

学校编码: 10384

分类号\_\_\_\_密级\_\_\_\_,

学号: 20720131150058

UDC\_\_\_\_,

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

**Co-X (X:Al, V) 基高温合金中  $\gamma'$  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  $\gamma'$  phase in**

**Co-X (X:Al, V) based superalloys**

邓 斌

指导教师姓名: 刘 兴 军 教授

专 业 名 称: 材料物理与化学

论文提交日期: 2016 年 月

论文答辩日期: 2016 年 月

学位授予日期: 2016 年 月

答辩委员会主席: \_\_\_\_\_,

评 阅 人: \_\_\_\_\_,

2016 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 基高温合金是航空航天领域应用最广的高温材料。随着国防科技的发展,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 Ni 基高温合金受熔点的限制,其服役温度很难进一步提高。寻找下一代高温合金成为国内外研究机构的关注焦点。最近,研究者们陆续在 Co-Al 基和 Co-V 基合金中发现与  $\text{Ni}_3\text{Al}$  类似的  $\gamma'$  析出强化相,由此掀起了新型钴基高温合金的研究热潮。作为新型 Co 基高温合金中的关键强化相, $\gamma'$  相的结构稳定性和弹性性质直接决定了 Co 基高温合金的综合力学性能。然而实验上往往通过尝试法来选择合适的合金化元素以稳定化  $\gamma'$  相,且实验上很难对亚稳定的  $\gamma'$  相的性质进行测量和表征。因此,为指导  $\gamma'$  相强化型 Co 基高温合金的设计和开发,有必要从理论角度研究合金化元素对  $\gamma'$  相的结构稳定性和弹性性质的影响,并进一步完善  $\gamma'$  相的热力学信息。

本论文采用基于密度泛函理论的第一性原理方法系统研究了 Co-Al 基和 Co-V 基高温合金中  $\gamma'$  相的电子结构、弹性性质和热力学性质。阐明了 W 浓度对  $\gamma'$ - $\text{Co}_3\text{Al}$  相弹性性质的影响,并讨论了  $\gamma'$ - $\text{Co}_3\text{V}$  相的高温稳定性以及合金元素对  $\gamma'$ - $\text{Co}_3\text{V}$  相的结构稳定性和弹性性质的影响,具体的研究内容如下:

(1) 基于密度泛函理论的第一性原理方法和准简谐德拜模型,研究了 W 浓度对  $\gamma'$ - $\text{Co}_3\text{Al}$  相的弹性性质、电子结构和热力学性质的影响。研究表明:随 W 浓度的增大, $\gamma'$ - $\text{Co}_3(\text{Al}_{1-x}\text{W}_x)$  相的体弹性模量、杨氏模量和剪切模量均增大,而弹性各向异性的程度逐渐减小,同时该相从延性材料转变为脆性材料。 $\gamma'$ - $\text{Co}_3(\text{Al}_{1-x}\text{W}_x)$  相的弹性性质随钨浓度的变化关系与电荷密度分布的大小和形状密切相关。

(2) 基于密度泛函理论的第一性原理方法和准简谐德拜模型,研究了  $\text{D0}_{19}$ 、 $\text{D0}_{22}$ 、 $\text{L1}_2$  和  $\text{hP24}$  结构的  $\text{Co}_3\text{V}$  相的电子结构、弹性性质和热力学性质。研究表明:在 0~1300 K 范围内, $\text{L1}_2$  结构的  $\gamma'$ - $\text{Co}_3\text{V}$  相是亚稳定的,而  $\text{hP24}$  结构的  $\text{Co}_3\text{V}$  相是稳定的。不同结构的  $\text{Co}_3\text{V}$  相的稳定性与其电子轨道在费米能级附

近的杂化作用密切相关。D0<sub>19</sub>、D0<sub>22</sub>、L1<sub>2</sub>和hP<sub>24</sub>结构的Co<sub>3</sub>V相均是机械稳定的。L1<sub>2</sub>和hP<sub>24</sub>结构的Co<sub>3</sub>V相均为本征脆性材料，而D0<sub>19</sub>和D0<sub>22</sub>结构的Co<sub>3</sub>V相均为本征延性材料。

