# 研究与开发

# Ni 基粉末冶金高温合金平衡析出相 的热力学研究<sup>\*</sup>

# 田高峰\*\* 汪煜杨杰 邹金文 汪武祥

(北京航空材料研究院先进高温结构材料重点实验室,北京100095)

摘 要: 为了对 Ni 基高温合金进行优化设计,采用热力学计算软件 Jmatpro 与相应的 Ni 基高温合金数据 库,对 3 代粉末高温合金 René 95、René 88DT 和 René 104 合金的平衡相析出行为进行了热力学计算与比较研 究。结果表明: 3 种合金的平衡相种类基本相同,主要平衡相为  $\gamma_{\gamma}\gamma'$ 、碳化物  $M_{23}C_6$  和 MC 以及硼化物  $M_3B_2$ , 但析出量、析出温度及范围存在差别。René 104 合金有较高的  $\gamma'$ 相析出温度和较多的  $\gamma'$ 相析出量,而 René 88DT 合金的  $\gamma'$ 相析出温度最低  $\gamma'$ 相析出量最少; Ta 的添加使 Nb 元素在  $\gamma'$ 相中的含量随温度降低先增加后 减少的变化规律变为随温度降低而一直减少; 另外,对于碳化物而言, René 95 和 René 88DT 合金中的碳化物 析出规律基本一致,只是析出量和析出温度区间不同,而 René 104 合金与它们存在一定差别。 关键词: 粉末冶金高温合金; 涡轮盘; 析出相; 热力学

# Thermodynamic calculation on equilibrium precipitated phases in P/M nickel-base superalloy

#### Tian Gaofeng , Wang Yu , Yang Jie , Zou Jinwen , Wang Wuxiang

(Science and Technology on Advanced High Temperature Structural Materials Laboratory BIAM Beijing 100095, China)

**Abstract**: In order to optimize the design of the nickel-base superalloy , thermodynamic properties of three generations powder metallurgy superalloys René 95 , René 88DT and René 104 have been investigated using Jmatpro and the latest relevant database for Ni base superalloy. The calculated results show that the three alloys have the same equilibrium phases , such as  $\gamma$  , $\gamma'$  , M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> , MC carbides and M<sub>3</sub>B<sub>2</sub> boride , however , there are differences in the quantity and precipitation temperature range. René 104 alloy has higher  $\gamma'$  precipitation temperature and more  $\gamma'$  amount , and that of René 88DT alloy are lowest and least among the three alloys. The variation on Nb composition in  $\gamma'$  precipitates as a function of temperature is also changed because of Ta added; In addition , René 95 alloy has the higher quantity of carbides , which precipitation behaviors are similar with René 88DT alloy , only their quantity and precipitation temperature range are different , wherever , René 104 alloy is evident different from the above two alloys. **Key words**: powder metallurgy superalloy; turbine disk; precipitation phase; thermodynamic

自粉末冶金高温合金在航空发动机涡轮盘上成 功应用以来 粉末涡轮盘材料及制造技术得到了迅 速发展,至今粉末高温合金的材料研究已有40余年 的历史。由于粉末涡轮盘合金研制难度极大,目前 国外只有美国、俄罗斯、英国和法国等少数国家能独 立研发粉末高温合金,建立了自己的合金牌号或体

系 掌握了粉末高温合金零部件生产技术<sup>[1]</sup>。其中 美国主导了世界粉末高温合金研究的发展方向,所 研制的粉末高温合金均为各阶段的代表合金,如第 1 代高强型 René 95 合金<sup>[2]</sup>、第 2 代损伤容限型 René 88DT 合金<sup>[3]</sup>和第 3 代高强加损伤容限型 René 104 合金<sup>[4]</sup>,且都获得了工程应用。

<sup>\*</sup> 国家重点基础研究发展计划资助项目(2010CB631200)

<sup>\*\*</sup>田高峰(1979-),男,博士。E-mail:gftian2008@163.com 收稿日期:2012-04-24

在研发新合金过程中,需要对合金的成分进行 优化设计,调整一些合金元素的添加量及平衡比,或 增加新的合金元素,这些会改变合金中各种相的含 量、组成结构及工艺性能,从而影响合金的承温能力 和综合性能。

