

铪对 FGH97 合金平衡相影响的评估

张义文^{1,2)}✉ 王福明¹⁾ 胡本芙³⁾

1) 北京科技大学冶金与生态工程学院, 北京 100083 2) 钢铁研究总院高温材料研究所, 北京 100081

3) 北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083

✉ 通信作者, E-mail: yiw64@126.com

摘要 利用材料相图计算和材料性能模拟软件 JMatPro, 计算了粉末高温合金 FGH97 热力学平衡相及相组成, 研究了不同 Hf 含量对平衡相和相组成的影响, 并结合物理化学相分析实验和显微组织观察进行了验证分析, 进而揭示 FGH97 合金在 750 °C 下各相析出和 Hf 在相间分配的规律, 认清 Hf 在 FGH97 合金的作用. 结果表明: FGH97 合金在 750 °C 下的平衡相包括 γ 、 γ' 、MC、 $M_{23}C_6$ 、 M_3B_2 和 μ 相, Hf 主要存在于 γ' 和 MC 相中, 并且随着 Hf 含量的增大, Hf 在 γ' 和 MC 相中分配不同.

关键词 高温合金; 铪; 热力学计算; 平衡相; 析出

分类号 TG 146.1+5

Estimation of the effect of hafnium on equilibrium phases in FGH97 PM superalloy

ZHANG Yi-wen^{1,2)}✉, WANG Fu-ming¹⁾, HU Ben-fu³⁾

1) School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

2) High Temperature Material Institute, Central Iron and Steel Research Institute, Beijing 100081, China

3) School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

✉ Corresponding author, E-mail: yiw64@126.com

ABSTRACT The stable phases and composition of FGH97 powder metallurgy (P/M) superalloy with different contents of hafnium were calculated by JMatPro software. The effects of hafnium content on the equilibrium phases and composition were studied. Meanwhile, the stable phases were analyzed and checked by physical and chemical phase analyses and microstructure observations. Then, the behaviors of phase precipitation and the character of hafnium partition in different phases were revealed and the effects of hafnium on FGH97 P/M superalloy were summarized. It is shown that the stable phases at 750 °C include γ matrix, γ' phase, MC carbide, $M_{23}C_6$ carbide, M_3B_2 boride, and μ phase. Hafnium mainly exists in γ' phase and MC carbide, and increasing the hafnium content causes the different distribution of hafnium between γ' phase and MC carbide.

KEY WORDS superalloys; hafnium; thermodynamic calculations; equilibrium phases; precipitation

相图热力学计算是探索多元合金体系中平衡相构成的有效途径. 热力学计算可以用来预测合金在各个温度的平衡相、亚稳相以及它们的数量、成分、物理性能和力学性能. 结合合金热力学计算的数据库, 一些商业化的软件(如 Thermo-Calc、JMatPro、PANDAT、FactSage 和 PMLFCT) 在国外已经得到有效地使用^[1-4]. 我国主要使用 Thermo-Calc 软件对镍基高温合金进行热力学平衡相计算, 这些研究工作已有报道^[5-9].

FGH97 合金是我国研制的高合金化 γ' 相沉淀

强化的新型粉末镍基高温合金, 具有优异的高温持久和蠕变性能, 最高使用温度到达 750 °C. 与其他同类粉末高温合金相比, 在化学成分上该合金突出的特点是含有 Hf. Hf 能够改善粉末高温合金的组织、提高持久寿命和消除缺口敏感性^[10-13]; 但是 Hf 对 FGH97 合金中析出相及相组成影响的研究还有许多不明之处^[13-14]. 为此, 本文利用 JMatPro 相平衡计算和热力学评估软件计算了 FGH97 合金中可能存在的平衡相, 研究了 Hf 含量对 750 °C 下合金中平衡相的数量和组成的影响, 并与实验结果进行了

验证分析.

1 实验材料及方法

将 FGH97 合金的成分和温度参数作为 JMatPro 软件的输入条件,通过改变 Hf 含量,计算 750 ℃ 下合金中析出相及其组成的变化. FGH97 合金主要成分(质量分数,%)为: Co 15.75; Cr 9.0; W 5.55; Mo 3.85; Al 5.05; Ti 1.8; Nb 2.6; C 0.04; B 0.012; Zr 0.015; 少量 Hf; Ni 余量. 粉末冶金高温合金中的 Hf 的质量分数一般不大于 1%^[3],Hf 含量过高对改善组织和消除缺口敏感性作用不大,所以选择 Hf 的质量分数为 0%、0.15%、0.3%、0.6% 和 0.9%. 合金采用等离子旋转电极法制粉+热等静压成形工艺制备,为近似相平衡状态试样采用标准热处理 750 ℃,5 000 h 长时效处理. 将 1 200# 砂纸磨好的试样进行电解抛光和电解腐蚀,用 JSM-6480LV 型扫描电镜(SEM) 对组织进行观察,用物理化学相分析

方法对相及其含量进行测定,用 STA 449C 型差示扫描量热仪(DSC) 测定合金的熔点.

2 结果与分析

2.1 FGH97 合金热力学平衡相与实验结果

经计算得到典型成分(Hf 的质量分数取中间值 0.3%) 的 FGH97 合金中平衡相的含量与温度的关系见图 1. 从图 1 可以看出,合金在 1 351 ℃ 以上为液相(L),从 1 351 ℃ 开始凝固,液相向 γ 相发生转变,在 1 322 ℃ 从液相中开始析出一次碳化物 MC,到 1 281 ℃ 合金完全转变为固相. 此后,随着温度降低,依次从固相中析出 MB_2 、 M_3B_2 、 γ' 、 M_6C 、 μ 、 $M_{23}C_6$ 、 σ 和 Ni_5M 相. 合金中各平衡相的存在温度范围、最大量温度见表 1. 750 ℃ 下平衡相为 γ 、 γ' 、MC、 $M_{23}C_6$ 、 M_3B_2 和 μ 相,主要由 γ 和 γ' 相组成,与实测结果(相分析无法分离 M_3B_2 相和 μ 相) 相吻合(表 2).

