

学校编码: 10384
学号: 20720091150056

分类号 _____ 密级 _____
UDC _____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

Co-W-Nb-Cr 高温合金相平衡的实验研究

Experimental Determination of Phase Equilibria in

Co-W-Nb-Cr Base Superalloys

张 欣 桥

指导教师姓名: 刘 兴 军 教 授

专 业 名 称: 材 料 学

论文提交日期: 2012 年 6 月

论文答辩日期: 2012 年 7 月

2012 年 7 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

高温合金以其优异的高温强度、表面稳定性及耐高温、耐腐蚀等性能被广泛应用于航空航天、冶金和机械等领域。Co、W、Nb、Cr 元素作为高温合金中重要的基体和合金化元素被广泛加入各类高温合金中以获得优越的性能。然而到目前为止,合金化及强化机制对合金性能的影响还没有系统的研究。相图作为材料设计中不可或缺的工具蕴含了丰富的组元之间的物理、化学相互作用信息,被称为材料设计的地图,是合金成分和结构设计的理论基础。因此,本研究采用合金法实验测定了 Co-W-Nb-Cr 四元系中 Co-W-Nb、Co-W-Cr、Co-Cr-Nb 及 Cr-W-Nb 四个三元系在不同温度时全成分范围内的相平衡。其主要研究工作如下:

(1) 实验测定了 Co-W-Nb 三元系在 1000 °C、1100 °C 和 1200 °C 时全成分范围内的等温截面相图,结果表明添加一定量的 Nb 元素后,Co₃W 相熔点从 1093 °C 提高到 1196 °C,使得 Co₃W 相在 1100 °C 等温截面呈岛状分布。W 元素在 α Co₂Nb 和 γ Co₂Nb 相中具有很高的固溶度(1200 °C 时分别为 19.2 at.% W 和 23.2 at.% W)。在 Co-W-Nb 三元系中未发现新三元化合物相。

(2) 实验测定了 Co-W-Cr 三元系在 1000 °C、1100 °C 和 1200 °C 时全成分范围内的等温截面相图,实验确定了中间化合物 R 相在 1200 °C 等温截面的成分范围(29.8~39.7 at.% Cr),且 R 相区平行于 Co-Cr 侧(W 元素含量在 24 at.%左右)。实验发现 Co₇W₆ 相中 Cr 元素具有很大的固溶区域(46.5 at.% Cr, 1200 °C)。在此三元系中未发现其他新三元化合物。

(3) 实验测定了 Co-Cr-Nb 三元系在 1000 °C、1100 °C 和 1200 °C 时全成分范围内的等温截面相图,修正和补充了已报道的 Co-Cr-Nb 三元系在 1000 °C 时的等温截面相图,同时确定了 CoCrNb 相在 1000 °C~1200 °C 时的成分范围。实验发现 Cr 元素在 Co₇Nb₆ 相中具有很高的固溶度(28.7 at.% Cr, 1200 °C)。在 Co-Cr-Nb 三元系中未发现新三元化合物。

(4) 实验测定了 Cr-W-Nb 三元系在 1100 °C 和 1200 °C 时全成分范围内的等温截面相图。在此三元系中未发现新三元化合物。

本研究获得的相平衡实验结果,将作为 Co-W-Nb-Cr 高温合金相平衡信息的

一个重要组成部分，并将为高温合金成分与组织设计提供重要的理论依据。

关键词：高温合金 相平衡 相图 组织

厦门大学博硕士学位论文摘要库

Abstract

The superalloys are extensively applied in aerospace, metallurgy and mechanical industry because of their fantastic properties, such as remarkable high-temperature strength and surface stability, high operating temperature, good corrosion resistance and so on. Co, W, Nb and Cr are widely used as base and alloying elements in many kinds of superalloys to acquire expected properties. However, it is still under research on the influence of alloying element added to superalloys and the mechanism of alloy strengthening. Phase diagram, which is named the 'map' of alloy designing, contains substantial information of physical and chemical interaction among components of alloys. Thus in the present work, equilibrated alloys are used to experimentally determine the phase equilibria in the Co-W-Nb, Co-W-Cr, Co-Cr-Nb and Cr-W-Nb ternary systems. Major research contents and results are listed as follows:

(1) The phase equilibria of the Co-W-Nb system at 1000 °C, 1100 °C and 1200 °C are experimentally determined. Results show that the melting point of binary Co_3W phase extends to 1196 °C from 1093 °C with the addition of Nb in the Co-W-Nb ternary system. The solubility area of Co_3W forms an 'island' in the isothermal section of Co-W-Nb system at 1100 °C. The α Co_2Nb and γ Co_2Nb phases were identified to possess large solubility of W (19.2 at.% W and 23.2 at.% W at 1200 °C, respectively). No new ternary compound is found in this system.