(3) 基于密度泛函理论的第一性原理方法，研究了21种过渡族金属元素(Sc, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt)在 $\gamma'$ -Co<sub>3</sub>V相中的择优占位及其对 $\gamma'$ -Co<sub>3</sub>V相的结构稳定性和弹性性质的影响。研究表明：Zr、Y、Hf、Ta、Sc、Ti、W、Mo、Re、Cr和Tc倾向占据V位，而Mn、Os、Fe、Ru、Ir、Ni、Pd、Rh和Pt倾向占据Co位。Ti、Ta、Hf、Nb、Zr、Sc、W、Ir、Pt、Rh和Ni能有效稳定化 $\gamma'$ -Co<sub>3</sub>V相。过渡金属元素X对 $\gamma'$ -Co<sub>3</sub>V相弹性性质的影响与元素X的微观价电子密度和分布形状密切相关。

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

## Abstract

Ni-base superalloys are the most widely used high-temperature materials in aerospace industry. With the development of national defense science and technology, a new generation of turbine blade material that could operate at higher temperature is desired. However, the using temperature of current Ni-base superalloys reach up to their melting point, leaving little room for further improvement. Recently, researchers have discovered  $\gamma'$  phase in the Co-Al-base and Co-V-base alloys, which are similar to  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al in Ni-base superalloys. This discovery has attracted extensive interests in Co-base superalloys. As a critical strengthening phase, the structural stability and elastic properties of  $\gamma'$  phase directly determine the mechanical properties of Co-base superalloys. However, it is often blinding to select the alloying elements to stabilize  $\gamma'$  phase by “trial and error methods” in experimental studies, and it is difficult to measure the elastic properties and thermodynamic properties of  $\gamma'$  phase by experiments. Therefore, in order to guide the design and development of Co-base superalloys strengthened by  $\gamma'$  phase, it is important to theoretically study the alloying effects on the phase stability and elastic properties of  $\gamma'$  phase, and also establish the thermodynamic database of  $\gamma'$  phase.

In this thesis, electronic structure, elastic properties and thermodynamic properties of  $\gamma'$  phase in Co-Al-base and Co-V-base superalloys have been investigated by first-principles calculations. This thesis focus on the following aspects: effects of W concentration on the elastic properties of  $\gamma'$ -Co<sub>3</sub>Al, the phase stability of  $\gamma'$ -Co<sub>3</sub>V at finite temperatures and effects of alloying elements on the phase stability and elastic properties of  $\gamma'$ -Co<sub>3</sub>V. These work are summarized as follows:

The effects of W concentration on the elastic properties, thermodynamic properties of  $\gamma'$ -Co<sub>3</sub>(Al<sub>1-x</sub>W<sub>x</sub>) ( $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$ ) are investigated using first-principles calculations combined with quasi-harmonic debye model. It is found that elastic modulus of  $\gamma'$ -Co<sub>3</sub>(Al<sub>1-x</sub>W<sub>x</sub>), including bulk modulus, shear modulus and Young's modulus, increase with increasing W concentration, while the degree of

elastic anisotropy decreases with increasing W concentration. In addition,  $\gamma'$ -Co<sub>3</sub>(Al<sub>1-x</sub>W<sub>x</sub>) experiences a ductile-to-brittle transition as the W concentration is increased. These changes of elastic properties of  $\gamma'$ -Co<sub>3</sub>(Al<sub>1-x</sub>W<sub>x</sub>) could be explained by changes in charge density distribution.

The electronic structure, elastic properties and thermodynamic properties of Co<sub>3</sub>V phase with D0<sub>19</sub>, D0<sub>22</sub>, L1<sub>2</sub> and hP24 structures are investigated using first-principles calculations combined with quasi-harmonic debye model. The results show that: in the temperature range of 0~1300 K, Co<sub>3</sub>V phase exists in hP24 structure while Co<sub>3</sub>V phase with L1<sub>2</sub> structure is metastable. The stability of Co<sub>3</sub>V phase with different structures is closely related to the hybridization near the Fermi levels of electronic structure. Co<sub>3</sub>V phase with D0<sub>19</sub>, D0<sub>22</sub>, L1<sub>2</sub> and hP24 structures are mechanically stable. Co<sub>3</sub>V phase with L1<sub>2</sub> and hP24 structures are intrinsically brittle material, while Co<sub>3</sub>V phase with D0<sub>19</sub> and D0<sub>22</sub> structures are intrinsically ductile materials.

