

学校编码: 10384

分类号 _____ 密级 _____

学号: 20720141150131

UDC _____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

Co-Ta 基高温合金中 γ' 相的结构稳定性、
弹性和热力学性质的理论研究

Theoretical investigations of phase stability, elastic and
thermodynamic properties of γ' phase in
Co-Ta based superalloys

闫 丽 慧

指导教师姓名: 王翠萍 教 授

韩佳甲 助理教授

专 业 名 称: 材 料 工 程

论文提交日期: 2017 年 月

论文答辩日期: 2017 年 月

学位授予日期: 2017 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2017 年 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文(包括纸质版和电子版)，允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

() 1.经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，于
年 月 日解密，解密后适用上述授权。

() 2.不保密，适用上述授权。

(请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。)

声明人(签名)：

年

摘要

Ni 基高温合金因具备优异的高温力学性能、抗氧化性和抗燃气腐蚀性被广泛应用于航天领域中，这与其特殊的 $\gamma+\gamma'$ 两相结构有着密不可分的关系。研究者们通过在 Co-Al 二元合金添加 W 元素提高了亚稳相 Co_3Al 的结构稳定性。这种新型 Co-Al-W 三元系合金中的有序沉淀相 $\gamma'-\text{Co}_3(\text{Al,W})$ 类似于 Ni 基高温合金中的 $\gamma'-\text{Ni}_3\text{Al}$ ，其结构稳定性和弹性性质是 Co 基高温合金具有良好的高温力学性能的关键。这一发现为开发多组分 Co 基高温合金提供了思路。在这种情况下，研究合金元素对 Co 基高温合金中亚稳相的结构稳定性的影响是非常必要的。

为了指导多组分 Co 基高温合金的设计和开发，基于密度泛函理论基础，本研究采用第一性原理计算方法系统研究了合金化元素 Al, Ti, V, Nb, Mo 和 W 对 Co-Ta 二元系中亚稳相 $\gamma'-\text{Co}_3\text{Ta}$ 的结构稳定性、弹性性质、电子结构和热力学性质的影响。主要研究内容如下：

(1) 通过第一性原理计算方法研究了合金化元素 X(X: Al, Ti, V, Nb, Mo 和 W) 对 $L1_2$ 和 $D0_{19}$ 有序 Co_3Ta 化合物的结构稳定性的影响。计算结果表明：合金化元素都优先选择占据 $L1_2$ 和 $D0_{19}$ 结构的 Co_3Ta 化合物中的 Co 位而不是 Ta 位。添加 Mo 元素能够有效地提高 $L1_2$ 有序 Co_3Ta 化合物的稳定性。

(2) 结合应力-应变方法和准简谐近似模型，研究了合金化元素 X(X: Al, Ti, V, Nb, Mo 和 W) 对 $L1_2$ 和 $D0_{19}$ 有序 Co_3Ta 化合物的弹性性质和热力学性质的影响。研究发现： $L1_2$ 和 $D0_{19}$ 结构 Co-Ta-X 化合物在基态下均为力学稳定结构。当合金元素占据 Co 位时，化合物的平衡体积有所增加而剪切模量的值有所降低；当合金元素占据 Ta 位时，化合物的平衡体积和体积模量都有不同程度的减小。在 $L1_2$ 和 $D0_{19}$ 结构中，合金元素的加入显著增加了化合物的体积热膨胀系数，导致高温下原子间的键能变弱，体积模量急剧减小，说明了高温下其相结构不稳定。

(3) 基于密度泛函理论的第一性原理方法，研究了合金化元素 X(X: Al, Ti, V, Nb, Mo 和 W) 的浓度对 $L1_2$ 和 $D0_{19}$ 有序 $\text{Co}_3(\text{Al,X})$ 化合物的结构稳定性和弹性性质的影响及规律。计算结果表明：合金元素浓度控制在 6.25% 以内有助于提高 $L1_2$ 化合物形成的可能性。合金元素浓度为 6.25% 时，合金元素的加入能够有效