本文利用 Jmatpro 软件及相应的 Ni 基高温合金 数据库对 René 95、René 88DT 和 René 104 这3 种粉 末高温合金的平衡相析出特征以及合金成分变化对 合金平衡相的影响规律进行系统的对比分析研究, 为国内粉末高温合金的成分优化设计提供参考。

## 1 材料及研究方法

René 95、René 88DT 和 René 104 合金的成分见表1。

	Tal	ole 1 Co	omposition	of three	alloys	%
	Ren	é 95	René 88DT		René 104	
	质量	原子	质量	原子	质量	原子
	分数	分数	分数	分数	分数	分数
Co	8.00	7.90	13.00	12.83	20.60	20.14
$\mathbf{Cr}$	13.00	14.50	16.00	17.89	13.00	14.40
Mo	3.50	1.70	4.00	2.42	3.80	2.28
W	3.50	1.10	4.00	1.27	2.10	0.66
Al	3.50	7.50	2.10	4.53	3.40	7.26
Ti	2.50	3.00	3.70	4.49	3.70	4.45
Nb	3.50	2.10	0.70	0.44	0.90	0.56
Та	-	-	-	-	2.40	0.76
С	0.06	0.29	0.03	0.15	0.05	0.24
В	0.010	0.050	0.015	0.080	0.025	0.160
Zr	0.05	0.03	0.03	0.02	0.05	0.03
Ni	余量	余量	余量	余量	余量	余量

表1 3代合金的成分

3 种合金的主要成分存在明显区别。其中 René 104 合金含有最多的 γ ⁄ 相形成元素(Al + Ti + Nb + Ta) 和 Co 元素, 同时增加了 Ta 元素; René 88DT 合 金的 γ<sup>·</sup>相形成元素含量最低, 但含有最多的 Cr 元 素; René 95 合金 Co 含量最低, 难熔元素(W+Mo+ Nb) 和 C 元素含量最高。另外, 3 种合金中的一些 主元素的平衡比, 如 Ti/Al、Mo/W 和 Nb/Ta 等也不 尽相同,这些均对合金的平衡析出相和性能产生影 响。

Jmatpro 是由 Sente 软件公司开发的一种比较成 熟的金属材料相图计算软件,利用一些相似合金的 实验数据,通过热力学公式和统计模型,计算合金平 衡态下的相含量、物理性能等。研究结果表明<sup>[5]</sup>, 通过热力学计算软件 Jmatpro 可以比较准确地计算 出不同成分的 Ni 基高温合金的平衡相含量和物理 性能。

## 2 结果与讨论

2.1 热力学平衡相

经过热力学计算,得到3种合金各主要平衡析 出相的析出量与温度的关系,如图1所示。

3 种合金中的主要平衡相种类相同,均为基体  $\gamma$ 相、强化相  $\gamma$  相、碳化物 MC 和 M<sub>23</sub> C<sub>6</sub> 相、硼化物 M<sub>3</sub>B<sub>2</sub> 相。MB<sub>2</sub> 为亚稳相,当温度降低到一定值时将 转变为 M<sub>3</sub>B<sub>2</sub>,此外还有  $\sigma$  相和  $\mu$  相。由于热力学 计算结果均为稳定的平衡相,因此  $\sigma$  相和  $\mu$  相一般 会在合金长期使用后逐渐析出。

从图1还可以看出 3 种合金中 γ / 相的析出量 随着温度的升高逐渐减少 /但不同合金的 γ / 相析出 量和(初始) 析出温度存在差异。表 2 列出了 3 种 粉末高温合金的初熔点、终熔点以及主要析出相的 析出温度。

表2	合金的熔点以及主要析出相的析出温度
表 2	合金的熔点以及主要析出相的析出温

Table 2 Calculated melting point and precipitation temperature of precipitation phases of the three alloys