The site preference of transition elements (Sc, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt) in  $\gamma'$ -Co<sub>3</sub>V are investigated, and the effects of transition elements on phase stability and elastic properties of  $\gamma'$ -Co<sub>3</sub>V are also studied. The results show that: Zr, Y, Hf, Ta, Sc, Ti, W, Mo, Re, Cr, and Tc tend to occupy V site while Mn, Os, Fe, Ru, Ir, Ni, Pd, Rh and Pt tend to occupy Co site. Ti, Ta, Hf, Nb, Zr, Sc, W, Ir, Pt, Rh, and Ni could effectively stabilize  $\gamma'$ -Co<sub>3</sub>V. It is found that changes in elastic properties of  $\gamma'$ -Co<sub>3</sub>V caused by alloying elements X are closely related to the density and distribution of valence electrons of X in the microstructure.

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

# 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况.....	2
1.2 Ni 基高温合金的微观组织和合金化元素的作用.....	7
1.3 新型 $\gamma'$ 析出相强化的 Co 基高温合金.....	9
1.3.1 Co-Al 基多元系中 $\gamma'$ 相的稳定性与合金化元素的影响 .....	9
1.3.2 Co-V 基多元系中 $\gamma'$ 相的稳定性与合金化元素的影响 .....	13
1.4 高温合金的成分设计方法.....	16
1.4.1 相成分计算 .....	16
1.4.2 相图计算 .....	17
1.4.3 第一性原理计算 .....	18
1.5 本论文的研究目的和研究内容.....	19
参考文献.....	21
第二章 理论基础与计算方法 .....	27
2.1 密度泛函理论.....	27
2.1.1 Born-Oppenheimer 近似 .....	27
2.1.2 Hartree-Fock 近似.....	28
2.1.3 Hohenberg-Kohn 定理 .....	29
2.1.4 Kohn-Sham 方程.....	31
2.1.5 交换关联泛函的近似形式 .....	32
2.1.6 赝势平面波法 .....	32
2.1.7 VASP 简介 .....	35
2.2 弹性性质的计算方法.....	36



2.3 有限温度下热力学性质的计算方法.....	40
参考文献.....	45
<b>第三章 合金化元素对 <math>\gamma'</math>-Co<sub>3</sub>Al 相的弹性和热力学性质的影响 .....</b>	<b>48</b>
3.1 引言.....	48
3.2 计算方法和参数设置.....	49
3.2.1 特殊准随机结构.....	49
3.2.2 计算参数设置.....	50
3.3 结果与讨论.....	51
3.3.1 $\gamma'$ -Co <sub>3</sub> (Al <sub>1-x</sub> W <sub>x</sub> )相的弹性性质.....	51
3.3.2 $\gamma'$ -Co <sub>3</sub> (Al <sub>1-x</sub> W <sub>x</sub> )相的电子结构.....	55
3.3.3 $\gamma'$ -Co <sub>3</sub> (Al <sub>1-x</sub> W <sub>x</sub> )相的热力学性质.....	59
3.4 小结.....	63
参考文献.....	64
<b>第四章 <math>\gamma'</math>-Co<sub>3</sub>V 相的结构稳定性、弹性和热力学性质的研究 .....</b>	<b>67</b>
4.1 引言.....	67
4.2 计算方法与参数设置.....	68
4.3 结果与讨论.....	69
4.3.1 D0 <sub>19</sub> 、D0 <sub>22</sub> 、L1 <sub>2</sub> 和 hP24 结构的 Co <sub>3</sub> V 相的结构稳定性 .....	69
4.3.2 D0 <sub>19</sub> 、D0 <sub>22</sub> 、L1 <sub>2</sub> 和 hP24 结构的 Co <sub>3</sub> V 相的电子结构 .....	73
4.3.3 D0 <sub>19</sub> 、D0 <sub>22</sub> 、L1 <sub>2</sub> 和 hP24 结构的 Co <sub>3</sub> V 相的弹性性质 .....	76
4.3.4 D0 <sub>19</sub> 、D0 <sub>22</sub> 、L1 <sub>2</sub> 和 hP24 结构的 Co <sub>3</sub> V 相的热力学性质 .....	78
4.4 小结.....	83
参考文献.....	84
<b>第五章 合金化元素对 <math>\gamma'</math>-Co<sub>3</sub>V 相结构稳定性和弹性性质的影响 ....</b>	<b>86</b>
5.1 引言.....	86
5.2 计算方法与参数设置.....	87

