

Available online at www.sciencedirect.com**SciVerse ScienceDirect**

Procedia Engineering 27 (2012) 939 – 953

**Procedia
Engineering**www.elsevier.com/locate/procedia

2011 Chinese Materials Conference

Alloy design of a new type high-performance P/M turbine disk superalloy

Kai Wu^a, Guoquan Liu^{a,b}, Benfu Hu^a, Wenbin Ma^a, Yiwen Zhang^{c,d}, Yu Tao^d,
Jiantao Liu^{d*}

^aSchool of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

^bState Key Laboratory for Advanced Metals and Materials, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

^cSchool of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

^dHigh Temperature Materials Research Institution, CISRI, Beijing 100081, China

Abstract

The effects of alloy elements on the precipitation behaviours of TCP and γ' phases in new type powder metallurgy (P/M) turbine disk superalloy René104 at the aging temperature of 815 °C were studied systematically by a thermodynamic calculation method. The chemical compositions of new type nickel-based P/M superalloy were designed combining with d-electron theory. The results show that the contents of Cr, Co, Mo and W mainly influence the precipitation temperature and amount of TCP and γ' phases in René104. The suggested contents of Cr and Co are 13% and 20.6% respectively, and the suggested content of Mo is higher than W. The results also show that the content ratios of Al/Ti and Nb/Ta affect the precipitation behaviours of TCP and γ' phases. The balance values of Al/Ti and Nb/Ta are suggested in order to make the alloy having desired microstructural stability and strengthening effect. In addition, Hf also influenced the precipitation behaviours of TCP and γ' phases and the suggested content of Hf is 0.2%. The main precipitates of the new type P/M turbine disk superalloy FGH981 are γ' , MC, M₂₃C₆ and M₃B₂, and no any TCP phases precipitate. After the exposure at 750 °C, 815 °C and 850 °C for 1000 h, the new alloy still shows good microstructural stability.

© 2011 Published by Elsevier Ltd. Selection and/or peer-review under responsibility of Chinese Materials Research Society Open access under [CC BY-NC-ND license](http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/).

Keywords: P/M superalloy; thermodynamic calculation; microstructure stability; d-electron theory; alloy design

新型涡轮盘用高性能粉末高温合金的成分设计研究

* Corresponding author. Tel.: +86-10-62334314
E-mail address: wk-ustb@163.com

吴凯^a, 刘国权^{a,b}, 胡本芙^a, 马文斌^a, 张义文^{c,d}, 陶宇^d, 刘建涛^d

^a 北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083

^b 北京科技大学新金属材料国家重点实验室, 北京 100083

^c 北京科技大学冶金与生态工程学院, 北京 100083

^d 钢铁研究总院高温材料研究所, 北京 100081

摘要

通过热力学平衡相计算方法, 重点研究了典型第三代涡轮盘用粉末高温合金 René104 时效温度 815 °C 下合金元素对 TCP 相和 γ' 相析出行为的影响, 并结合 d 电子理论对合金的成分进行了优化设计。结果表明: Cr, Co, Mo 和 W 含量影响 René104 合金中 TCP 相和 γ' 相的析出温度和析出量, 且 Cr 和 Mo 的影响更明显, Cr 和 Co 的建议质量分数为 13% 和 20.6%; Mo 的建议质量分数大于 W。Al/Ti 比影响 TCP 相和 γ' 相的析出行为, Nb/Ta 比影响 γ' 相的析出行为, 建议控制 Al/Ti 和 Nb/Ta 比平衡, 以使合金得到理想的组织稳定性和强化效果。另外, Hf 影响 TCP 相和 γ' 相的析出行为, 其建议质量分数为 0.2%。优化设计新型第三代涡轮盘用粉末高温合金 FGH981 标准热处理后的主要析出相为 γ' , MC, M₂₃C₆ 和 M₃B₂, 无 TCP 相析出, 其在 750 °C, 800 °C 和 850 °C 长期时效 1000h 有好的组织稳定性。

