

## Ni基粉末冶金高温合金平衡析出相的热力学研究\*

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 $\gamma$ 、 $\gamma'$ 、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  $\gamma$ ,  $\gamma'$ ,  $M_{23}C_6$ , MC carbides and  $M_3B_2$  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。

\* 国家重点基础研究发展计划资助项目(2010CB631200)

\*\* 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。

表 1 3 代合金的成分

Table 1 Composition of three alloys %						
	René 95		René 88DT		René 104	
	质量 分数	原子 分数	质量 分数	原子 分数	质量 分数	原子 分数
Co	8.00	7.90	13.00	12.83	20.60	20.14
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
Ta	-	-	-	-	2.40	0.76
C	0.06	0.29	0.03	0.15	0.05	0.24
B	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

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  $\gamma'$  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  $\gamma'$  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  $M_{23}C_6$  相、硼化物  $M_3B_2$  相。 $MB_2$  为亚稳相,当温度降低到一定值时将转变为  $M_3B_2$ ,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  $\gamma'$  相的析出量随着温度的升高逐渐减少,但不同合金的  $\gamma'$  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

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

合金	熔化温度区间/ ℃	(初始)析出温度/℃					
		$\gamma'$	MC	$M_{23}C_6$	$M_3B_2$	$\sigma$	$\mu$
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  $\gamma'$  相和三次  $\gamma'$  相,而 René 95 合金除上述 2 种  $\gamma'$  相外,还有尺寸更大的初次  $\gamma'$  相,这些  $\gamma'$  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。