5.2.1 点缺陷形成能的计算 .....	87
5.2.2 元素化学势的计算 .....	88
5.2.3 合金化元素在 $\gamma'$ -Co <sub>3</sub> V 相中的占位倾向 .....	89
5.2.4 合金化元素对 $\gamma'$ -Co <sub>3</sub> V 相的结构稳定性的影响 .....	89
5.2.5 计算参数设置 .....	91
<b>5.3 结果与讨论 .....</b>	<b>92</b>
5.3.1 过渡金属在 $\gamma'$ -Co <sub>3</sub> V 相中的占位倾向 .....	92
5.3.2 过渡金属对 $\gamma'$ -Co <sub>3</sub> V 相的结构稳定性、晶格常数和磁矩的影响 .....	95
5.3.3 过渡金属对 $\gamma'$ -Co <sub>3</sub> V 相的弹性性质的影响 .....	99
5.3.4 过渡金属对 $\gamma'$ -Co <sub>3</sub> V 相的电子结构的影响 .....	108
<b>5.4 小结 .....</b>	<b>111</b>
<b>参考文献 .....</b>	<b>112</b>
<b>第六章 总结 .....</b>	<b>114</b>
<b>致 谢 .....</b>	<b>116</b>
<b>攻读硕士学位期间的科研成果 .....</b>	<b>117</b>

# Table of Contents

<b>Abstract in Chinese</b> .....	<b>1</b>
<b>Abstract in English</b> .....	<b>III</b>
<b>Chapter 1 Introduction</b> .....	<b>1</b>
<b>1.1 Classification and Development of Superalloys</b> .....	<b>2</b>
<b>1.2 Microstructure of Ni-base Superalloys and Alloying Effects</b> .....	<b>7</b>
<b>1.3 Novel <math>\gamma'</math> Precipitate Strengthening Co-base Superalloys</b> .....	<b>9</b>
1.3.1 Phase Stability and Alloying Effects on Properties of $\gamma'$ Precipitate in Co-Al-base Alloys .....	9
1.3.2 Phase Stability and Alloying Effects on Properties of $\gamma'$ Precipitate in Co-V-base Alloys .....	13
<b>1.4 Chemical Composition Design of Superalloys</b> .....	<b>16</b>
1.4.1 Phase Computation .....	16
1.4.2 Calculation of Phase Diagram .....	17
1.4.3 First-principles Calculation .....	18
<b>1.5 Motivation and Objectives</b> .....	<b>19</b>
<b>References</b> .....	<b>21</b>
<b>Chapter 2 Basic Theory and Computational Methods</b> .....	<b>27</b>
<b>2.1 Density Functional Theory</b> .....	<b>27</b>
2.1.1 Born-Oppenheimer Approximation.....	27
2.1.2 Hartree-Fock Approximation .....	28
2.1.3 Hohenberg-Kohn Theorem.....	29
2.1.4 Kohn-Sham Equation .....	31
2.1.5 Exchange Correlation Functional .....	32
2.1.6 Plane Wave Basis Set and Pseudopotential .....	32
2.1.7 Introduction of VASP .....	35
<b>2.2 Computational Methods for Elastic Properties</b> .....	<b>36</b>

