

学校编码: 10384

密级_____

学号: 20720111150057

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

部分(Ni, Ti)-基高温合金相图的热力学优化与计算

Thermodynamic Assessments of Phase Diagrams in Some
(Ni, Ti)-Based Superalloys

郭毅慧

指导教师姓名: 王翠萍 教授

专业名称: 材料加工工程

论文提交日期: 2014年5月

论文答辩日期: 2014年5月

2014年5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 月 日

摘要

高温合金具有高强度、优良的耐热性和良好的耐腐蚀性等特性，在航空航天、海洋开发、国防军事、核能等领域中，得到了广泛的应用。但是，由于高温合金的特殊性，其工作温度比较高，仅仅对其开展实验研究存在一定的困难。而相图是材料设计的重要理论基础，因此，在高温合金的实验相图及热力学性质等相关信息的基础上，应用相图计算来建立高温合金的热力学设计系统，从而实现对高温合金的成分与组织的精确设计，将是一项非常重要的研究工作。

本研究利用 CALPHAD 方法，热力学优化与计算了部分高温合金的二元系和三元系相图，建立高温合金体系的热力学数据库，为(Ni, Ti)-基高温合金的设计提供理论依据。取得的主要研究成果有：

(1) 在已研究报道的 Ti-X (Ce, Dy, Er, Ir, Nd, Os)和 Co-X (Re, Ru)各二元系的热力学性质和实验相图信息的基础上，热力学优化与计算了各二元系的相图。计算结果与实验数据取得了良好的一致性。

(2) 在已研究报道以及本研究所优化计算的基础二元系相图的基础上，系统地收集和整理了有关部分镍基高温合金的热力学数据和实验相图信息，对 Ni-Co-Re, Ni-Co-Ru, Ni-Cr-Si 和 Ni-Hf-Si 各三元系的相图进行了热力学优化与计算，计算结果与实验数据取得了良好的一致性。

(3) 收集了迄今为止有关部分钛基高温合金最新研究报道的实验信息，并结合相关二元系相图的计算结果，对 Ti-Ni-Cr 和 Ti-Al-Si 各三元系相图进行了热力学优化与计算，计算结果与实验数据取得了良好的一致性。

本研究中所获得的热力学参数，作为建立高温合金热力学设计系统的理论基础，可实现稳态和亚稳态相图的计算以及高温合金多元体系的相平衡关系的外推计算，为寻找高性能低成本的高温合金提供重要的理论指导。

关键词：高温合金；CALPHAD；热力学

Abstract

The superalloys are widely used in various industrial fields, especially in the aerospace field due to their high strength, good heat resistance and corrosion resistance etc.. The aviation industry asks for more and more requirement to the superalloys, however, it is difficult to research superalloys under the condition of high temperature. On the other hand, phase diagram has been recognized as an important tool in the design of new materials. Thus, in order to design new superalloys, improve the alloy properties, and optimize alloy compositions and processing, it is necessary to investigate the phase diagrams and thermodynamic data in superalloys.

In this work, thermodynamic assessments of phase diagrams in some superalloys systems were carried out using the CALPHAD method. Major research contents are listed as follows:

(1) The phase description of the Ti-X (Ce, Dy, Er, Ir, Nd, Os) and Co-X (Re, Ru) binary systems have been thermodynamically calculated based on the available experimental data. A set of self-consistent and reasonable thermodynamic parameters is obtained for each binary system, which describes the Gibbs energies of the solution phases and the intermediate phases.

(2) The phase description of the Ni-Co-Re, Ni-Co-Ru, Ni-Cr-Si and Ni-Hf-Si ternary systems have been thermodynamically calculated based on the available experimental data. A set of self-consistent and reasonable thermodynamic parameters is obtained for each ternary system, which describes the Gibbs energies of the solution phases and the intermediate phases.

(3) The phase description of the Ti-Ni-Cr and Ti-Al-Si ternary systems have been thermodynamically calculated based on the available experimental data. A set of self-consistent and reasonable thermodynamic parameters is obtained for each ternary system, which describes the Gibbs energies of the solution phases and the intermediate phases.

The obtained thermodynamic parameters of each system in this work can be applied to establish the thermodynamic database of superalloys. In addition, the calculated results in this work can provide important theoretical guidance on design of high performance superalloys.