关键词: 粉末高温合金; 热力学计算; 组织稳定性; d 电子理论; 成分设计

目前, 国内外镍基高温合金设计方法大体可分为三大类: 1) 计算机辅助高温合金设计方法: 多元回归法^[1]、离散变分法^[2-3]和集团变分法^[4-6]。2) 人工智能高温合金设计方法: 专家系统^[7]、人工神经网络及两者的结合^[8-9]。3) 最优化高温合金设计方法: Monte Carlo 约束优化法^[10]、遗传算法与分子动力学结合^[11]等。此三类方法均存在有一定的局限性和难操作性, 需要进一步发展, 改进和完善。而上世纪 60 年代初, 相计算(PHACOMP)技术^[12]开始在镍基高温合金成分设计上得到应用。其后在 70 年代出现的相图算法(CALPHAD)^[13]是在追求应用普适性热力学模型来计算多元系的相平衡, 通过热力学相计算, 可获得合金平衡相析出温度范围及合金成分对其析出行为的影响, 为合金的组织设计提供了理论参考。国内外有学者作了一些相关研究工作, 并进行了实验验证, 获得较好的实际效果^[14-17]。尤其需要指出的是, 英国的罗-罗公司采用基于热力学模型的相图算法对镍基高温合金成分进行设计^[18], RR1000 合金的成分是通过将热力学模型化并理解了元素添加量对高温合金力学性能的作用与关联^[19]而设计, 相图计算结果能较准确地预测 RR1000 合金在工作温度下存在的稳定相^[20]。基于以上的综合比较, 通过 CALPHAD 相图计算方法对新型镍基高温合金进行成分的优化设计, 并筛选出理想的成分范围极具发展与应用前景。

镍基粉末高温合金因其具有组织均匀, 无宏观偏析, 合金化程度高, 屈服强度高和抗疲劳性能好等优点而成为先进航空发动机涡轮盘的首选材料。为满足涡轮盘用材料日益增长的性能要求, 国外已经历三代粉末高温合金的研制并成功得到应用^[21-23], 而我国已研制出二代粉末高温合金^[24-25], 因此, 开展我国使用温度为 750~800 °C、强度与损伤容限性能兼优的第三代涡轮盘用粉末高温合金研制工作对实现我国国防现代化和武器装备的更新换代具有重要现实意义。第三代粉末高温合金的优异性能主要取决于合金成分和制备工艺, 且与前两代合金的不同之处是尤其注重合金在高温服役工况下的长时组织稳定性, 这主要与合金析出有害的 TCP (topologically close packed) 相和对合金起主要强化作用的 γ' 相等相关^[26-28]。此外, 诸多研究^[29-31]表明, Hf 是粉末高温合金中十分重要的微量添加元素, 它能显著改善合金的 PPB (prior particle boundary), 缺口敏感性及冲击韧性, 提高合金的疲劳裂纹扩展抗力和疲劳寿命。本文通过采用当今最具代表性的材料热力学相图计算软件 Thermo-Calc, 分析计算了典型第三代粉末高温合金 René104 在时效温度下析出的平衡相, 重点研究了合金元素对该合金中 TCP 相和 γ' 相等析出行为的影响, 验证该合金成分设计的合理性与不足之处, 结合 d 电子理论和点阵错配度对合金的成分进行了优化设

计, 并对新设计合金 FGH98 I 进行了组织与性能研究, 重点关注其在 750 °C, 800 °C 和 850 °C 的长时组织稳定性。

1. 研究方法

采用 Thermo-Calc 相平衡计算和热力学评估软件与最新的 Ni-8 数据库进行模拟计算, 通过利用系统中各相热力学特征函数严格的热力学关系, 建立起相应的热力学模型, 将相图和各种热力学数据联系起来。由于在恒温恒压的条件时, 体系处于平衡的条件是在满足物料平衡方程的前提下, 使体系的吉布斯自由能为最小值; 从而计算出系统中所有的热力学信息, 得到可能析出的平衡相, 并预测 René104 合金中合金元素对热力学析出相的影响, 揭示各平衡相的析出规律。由于 René104 合金的标准时效温度为 815 °C, 合金经时效后其组织达到近平衡状态, 故设定计算温度为 815 °C。