地改善 $L1_2$ 有序 $Co_3(Al,X)$ 化合物的结构稳定性。化合物的体积模量 B 随 Al 和 Ti 浓度的增加呈现出先减小后增加的趋势，在浓度为 9.375% 时体积模量达到最小值。合金化元素的浓度对化合物剪切模量和杨氏模量的影响呈现出一定的相似性。

(4) 根据差分电荷密度和电子态密度分布，从原子尺度研究了合金化元素 X (X: Al, Ti, V, Nb, Mo 和 W) 的浓度对 $L1_2$ 有序 $Co_3(Al,X)$ 化合物电子结构的影响，探索了合金元素对 $L1_2$ 有序 $Co_3(Al,X)$ 化合物的作用规律。可以得出结论：添加 W 元素后，原子间共价键增强，化合物的剪切模量和杨氏模量随 W 浓度的增加而增加。相反，添加 Al 元素后，原子之间的结合力减弱，因此化合物的剪切模量和杨氏模量随 Al 浓度的增加而减小。

关键词：Co 基高温合金；第一性原理计算；结构稳定性；弹性性质；热力学性质；电子结构

Abstract

Ni-base superalloys are widely used in Aerospace field because of their excellent high temperature mechanical property, oxidation resistance and gas corrosion resistance. The high temperature comprehensive properties of Ni-base superalloys has inseparable relation with their special $\gamma+\gamma'$ two-phase structures. Researchers have improved the structural stability of metastable phase Co_3Al by adding W element in Co-Al binary system and discovered γ' - $\text{Co}_3(\text{Al},\text{W})$ phase in Co-Al-W ternary system. This orderly precipitated phase γ' - $\text{Co}_3(\text{Al},\text{W})$ is similar to that of γ' - Ni_3Al in Ni-base superalloys, and the structural stability and elastic properties of γ' phase are critical to high temperature mechanical properties of Co-base superalloys. This discovery provides a guideline for the development of multi-component Co base superalloys. Under these circumstances, it is necessary to study the effects of alloying elements on the structural stability of metastable phase in Co-based superalloys. In order to guide the design and development of multi-component Co-based superalloys, based on the density functional theory, this study systemically investigated the effects of alloying elements Al, Ti, V, Nb, Mo and W on the structural stability, elastic property, electronic structure and thermodynamic property of metastable phase γ' - Co_3Ta in Co-Ta binary system from the first-principles calculations. The main contents of this thesis are as follows:

(1) The effects of alloying elements X(X: Al, Ti, V, Nb, Mo and W) on the structural stability of $L1_2$ and $D0_{19}$ ordered Co_3Ta are reported by means of the first-principle calculation. The results show that Co_3Ta has $L1_2$ structure in the ground state. The alloying elements prefer to occupy Co sites rather than Ta sites of Co_3Ta phase in both $L1_2$ and $D0_{19}$ structures. The addition of Mo element could effectively improve the structural stability of $L1_2$ ordered Co_3Ta compounds.

(2) Combining with stress-strain methods and quasi-harmonic approximations, the influence of alloying elements X(X: Al, Ti, V, Nb, Mo and W) on the elastic and thermodynamic properties of metastable γ' - Co_3Ta phases are discussed. The results

indicate that the Co-Ta-X (X: Al, Ti, V, Nb, Mo and W) compounds in both L₁₂ and D0₁₉ structures are mechanically stable at 0 K. The equilibrium volumes of the compounds increase and the shear moduli decrease with the alloying elements occupying Co sites. The equilibrium volumes and the bulk moduli are reduced in different degree by the alloying element occupying Ta sites. It is indicated that the volume thermal expansion coefficients of the compounds are significantly increased by alloying elements additions and the obvious decrease in the bulk modulus is attributed to the weakening of bond strength between atoms at high temperatures.