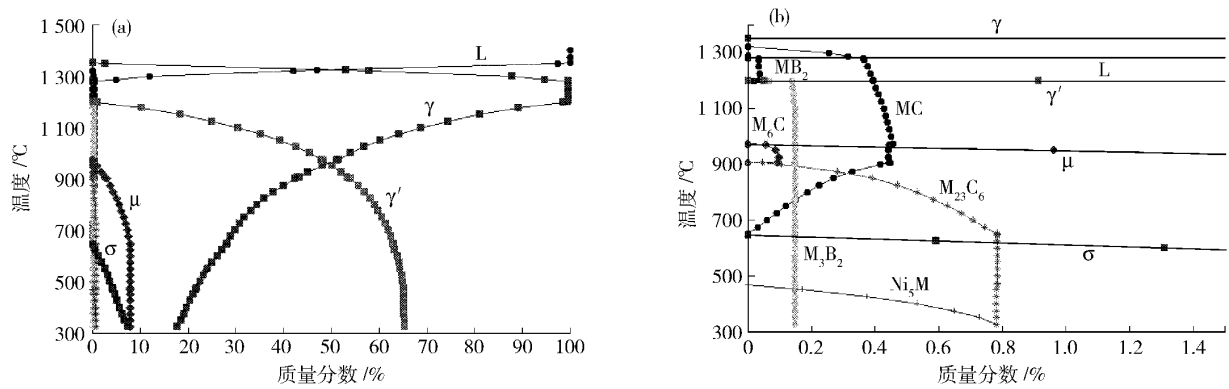


图 1 FGH97 合金中各相析出量与温度的关系. (a) 整体曲线; (b) 局部放大曲线

Fig. 1 Graphs of equilibrium phases at different temperatures calculated in FGH97 superalloy: (a) global graph; (b) amplified graph for a local part

表 1 合金中各平衡相存在的温度范围和最大量温度

Table 1 Temperature ranges for the existence of different phases and temperature values for the maximum precipitation of phases in the superalloy											
相	L	γ	MC	MB ₂	M ₃ B ₂	γ'	M ₆ C	μ	M ₂₃ C ₆	σ	Ni ₅ M
存在温度范围/℃	1 351 ~ 1 281	1 351 ~	1 322 ~ 649	1 286 ~ 1 199	1 200 ~	1 200 ~	975 ~ 906	972 ~	907 ~	644 ~	469 ~
最大量温度/℃	—	1 281	975	1 203	—	—	925	—	—	—	—

表 2 750 ℃ 下合金中存在的相及相含量(质量分数)

Table 2 Phases and their contents at 750 ℃							%
相	γ	γ′	MC	M ₂₃ C ₆	M ₃ B ₂	μ	M ₃ B ₂ + μ
计算值	31.86	60.68	0.12	0.63	0.15	6.56	6.71
实测值	34.19	64.21	0.21	0.16	—	—	1.23

相分析结果表明,750 ℃,5 000 h 长时效处理后典型成分的 FGH97 合金中含有 γ 、 γ' 、MC、 $M_{23}C_6$ 、 M_3B_2 和 μ 相, M_3B_2 相微量,主要是 γ 和 γ' 相(表 2). 从组织观察可以看出:合金中 γ 相为基体, γ' 相主要

分布在晶内,少量分布在晶界上(图 2(a)); 在图 2(b) 中晶内和晶界小块状为 MC 和 $M_{23}C_6$ 型碳化物, μ 相呈针状,分布在晶内,微量的 M_3B_2 型硼化物分布在晶界上^[14].

计算结果表明(见表 3), γ 相富 Ni、Co 和 Cr, γ' 相富 Ni、Al、Co、Ti 和 Nb,MC 型碳化物富 C、Hf、Nb 和 Zr, $M_{23}C_6$ 型碳化物富 Cr、Mo、Co 和 Ni, M_3B_2 型硼化物富 Mo 和 Cr, μ 相富 Co、Mo、Cr、Ni 和 W.

从元素在 γ' 相和 γ 相中的含量可知,Co、Cr 和 Mo 主要进入 γ 相中,Ni、Al、Ti、Nb、Hf 和 Zr 主要进

入 γ' 相中. 计算结果与实测结果总体一致. 元素在 γ' 相和 γ 相中的分配比见表 4.

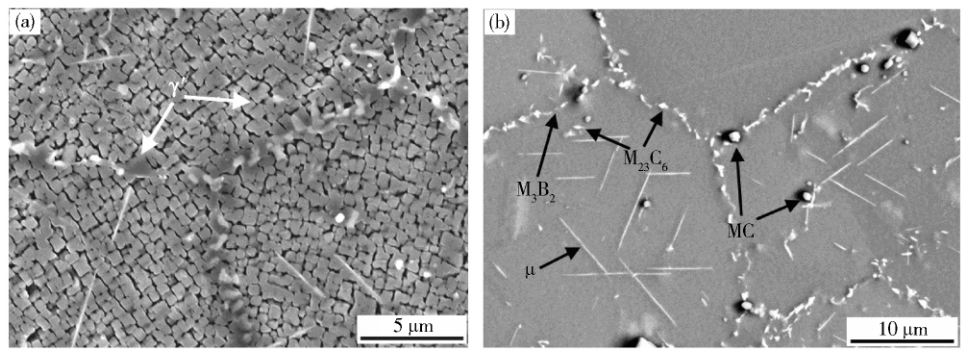


图 2 典型成分的 FGH97 合金的显微组织. (a) γ' 相形貌; (b) 其他析出相形貌
Fig. 2 Microstructures of FGH97 alloy: (a) γ' phase; (b) other phases