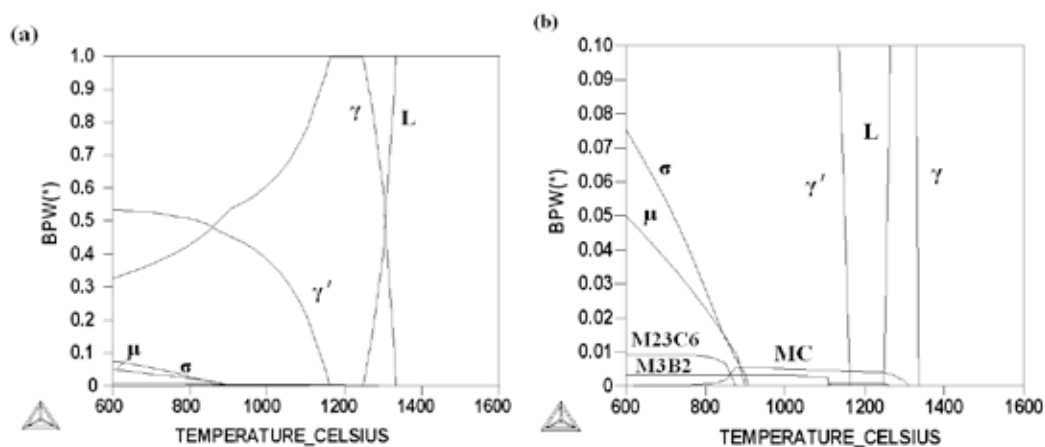


图1 René104 合金各相析出量与析出温度的计算曲线。(a)整体图; (b)局部放大图

Fig.1 Calculated dependences of precipitation phases on temperature (a) and their local magnification (b) of P/M alloy René104

表 1 René104 合金在时效温度 815 °C 下各平衡相的计算成分(质量分数)

Table 1 Calculated chemical compositions of equilibrium phases at the aging temperature of 815 °C wt%

Equilibrium phase	Ni	Cr	Co	Mo	W	Al	Ti	Nb	Ta	Zr	C	B
γ	37.44	23.49	30.27	4.69	2.68	0.93	0.26	minor	0.17	—	—	—
γ'	65.53	1.58	11.99	0.33	1.15	5.95	7.14	1.73	4.55	—	—	—
MC	—	minor	—	0.13	0.13	—	1.21	9.57	46.20	33.79	8.95	—
M ₂₃ C ₆	5.73	62.50	7.07	19.01	0.61	—	—	—	—	—	5.08	—
M ₃ B ₂	0.10	20.13	0.29	70.40	0.91	—	—	—	minor	—	—	8.16
μ	11.56	13.42	23.99	36.89	13.97	—	—	minor	0.14	—	—	—
σ	11.70	40.75	28.19	17.57	1.79	minor	—	—	—	—	—	—

2. 结果与讨论

2.1. René104 合金热力学平衡相

René104 合金的典型化学成分（质量分数）为：Cr, 13%; Co, 20.6%; Mo, 3.8%; W, 2.1%; Al, 3.4%; Ti, 3.7%; Nb, 0.9%; Ta, 2.4%; C, 0.05%; B, 0.025%; Zr, 0.05%; Ni, 余量。经热力学平衡相计算，得到当其各化学成分为典型含量时各相析出量与析出温度的关系见图 1。由图 1 可知，该合金中的主要平衡析出相为 γ' 、MC、 $M_{23}C_6$ 、 M_3B_2 和 TCP 相（如 μ 、 σ ）。表 1 为 René104 在 815 °C 时各平衡相的计算成分。此外， γ' 相的固溶温度为 1161 °C，在 815 °C 时其体积分数为 51.3%；与实测 γ' 相的固溶温度为 1157 °C，平衡态时 γ' 相体积分数为 51% 左右^[23] 基本吻合。