	熔化温度区间/						
百玉	°C	γ́	MC	$\rm M_{23}C_6$	$M_3B_2$	σ	μ
René 95	1 257.0 ~1 339.9	1 147.4	918.7~1 308.9	961.3	1 172.6	680.6	740. 5
René 88DT	1 266. 3 ~1 350. 0	1 106.6	959. 2 ~1 298. 8	963.9	1 098.2	682.0	834.0
René 104	1 248.9 ~1 334.4	1 162.2	1 309.8	877.2	1 111.2	899.1	906.3

图 2 分别给出了 3 种合金经热处理后对应的 SEM 组织形貌。其中 René 95 合金采用的是亚固溶 线温度热处理 ,而 René 88DT 和 René 104 合金采用 的是过固溶线温度热处理。 René 88DT 和 René 104 合金基体上均包含有二 次 γ 相和三次 γ 相 而 René 95 合金除上述 2 种 γ 相 外 还有尺寸更大的初次 γ 相 这些 γ 相在固溶处理 过程中未能溶解 在保温时又发生了长大 因此 其尺 寸明显较大一些; 但是 René 95 合金的二次  $\gamma$  相尺寸 较 René 88DT 和 René 104 合金的更小 其形态也较规 则。比较 René 88DT 和 René 104 合金 可以看出 René 104 合金基体上的二次  $\gamma$  相数量明显多于 René 88DT 合金 这与其合金中含有更多的  $\gamma$  相形成元素有关。 另外 3 种合金基体上均有碳化物( 白色) 存在  $M_{23}C_6$ 相主要存在于晶界处( 如图 2( b) 中箭头所指 右上角 为  $M_{23}C_6$  相的衍射斑点); 而 MC 相既存在于晶界 也分 布于晶内。相比而言 René 88DT 合金的碳化物数量较 少 这主要归因于该合金更低的碳含量。





Fig. 1 Calculated dependences of precipitation phases on temperature

## 2.2 γ<sup>′</sup>相析出行为

 $\gamma$ <sup>\*</sup>相是3种合金中最重要的强化相。 $\gamma$ <sup>\*</sup>相的数

量、尺寸与分布等直接影响合金的力学性能。图 3 所示为3种合金中γ′相的析出量和对应温度的热



(a) Kené 95 音壶; (b) Kené 88D1 音壶; (c) Kené 104 音壶 图 2 经热处理后合金的 SEM 组织形貌 Fig. 2 SEM images of the alloys heat treated





力学计算结果。

可以看出,René 88DT 合金有最少的 γ′相析出 量 在 700℃时析出量为 36.74% (质量分数,下同), γ′相的初始析出温度也最低,为 1 107℃; 而 René 104 合金中 γ′相的析出量最高,700℃时 γ′相的析出 量达 52. 57% ,初始析出温度为 1 162℃ ,这是 René 104 合金在高温条件下具有更高强度的主要原因。

 $\gamma$ <sup>7</sup>相的构成与其强化效果有本质联系。图4所 示为3种合金的 $\gamma$ <sup>7</sup>相中各组成元素含量随温度变 化的热力学计算结果。可以看出,由于各元素在不 同合金中的添加量的不同,其在 $\gamma$ <sup>7</sup>相中的含量也不 同,一些元素随温度的变化规律基本相似,如 Co、Cr 和 Ti,随着温度的降低,在 $\gamma$ <sup>7</sup>相中的含量减少,表明 这些元素逐步从 $\gamma$ <sup>7</sup>相中扩散出来,在其周围富集; 而另一些元素随温度的变化规律则不尽相同,如 Nb,对于 René 95 和 René 88DT 合金都是随温度的 降低,先增加后减少;而在 René 104 合金中基本上 呈随温度降低而减少的趋势,这与该合金中添加一 定的 Ta 元素有关。Ta 与 Nb 同属一族,在 $\gamma$ <sup>7</sup>相随温 度降低逐渐析出的过程中,Ta 在与 Nb 进入 $\gamma$ <sup>7</sup>相的 竞争中占据了优势。从图中也可以看出,随着温度 的降低,Ta 在 $\gamma$ <sup>7</sup>相中的含量是逐渐增加的。