表 3 750 $^{\circ}\text{C}$ 下各平衡相的成分(摩尔分数)
Table 3 Composition of different phases at 750 $^{\circ}\text{C}$

相	Ni	Co	Cr	Mo	W	Al	Ti	Nb	Hf	Zr	B	C
γ	43.17	26.61	23.68	2.13	1.54	2.75	0.08	0.05	痕量	0.001	—	—
γ'	65.10	9.20	2.07	0.46	1.22	15.87	3.42	2.54	0.10	0.008	—	—
MC	—	—	0.04	0.08	0.07	—	0.20	8.13	38.37	4.91	—	48.20
M_{23}C_6	4.78	5.10	59.50	9.69	0.23	—	—	—	—	—	—	20.69
M_3B_2	0.07	0.18	20.54	38.82	0.39	—	—	—	—	—	40.00	—
μ	17.28	28.21	17.85	26.15	10.49	—	—	0.02	—	—	—	—

表 4 750 $^{\circ}\text{C}$ 下元素在 γ' 相和 γ 相中的分配比(摩尔分数比)
Table 4 Partition ratio of alloy elements in γ' phase and γ phase at 750 $^{\circ}\text{C}$ (ratio of mole fraction)

元素	Co	Mo	Cr	W	Ni	Al	Ti	Nb	Hf	Zr
计算值	0.70:1	0.43:1	0.18:1	1:0.62	1:0.33	1:0.09	1:0.01	1:0.43	1:0.01	1:0.06
实测值	0.72:1	0.71:1	0.19:1	1:0.52	1:0.32	1:0.07	1:0.02	1:0.11	1:0.08	1:0.60

随着温度的降低,一次 MC 型碳化物稳定性降低,逐渐向 M_{23}C_6 型碳化物转变,MC 型碳化物的量实测值高于计算值(表 2),表明实际 FGH97 合金中 MC 型碳化物的稳定性高于预测结果. μ 相析出量的计算值远高于实测值(表 2),可能是因为缺乏有关评估 μ 相的热力学参数,数据库可能夸大了 μ 相的稳定性^[5]. 镍基高温合金中低 Cr 高 W、Mo,在摩尔分数 $x(\text{W}) + x(\text{Mo}) > 4\%$ 时,易形成 μ 相^[14]. FGH97 合金中 $x(\text{W}) + x(\text{Mo}) = 4.1\%$,因此形成了 μ 相. 实际镍基高温合金中 γ' 相析出速度很快,很容易趋于平衡,碳化物次之,拓扑密排(TCP)相的析出速度最慢^[17].

2.2 Hf 对熔点的影响

高温合金采用真空感应熔炼时,精炼温度和浇注温度是由合金的熔点决定的. 随 Hf 含量的增加,初熔温度和熔点降低,凝固温度范围扩大,与文献^[8—19]报道一致. Hf 的质量分数从 $w_{\text{Hf}} = 0$ 提高

到 $w_{\text{Hf}} = 0.9\%$ 时,熔点由 1354 $^{\circ}\text{C}$ 降到 1346 $^{\circ}\text{C}$,初熔温度由 1289 $^{\circ}\text{C}$ 降到 1263 $^{\circ}\text{C}$,凝固温度范围从 65 $^{\circ}\text{C}$ 增大到 83 $^{\circ}\text{C}$. 熔点与 DSC 实测数据基本一致,如图 3 所示.

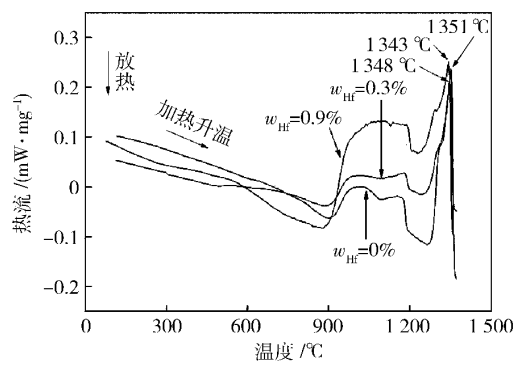


图 3 DSC 分析结果
Fig. 3 DSC curves of the alloy

因此,基于合金熔点的计算认为,合金中加入

Hf 可以适当地降低精炼温度和浇注温度,加入 Hf 使熔点降低和凝固温度范围加大,有增大铸锭成分偏析的倾向。

2.3 Hf 对 γ' 相的影响

γ' 相主要由 Ni、Al、Co、Ti 和 Nb 组成, Cr、W 和 Mo 等固溶体强化元素含量很少。随着 Hf 含量的增加, 750 °C 下 γ' 相中 Co、Cr 和 Hf 含量略有增加, Ni、Nb、Mo、W 和 Zr 含量略有下降, Co 和 Cr 可取代部