(3) Based on the density functional theory, the concentration effects of alloying elements X(X: Al, Ti, V, Nb, Mo and W) on the structural stability and elastic properties of ordered Co₃(Al,X) compounds are investigated. The results show that the alloying concentration within 6.25% could contribute to the formation of L₁₂ phase and the structural stability of L₁₂ Co₃(Al,X) compounds are significantly improved by the alloying concentration of 6.25%. In addition, the bulk modulus decreases first and then increases with increasing Al and Ti concentration, and reaches the minimum at 9.375% concentration. It is found that the alloying concentration effect on the shear modulus shows a certain similarity to the Young's modulus.

(4) According to the distributions of electron charge density and electronic density of states, the concentration effects of alloying elements X(X: Al, Ti, V, Nb, Mo and W) on the electronic structure of L₁₂ ordered Co₃(Al,X) in atomic scale are studied. The results indicate that the covalent bond between atoms are enhanced after adding W element. The shear modulus and Young's modulus increase with the increase of W concentration. On the contrary, the strength of the binding force between atoms is weakened after adding Al element. The shear modulus and Young's modulus decrease drastically with the increase of Al concentration.

Keywords: Co-base superalloys; First-principles calculations; Structural stability; Elastic properties; Thermodynamic properties; Electronic structure;

目 录

摘 要.....	I
Abstract.....	III
第一章 绪论.....	1
1.1 高温合金的分类与发展概述.....	2
1.2 Ni 基高温合金中 γ/γ' 相的合金化研究.....	4
1.3 新型 γ' 析出相强化的 Co 基高温合金.....	6
1.4 第一性原理计算在高温材料设计中的应用.....	9
1.5 本论文的研究目的与研究内容.....	10
参考文献.....	11
第二章 理论基础与计算方法.....	18
2.1 密度泛函理论.....	18
2.2 Born-Oppenheimer 近似与 Hartree-Fock 近似.....	18
2.2.1 Born-Oppenheimer 近似.....	18
2.2.2 Hartree-Fock 近似.....	19
2.3 Hohenberg-Kohn 定理.....	20
2.4 Kohn-Sham 方程.....	21
2.5 交换关联泛函的近似形式.....	22
2.6 赝势平面波法.....	23
2.7 VASP 简介.....	24
参考文献.....	24
第三章 合金化元素对 Co_3Ta 相的结构稳定性、弹性和热力学性质的影响.....	27
3.1 引言.....	27
3.2 计算方法.....	28
3.2.1 基于应力应变能方法的弹性性质计算.....	28
3.2.2 基于德拜模型的热力学性质计算.....	31

3.2.3 计算参数设置.....	33
3.3 结果与讨论.....	35
3.3.1 合金化元素 X(X: Al, Ti, V, Nb, Mo 和 W) 对 L ₁₂ 和 D0 ₁₉ 有序相 Co ₃ Ta 的结构稳定性的影响.....	35
3.3.2 合金化元素 X(X: Al, Ti, V, Nb, Mo 和 W) 对 L ₁₂ 和 D0 ₁₉ 有序相 Co ₃ Ta 的弹性的影响.....	40
3.3.3 合金化元素 X(X: Al, Ti, V, Nb, Mo 和 W)对 L ₁₂ 和 D0 ₁₉ 有序相 Co ₃ Ta 的电子结构的影响.....	48
3.3.4 合金化元素 X(X: Al, Ti, V, Nb, Mo 和 W)对 L ₁₂ 和 D0 ₁₉ 有序相 Co ₃ Ta 的热力学性质的影响.....	52
3.4 小结.....	60
参考文献.....	60
第四章 合金化元素的浓度对 Co₃(Ta,X)的结构稳定性、弹性和电子结构的影响.....	65
4.1 引言.....	65
4.2 计算方法.....	66
4.3 结果与讨论.....	69
4.3.1 合金化元素 X(X: Al, Ti, V, Nb, Mo 和 W)的浓度对 L ₁₂ 和 D0 ₁₉ 有序相 Co ₃ (Ta,X)的结构稳定性的影响.....	69
4.3.2 合金化元素 X(X: Al, Ti, V, Nb, Mo 和 W)的浓度对 L ₁₂ 有序相 Co ₃ (Ta,X) 的弹性的影响.....	76
4.3.3 合金化元素 X(X: Al, Ti, V, Nb, Mo 和 W)的浓度对 L ₁₂ 有序相 Co ₃ (Ta,X) 的电子结构的影响.....	79
4.4 小结.....	87
参考文献.....	88
第五章 总结.....	90
攻读硕士学位期间的科研成果.....	92
致 谢.....	93