图 4 γ<sup>·</sup>相中各组成元素含量随温度变化的热力学计算曲线

#### Fig. 4 Thermodynamic calculated curves of chemical composition in $\gamma'$ precipitates

## 2.3 碳化物析出行为

从图 1 中可知 3 种合金中的碳化物主要有 2 种: MC 和 M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>。 MC 中的主要元素为 Ta、Ti、Nb 和 C 而  $M_{23}C_6$  中的主要元素为  $Cr_{S}Mo$  和 C。2 种碳化 物随温度的变化规律如图 5 所示。



#### 图 5 3 种合金中的碳化物随温度析出的变化趋势



由于合金中的碳含量决定了碳化物的数量,这 导致 René 95 合金中碳化物的含量高于其它 2 种合 金。另外 3 种合金中碳化物的初始析出温度及析 出温度区间也不同 René 95 合金中 M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> 的初始析 出温度高于 René 104 合金。为了促使 M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> 析出, 合金需要进行相对高温的一级时效处理, René 95 合 金的一级时效温度为 870℃,高于 René 104 合金的 843℃。值得注意的是, René 95 和 René 88DT 合金的 MC 都是在一定的温度区间内析出,分别在 961<sup>℃</sup>和 964<sup>℃</sup>达到最大析出量后,迅速减少,并完全转变为 M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>; 而 René 104 合金中,MC 在 877<sup>℃</sup>达到最大析 出量后 逐步减少,大部分转变为 M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>,还有少量以 MC 存在。

总体上 René 95 和 René 88DT 合金的碳化物析出 规律基本一致 而 René 104 合金则与之存在差别。

# 2.4 拓扑密排相(TCP)析出行为

粉末高温合金中由于加入了许多固溶强化元素 ,合金中的析出相除了  $\gamma$  /相和碳化物外 ,还可能 析出 TCP 相—— $\sigma$  相和  $\mu$  相等。合金中 Cr 和 Mo 含量较高时 ,容易形成  $\sigma$  相; 而 Mo 和 W 含量较高 时 ,更容易促进  $\mu$  相析出。合金在服役过程中  $\sigma$  相 和  $\mu$  相会在晶界处析出 ,严重影响合金的力学性 能。因此 在合金成分设计中应避免这些有害相的 形成或抑制这些相的析出<sup>[6]</sup>。

3 种合金都有析出 σ 相和 μ 相的可能,但是它 们的析出量和析出温度并不同,如图 6 所示。其中, René 104 合金中 σ 相和 μ 相的初始析出温度都是 最高的,且 σ 相和 μ 相总量也是最多的,特别是 σ 相,这与该合金中较多的 Co 含量有关,Co 含量的 增加促进了 σ 相的析出<sup>[7]</sup>。而 René 95 合金中 σ 相 和 μ 相的析出量则最少。在使用温度 650 ~ 815℃ 范围内长期服役,对于 René 104 合金 σ 相和 μ 相 均可能析出;对于 René 88DT 合金,在 682℃以上 σ 相不析出;对于 René 95 合金,分别在 680℃ 和 740℃以上 σ 相和 μ 相不析出。