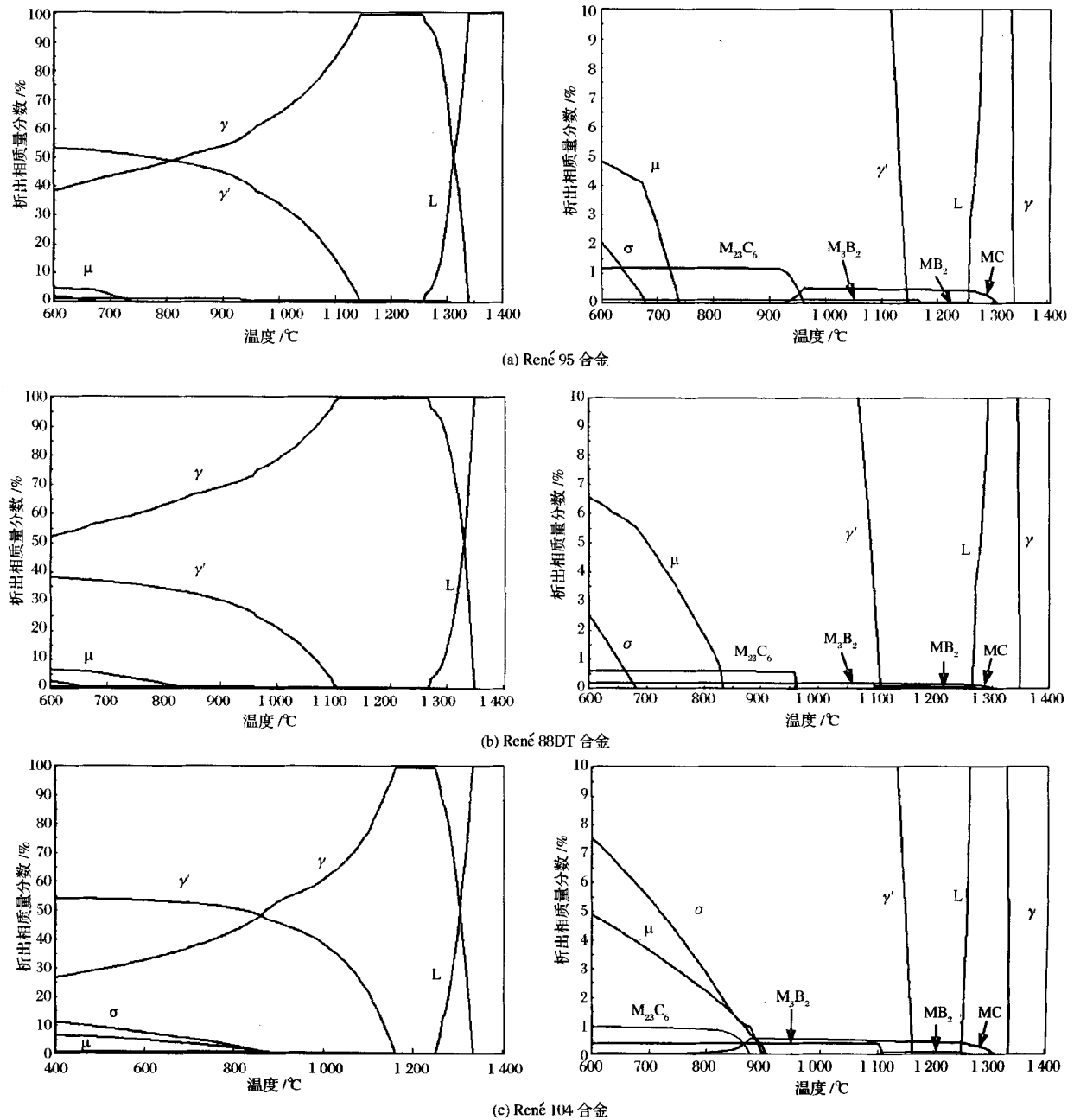
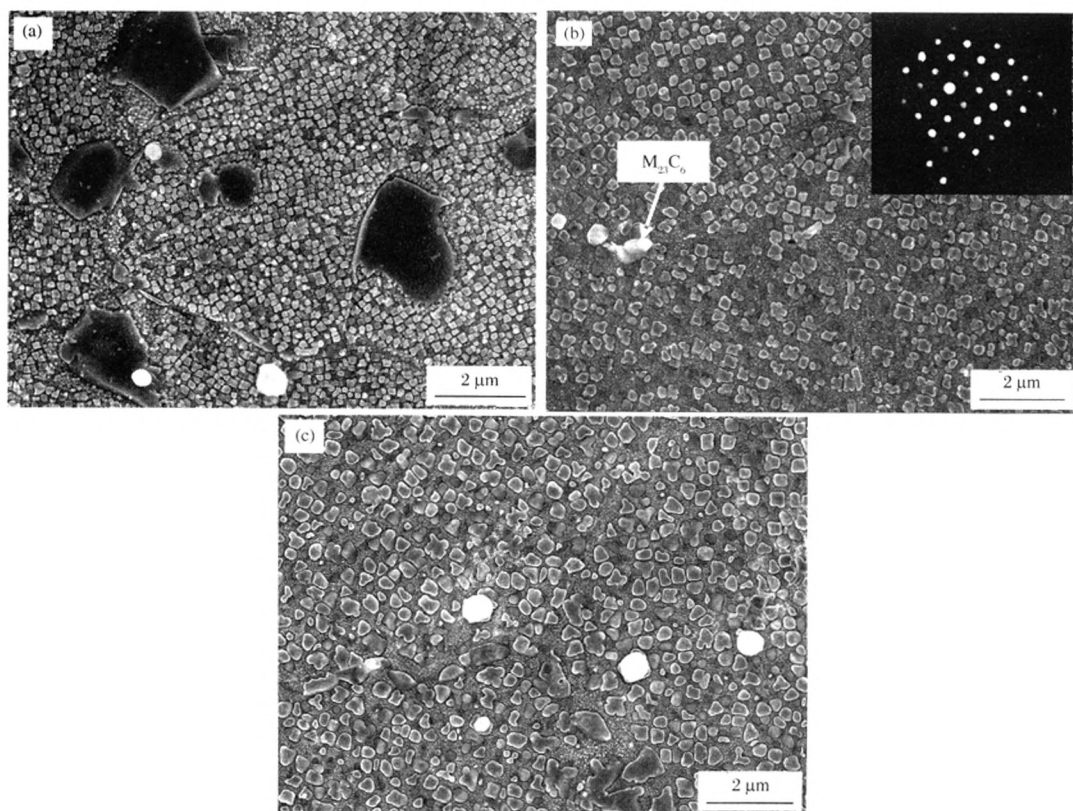


图 1 合金平衡析出量与温度之间的关系  
Fig. 1 Calculated dependences of precipitation phases on temperature