<b>2.3 Computational Methods for Thermodynamic Properties at Finite Temperature.....</b>	<b>40</b>
<b>References .....</b>	<b>45</b>
<b>Chapter 3 Alloying Effects on Elastic and Thermodynamic Properties of <math>\gamma'</math>-Co<sub>3</sub>Al.....</b>	<b>48</b>
<b>3.1 Forward.....</b>	<b>48</b>
<b>3.2 Computational Methods and Parameter Settings .....</b>	<b>49</b>
3.2.1 Special Quasi-random Structures .....	49
3.2.2 Parameter Settings .....	50
<b>3.3 Results and Discussions .....</b>	<b>51</b>
3.3.1 Elastic Properties of $\gamma'$ -Co <sub>3</sub> (Al <sub>1-x</sub> W <sub>x</sub> ) .....	51
3.3.2 Electronic Structures of $\gamma'$ -Co <sub>3</sub> (Al <sub>1-x</sub> W <sub>x</sub> ).....	55
3.3.3 Thermodynamic Properties of $\gamma'$ -Co <sub>3</sub> (Al <sub>1-x</sub> W <sub>x</sub> ).....	59
<b>3.4 Conclusions .....</b>	<b>63</b>
<b>References .....</b>	<b>64</b>
<b>Chapter 4 Phase Stability, Elastic and Thermodynamic Properties of <math>\gamma'</math>-Co<sub>3</sub>V .....</b>	<b>67</b>
<b>4.1 Forward.....</b>	<b>67</b>
<b>4.2 Computational Methods and Parameter Settings .....</b>	<b>68</b>
<b>4.3 Results and Discussions .....</b>	<b>69</b>
4.3.1 Phase Stability of Co <sub>3</sub> V with D0 <sub>19</sub> , D0 <sub>22</sub> , L1 <sub>2</sub> and hP24 Structures.....	69
4.3.2 Electronic Structures of Co <sub>3</sub> V with D0 <sub>19</sub> , D0 <sub>22</sub> , L1 <sub>2</sub> and hP24 Structures ..	73
4.3.3 Elastic Properties of Co <sub>3</sub> V with D0 <sub>19</sub> , D0 <sub>22</sub> , L1 <sub>2</sub> and hP24 Structures.....	75
4.3.4 Thermodynamic Properties of Co <sub>3</sub> V with D0 <sub>19</sub> , D0 <sub>22</sub> , L1 <sub>2</sub> and hP24 Structures .....	78
<b>4.4 Conclusions .....</b>	<b>83</b>
<b>References .....</b>	<b>84</b>
<b>Chapter 5 Alloying Effects of Transition Elements on Phase Stability and Elastic Properties of <math>\gamma'</math>-Co<sub>3</sub>V.....</b>	<b>86</b>

<b>5.1 Forward</b> .....	<b>86</b>
<b>5.2 Computational Methods and Parameter Settings</b> .....	<b>87</b>
5.2.1 Calculation of Point Defect Formation Energy .....	87
5.2.2 Calculation of Chemical Potential of Elements.....	88
5.2.3 Site Preference of Alloying Elements in $\gamma'$ -Co <sub>3</sub> V.....	89
5.2.4 Effects of Alloying Elements on the Phase Stability of $\gamma'$ -Co <sub>3</sub> V .....	89
5.2.5 Parameter Settings .....	91
<b>5.3 Results and Discussions</b> .....	<b>92</b>
5.3.1 Site Preference of Transition Elements in $\gamma'$ -Co <sub>3</sub> V.....	92
5.3.2 Alloying Effects of Transition Elements on Phase Stability, Lattice Constant and Magnetic Moment of $\gamma'$ -Co <sub>3</sub> V .....	95
5.3.3 Alloying Effects of Transition Elements on Elastic Properties of $\gamma'$ -Co <sub>3</sub> V .....	99
5.3.4 Alloying Effects of Transition Elements on Electronic Structure of $\gamma'$ -Co <sub>3</sub> V .....	108
<b>5.4 Conclusions</b> .....	<b>111</b>
<b>References</b> .....	<b>112</b>
<b>Chapter 6 Summary</b> .....	<b>114</b>
<b>Acknowledgements</b> .....	<b>116</b>
<b>Publications</b> .....	<b>117</b>

## 第一章 绪论

高温合金是航空航天涡轮发动机承温和承力构件的关键材料, 约占发动机总重量的 50% 以上<sup>[1-4]</sup>。 $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al 析出相强化的 Ni 基高温合金凭借优异的高温强度、耐腐蚀、抗氧化和抗蠕变等综合性能广泛应用于航空航天发动机中<sup>[5, 6]</sup>。目前, Ni 基高温合金的使用温度已接近熔点的 0.9 倍(约 1100 °C), 难以进一步提高以满足航空航天工业发展的需求。寻找新一代高温合金已成为国内外学术界和工业界的共同关注焦点<sup>[7-9]</sup>。