分 Ni, 使 Ni 含量降低。加入质量分数 0.15% 的 Hf, 使 Al 含量降低(图 4(a)), Hf 也可取代部分 Al, 同时使 Ti、Nb、Mo、W 和 Zr 含量略有下降(图 4(b))。加入质量分数 0.3% 的 Hf 之后, Al 含量逐渐增加, Ti 含量几乎不变, Hf 还可取代部分 Nb。这些结果表明: Hf 进入 γ' 相可以使 γ' 相的组成发生改变, 由 $(\text{Ni}, \text{Co})_3(\text{Al}, \text{Ti}, \text{Nb})$ 型变为 $(\text{Ni}, \text{Co})_3(\text{Al}, \text{Ti}, \text{Nb}, \text{Hf})$ 型。

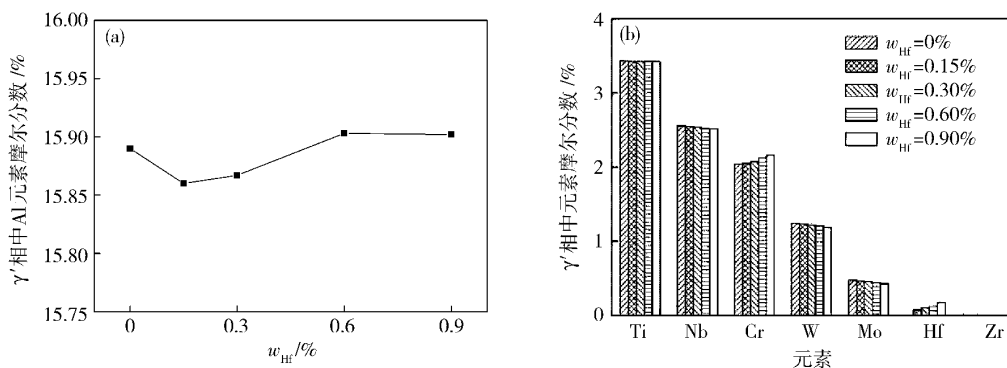


图 4 γ' 相组成与 Hf 含量的关系。(a) Al 元素; (b) 其他元素

Fig. 4 Relationships between γ' phase composition and hafnium content: (a) Al element; (b) other elements

元素形成 γ' 相的能力可以由元素在 γ' 相中固溶度的大小来反映, 即原子在 γ' 相中 Ni 和 Al 的亚点阵的占位概率大小来反映, 原子占位概率可以从其原子半径和电负性两个方面考虑。Co 原子半径和电负性与 Ni 非常接近, 其次是 Cr, 其他元素与 Ni 相差较大^[2]; 因此, Co 和 Cr 占据 Ni 的位置, Co 在 γ' 相中的固溶度大于 Cr, 其他元素不能占据 Ni 的位置而是占据 Al 的位置, 由于 Cr 的电负性与 Al 较接近, Cr 也可以占据 Al 的位置。Nb 和 Ti 的原子半径和电负性与 Al 非常接近, 其次是 Zr 和 Hf, 虽然 W 和 Mo 的原子半径与 Al 较接近, 但电负性与 Al 差别较大, 因此 W 和 Mo 在 γ' 相中固溶度很小。

从图 5 可以看出, γ' 相固溶温度和析出量随着 Hf 含量的增加总体均呈上升趋势。当 Hf 的质量分数从 0 增加到 0.9% 时, γ' 相固溶温度从 1199.4 °C 提高到 1201.7 °C, 同时 750 °C 下 γ' 相的析出量从 60.3% 提高到 60.7%。Hf 是较强的 γ' 相形成元素, 既能促使形成 γ' 相, 又能强化和稳定 γ' 相, 所以 Hf 含量的增加提高了 γ' 相固溶温度和析出量。一般地, γ' 相固溶温度随着 Hf 的数量的增加而升高, γ' 相析出量越高强化效果越明显。

2.4 Hf 对 MC 型碳化物的影响

750 °C 下当 $w_{\text{Hf}} < 0.15\%$ 时, 不存在 MC 型碳化物。在 750 °C 下 MC 相含有 Hf、Nb、Zr、Ti、Mo、W 和 Cr 等元素, 主要由 Hf 和 Nb 组成。随着 Hf 含量的增

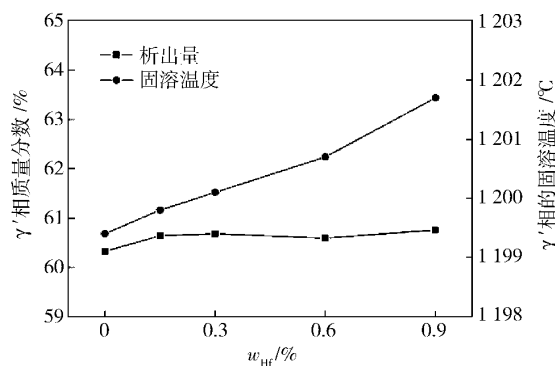


图 5 γ' 相的固溶温度和析出量与 Hf 含量的关系

Fig. 5 Relationships of γ' phase solution temperature and precipitation content with hafnium content

加, MC 相中 Hf 含量增加, Nb 和 Zr 含量降低(图 6), Ti、Mo 和 W 含量有下降的趋势, 但变化不大, MC 属于 (Hf, Nb) C 型。

根据文献^[21]中 MC 型碳化物标准生成吉布斯自由能与温度的关系式, 计算出 750 °C 下标准生成吉布斯自由能, 得出 MC 稳定性由强到弱的排列顺序为 $\text{HfC} (-188.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) > \text{ZrC} (-174.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) > \text{TiC} (-172.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) > \text{NbC} (-134.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ 。由于这些碳化物具有相同的 fcc 晶体结构和相近的晶格常数, 它们可以完全互溶, 因此 FGH97 合金中加入 Hf 后, 首先形成 HfC, 之后依次形成 ZrC、TiC 和 NbC。实验也证明, 实际 FGH97 合