2.2  $\gamma'$  相析出行为  
 $\gamma'$  相是 3 种合金中最重要的强化相。 $\gamma'$  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  $\gamma'$  相的析出量和对应温度的热



(a) René 95 合金; (b) René 88DT 合金; (c) René 104 合金

图2 经热处理后合金的 SEM 组织形貌

Fig. 2 SEM images of the alloys heat treated

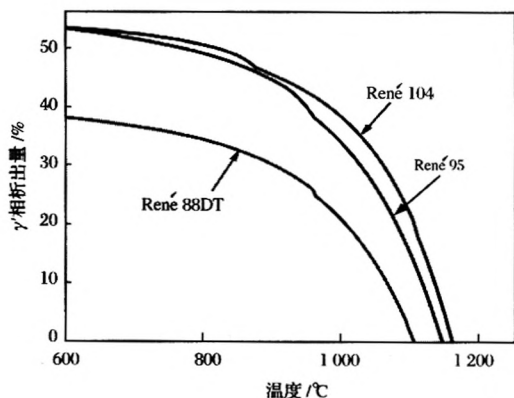


图3  $\gamma'$  相的析出量 and 对应温度的热力学计算结果

Fig. 3 Calculated curves of  $\gamma'$  precipitation behavior

力学计算结果。

可以看出, René 88DT 合金有最少的  $\gamma'$  相析出量, 在 700℃ 时析出量为 36.74% (质量分数, 下同),  $\gamma'$  相的初始析出温度也最低, 为 1 107℃; 而 René 104 合金中  $\gamma'$  相的析出量最高, 700℃ 时  $\gamma'$  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。

$\gamma'$  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  $\gamma'$  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  $\gamma'$  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  $\gamma'$  相中的含量减少, 表明这些元素逐步从  $\gamma'$  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  $\gamma'$  相随温度降低逐渐析出的过程中, Ta 在与 Nb 进入  $\gamma'$  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  $\gamma'$  相中的含量是逐渐增加的。