#### 2.5 Co和 Ta 元素的影响

René 104 合金与 René 95 和 René 88DT 合金在 成分上有典型的 2 点区别,一是更高的 Co 元素含 量,二是添加了一定量的 Ta 元素。图 7 是不同的 Co 含量对 René 104 合金各种相的析出温度及在 760℃下各相的析出量的影响。可以看出,随着 Co 含量增加  $\gamma$  '相在 760℃的析出量减少  $\gamma$  '相析出温 度也略有降低; 而  $\sigma$  相和  $\mu$  相在 760℃的析出量随 着 Co 含量增加而增加 特别是  $\sigma$  相,几乎呈线性递 增,如 Co 含量为 13.00% 时  $\sigma$  相数量仅为 2.02%; 而 René 104 合金(Co = 20.60%) 中  $\sigma$  相数量提高 为 4.00%。同时  $\sigma$  相和  $\mu$  相的析出温度也都随着 Co 含量增加而升高。因此,考虑 Co 含量对 TCP 相 的影响,Co 含量需在一个合适的范围,才能在相对 高的 TCP 相析出温度和相对少的析出数量之间取 得平衡。 另外,当 Co 含量超过 17.76% 时,开始有 MC 碳 化物析出,其初始析出温度基本没变化;但是  $M_{23}$  C<sub>6</sub> 碳化物在 760℃的析出量随 Co 含量增加而减少,在 Co 含量大于 11.50% 时,其析出温度随 Co 含量增加 而一直降低,这是因为基体上更多的 Co 元素影响 了 Cr 或 Mo 元素进入  $M_{23}$  C<sub>6</sub> 中。

图 8 所示为不同的 Ta 含量对 René 104 合金各种相的析出温度及在 760°C 下各相的析出量的影响。与 Co 元素不同,随着 Ta 含量增加, $\gamma$ ′相在 760°C 的析出量增加, $\gamma$ ′相析出温度也相应提高; 而  $\mu$  相在 760°C 的析出量先增加后减少。因此,Ta 含量的提高一定程度上可以抑制  $\mu$  相的析出,但是却加剧了合金中  $\sigma$  相的析出。另外,研究发现<sup>[8]</sup>,Ta 元素有利于提高合金的裂纹扩展抗力,所以,在增加 Ta 元素时,必须控制合金中 Cr、Mo 等  $\sigma$  相形成元素的含量,以避免  $\sigma$  相的析出。





Fig. 7 Effects of Co content on the precipitation behaviors of various phases in René 104 alloy





为了对比3种合金平衡相含量的差别,表3比 较了3种合金在650℃下主要平衡相的含量。

```
表 3 650℃ 各合金的平衡相含量(质量分数)
```

```
Table 3 Calculated content of equilibrium
```

pı	%			
合金	γ	γ́	$\rm M_{23}C_6$	$M_3B_2$
René 95	40.85	52.63	1.17	0.12
René 88DT	54.76	37.51	0.59	0.18
René 104	34.71	53.12	0.94	0.37

可见 René 104 合金的  $\gamma$  相含量最高 ,足够的  $\gamma$  强化相含量为获得优良的高温力学性能提供了保证 , 同时较高的  $\gamma$  相固溶温度也提高了合金的使用温度; 另外 René 104 合金的  $M_3B_2$  含量高于其它合金 2 ~ 3 倍 较多的  $M_3B_3$  可以更有效地阻止晶界滑动 抑制有 害相在晶界处析出从而提高合金的持久性能<sup>[6]</sup>。

# 3 结论

 René 95、René 88DT 和 René 104 粉末高温合 金的主要平衡相种类基本相同 均为基体 γ 相、γ 强 化相、碳化物 M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> 和 MC、硼化物 M<sub>3</sub>B<sub>2</sub>。

2) René 104 合金有较高的 γ イ相析出温度和较 多的 γ イ相析出量,而 René 88DT 合金的 γ イ相析出温 度最低、析出量最少,这是因为前者具有更高的 γ イ 相形成元素含量。

 3) Ta 的添加使 Nb 元素在 γ<sup>´</sup>相中的含量随温 度降低先增加后减少的变化规律变为随温度降低而 一直减少。

(下转第254页)



(a) c(Al<sup>3+</sup>) =0.170mol/L, c(Y<sup>3+</sup>) =0.100mol/L; (b) c(Al<sup>3+</sup>) =0.017mol/L, c(Y<sup>3+</sup>) =0.010mol/L 图 4 溶液浓度对 A1(OH)<sub>3</sub>-Y(OH)<sub>3</sub>/ZrB<sub>2</sub> 复合粉体的影响

Fig. 4 Effect of solution concentration on A1(OH)<sub>3</sub>-Y(OH)<sub>3</sub>/ZrB<sub>2</sub> composite powder