2.2. 合金成分对 TCP 相的影响

2.2.1. Co、Cr、Mo 和 W 元素的影响

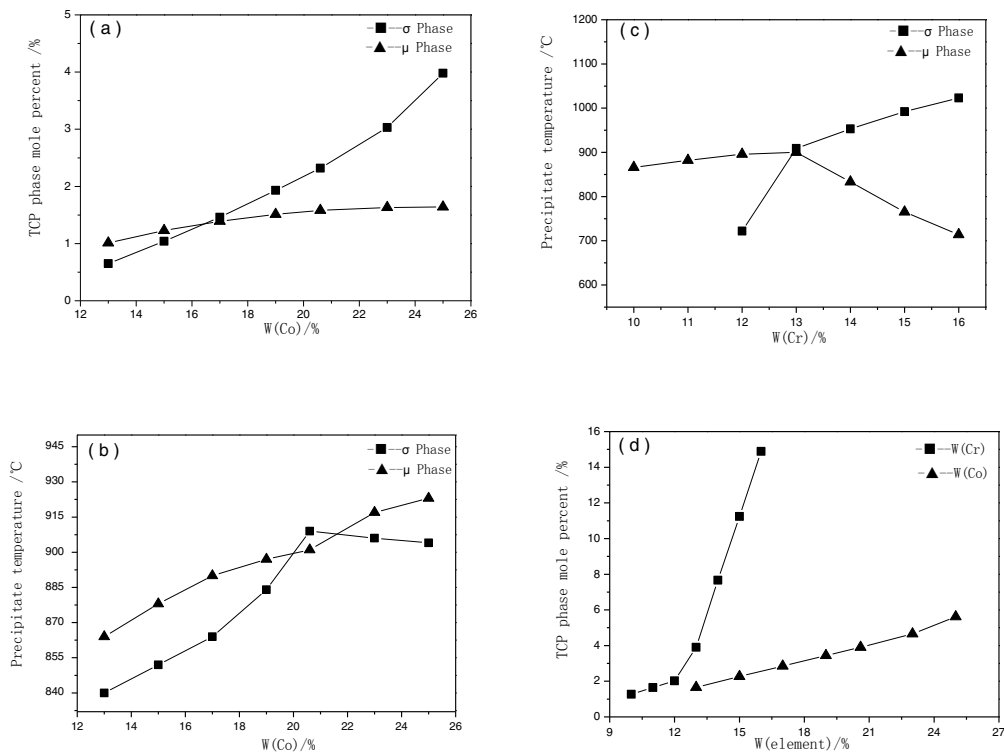


图 2 René104 合金在 815 °C 时 Co 和 Cr 含量对 TCP 相析出行为的影响。(a) Co 对 TCP 相析出量的影响；(b) Co 对 TCP 相析出温度的影响；(c) Cr 对 TCP 相析出温度的影响；(d) Co 和 Cr 对 TCP 相析出量的影响

Fig.2 Effects of Co and Cr contents on the precipitation behaviour of TCP phases at 815 °C: (a) effect of Co on the precipitation amount of TCP phases; (b) effect of Co on the precipitation temperature of TCP phases; (c) effect of Cr on the precipitation temperature of TCP phases; (d) effect of Co and Cr on the precipitation amount of TCP phases

由图 1 可知，René104 合金在时效温度 815 °C 下存在的 TCP 相为 μ 相和 σ 相，结合表 1 可知 μ 相为富 Mo、Co、W 和 Cr 的金属间化合物，是 VI 族（Mo、W 等 A 元素）和 VIII 族元素（Co、Ni

等 B 元素)组成的 B_7A_6 型化合物; σ 相为富 Cr、Co、Mo 和 W 的金属间化合物, 是 $(Cr, Mo, W)_x(Co, Ni)_y$ 型化合物, 其中 x 与 y 的值可取 1~7; 故 Cr、Co、Mo 和 W 含量对 TCP 相析出行为会有一定影响。

图 2 为 TCP 相析出行为随 Co 和 Cr 含量变化的曲线。从图 2(a)中可知, 随着 Co 含量增加, μ 相缓慢增加, σ 相呈线性增加。由图 2(b)可得, 随着 Co 含量增加, μ 相和 σ 相的析出温度逐渐升高; 当 Co 的质量分数 w_{Co} 为 20.6% 时, μ 相和 σ 相析出温度均高于 900 °C, 且两者的析出温度最接近, σ 相析出温度达到最大值。由图 2(c)可知, 随着 Cr 含量增加, σ 相析出温度逐渐增高, μ 相析出温度呈现先增大后减小的变化趋势; 且在 $w_{Cr}=13\%$ 时, μ 相析出温度达到最大值, μ 相和 σ 相分别在 909 °C 和 901 °C 析出, 保证了合金在 750~800 °C 下工作时无 TCP 相析出。单独改变 Cr 或 Co 的添加量时, TCP 相总量随 Cr 含量提高而迅速增加, 随 Co 含量提高其增加要相对缓慢一些, 如图 2(d)所示; 故从控制合金在高温工作状态下 TCP 相的析出量以提高合金高温组织稳定性来考虑^[27], 增 Co 降 Cr 是新型高温合金成分优化设计的趋势。综合考虑, 新型第三代涡轮盘用粉末高温合金的成分设计建议控制: $w_{Co}=20.6\%$, $w_{Cr}=13\%$ 。