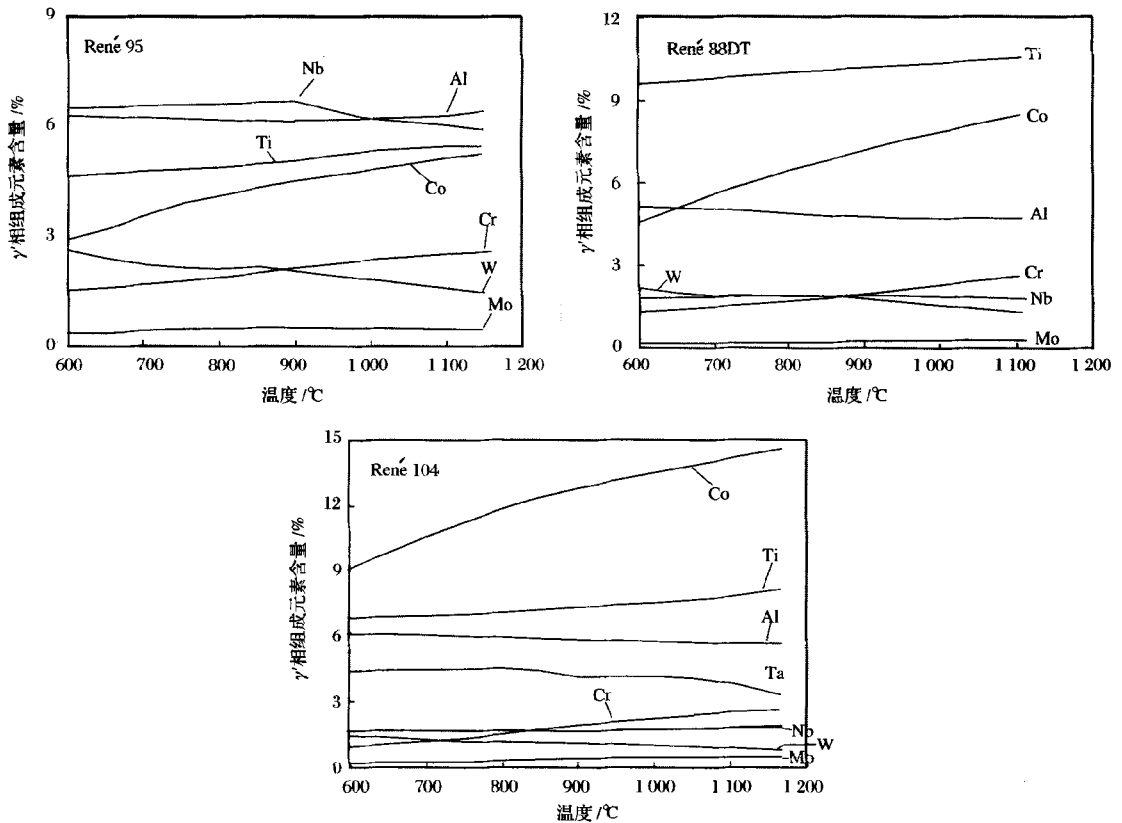


图 4  $\gamma'$  相中各组成元素含量随温度变化的热力学计算曲线

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  $M_{23}C_6$ 。  $MC$  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、Mo 和 C。 2 种碳化物随温度的变化规律如图 5 所示。

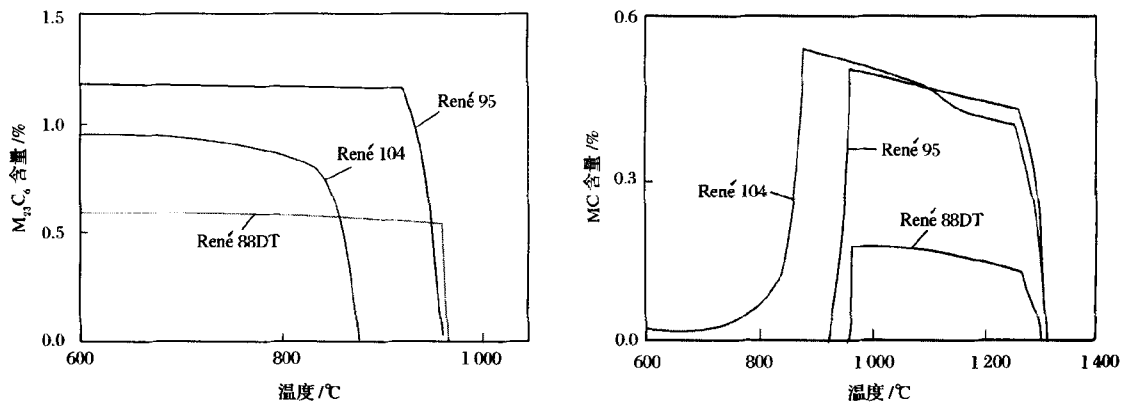


图 5 3 种合金中的碳化物随温度析出的变化趋势

Fig. 5 Calculated curves of  $M_{23}C_6$  and  $MC$  phases precipitation behavior in the three alloys

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  $M_{23}C_6$  的初始析

出温度高于 René 104 合金。为了促使  $M_{23}C_6$  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 °C, 高于 René 104 合金的 843 °C。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℃和964℃达到最大析出量后,迅速减少,并完全转变为 $M_{23}C_6$ ;而René 104合金中,MC在877℃达到最大析出量后,逐步减少,大部分转变为 $M_{23}C_6$ ,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 $\sigma$ 相和 $\mu$ 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 $\sigma$ 相和 $\mu$ 相的初始析出温度都是最高的,且 $\sigma$ 相和 $\mu$ 相总量也是最多的,特别是 $\sigma$ 相,这与该合金中较多的Co含量有关,Co含量的增加促进了 $\sigma$ 相的析出<sup>[7]</sup>。而René 95合金中 $\sigma$ 相和 $\mu$ 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, $\sigma$ 相和 $\mu$ 相均可能析出;对于René 88DT合金,在682℃以上, $\sigma$ 相不析出;对于René 95合金,分别在680℃和740℃以上, $\sigma$ 相和 $\mu$ 相不析出。