(2) The phase equilibria of the Co-W-Cr system at 1000 °C, 1100 °C and 1200 °C are experimentally determined. The compositional area of the intermetallics R-phase at 1200 °C is determined (29.8~39.7 at.% Cr), which is parallel to the Co-Cr line (24 at.% W). Large solubility of Cr (46.5 at.% Cr at 1200 °C) is found in the Co_7W_6 phase. No other new ternary compound is found in this system.

(3) The phase equilibria of the Co-Cr-Nb system at 1000 °C, 1100 °C and 1200 °C are experimentally determined. The compositional area of the CoCrNb phase at 1000 °C, 1100 °C and 1200 °C is determined. The reported isothermal section of the

Co-Cr-Nb ternary system at 1000 °C has been modified and updated. The Co_7Nb_6 phase is found to possess large solubility of Cr (28.7 at.% Cr at 1200 °C). No new ternary compound is found in this system.

(4) The phase equilibria of the Cr-W-Nb system at 1100 °C and 1200 °C are experimentally determined. No new ternary compound is found in this system.

The obtained results in this work can be applied to establish the phase diagram database of Co-W-Nb-Cr superalloys, which can provide important theoretical guidance on compositional design and microstructural control of superalloys.

Keywords: superalloys; phase equilibria; phase diagram; microstructure

目 录

摘 要.....	I
Abstract.....	III
第一章 绪 论	1
1.1 高温合金的研究概况与应用	1
1.1.1 高温合金概述.....	1
1.1.2 高温合金的发展概况.....	2
1.1.3 高温合金的主要合金化元素.....	5
1.1.4 高温合金的强化机制.....	7
1.1.5 典型的高温合金及应用.....	8
1.2 相图在高温合金设计中的应用	15
1.3 本论文的研究目的和内容	16
参 考 文 献	25
第二章 实验方法	31
2.1 引言	31
2.2 实验方法	31
2.2.1 合金样品的制备.....	31
2.2.2 热处理方法.....	31
2.2.3 显微组织观察.....	32
2.2.4 成分分析.....	32
2.2.5 X-ray 晶体结构分析	32
2.2.6 DSC 相转变温度分析.....	33
第三章 Co-W-Nb 三元系相平衡的实验研究	34
3.1 引言	34
3.2 Co-W-Nb 三元系的实验相图研究现状.....	34

3.2.1 Co-W 二元系.....	34
3.2.2 Co-Nb 二元系.....	35
3.2.3 Nb-W 二元系.....	35
3.2.4 Co-W-Nb 三元系.....	35
3.3 Co-W-Nb 三元系相平衡的实验测定.....	36
3.3.1 实验方法.....	36
3.3.2 Co-W-Nb 三元系合金的组织形貌.....	36
3.3.3 Co-W-Nb 三元系合金的晶体结构分析.....	37
3.3.4 Co-W-Nb 三元系合金的实验相图及相转变温度分析.....	37
3.4 小结.....	40
参 考 文 献.....	58
第四章 Co-W-Cr 三元系相平衡的实验研究.....	61
4.1 引言.....	61
4.2 Co-W-Cr 三元系的实验相图研究现状.....	61
4.2.1 Co-W 二元系.....	61
4.2.2 Co-Cr 二元系.....	62
4.2.3 Cr-W 二元系.....	62
4.2.4 Co-W-Cr 三元系.....	62
4.3 Co-W-Cr 三元系相平衡的实验测定.....	62
4.3.1 实验方法.....	63
4.3.2 Co-W-Cr 三元系合金的组织形貌.....	63
4.3.3 Co-W-Cr 三元系合金的晶体结构分析.....	64
4.3.4 Co-W-Cr 三元系合金的实验相图.....	64
4.4 小结.....	66
参 考 文 献.....	81
第五章 Co-Cr-Nb 及 Cr-W-Nb 三元系相平衡的实验研究.....	83
5.1 引言.....	83
5.2 Co-Cr-Nb 和 Cr-W-Nb 三元系的实验相图研究现状.....	83
5.2.1 Co-Cr 二元系.....	83