Contents

Abstract in Chinese	I
Abstract in English	III
Chapter 1 Introduction	1
1.1 Classification and Development of Superalloys	2
1.2 Investigations of Alloying Effects on γ/γ' Phases in Ni-base Superalloys.....	4
1.3 Novel γ' Precipitating Strengthened Co-base Superalloys	6
1.4 Applications of First Principles Calculations in Design of Superalloys	9
1.5 Motivation and Objectives.....	10
References	11
Chapter 2 Basic Theory and Computational Methods	18
2.1 Density Functional Theory	18
2.2 Born-Oppenheimer Approximation and Hartree-Fock Approximation	18
2.2.1 Born-Oppenheimer Approximation	18
2.2.2 Hartree-Fock Approximation.....	19
2.3 Hohenberg-Kohn Theorem.....	20
2.4 Kohn-Sham Equation	21
2.5 Exchange Correlation Functional	22
2.6 Plane Wave Basis Set and Pseudopotential.....	23
2.7 Introduction of VASP	24
References	24
Chapter 3 Effects of Alloying Elements on Structural Stability, Elastic and Thermodynamic Properties of Co_3Ta Phases	27
3.1 Foreward	27
3.2 Computational Methods	28
3.2.1 Elastic Properties Calculations Based on Stress-strain Energy Methods	28
3.2.2 Thermodynamic Properties Calculations Based on Debye Model.....	31
3.2.3 Parameter Settings	33
3.3 Results and Discussions	35
3.3.1 Effects of Alloying Elements X(X: Al, Ti, V, Nb, Mo and W) on Structural Stability of L_{12} and D_{019} Ordered Co_3Ta Phases	35

3.3.2 Effects of Alloying Elements X(X: Al, Ti, V, Nb, Mo and W) on Elastic Properties of L1 ₂ and D0 ₁₉ Ordered Co ₃ Ta Phases.....	40
3.3.3 Effects of Alloying Elements X(X: Al, Ti, V, Nb, Mo and W) on Electronic Structure of L1 ₂ and D0 ₁₉ Ordered Co ₃ Ta Phases	48
3.3.4 Effects of Alloying Elements X(X: Al, Ti, V, Nb, Mo and W) on Thermodynamic Properties of L1 ₂ and D0 ₁₉ Ordered Co ₃ Ta Phases	52
3.4 Conclusions.....	60
References	60
Chapter 4 Effects of Alloying Concentration on Structural Stability, Elastic Property and Electronic Structure of Co₃(Ta,X) Phases.....	65
4.1 Foreword	65
4.2 Computational Methods	66
4.3 Results and Discussions	69
4.3.1 Concentration Effects of Alloying Elements X(X: Al, Ti, V, Nb, Mo and W) on Structural Stability of L1 ₂ and D0 ₁₉ Ordered Co ₃ (Ta,X) Phases	69
4.3.2 Concentration Effects of Alloying Elements X(X: Al, Ti, V, Nb, Mo and W) on Elastic Property of L1 ₂ Ordered Co ₃ (Ta,X) Phases	76
4.3.3 Concentration Effects of Alloying Elements X(X: Al, Ti, V, Nb, Mo and W) on Electronic Structure of L1 ₂ Ordered Co ₃ (Ta,X) Phases	79
4.4 Conclusions.....	87
References	88
Chapter 5 Summary	90
Acknowledgements	92
Publications	93