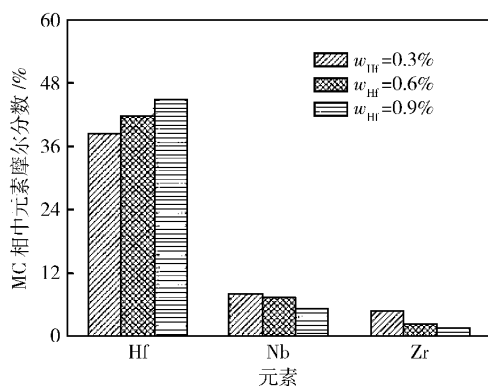


图6 MC相组成与Hf含量的关系

Fig. 6 Relationship between MC carbide composition and hafnium content

金中 MC 稳定性由强到弱的排列顺序为 $\text{HfC} > \text{ZrC}$ >

表5 MC型碳化物析出温度范围、最大量温度和最大析出量

Table 5 Precipitation temperature range, maximum-content temperature and maximum content for MC carbide

Hf 含量(质量分数) / %	0	0.15	0.3	0.6	0.9
析出温度范围 / °C	1325 ~ 998	1324 ~ 810	1322 ~ 675	1320 ~	1319 ~
最大量析出温度 / °C	1017	999	975	824	671
最大析出量(质量分数) / %	0.319	0.388	0.455	0.578	0.650

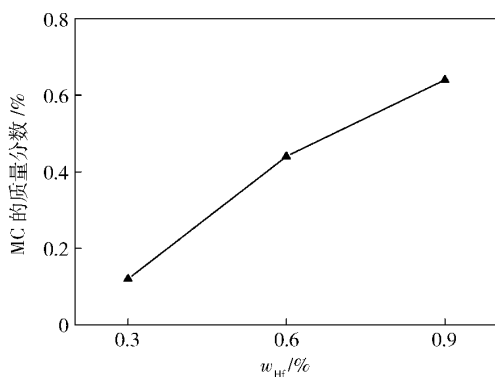


图7 MC相的析出量与Hf含量的关系

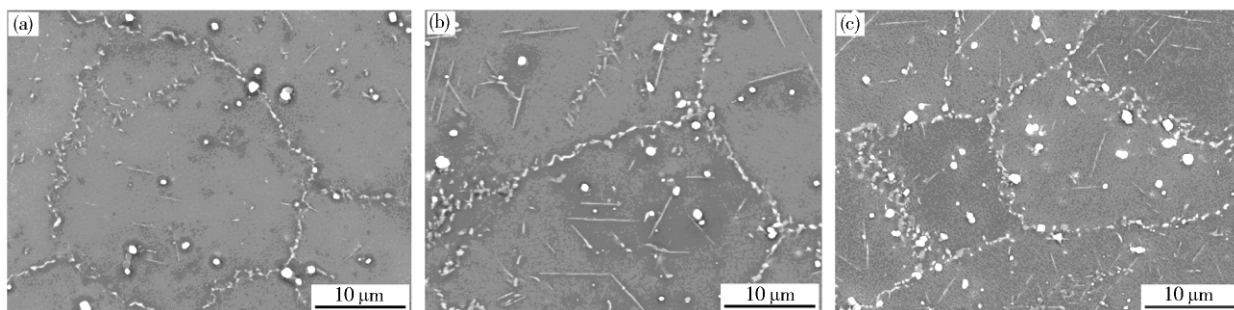
Fig. 7 Relationship between MC carbide precipitation content and hafnium content

$\text{TiC} > \text{NbC}$, Mo 和 W 在 MC 中的固溶度很小, 因此随着 Hf 含量的增加, MC 相中 Hf 含量增加, Nb、Zr、Ti、Mo 和 W 的含量逐渐降低。

随着 Hf 含量的增加, MC 相的开始析出温度略有降低, 但变化不大, 这与文献 [8] 的实验结果一致, 终止析出温度急剧降低, 即析出温度范围变宽, 在 $w_{\text{Hf}} > 0.6\%$ 时析出温度范围扩展到了室温 (表 5)。随着 Hf 含量的增加, MC 最大量析出温度降低, 最大量析出量增加。当 Hf 的质量分数从 0.3% 增大到 0.9% 时, 750 °C 下 MC 相析出量从 0.12% 增加到 0.64% (图 7), 其规律与实验结果基本一致 (图 8, 块状为 MC 相)。由此可见, Hf 促进了 MC 析出, 并提高了它的稳定性, Hf 对 MC 型碳化物的析出行为影响较大。

2.5 Hf对 M_{23}C_6 型碳化物和 M_3B_2 型硼化物的影响

从图 9 可以看出: 当 $w_{\text{Hf}} < 0.3\%$ 时, M_{23}C_6 相开始析出温度几乎没有变化, 为 905 ~ 907 °C; 当 $w_{\text{Hf}} > 0.3\%$ 时, M_{23}C_6 的开始析出温度降低, 从 $w_{\text{Hf}} = 0.3\%$ 的 907 °C 降至 $w_{\text{Hf}} = 0.9\%$ 的 671 °C, 析出温度范围也变窄。 $w_{\text{Hf}} < 0.15\%$ 时, 750 °C 下析出量变化不大, 为 0.78% ~ 0.79%; $w_{\text{Hf}} > 0.15\%$ 时, 750 °C 下析出量降低, 从 $w_{\text{Hf}} = 0.15\%$ 的 0.79% 降至 $w_{\text{Hf}} = 0.6\%$ 的 0.23%; 当 $w_{\text{Hf}} = 0.9\%$ 时, 不存在 M_{23}C_6 。随着 Hf 含量的增加, MC 析出温度的降低 (表 5) 导致了 M_{23}C_6 开始析出温度的降低, 因为随