Co 和 Ni 在周期表中为邻近元素, 化学属性相似, 在高温下均具有面心立方结构。值得注意的是, Co 的熔点比 Ni 高出近 40 °C, 而且 Co 的抗腐蚀和抗疲劳性能也比 Ni 更好<sup>[10]</sup>。然而, 传统 Co-Cr 基高温合金主要以固溶强化和碳化物析出强化为主, 高温下强度不足<sup>[10]</sup>。最近, 研究者们<sup>[11, 12]</sup>通过在 Co-Al 基和 Co-V 基中加入合金元素使亚稳定的  $\gamma'$ -Co<sub>3</sub>M(M= Al, V)相发生稳定化, 制得了  $\gamma'/\gamma$  两相共格强化的新型 Co 基高温合金。与传统高温合金相比, 这种新型 Co 基高温合金的高温力学性能显著提升, 是理想的新一代高温材料<sup>[13]</sup>。因此,  $\gamma'$ -Co<sub>3</sub>M(M= Al, V)相作为开发和研究新一代高温合金的关键相, 受到国内外研究机构的广泛关注。

研究者们<sup>[11, 14]</sup>发现在 Co-Al 基中 W 是稳定化  $\gamma'$ -Co<sub>3</sub>Al 相的关键元素, 并且 W 在  $\gamma'$ -Co<sub>3</sub>Al 相的固溶度在一定范围内变化。研究者们<sup>[15-17]</sup>发现在 Co-V 基中添加 Ti 等元素能有效稳定化  $\gamma'$ -Co<sub>3</sub>V 相, 而 Cr、Mo、Nb 等元素却不能稳定化  $\gamma'$ -Co<sub>3</sub>V 相。目前关于 Co-V 基合金的研究才刚刚起步, 而关于 Co-Al 基合金反常的屈服强度温度关系<sup>[18, 19]</sup>、抗氧化性质<sup>[20, 21]</sup>、蠕变性能改善<sup>[22-24]</sup>、晶界强化<sup>[25]</sup>以及合金化元素分配行为<sup>[26, 27]</sup>等方面均有大量的报道。尽管实验中已取得了一些成果, 但仍存在着许多亟待解决的问题。一方面, 由于对合金元素影响  $\gamma'$ -Co<sub>3</sub>M(M= Al, V)相稳定性的微观机制不清楚, 实验中往往通过试错实验法盲目地添加合金化元素, 造成 Co 基高温合金研发周期长、成本高。另一方面, 由于  $\gamma'$ -Co<sub>3</sub>M(M= Al, V)相是亚稳定的, 实验上难以对其进行表征和测量, 导致相关的力学、热力学性质等重要信息匮乏。开发和组建“材料基因”<sup>[28-33]</sup>, 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，也是材料学科的未来发展方向。在这样的背景下，建立和完善  $\gamma'$ -Co<sub>3</sub>M(M= Al, V)相的力学和热力学性质、系统研究合金元素对  $\gamma'$ -Co<sub>3</sub>M(M= Al, V)的相稳定性和弹性性质的影响，将可以指导 Co 基高温合金的开发和设计。

### 1.1 高温合金的分类与发展概况

高温合金是一类可以在高温环境下承受复杂应力、兼具抗氧化和耐腐蚀性能的材料，一般用于航空发动机中的涡轮叶片、涡轮盘等重要承力和承温构件的制造<sup>[1-4]</sup>。以商用飞机为例，通常飞行器的设计寿命高达 10000 小时，因此要求发动机材料满足以下性能指标：(1) 由于发动机的工作温度非常高，为避免构件产生蠕变现象，所用材料的绝对熔化温度必须要高。(2) 由于发动机需要长时间服役，为避免构件发生疲劳失效，所用材料必须具有良好的抗疲劳性能。(3) 由于发动机的工作环境非常恶劣，为避免构件发生腐蚀和氧化，所用材料需要有较好的抗氧化性和抗腐蚀性能。为满足各种高温应用环境的需求，研究者们陆续开发出铁基、镍基和钴基高温合金。