5.2.2 Co-Nb 二元系.....	83
5.2.3 Nb-Cr 二元系.....	83
5.2.4 Cr-W 二元系.....	84
5.2.5 Nb-W 二元系.....	84
5.2.6 Co-Cr-Nb 三元系.....	84
5.2.7 Cr-W-Nb 三元系.....	84
5.3 Co-Cr-Nb 三元系相平衡的实验测定.....	85
5.3.1 实验方法.....	85
5.3.2 Co-Cr-Nb 三元系合金的组织形貌.....	85
5.3.3 Co-Cr-Nb 三元系合金的晶体结构分析.....	87
5.3.4 Co-Cr-Nb 三元系合金的实验相图.....	87
5.4 Cr-W-Nb 三元系相平衡的实验测定.....	89
5.4.1 实验方法.....	89
5.4.2 Cr-W-Nb 三元系合金的组织形貌.....	89
5.4.3 Cr-W-Nb 三元系合金的晶体结构分析.....	90
5.4.4 Cr-W-Nb 三元系合金的实验相图.....	90
5.5 小结.....	91
参 考 文 献.....	117
第六章 总结.....	120
致 谢.....	122
攻读硕士学位期间的科研成果.....	123

Contents

Abstract (Chinese)	I
Abstract	III
CHAPTER 1 Introduction	1
1.1 Research and application of superalloys	1
1.1.1 Brief introduction of superalloys	1
1.1.2 Current research and development of superalloys	2
1.1.3 Main alloying elements of superalloys	5
1.1.4 Strengthening mechanism of superalloys	7
1.1.5 Category and application of superalloys	8
1.2 Application of phase diagram in designing superalloys	15
1.3 Major purpose and content of this work	16
Reference	25
CHAPTER 2 Experimental methods	31
2.1 Introduction	31
2.2 Experimental methods used in this work	31
2.2.1 Preparation of alloy samples	31
2.2.2 Heat treatment methods	31
2.2.3 Observation of microstructures	32
2.2.4 Determination of alloy composition	32
2.2.5 Analyzation of structures by XRD	32
2.2.6 Determination of phase transformation	33
CHAPTER 3 Experimental investigation of phase equilibria in the Co-W-Nb ternary system	34
3.1 Introduction	34
3.2 Experimental information of Co-W-Nb ternary system	34

3.2.1 Co-W binary system	34
3.2.2 Co-Nb binary system	35
3.2.3 Nb-W binary system	35
3.2.4 Co-W-Nb ternary system	35
3.3 Experimental determination of phase equilibria in the Co-W-Nb ternary system	35
3.3.1 Experimental method	36
3.3.2 Morphology of equilibrated alloys in the Co-W-Nb ternary system	36
3.3.3 Structural analyzation of alloys in the Co-W-Nb ternary system	37
3.3.4 Determination of phase diagram and phase transformation in the Co-W-Nb ternary system	38
3.4 Conclusion	40
Reference	58

CHAPTER 4 Experimental investigation of phase equilibria in the Co-W-Cr ternary system

4.1 Introducion	61
4.2 Experimental information of Co-W-Cr ternary system	61
4.2.1 Co-W binary system	61
4.2.2 Co-Cr binary system	62
4.2.3 Cr-W binary system	62
4.2.4 Co-W-Cr ternary system	62
4.3 Experimental determination of phase equilibria in the Co-W-Cr ternary system	62
4.3.1 Experimental method	62
4.3.2 Morphology of equilibrated alloys in the Co-W-Cr ternary system	63
4.3.3 Structural analyzation of alloys in the Co-W-Cr ternary system	64
4.3.4 Determination of phase diagram in the Co-W-Cr ternary system	65
4.4 Conclusion	66
Reference	81