图8 750 °C, 5000 h 时效后 MC 型碳化物。 (a) $w_{\text{Hf}} = 0$; (b) $w_{\text{Hf}} = 0.3\%$; (c) $w_{\text{Hf}} = 0.9\%$ Fig. 8 MC carbide after the aging treatment of 750 °C and 5000 h: (a) $w_{\text{Hf}} = 0$; (b) $w_{\text{Hf}} = 0.3\%$; (c) $w_{\text{Hf}} = 0.9\%$

着 Hf 含量的增加, MC 的析出量增加(图 7), 固定了更多的 C, 使合金基体中 C 的浓度降低, 从而使 $M_{23}C_6$ 析出量减少。

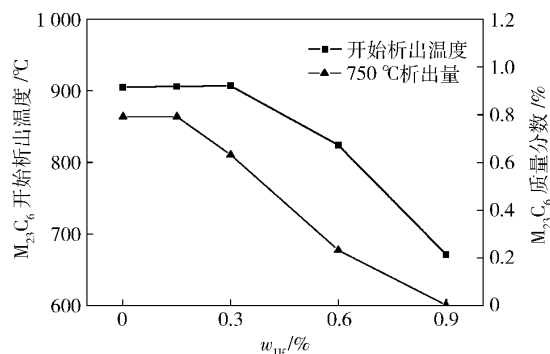


图 9 $M_{23}C_6$ 相的析出温度和析出量与 Hf 含量的关系

Fig. 9 Relationships of $M_{23}C_6$ carbide precipitation temperature and content with hafnium content

750 °C 下 $M_{23}C_6$ 相含有 Cr、Mo、Co、Ni 和 W 等元素, 主要由 Cr 和 Mo 组成。Hf 含量的变化对 $M_{23}C_6$ 的相组成影响不大, 随着 Hf 含量的增加, Cr 含量略有升高趋势, 其他元素略有降低的趋势, $M_{23}C_6$ 碳化物属于 $(Cr, Mo)_{23}C_6$ 型。

由于 Hf 不进入 M_3B_2 中, 因此 Hf 含量的变化对 M_3B_2 的开始析出温度、析出量和相组成没有影响。计算结果表明, 750 °C 下 M_3B_2 含有 B、Cr、Mo、Co、Ni 和 W, 主要由 Mo 和 Cr 组成, 属于 $(Mo, Cr)_3B_2$ 型, 其析出量为 0.15%。

2.6 Hf 对 μ 相的影响

750 °C 下 μ 相含有 Co、Mo、Cr、Ni、W 和 Nb 等元素, 主要由 Co 和 Mo 组成, 即 μ 相属于 Co_7Mo_6 型。从图 10 可以看出: 随着 Hf 含量的增加, μ 相开始析出温度升高, 由 $w_{Hf} = 0\%$ 的 725 °C 增加到 $w_{Hf} = 0.9\%$ 的 991 °C, 同时 750 °C 下的 μ 相析出量呈线性增加, 由 $w_{Hf} = 0\%$ 的 6.24% 增加到 $w_{Hf} = 0.9\%$ 的 7.30%, 其规律与实验结果基本一致(图 11, 晶内针状物为 μ 相)。随着 Hf 含量的增加, μ 相中的 Co 含量几乎没有变化, Cr 和 W 含量略有升高, Mo 和 Ni 含量略有降低。 μ 相中虽然没有固溶 Hf, 但它通过增加 γ 相数量(图 5)、减少 γ 相数量来提高 γ 相中 Co、Mo、Cr 和 W 的浓度, 间接促进 μ 相形成, 提高了 μ 相开始析出温度和析出量。

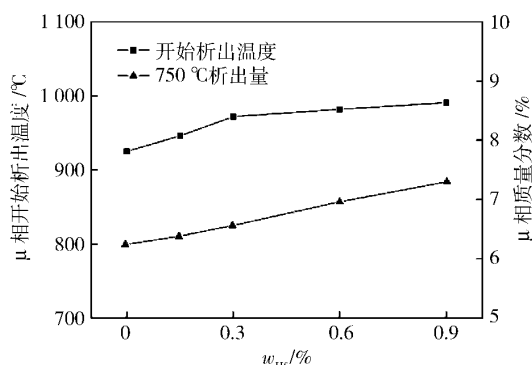


图 10 μ 相的析出温度与析出量与 Hf 含量的关系

Fig. 10 Relationships of μ phase precipitation temperature and content with hafnium content

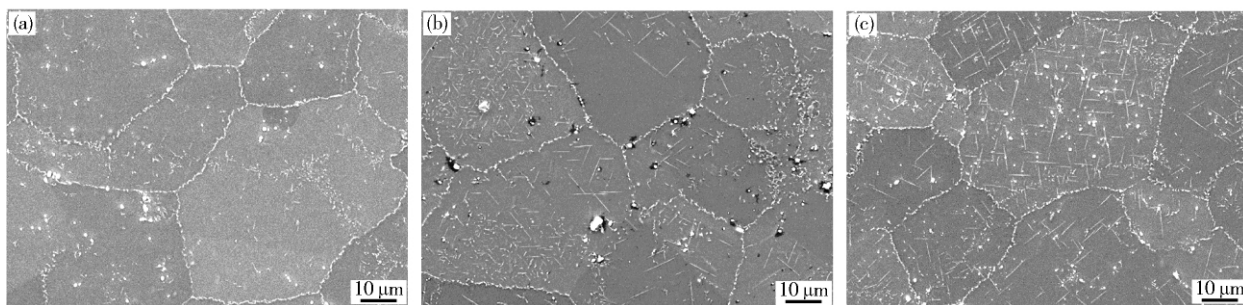


图 11 750 °C, 5000 h 长时效后 μ 相. (a) $w_{Hf} = 0$; (b) $w_{Hf} = 0.3\%$; (c) $w_{Hf} = 0.9\%$

