sup>[18]</sup>除考虑  $\gamma'$  相外,还考虑硼化物和碳化物。扣除三种相所消耗的各种合金元素之后,对剩余基体成分按公式(2)计算  $\bar{N}_v$ 。通过 500 多种商业和试验合金的计算与试验结果对比得出了形成  $\sigma$  相的临界值  $\bar{N}_v$  为 2.45—2.52,形成 Laves 相的临界值为 2.30。我们对 32 种 35Ni-15Cr 型铁基试验合金和许多商用合金计算表明,铁基高温合金 Laves 和  $\sigma$  相的临界电子空穴数为 2.77。

Barrow 和 Newkire 方法<sup>[19,20]</sup>在前一方法的基础上,对每一个剩余基体都计算一个唯一的临界电子空穴数  $N_v^c$ 。如果  $N_v^c - \bar{N}_v \leq 0$ ,则合金有  $\sigma$  相形成倾向。

应用相计算方法可以方便地判断一个合金

是否会形成拓扑密排相。通常采用的办法是在合金的工作温度进行长期时效和应力时效,然后用金相、电镜和 X 射线结构分析等方法确定组织结构,这样既费时间,又浪费大量人力物力。用相计算方法算出合金的平均电子空穴数,马上就断定该合金是否有形成拓扑密排相的倾向。

应用相计算方法可以发展新合金<sup>[21]</sup>。根据预定的工作条件,提出对新合金某些方面的突出要求,然后决定加入某一些主要合金元素的含量。通过相计算确定其他元素的加入量,这样可以在保证主要性能要求的同时,使合金的组织依然稳定,避免在使用过程中出现拓扑密排相。

应用相计算方法可以在改进有形成拓扑密排相倾向的原合金基础上发展新合金。文献[22]报道,用 Woodyatt-Sims-Beattie 方法,在 In 100 基础上发展了一种无  $\sigma$  相的 Rene' 100 合金。文献[23]报道用 Boesch-Slaney 方法,在 Astroloy 和 U700 合金基础上,发展了一种无  $\sigma$  相的变形和铸造两用的合金 Rene' 77。有人<sup>[24]</sup>使用同一方法,由钴基合金 L-605 发展了一种组织稳定的合金 HS-188。

应用相计算方法还可以对那些边缘合金,即平均电子空穴数接近临界电子空穴数的那些合金,进行逐炉号计算。可以方便地区分有  $\sigma$  相倾向和无  $\sigma$  相倾向的炉号,然后根据使用条件分级使用。

然而相计算也存在某些不足之处。例如,对析出相的成分、数量和顺序所做的假设,不是对所有合金都符合实际;临界电子空穴数对个别合金有例外;个别元素的电子空穴数随成分而变化;不能考虑铸造高温合金存在的成分偏析等。但是可以相信,它在今后的实践中必将进一步完善和发展。

#### 参 考 文 献

- [1] 铁基高温合金研究组,金属学报,14-3(1978),227.
- [2] 郭建亭、徐嘉勋、安万远,金属学报,16-4(1980),386.
- [3] 铁基高温合金研究组,金属学报,14-4(1978),348.

- [4] A. M. Talbot and D. E. Furman, *Trans. ASM*, **45**(1953), 429.
- [5] C. P. Sullivan and M. J. Donachie, *Metal Eng. Quart.*, **11-4** (1971), 1.
- [6] 郭建亭、朱耀宵、师昌绪, 金属学报, **10-1** (1974), 74.
- [7] 郭建亭, 金属学报, **15-2** (1979), 203.
- [8] H. J. Beattie and W. C. Hagle, *Trans. AIME*, **221**(1961), 28.
- [9] 增本, 铁与钢, **48**(1962), 696.
- [10] 郭可信, 金属学报, **14-1** (1978), 82.
- [11] D. K. Das, S. P. Rideout and P. A. Beck, *Trans. AIME*, **194** (1952), 1071.
- [12] L. Pauling, *Phys. Rev.*, **54**(1938), 899.
- [13] C. T. Sims, *The Superalloys*, John Wiley & Sons, (1972), 259.
- [14] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, Wiley, (1956), 329.
- [15] S. P. Rideout, W. D. Manly, E. L. Kamen, B. S. Lement and P. A. Beck, *Trans. AIME*, **191**(1951), 872.
- [16] C. H. Lund, M. J. Wouds and J. Hoakin, *International Symposium on Structural Stability in Superalloys, Metals and Ceramics Information Center*, (1968), 95.
- [17] W. J. Boesh and J. S. Slaney, *Met. Prog.* **86** (1964), 109.
- [18] L. R. Woodyatt, C. T. Sims and H. J. Beattie, *Trans. AIME*, **236**(1966), 519.
- [19] R. G. Barrow and J. B. Newkire, *Met. Trans.* **3-11** (1972), 2889.
- [20] W. Wallace, *Metal Science*, **9**(1975), 547.
- [21] 渡边力藏, 九重常男, 铁与钢, **61-9** (1975), 2274.
- [22] E. W. Ross, *J. Metals*, **18**(1966), 1119.
- [23] E. W. Ross, *Met. Prog.* **93-1**(1968), 89.
- [24] R. B. Herchenroeder, *International Symposium on Structural Stability in Superalloys, Metals and Ceramics Information Center*, (1968), 167.

## 光学双稳态装置研究进展

李淳飞

(哈尔滨工业大学)

光学双稳性 (Optical Bistability) 是光波通过某种光学装置强度发生非线性变化的特性, 对应某一输入光强存在着两个或多个稳定的输出光强状态。这是属于量子电子学的非线性光学领域的一个新研究课题。利用光学双稳性可以制成具有光开关、光存储、光放大等功能的光学器件, 具有开关速度快、不受电磁干扰等优点, 在光通讯和光学信息处理中可能获得实际应用, 因而引起了人们的重视。

光学双稳性的研究是在激光技术和非线性光学迅速发展的六十年代末在美国首先开始的。十年前提出理论预言, 五年前首次在实验中观察到。近年来世界各国纷纷开展研究, 提出了多种实验方案, 进行了大量的基础研究工作, 发表文章的数量逐年增多。不少光学和激光学术会议把它列为专题。在 1980 年第十一届国际量子电子学会议上发表了十五篇有关文章。

本文将首先简述双稳态光学装置的工作原理, 然后介绍国外研究概况以及我们的有关工作, 最后再谈谈研究光学双稳态的意义。

### 一、双稳态光学装置工作原理

具有一定强度的激光束入射某一光学系统, 若透射光具有两个稳定的光强状态, 且两态间可以用光信号使之瞬间转换, 这就是光学双稳性。该光学系统被称为双稳态光学装置 (Bistable Optical Device), 简称 BOD。

双稳态光学装置的特性曲线为具有透射光滞后于入射光特性的延迟回线, 如图 1(a) 所

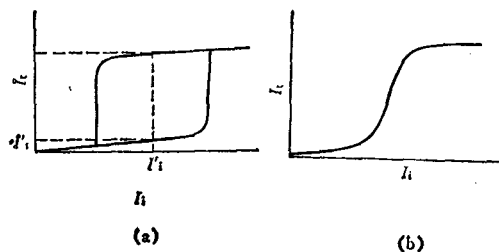


图 1

(a) 为光双稳态特性; (b) 为光三极管特性

示。这种特性类似于电子学的记忆元件和开关