Keywords: Superalloys; CALPHAD; Thermodynamics

厦门大学博硕士学位论文摘要库

厦门大学博硕士学位论文摘要库

目 录

中文摘要	I
英文摘要	II
第一章 绪 论	1
1.1 高温合金的发展概况	1
1.2 (Ni, Ti)-基高温合金的研究现状及应用	2
1.2.1 Ni 基高温合金的研究现状及应用	2
1.2.2 Ti 基高温合金的研究现状及应用	3
1.3 相图计算在(Ni, Ti)-基高温合金中的应用	4
1.4 本论文的研究目的和内容	5
参 考 文 献	9
第二章 相图计算的热力学模型	12
2.1 纯组元	12
2.2 液相和端际固溶体相	13
2.3 化学计量比化合物	14
2.4 中间化合物溶体相	15
参 考 文 献	16
第三章 Ti 基二元合金相图的热力学优化与计算	18
3.1 Ti-X 二元系相图的热力学优化与计算	18
3.1.1 Ti-Ce 二元系	18
3.1.2 Ti-Dy 二元系	24
3.1.3 Ti-Er 二元系	29
3.1.4 Ti-Ir 二元系	34
3.1.5 Ti-Nd 二元系	43
3.1.6 Ti-Os 二元系	47
3.2 其他体系相图的热力学优化与计算	52

3.2.1 Co-Re 二元系	52
3.2.2 Co-Ru 二元系	57
3.3 小结	62
参考文献	63
第四章 部分(Ni, Ti)-基三元合金相图的热力学优化与计算	65
4.1 Ni 基三元合金相图的热力学优化与计算	65
4.1.1 Ni-Co-Re 三元系	65
4.1.2 Ni-Co-Ru 三元系	70
4.1.3 Ni-Cr-Si 三元系	73
4.1.4 Ni-Hf-Si 三元系	80
4.2 Ti 基三元合金相图的热力学优化与计算	85
4.2.1 Ti-Ni-Cr 三元系	85
4.2.2 Ti-Al-Si 三元系	89
4.3 小结	95
参考文献	96
第五章 总结	99
致 谢	100
攻读硕士学位期间发表论文	101

Table of Contents

Abstract in Chinese	I
Abstract in English	II
Chapter 1 Introduction	1
1.1 Research of superalloys	1
1.2 Current research and application of (Ni, Ti)-based superalloys	2
1.2.1 Current research and application of Ni-based superalloys	2
1.2.2 Current research and application of Ti-based superalloys	3
1.3 Phase diagram and CALPHAD method	4
1.4 Major purpose and outline of this work	5
References	9
Chapter 2 Thermodynamic models	12
2.1 Pure elements	12
2.2 Liquid and other solutions	13
2.3 Stoichiometric phase	14
2.4 Intermediate compounds solution	15
References	16
Chapter 3 Thermodynamic assessments of Ti Based binary systems	18
3.1 Thermodynamic assessments of Ti-X binary systems	18
3.1.1 Ti-Ce binary system	18
3.1.2 Ti-Dy binary system	24
3.1.3 Ti-Er binary system	29
3.1.4 Ti-Ir binary system	34
3.1.5 Ti-Nd binary system	43
3.1.6 Ti-Os binary system	47
3.2 Thermodynamic assessments of some binary systems	52

3.2.1 Co-Re binary system.....	52
3.2.2 Co-Ru binary system.....	57
3.3 Conclusion	62
References	63
Chapter 4 Thermodynamic assessments of some (Ni, Ti)-based ternary systems	65
4.1 Thermodynamic assessments of some Ni based ternary systems	65
4.1.1 Ni-Co-Re ternary system.....	65
4.1.2 Ni-Co-Ru ternary system	70
4.1.3 Ni-Cr-Si ternary system.....	73
4.1.4 Ni-Hf-Si ternary system	80
4.2 Thermodynamic assessments of some Ti based ternary systems	85
4.2.1 Ti-Ni-Cr ternary system.....	85
4.2.2 Ti-Al-Si ternary system	89
4.3 Conclusion	95
References	96
Chapter 5 Conclusions	99
Acknowledgements	100
Publications	101

第一章 绪论

1.1 高温合金的发展概况

高温合金相对于其他合金不存在明确的界限。高温合金是指以 Fe、Co、Ni 等元素为基的合金材料，在较高温度以及较大压力等环境下，具有抗氧化、抗腐蚀、表面稳定性、抗疲劳和蠕变等优良性能。因此，高温合金材料在航空发动机、舰艇和工业燃气轮机、火箭发动机等领域中起着关键的作用；在国防工业中已经成为必不可少的材料之一^[1-4]。