Fig. 11 μ phase after the aging treatment of 750 °C and 5000 h: (a) $w_{Hf} = 0$; (b) $w_{Hf} = 0.3\%$; (c) $w_{Hf} = 0.9\%$

分布于晶内大量的针状 μ 相会降低合金的塑性和韧性。测试结果表明, 750 °C, 5000 h 长时效后室温拉伸伸长率和冲击功分别由时效前(无 μ 相)的 18.5% 和 48 J 降到 9.0% 和 16.3 J。

2.7 Hf 在 γ' 相和 MC 相中的分配

计算表明 Hf 主要分布在 γ' 相和 MC 相中。随着 Hf 含量的增加, Hf 在 γ' 相和 MC 相中含量增加(图 4 和图 6)。由于 750 °C 下在 $w_{Hf} < 0.15\%$ 时, 不

存在 MC 相, 因此只能计算 $w_{Hf} > 0.3\%$ 时 Hf 在 γ' 相和 MC 相中的分配比, 即 Hf 在 γ' 相和 MC 相中占合金的摩尔分数比。从图 12 可以看出: 随着 Hf 含量的增加, Hf 在 γ' 相和 MC 相中的分配比逐渐减小, 从 $w_{Hf} = 0.3\%$ 增加到 0.6% 时, 分配比从 2.13:1 减小到 0.62:1; 从 $w_{Hf} = 0.6\%$ 增加到 0.9% 时, Hf 在 γ' 相和 MC 相中的分配比保持不变; 当 $w_{Hf} = 0.52\%$ 时, 分配比为 1:1。即合金中加入 Hf 后, 大量的 Hf

首先进入 γ' 相,随着 Hf 含量的增加,进入 γ' 相的 Hf 逐渐减少,进入 MC 相的 Hf 逐渐增多, $w_{\text{Hf}} < 0.52\%$ 时 Hf 主要分配在 γ' 相中, $w_{\text{Hf}} > 0.52\%$ 时 Hf 主要分配在 MC 相中,当 $w_{\text{Hf}} = 0.52\%$ 时 Hf 在 γ' 相和 MC 相中等量分配。

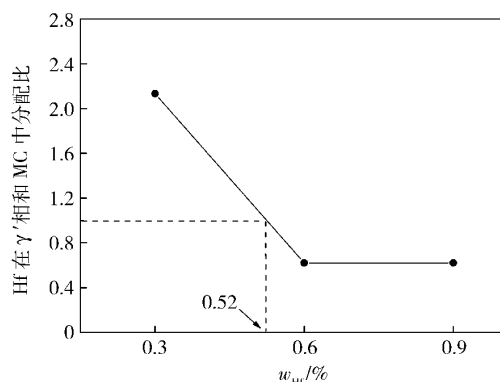


图 12 Hf 在 γ' 和 MC 相中的分配

Fig. 12 Partition ratio of hafnium in γ' phase and MC carbide

Hf 在 γ' 和 MC 相中的分配可以从合金体系能量的角度分析. 合金中加入 Hf,一方面,Hf 进入 γ' 相取代 Al 亚点阵中的 Al 或 Nb(见 2.3 节),由于 Hf 的原子半径比 Al 和 Nb 的大,因此增大了 γ' 相的晶格常数,加大了 γ' 相晶格畸变,提高了 γ'/γ 相界面能,使合金体系的能量升高;另一方面,在 MC 型碳化物中,由于 HfC 最稳定,生成 Gibbs 自由能最低(见 2.4 节),因此合金体系的能量降低,抵消了 Hf 进入 γ' 相引起的能量升高. 这种能量的升高和降低相互抵消时,Hf 在 γ' 相和 MC 相中达到了平衡分配。

合金中加入少量的 Hf 时,1 mol Hf 进入 γ' 相引起的能量升高小于 1 mol Hf 进入 MC 相引起的能量降低,因此进入 MC 相的 Hf 量小于进入 γ' 相的量,就可以使因 Hf 进入 MC 相引起的能量降低抵消因 Hf 进入 γ' 相引起的能量升高;但是,随着 Hf 含量的增加,进入 γ' 相的 Hf 增加,产生 γ' 相的晶格畸变越大,在 γ' 相中增加 1 mol Hf 引起的能量升高越大,而在 MC 相中增加 1 mol Hf 引起的能量降低是基本不变的,因此需要更多的 Hf 进入 MC 相中,即分配比逐渐降低. 当 $w_{\text{Hf}} = 0.52\%$ 时,进入 MC 相的 Hf 量等于进入 γ' 相的量,就可以使能量的增加和降低相抵消. Hf 含量继续增加,进入 MC 相的 Hf 量大于进入 γ' 相的量,才能使能量的增加和降低相抵消. 在 $w_{\text{Hf}} > 0.6\%$ 之后,进入 γ' 相的 Hf 量与进入 MC 相的量维持一定比例时,就可以使合金体系的能量保持不变. 所以添加不同量的 Hf 可引起 Hf 在 γ' 和 MC 相间分配不同。

3 结论

(1) 通过相计算和实验测试分析确定 FGH97 合金在 750 °C 下热力学平衡相为基体 γ 、沉淀强化相 γ' 、碳化物 MC 和 $M_{23}C_6$ 、硼化物 M_3B_2 和 μ 相。