- [2] 宋杰光,王芳,白小波.包裹型 ZrB<sub>2</sub>-YAG-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复相陶瓷的制 备及氧化性能研究.粉末冶金技术,2011,29(5):335-341
- [3] Su H J , Zhang J , Song K. Investigation of the solidification behavior of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/YAG/YSZ ceramic in situ composite with off-eutectic composition. Journal of the European Ceramic Society , 2011 , 31: 1233 – 1239
- [4] Sang Y H, Liu H, Lv Y H, et al. Yttrium aluminum garnet nanoparticles synthesized by nitrate decomposition and their low temperature densification behavior. Journal of Alloys and Compounds , 2010, 490: 459 – 462
- [5] Lach R, Haberko K, Bucko M, et al. Ceramic matrix composites in the alumina/5-30 vol. % YAG system. Journal of the European Ceramic Society , 2011, 31: 1889 – 1895
- [6] Zarghani A S , Bozorg K S F , Hanzaki A Z. Wear assessment of Al/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nano-composite surface layer produced using friction stir processing. Wear , 2011 , 270: 403 – 412

- [7] Zhou W , Zhao Y G , Li W. Oxidation behavior of the Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-modified aluminide coating on Ti-6Al-4V alloy. Materials Science and Engineering A , 2007 , 458: 34 – 38
- [8] Lin J , Zhang X H , Wang Z , et al. Microstructure and mechanical properties of ZrB<sub>2</sub>-SiC-ZrO<sub>2f</sub> ceramic. Scripta Materials , 2011 , 64: 872 – 875
- [9] Zhang N , Cai Q K , Ru H Q. Coating of SiC powder with nano YAG phase. Journal of Rare Earths , 2005 , 23(3): 299 303
- [10] 杨志,李新海,王志兴,等. 球形 LiNi<sub>1/3</sub> Co<sub>1/3</sub> Mn<sub>1/3</sub> O<sub>2</sub>表面非 均匀成核法包覆 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的研究.中南大学学报(自然科学版), 2010,41(5):1703-1708
- [11] Song J G , Li J G , Song J R , et al. Influence of synthesis conditions on A1( OH) <sub>3</sub>-Y( OH) <sub>3</sub>/ZrB<sub>2</sub> composite particles. Surface Review and Letters , 2007 , 14( 6) : 1135 – 1141

(上接第249页)

4) René 95 合金中的碳化物含量高于其它 2 种 合金 ,其析出规律与 René 88DT 合金的基本一致 ,仅 析出量和析出温度区间不同; 而 René 104 合金与它 们存在一定差别。

#### 参考文献

- [1] 胡本芙,田高峰,贾成厂,等.涡轮盘用高性能粉末高温合金 的优化设计探讨.粉末冶金技术,2009,27(4):292-300
- [2] Gayda J , Gabb T P , Miner R V. Fatigue crack propagation of nickel
  base prealloys at 650°C // NASA/TM 2002 87150 , NASA.
  Washington D C , 1985
- [3] Krueger D D, Kissinger R D, Menzies R G. Development and introduction of a damage tolerant high temperature nickel – base disk alloy René 88DT// Antolokch S D, Stusrud R W, MacKay R A, et

al. Superalloy 1992, TMS. Warrendale PA, 1992: 277-286

- [4] Gabb T P , Telesman J , Kantzos P T , et al. Characterization of the temperature capabilities of advanced disk alloy ME3 // NASA/TM – 2002 – 211796 , NASA. Washington D C , 2002
- [5] Saunders N, Guo Z, Li X, et al. Using Jmatpro to model materials properties and behavior. Journal of Metals ,2003 ,55(12): 60 – 65
- [6] 西姆斯 C T,斯特劳夫 N S,黑格尔 W C. 高温合金.大连:大 连理工大学出版社,1991
- [7] 王衣,孙峰,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):334-339
- [8] Huron E S , Bain K R , Mourer D P ,et al. The influence of grain boundary elements of properties and microstructures of P/M nickel base superalloys// Green K A , Pollock T M , Harada H , et al. Superalloy 2004 ,TMS. Warrendale PA ,2004: 73 – 81