高温合金的发展源于 1929 年，为了满足航空涡轮的工作温度的不断提高和复杂应力的严格要求。英国学者 M.R. Bedford 以及 M.S. Merica 等人在 80/20 Ni-Cr 合金中添加适量 Ti 和 Al，最终制得高温合金中最基本的强化相 γ 相。大大地提升了材料的高温蠕变性，从而成功地研制出了尼莫尼克 75(Nimonic75) 合金^[5]。随后，英国 Mond 镍公司也研制出了 Nimonic80。此后研究了 Nimonic80A、Nimonic90、Nimonic105 等多种具有优异性能的高温合金^[6]。同时，1939 年美国国际镍公司开发出 Ni-Cr-Fe 系高温合金，亦称 Inconel 600 合金，又在此合金中加入 Al、Ti，并形成 Inconel 合金。五十年代，人们发现合金的耐热性能可以通过加入诸如 Mo、W 等一些难熔金属得到提高^[7]。六十年代，又开发了如定向凝固技术等先进生产工艺，高温合金进一步得到了发展，其使用温度也进一步得到了提高^[8]。

我国高温合金的发展同样是从航空工业起步的。近 50 年来，我国高温合金的发展历程可划分成三个阶段^[9]：

第一阶段，起始和创业阶段，取得的主要研究成果有：研制和生产了 GH4033，GH4037 等以及 K401，K403 等系列的发动机高温材料。

第二阶段，提高阶段，取得的主要研究成果有：研制和生产了 WS-9，WZ-6 和 WZ-8 等发动机所需要的高温合金。

第三阶段，新发展阶段，取得的主要研究成果有：粉末涡轮盘材料 FGH4095 和 FGH4096；第一代、第二代单晶高温合金 DD402，DD408，DD406 等；新型定向凝固柱晶合金 DZ4125，DZ4125L，DZ604M，DZ417G；低膨胀系数合金 GH2907，GH2909 以及耐热腐蚀、可锻可铸的高 Cr 合金 GH4648 等都得到了成

功地研制。

按照基体的不同可将高温合金分为：钴基、铁基、镍基以及钛基高温合金^[10]。2006年，日本东北大学的石田清仁教授等人在Co基合金中发现了与Ni基高温合金中L12结构 γ -Ni₃(Al, Ti)有序相类似的高温稳定的L12结构 γ -Co₃(Al, W)相^[11]，使其承温能力提高了100-150℃，为新一代 γ 相Co基高温合金提供了新的发展方向。表1.1为部分钴基高温合金的化学成分。铁基合金一般是通过碳化物析出强化，使用温度普遍在600-700℃之间，国内外已经开发出了一系列Fe-Ni-Cr系固溶强化型、沉淀硬化型的高温合金^[12]，如表1.2所示。有关镍基和钛基高温合金的研究现状将作如下详述。

1.2 (Ni, Ti)-基高温合金的研究现状及应用

1.2.1 Ni 基高温合金的研究现状及应用

镍基高温合金是以Ni为基的高温合金，其发展始于20世纪30年代末期。喷气式飞机的出现对高温合金的性能提出了严格的要求，促使其迅速发展；50年代初，随着真空熔炼技术的成熟，迅速促进了添加有铝、钛镍基合金的发展；50年代后期，在熔模精密铸造工艺的基础上成功研制出了具有高强度的铸造合金；随后，为了满足舰船和工业燃气轮机对于抗热腐蚀性能的要求，又研制出了组织稳定的高铬镍基合金^[13-14]。表1.3为部分镍基高温合金的牌号及其化学成分。

镍基合金的耐热强度高、抗高温氧化、耐燃气腐蚀以及组织稳定性好，不仅在航空航天领域得到广泛的应用，而且在能源动力、交通运输、石油化工以及玻璃建材等民用工业方面也备受关注^[15]，如：含镍46 wt.%、含碳0.15 wt.%高镍钢，叫“类铂”，因为它的膨胀系数与铂、玻璃相似，这种高镍钢可熔焊到玻璃中；在灯泡生产上很重要，可作铂丝的代用品；由67.5 wt.%镍、16 wt.%铁、15 wt.%铬、15 wt.%锰组成的镍基高温合金，具有很大的电阻，用来制造各种变阻器与电热器^[16]。

然而，随着飞机发动机和工业燃气轮机特殊的应用，其工作温度越来越高，应力作用也相当复杂，对镍基高温合金的性能提出了更高的要求。因而针对承

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