CHAPTER 5 Experimental investigation of phase equilibria in the

Co-Cr-Nb and Cr-W-Nb ternary systems	83
5.1 Introduction	83
5.2 Experimental information of Co-Cr-Nb and Cr-W-Nb ternary systems	83
5.2.1 Co-Cr binary system	83
5.2.2 Co-Nb binary system	83
5.2.3 Nb-Cr binary system	83
5.2.4 Cr-W binary system	84
5.2.5 Nb-W binary system	84
5.2.6 Co-Cr-Nb ternary system	84
5.2.7 Cr-W-Nb ternary system	84
5.3 Experimental determination of phase equilibria in the Co-Cr-Nb ternary system	85
5.3.1 Experimental method	85
5.3.2 Morphology of equilibrated alloys in the Co-Cr-Nb ternary system	85
5.3.3 Structural analyzation of alloys in the Co-Cr-Nb ternary system	87
5.3.4 Determination of phase diagram in the Co-Cr-Nb ternary system	87
5.4 Experimental determination of phase equilibria in the Cr-W-Nb ternary system	88
5.4.1 Experimental method	89
5.4.2 Morphology of equilibrated alloys in the Cr-W-Nb ternary system	89
5.4.3 Structural analyzation of alloys in the Cr-W-Nb ternary system	89
5.4.4 Determination of phase diagram in the Cr-W-Nb ternary system	90
5.5 Conclusion	90
Reference	117
CHAPTER 6 Conclusions	120
Acknowledgements	122
Publications	123

第一章 绪论

1.1 高温合金的研究概况与应用

1.1.1 高温合金概述

金属材料是工程材料中最重要的一部分，包括金属和以金属为基的合金。金属通常分为黑色金属和有色金属两大类。黑色金属包括铁及铁合金、钢、铬、锰等；有色金属是除黑色金属以外的所有金属及其合金，包括轻金属、重金属、贵金属和稀有金属等^[1]。在世界金属矿储量中，铁矿资源比较丰富和集中，就世界地壳中金属矿产储量来讲，则非铁金属矿储量大于铁矿储量。虽然非铁金属的冶炼过程比较困难，且所需能源消耗大、生产成本低，限制了生产总量的增长速度，但是有色金属具有许多性能特点，如强度高，耐低温、耐腐蚀等，作为结构材料或功能材料在工业生产部门和现代科技领域中占有很重要的地位^[2]。

最近几十年，具有高强度、高韧性、耐高温、抗腐蚀、抗辐射等特性的高性能材料在金属结构材料领域取得了巨大的成就。高性能材料对于发展航空航天技术、海洋开发、国防军事、核能等领域有着极其重要的推动作用。

一种新材料的研制成功与新技术和新工艺息息相关。例如，通过合金成分的冶金设计、微量元素加入的数量与形式、特殊组织结构的控制与获得等，大幅提高材料的性能，以达到预期的效果。高性能材料的研究热点主要是传统金属材料的微合金化、金属间化合物结构材料、金属基复合材料和新型有色金属材料等等。在高性能金属材料研究领域，高温合金是备受关注的研究热点，对高温合金组织和性能的研究具有重要意义。

高温合金很难与其他合金划出明确的界限。1972年出版的《高温合金》一书对高温合金的定义得到了人们的一致认可：“高温合金通常是以第 VIII 主族元素为基，为在承受相当严酷的机械应力和常常要求具有良好表面稳定性的环境下进行高温服役而研制的一种合金^[3]。”

一般来说，高温合金是指以 Fe、Ni 或 Co 为基，为在承受较大的应力和要求具有良好表面稳定性的环境下高温服役而研制的一类合金，一般要求能在大约 600~1200 °C 高温下具有抗氧化或耐腐蚀能力的合金。高温合金是航空、航天、

动力、机械、石化、冶金等工业中实用的重要的金属材料。特别是在发展航空、动力、能源等工业中，高温合金起着举足轻重的作用。

图 1.1^[4]对比了三种不同基体的高温合金(镍基和铁镍基合金，钴基碳化物增强合金，铁镍钴固溶强化合金)在高温下的应力诱发断裂的表现，从图中可以看出随着温度的增高，三种合金均发生不同程度的性能下降，总体来看，析出强化的合金在高温下拥有更好的强度和耐高温性能(1200 °C~1500 °C 下拥有非常高的断裂强度和持久抗蠕变性能，这也恰恰是宇航领域和高温合金工作领域的常用温度段)。