第一章 绪论

高温合金是航空航天发动机中涡轮叶片热端部件的关键材料^[1, 2], 对国防建设发展有着重要的贡献^[3, 4]。在航空发动机中, 高温合金约占其材料总量的 50% 以上^[5]。目前, Ni 基高温合金由于其良好的高温断裂强度、优异的耐腐蚀和抗氧化性能、良好的延展性和优良的高温蠕变特性被广泛应用于航空发动机开发中^[2, 6]。半个多世纪以来, 航空发动机用 Ni 基高温材料的承温能力从二十世纪四十年代的 750 °C 提高到九十年代的 1100 °C^[7]。由于国防科技的高速发展, 新一代的航空航天飞机对发动机涡轮叶片材料的承温能力提出更高的要求。然而现有 Ni 基高温合金由于熔点的限制, 其服役温度已难于达到航空航天工业进一步发展的需求^[8, 9]。因此, 寻找下一代新型高温合金以满足发展更效率的航空发动机的需求是国内外学术界和产业应用领域共同关注的焦点^[10, 11]。

周期表中 Co 和 Ni 元素为邻近元素, 它们的化学属性非常相似, 在高温下均具有面心立方体结构^[12]。此外 Co 比 Ni 具备更好的抗腐蚀性能和热疲劳性能, 最重要的是 Co 的熔点比 Ni 高出近 40 °C^[13]。钴基高温合金被研究者们广泛研究, 以期望具有能与镍基高温合金相媲美、甚至更好的高温性能, 从而广泛地在航空航天领域应用。然而在研究过程中发现, 传统的钴基合金强化方式以固溶强化和碳化物形成为主, 在高温和应力作用下很难保持其原有良好的机械性能^[14, 15]。这一致命缺陷导致钴基合金在高温应用特别是航空航天工业领域的发展受到了极大限制^[7, 14]。2006 年, 日本学者 Sato 和 Ishida 等人^[16]在 Co-Al-W 体系中首先发现了 γ' -Co₃(Al,W)析出相。 γ' -Co₃(Al,W)析出相与 Ni 基高温合金中的 γ' -Ni₃Al 相非常相似, 它与基体保持完全共格, 在合金的高温性能表现中扮演着举足轻重的角色。 γ' -Co₃(Al,W)相的发现使钴基合金的固溶温度上限高出商业 Ni 基高温合金近 50~150°C, 也大大提高了钴基合金的高温屈服强度、硬度等机械力学性能^[17, 18]。这种 $\gamma+\gamma'$ 两相结构的钴基合金被研究者们认为是理想的下一代新型高温材料, 有望在航空发动机、燃气轮机和化学工业等高温环境中得到应用^[16]。因此, 国内外研究机构纷纷投资研发和制备新型钴基高温合金, 相继开发出 Co-Ge-W^[19]和 Co-Ga-W^[20]等 γ' 析出相强化型 Co 基三元合金, 并在合金的屈服性能强化^[21]、抗氧化性质^[22]、抗蠕变性质^[23]、韧性以及合金化元素分配行为^[24]等方面取得了一

系列的成果进展。然而，目前大部分的研究成果是基于传统的试错实验方法(Trial and Error, 即尝试式的方法), 对于如何有针对性、有目的地选择合金元素以改善 Co 基合金性能及相稳定性等缺乏理论依据和指导; 特别是对于 Co 基合金中 γ' 析出相的结构稳定性、力学性能和热力学数据等方面的重要信息不完善。这种试错实验方法往往会造成 Co 基高温合金研发的周期变长、以及人力和物力的浪费等问题的存在。开发和组建“材料基因”^[25-27], 基于材料设计有目的地开发新材料是材料研究者追求的目标, 也是材料科学急需开展的一个新的课题和未来发展方向。在这样的背景下, 加快建立和完善 γ' 析出相强化型 Co 基高温合金的结构稳定性、元素对合金力学性能影响机理和热力学信息等理论支撑, 以支持和缩短实验研发周期是非常必要且紧迫的。