上世纪 30 年代，英国和德国先后基于高温高强奥氏体钢发展出 Fe 基高温合金，例如 Rex 78、G18B 合金，主要的合金化元素有 Ni、Cr、Mo 和 C 等，其中 C 元素的加入提高合金的耐磨性，Cr 元素的加入提高抗氧化性能，而 Ni 元素的加入可提高抗蠕变性和腐蚀性。表 1.1 列出了一些商业 Fe 基高温合金的化学成分。Fe 基高温合金早期应用于发动机的涡轮盘等部件，但由于组织稳定性差、高温强度低被 Ni 基高温合金取代，目前主要应用于在一些发电机组上。同一时期，美国的 E. Haynes 公司基于 Co-Cr 体系开发出 Co 基高温合金，例如 Stellite 合金，主要的合金化元素有 Ni、Mo、W 和 Ta，其中 Ni 元素的加入可以提高奥氏体基体的稳定性，而 Mo、W 和 Ta 元素的加入可以固溶强化合金的力学性能。表 1.2 列出了一些商业 Co 基高温合金的化学成分。由于 Co 元素本身的抗氧化性和高熔点，Co-Cr 基高温合金用于制作涡轮叶片和导向叶片。到 40 年代初，Bradley 和 Taylor 发现<sup>[34]</sup>添加 Al、Ti 元素的 Ni-20Cr 合金中会析出与基体共格的  $\gamma'$  相，使得合金的蠕变强度大幅提高。同时，Preil 等人<sup>[35]</sup>开发出一个原始的  $\gamma'$  相强化的 Nimonic80 合金。然而，由于当时高温合金主要通过锻造加工，实际生产中无法

准确控制 Al、Ti 等活性合金化元素的添加量，且空气中的许多有害气体会进入合金中，这些因素限制了 $\gamma'$ 相强化的 Ni 基高温合金的生产应用。

表 1.1 一些商业 Fe 基高温合金的化学成分 (重量百分比)

Table 1.1 Chemical compositions of commercial Fe-based superalloys (wt. %)

Alloy	Ni	Cr	Co	Mo	Al	Ti	Cb	C	Other
Rex 78	18	14	--	3.5	--	0.75	--	0.1	3.5Cu
G18B	13	13	10	2	--	--	3	0.4	2.5W
16/28/6	25	16	--	6	--	--	--	0.08	0.15N
N 155	20	21	20	3	--	--	1	0.15	0.15N 2.5W

表 1.2 一些商业 Co 基高温合金的化学成分<sup>[34]</sup> (重量百分比)

Table 1.3 Chemical compositions of commercial Co-based superalloys<sup>[34]</sup> (wt. %)

Alloy	Ni	Cr	Al	Ti	Mo	W	Ta	B	Zr	C	Other
FSX-414	10.5	29.5	--	--	--	7	--	0.012	--	0.25	2Fe
Stellite 21	2	28	--	--	5.5	--	--	--	--	0.3	--
Stellite 31	10	20	--	--	--	15	--	--	--	0.1	--
MarM302	--	21.5	--	--	--	10	9	0.005	0.015	0.85	--
MarM5090	10	23.4	--	0.25	--	7	3.5	--	0.35	0.6	--
Haynes-188	22	22	--	--	--	14.5	--	--	--	0.1	3Fe 0.90La

1950 年，Damara 发明了真空感应炉，铸造代替锻造开始成为主要的加工方式。真空感应炉的优点可归纳为两方面：一是可以在熔炼过程中减少有害气体的影响，如氮气、氧气，例如，一些空气中熔炼的合金通常含有 400 ppm 氧气和 700 ppm 氮气，但在真空熔炼的合金中这些气体含量一般少于 100 ppm；二是可以准确控制活性元素如 Al、Ti 的添加量。Chester T. Sims<sup>[36]</sup>盛赞真空感应炉的发明是高温合金最初发展 30 年中最重要的加工工艺。得益于真空感应炉的发明， $\gamma'/\gamma$ 两相共格强化的 Ni 基高温合金开始大规模生产，取代了 Fe 基、Co 基高温合金成为航空涡轮发动机的主要材料。这一时期，铸造 Ni 基合金的典型组织是无方向的等轴晶粒，如图 1.1(a)所示。



Degree papers are in the “[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)”.

Fulltexts 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](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.