(2) Hf 主要存在 γ' 和 MC 相中,Hf 进入 γ' 和 MC 相可改变 γ' 和 MC 相的组成,进而改变 γ' 和 MC 相的稳定性. Hf 对 γ' 相析出行为影响不明显,对 MC 型碳化物的析出行为影响较大。

(3) 随着 Hf 添加量的增加,Hf 在 γ' 和 MC 相中分配不同,从而导致 Hf 在相间转移。

(4) 随着 Hf 含量的增加, γ' 相析出量增加,同时 μ 相析出量明显增加,综合分析 Hf 的添加量不宜过高。

参 考 文 献

- [1] Sundman B, Jansson B, Andersson J O. The Thermo-Calc database system. *Calphad*, 1985, 9(2): 153
- [2] Zhao J C, Henry M F. The thermodynamic prediction of phase stability in multicomponent superalloys. *JOM*, 2002, 54(1): 37
- [3] Saunders N, Guo Z, Li X, et al. Using JMatPro to model materials properties and behavior. *JOM*, 2003, 55(12): 60
- [4] Chen S L, Daniel S, Zhang F, et al. The PANDAT software package and its applications. *Calphad*, 2002, 26(2): 175
- [5] Bale C W, Chartrand P, Degterov S A, et al. FactSage thermochemical software and databases. *Calphad*, 2002, 26(2): 189
- [6] Lukas H L, Henig E Th, Zimmermann B. Optimization of phase diagrams by a least squares method using simultaneously different types of data. *Calphad*, 1977, 1(3): 225
- [7] Dong J X, Zhang M C, Zeng Y P, et al. Thermodynamic calculation of precipitation phases in a high-Cr GH648 superalloy. *Rare Met Mater Eng*, 2005, 34(1): 51
- (董建新, 张麦仓, 曾燕屏, 等. 新型 Ni-Cr 基 GH648 合金成分对热力学平衡相析出行为的影响. *稀有金属材料与工程*, 2005, 34(1): 51)
- [8] Wu K, Liu G Q, Hu B F, et al. Effect of alloy elements on the precipitation behavior of thermodynamic equilibrium phases in new type nickel-based P/M superalloys. *J Univ Sci Technol Beijing*, 2009, 31(6): 719
- (吴凯, 刘国权, 胡本芙, 等. 合金元素对新型镍基粉末高温合金的热力学平衡相析出行为的影响. *北京科技大学学报*, 2009, 31(6): 719)
- [9] Wang Y, Sun F, Dong X P, et al. Thermodynamic study on equilibrium precipitation phases in a novel Ni-Co base superalloy. *Acta Metall Sin*, 2010, 46(3): 334
- (王衣, 孙锋, 董显平, 等. 新型 Ni-Co 基高温合金中平衡析出相的热力学研究. *金属学报*, 2010, 46(3): 334)
- [10] Evans D J, Eng R D. Development of a high strength hot isostatically pressed (HIP) disk alloy, MERL76 // *Modern Develop-*

- ments in Powder Metallurgy. Washington, 1982, 14: 51
- [1] Larson J M, Volin T E, Larson F G. Effect of hafnium on powder metallurgy Astroloy // Braun J D, Arrowsmith H W, McCall J L. *Microstructural Science*, Vol. 5. New York: American Elsevier Publishing, 1977: 209
- [2] Miner R V. Effects of C and Hf concentration on phase relations and microstructure of a wrought powder-metallurgy superalloy. *Metall Trans A*, 1977, 8(2): 259
- [3] Belov A F, Anoshkin N F, Fatkullin O S, et al. Alloying characteristics of powder metallurgy superalloys // Bannykh O A. *Heat Resistant Steel and Nickel Base High Temperature Alloy*. Moscow, 1984: 31
- [4] Radavich J, Furrer D, Carneiro T, et al. The microstructure and mechanical properties of EP741NP powder metallurgy disc material // Reed R C, Green K A, Caron P, et al. *Superalloys 2008*. Pennsylvania: TMS, 2008: 63
- [5] Davis J R. *ASM Specialty Handbook: Nickel, Cobalt, and Their Alloys*. Materials Park: ASM International, 2000
- [6] Compiling Group of Metallographic Atlas for High Temperature Alloys. *Metallographic Atlas for High Temperature Alloys*. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1979
- (高温合金金相图谱编写组. 高温合金金相图谱. 北京: 冶金工业出版社, 1979)
- [7] Chen G L. *Superalloys*. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1988
- (陈国良. 高温合金学. 北京: 冶金工业出版社, 1988)
- [8] Sutton W H, Green D R. Influence of hafnium on the wetting characteristics of MAR M-200 // Kear B H, Muzyka D R, Tien J K, et al. *Superalloys: Metallurgy and Manufacture*. Louisiana: Claitor's Publishing Division, 1976: 171
- [9] Zhen B L, Zhang S J. The phase composition and the rules of the phase precipitation in Hf-bearing nickel base superalloys. *Central Iron Steel Res Inst Tech Bull*, 1981(1): 65
- (甄宝林, 张绍津. 加钪镍基合金相的组成和析出规律. 钢铁研究总院学报, 1981(1): 65)
- [10] Yu Y N. *Foundation of Material Science*. Beijing: Higher Education Press, 2006
- (余永宁. 材料科学基础. 北京: 高等教育出版社, 2006)
- [11] Samsonov G V, Vinickii I M. *Refractory Compound*, 2nd ed. Moscow: Metallurgy Industry Press, 1976