1.1 高温合金的分类与发展概述

高温合金是在超过 600 °C 温度条件下能够承受应力作用并具有耐氧化和腐蚀能力的一类材料^[28], 在航空涡轮发动机中约占 70%。发动机中承受温度最高的关键部件是涡轮叶片, 它的承温能力决定了航空发动机性能的好坏。涡轮叶片用的高温合金一般要求具备以下性能指标^[1, 29-31]: 良好的高温负载抗性; 良好的抗机械疲劳特性; 良好地服役环境的适应性, 包括抗腐蚀性、抗载荷、抗氧化等性质。

高温合金的典型组织是以面心立方结构 (fcc) 的奥氏体 (Austenitic) 为基体, 在基体上分布各种金属间化合物、碳化物等强化相^[7, 32]。按照不同基体成分来分类, 高温合金大致分类为: 铁基高温合金、镍基高温合金和钴基高温合金。

铁基高温合金由奥氏体不锈钢发展而来, 包含三种不同类型的合金: 通过一系列退火和回火而强化的奥氏体不锈钢; 利用马氏体 (Martensitic) 转变强化得到的奥氏体合金; 通过析出硬化而强化的奥氏体合金。Fe 基高温合金一般会通过加入 C 提高耐磨性, 加入 Cr 提高抗氧化性, 加入 Ni 元素提高抗蠕变性和耐腐蚀性。虽然是三种合金中最便宜的合金, 但铁基体与加入的合金元素形成沉淀强化, 导致合金的组织稳定性、抗氧化性和高温强度较弱。因此, 铁基高温合金仅适合于中等温度 (600~800 °C) 的应用场合, 如发动机上涡轮盘的生产、叶片燃烧室的制作以及其他承力件、紧固件等。

镍基高温合金是高温合金中应用最为广泛的一种合金。Ni 基高温合金 1000℃左右高温下依然具有良好的力学性能、抗氧化性和抗燃气腐蚀性。其良好的高温性能与其 $\gamma+\gamma'$ 微观结构有着不可分割的关系。一般可以通过添加微量元素来改善镍基合金的稳定性和综合性能^[14]，例如加入 Cr 和 Al 可以提高抗氧化和耐腐蚀性；加入 B 和 C 等能强化晶界；加入 W、Mo、Co 和 V 等起到固溶强化作用；加入 Ti、Nb 和 Ta 提高高温力学性能^[33]。

钴基高温合金是 Co 含量超过 40 at.% 的奥氏体合金^[14]。传统的钴基高温合金以固溶强化和碳化物形成强化为主要强化方式。其中碳化物强化的估计合金低温延展性差，固溶强化的钴基合金析出类似 Ni_3Al 的面心立方相在高温下为亚稳相，容易发生失稳分解从而致使合金失效。传统的钴基高温合金用于制造船用燃气轮机、工业燃气轮机导叶等^[34]。

图 1.1 是从始于 1940 年代的高温合金在不同时期下性能的发展示意图^[35]，图中对应的性能数据为涡轮叶片的蠕变性能。在上世纪四十年代初期，高温合金主要是 Ni 基和 Fe 基合金，并都是以锻造合金形式应用于航空工业。后来添加 Ti 和 C 进行固溶和碳化物强化研制了 Nimonic75^[6]，接着增加 Nimonic75 合金中 Ti 的含量并添加 Al 元素研制出了 Nimonic80^[36]，到上世纪五十年代研制出了 Nimonic80^[37]和 Nimonic90^[38]，在 1960 年左右，铸造高温合金研制提高了抗蠕变性能和热加工性^[2]，至 1970 年左右 MarM200 和 MarM246 等^[39]合金的服役温度可达到 950℃以上。定向凝固技术的引入^[1, 2, 33]研制出了柱状晶结构高温合金，这种柱状晶高温合金具备良好的抗高温蠕变性和抗热疲劳性，代表性合金有 MarM200Hf 和 MarM247^[40]。20 世纪 80 年代后，广泛应用单晶技术使得合金综合性能明显提高，服役温度达到 1000℃甚至接近 1100℃，其代表性合金有 CMSX-4、TMS-26 和 CMSX-10 等^[41]。单晶高温合金的蠕变寿命从第一代 SRR99 的 250 小时 (850℃/500MPa) 提高到了第三代 RR3000 合金的 2500 小时^[42]。尽管如此，由于熔点的限制，镍基高温合金的最高服役温度无法突破 1100℃，航空工业在发动机叶片合金发展中也遇到了瓶颈^[7]。因此，寻找新一代高温合金是国内外研究学者和机构的共同关注热点和焦点。