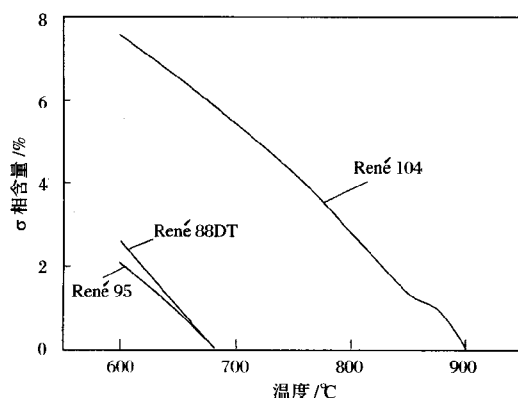
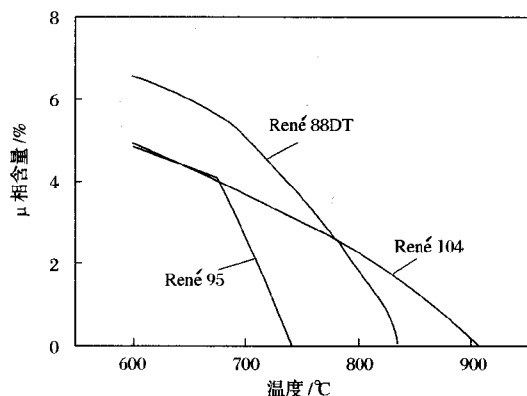


图6 3种合金中 $\sigma$ 相和 $\mu$ 相的析出行为比较

Fig. 6 Calculated curves of  $\sigma$  and  $\mu$  phases precipitation behavior in the three alloys

## 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 $M_{23}C_6$ 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 $M_{23}C_6$ 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℃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℃的析出量增加, $\gamma'$ 相析出温度也相应提高;而 $\mu$ 相在760℃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。

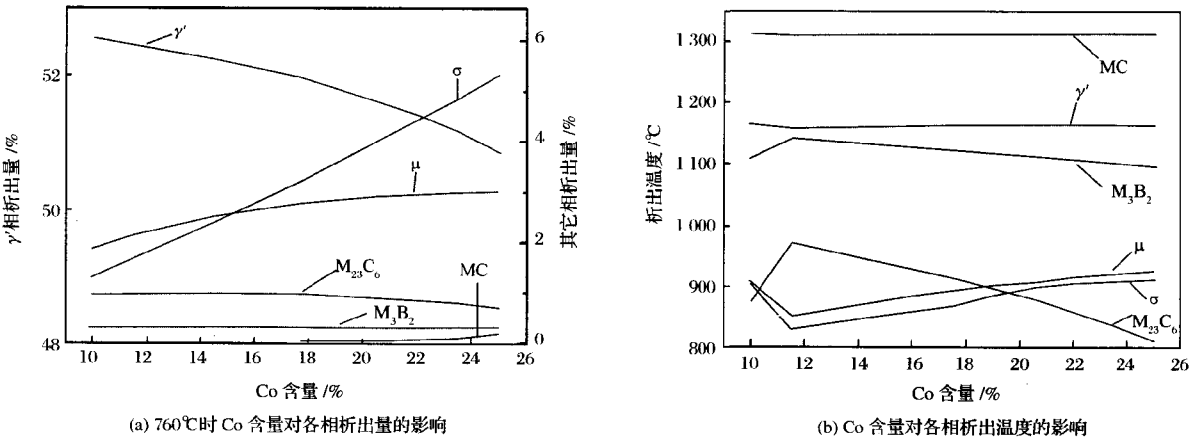


图 7 Co 含量对 René 104 合金中各相析出量及析出温度的影响  
Fig. 7 Effects of Co content on the precipitation behaviors of various phases in René 104 alloy