1.1.2 高温合金的发展概况

高温合金从研究开始就主要用于航空发动机。1929 年英国学者 M.R. Bedford、H.D. Piling 和 M.S. Merica 在 80/20 Ni-Cr 合金中加入少量 Ti 和 Al 得到了一种现代高温合金中最基本的强化相 γ' 相 (γ' 相是有序面心立方结构 ($L1_2$) 的金属间化合物相)，使得材料的高温蠕变性能得到了很大的提高，即具有金属间化合物析出强化的尼莫尼克 75 (Nimonic75) 合金研制成功^[5-6]，随后性能更优越的 Nimonic 80 问世，蠕变性能比 Nimonic 75 高 50 °C 左右。德国 Hans von Ohain 的涡轮发动机 Heinkel 于 1937 年的飞行、独立研制的英国 Whittle 发动机于 1939 年的飞行使得喷气式飞机被人们广泛了解，随着这项新技术的发展，设计者们清楚地意识到，要将喷气发动机工作温度提到更高，飞机的飞行性能就会取得大幅进步，而要做到这一步，就需要新的材料。经过研究人员不懈的努力，1942 年，Nimonic 80 成功地应用于涡轮喷气发动机的叶片材料，成为最早的 $Ni_3(Al, Ti)$ 强化的涡轮叶片材料。此后通过在合金中加入 Mo、W、Co、Zr 等合金元素对合金进行了强化和高温化，相继开发了 Nimonic 80A、Nimonic 90 等合金，Nimonic 系列合金由此产生^[7-10]，如表 1.1 所示。美国的 Halliwell 于 1932 年开发了含 Al、Ti 的弥散强化型镍基合金 K42B，该合金在 40 年代初被用于活塞式航空发动机的增压涡轮。1944 年西屋公司的 Yan Kee19A 发动机采用了钴基合金 HS23 精密铸造叶片。但是由于钴在地球中的含量不多，是稀缺资源，因此人们开始转向其他可以代替钴的元素，从 50 年代开始，镍基合金得到发展并广泛用作涡轮叶片。美国的 PW 公司、GE 公司和特殊金属公司分别开发出了 Waspalloy、M-252 和 Udmit 500 等合金，并在这些合金发展基础上形成了 Inconel、Mar-M 和 Udmit

等牌号系列^[11-12]。经过近一个世纪的研究，现如今高温合金被广泛应用于火箭发动机、燃气轮机高温热端部件及航空发动机的四大热端部件：导向器、涡轮叶片、涡轮盘和燃烧室。可以说没有高温合金，就没有今天的先进航空工业。

在高温合金发展过程中，工艺对合金性能的影响不言而喻。20 世纪 40 年代到 50 年代中期，主要是通过合金成分的调整来提高合金的性能。40 年代末由 F.D. Daramava 发明的真空熔炼技术的出现解决了高温合金冶金过程净化和元素损耗等问题，使得合金设计过程得到了精确地控制，合金性能得到了很大的提升，并在随后的时间里研制出了如 Mar-M 200、B 1900、In 100、In 713、G 64、Rene 125 等^[13]高性能的铸造高温合金，使铸造高温合金叶片的应用越来越广泛，而且都是用在燃气轮机中温度最高的高压涡轮部位，其中 In-100 由于超细晶粒尺寸与组织的产生而具有超塑性并成为在大约 650~700 °C 下应用的涡轮盘候选材料。进入 60 年代之后，定向凝固、单晶合金、粉末冶金、机械合金化等新型工艺的研究开始得到广泛的关注和应用，成为高温合金发展的主要动力。采用定向凝固工艺制成的单晶合金，使用温度接近合金熔点的 90%，目前几乎所有先进航空发动机都采用了单晶叶片，例如正在研制中的发动机 F119，F120，GE90，EJ2000，M88-2，P2000 等都采用单晶高温合金制作涡轮叶片^[14]。定向凝固单晶高温合金涡轮叶片已经成为了航空发动机的常用品和必备品，至今仍持续地被世界各国追捧^[15]。

中国高温合金的发展同样是从航空工业起步。自 1951 年 4 月开始建立，中国航空工业经历了从仿制、改型到自行研制的道路。

中国高温合金的产生就是从试制 WP5 发动机火焰筒材料 GH3030 合金开始的^[16]。1956 年，我国科研人员克服重重困难，攻克了一个个的难关，终于成功轧出符合技术要求的 GH3030，并于 1957 年成功在 WP5 发动机上通过各项测试和检验，我国第一个高温合金正式试制成功。随后，我国又成功试制出歼 5 飞机发动机用四种高温合金，歼 6 飞机发动机用高温合金 GH4037、GH3039、GH3044，歼 7 飞机发动机用涡轮叶片 GH4049^[17]等一系列性能优异的高温合金材料。

中国高温合金的发展至今已近 60 年的时间，从 1956 年到 70 年代初是中国高温合金的创业和发展阶段，不仅试制的合金达到甚至超过了前苏联的技术标准，而且我国还独立研制了自己的高温合金。从 20 世纪 70 年代到 90 年代末是

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.

厦门大学博硕士论文摘要库