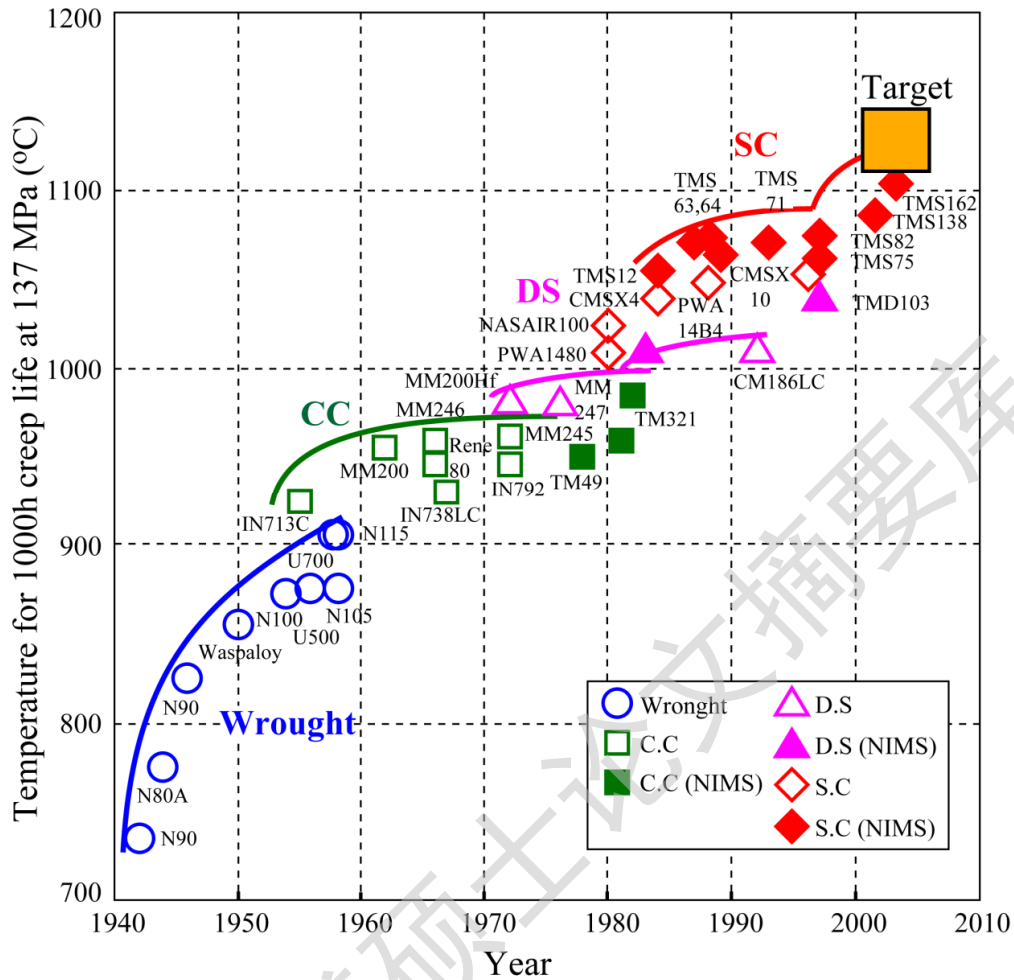


图 1.1 自 1940 年代以来，70 年间高温合金的高温性能发展情况；其中 C.C、D.S 和 S.C 分别表示传统铸造、定向凝固和单晶合金^[1]。

Fig. 1.1 Evolution of the high-temperature capability of superalloys over a 70 year period since their emergence in the 1940s. Notable that C.C, D.S and S.C means Conventional cast, Directionally solidified and Single crystal^[1].