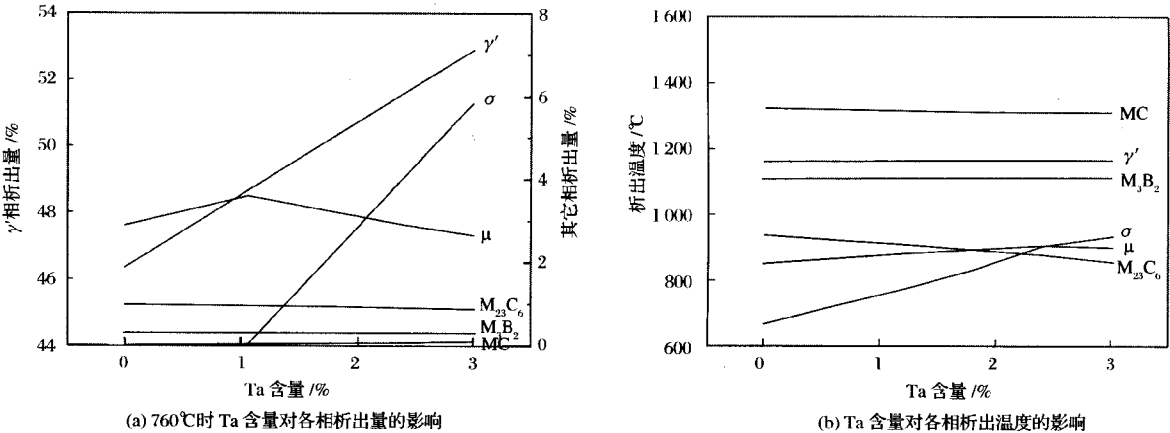


图 8 Ta 含量对 René 104 合金中各相析出量及析出温度的影响  
Fig. 8 Effects of Ta content on the precipitation behaviors of various phases in René 104 alloy

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 precipitation phases at 650℃ (mass)				
合金	γ	γ'	M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	M <sub>3</sub> B <sub>2</sub>
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

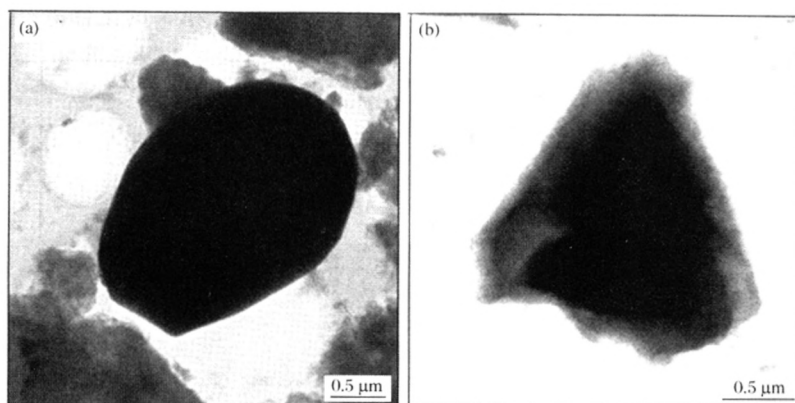
可见, René 104 合金的 γ' 相含量最高, 足够的 γ' 强化相含量为获得优良的高温力学性能提供了保证, 同时较高的 γ' 相固溶温度也提高了合金的使用温度; 另外, René 104 合金的 M<sub>3</sub>B<sub>2</sub> 含量高于其它合金 2~3 倍, 较多的 M<sub>3</sub>B<sub>2</sub> 可以更有效地阻止晶界滑动, 抑制有

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

- 1) 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' 相析出温度和较多的 γ' 相析出量, 而 René 88DT 合金的 γ' 相析出温度最低、析出量最少, 这是因为前者具有更高的 γ' 相形成元素含量。
- 3) Ta 的添加使 Nb 元素在 γ' 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)  $c(\text{Al}^{3+}) = 0.170 \text{ mol/L}$ ,  $c(\text{Y}^{3+}) = 0.100 \text{ mol/L}$ ; (b)  $c(\text{Al}^{3+}) = 0.017 \text{ mol/L}$ ,  $c(\text{Y}^{3+}) = 0.010 \text{ mol/L}$

图 4 溶液浓度对  $\text{Al}(\text{OH})_3\text{-Y}(\text{OH})_3/\text{ZrB}_2$  复合粉体的影响

Fig. 4 Effect of solution concentration on  $\text{Al}(\text{OH})_3\text{-Y}(\text{OH})_3/\text{ZrB}_2$  composite powder

- [2] 宋杰光, 王芳, 白小波. 包裹型  $\text{ZrB}_2\text{-YAG-Al}_2\text{O}_3$  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  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}/\text{YSZ}$  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, Haberkorn 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  $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$  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  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -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  $\text{ZrB}_2\text{-SiC-ZrO}_2$  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  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  表面非均匀成核法包覆  $\text{Al}_2\text{O}_3$  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  $\text{Al}(\text{OH})_3\text{-Y}(\text{OH})_3/\text{ZrB}_2$  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] 胡本美, 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  $650^\circ\text{C}$ // 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