1.2 Ni 基高温合金中 γ/γ' 相的合金化研究

镍基合金在高温服役下的良好性能与其特殊的微观结构有着密切的关系^[2, 6, 7, 42]。图 1.2 是典型的镍基高温合金的微观组织形貌，由面心立方结构 (fcc) 的基体 γ 相和有序析出相 γ' -Ni₃Al 组成。这两种相的晶格结构非常相似，它们之间保持着完全共格的关系，使得 γ' 和 γ 相的表面能比较小，有利于析出相的稳定存在。

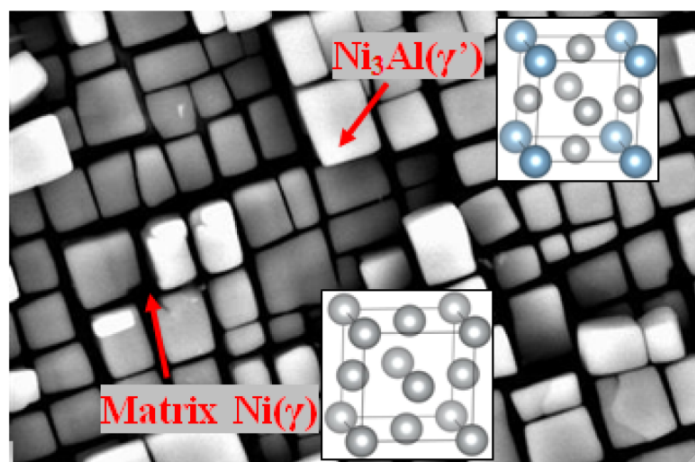


图 1.2 典型 Ni 基高温合金的微观组织形貌。

Fig. 1.2 Micro-morphology of the typical Ni-base superalloys.

Ni 基高温合金是在航空发动机中使用最为广泛的合金材料。在实际航空发动机使用中，通过添加合金元素来改善和提高镍基高温合金的屈服强度、抗蠕变性、抗氧化性和抗腐蚀性等^[1, 33]。例如在镍基合金中合金比例较多的 Cr、Al、Co 和 Ti 可以增强合金的抗氧化性和抗腐蚀性^[43]，合金比例较少的 B、Zr 和 C 等元素可以提高合金的韧性^[44]。还有一些镍基高合金通过添加过渡金属如 Ru、Mo、Nb、Zr、Re、W、Ta 和 Hf 等元素来提高固溶温度和力学强度^[45]。加入大量 Fe 元素合金通常用于特殊工作环境，这种合金也叫做 Ni-Fe 基高温合金，其代表性合金有 IN718 和 IN706^[46, 47]。这种根据需求选择合金元素来改善镍基高温合金性能的方法在宏观上具有一定规律性。数据显示过渡金属在元素周期表中的位置对镍基合金的性能有着一定的影响。根据其其对镍基合金的影响合金元素大致可分为三类^[1, 7, 14, 42, 48]：(1) γ 相稳定化元素：Ni、Cr、Ru、Co、Fe、Mo、Re 和 W。这类元素的原子尺寸与镍元素的原子尺寸非常接近。(2) γ' 相稳定化元素：Ti、Al、Nb 和 Ta。这些元素的原子尺寸与镍元素的原子尺寸相差很大。它们能够明显提高镍基高温合金的力学强度。(3) 晶界强化元素：B、C 和 Zr。这几种元素能够富集在晶界，起到强化晶界的作用。合金化过程中碳化物和硼化物的形成对合金性能的影响很重要^[49]。除此之外，TCP (Topologically close-packed) 相： μ 相、 σ 相和 Laves 相^[50]的存在会大大减弱合金原有的强化效果。由此可见，如何有目的地选择合适的合金元素及合金成分非常重要。有关不同元素对 Ni 基高温合金中 γ' 析出相的相稳定性和力学性能的影响已有大量实验研究报道^[51-54]。合

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士学位论文摘要库