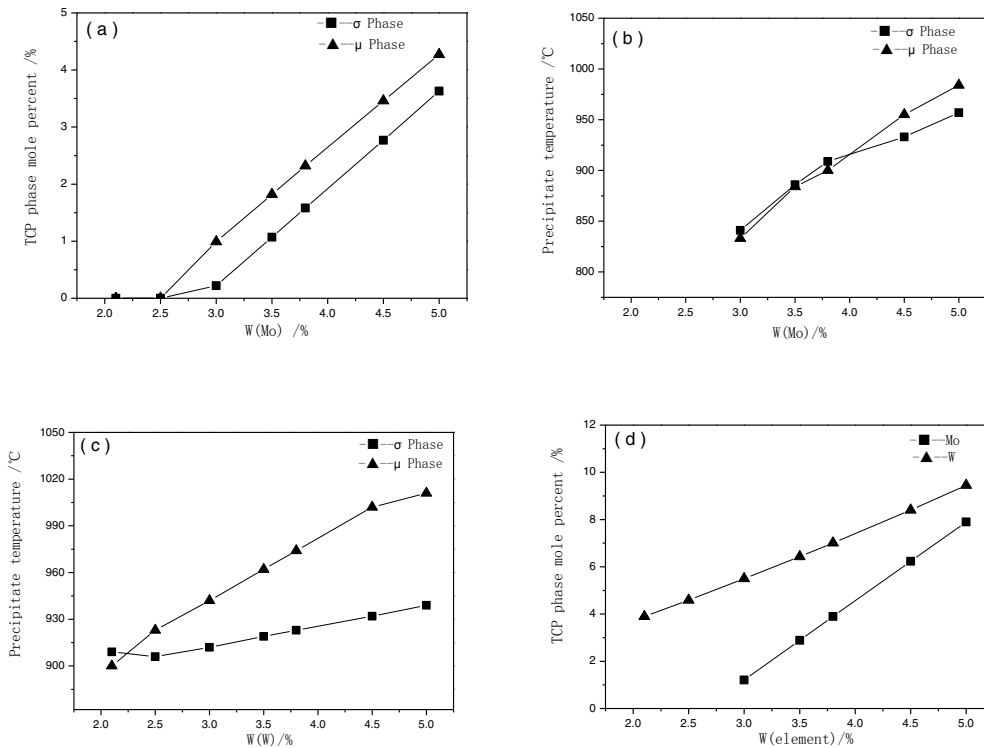


图 3 René104 合金在 815 °C 时 Mo 和 W 含量对 TCP 相的影响。(a) Mo 对 TCP 相析出量的影响; (b) Mo 对 TCP 相析出温度的影响; (c) W 对 TCP 相析出温度的影响; (d) Mo 和 W 对 TCP 相析出量的影响

Fig.3 Effects of Mo and W contents on the precipitation behaviour of TCP phases at 815 °C: (a) effect of Mo on the precipitation amount of TCP phases; (b) effect of W on the precipitation temperature of TCP phases; (c) effect of Mo on the precipitation temperature of TCP phases; (d) effect of Mo and W on the precipitation amount of TCP phases

TCP 相析出行为随 Mo 和 W 含量而变化的曲线如图 3 所示。从图 3(a)可知: 当 Mo 的质量分

数 $\leq 3\%$ 时,合金无 μ 相和 σ 相析出;随Mo含量进一步增大, μ 相和 σ 相均基本呈线性增加且 μ 相的增多更为明显。 μ 相和 σ 相析出温度随着Mo含量增加而升高,如图3(b)所示。 μ 相和 σ 相析出温度随W含量的变化曲线如图3(c)所示: μ 相和 σ 相析出温度随W含量增大逐渐增高,且前者增加更为明显。单独调整W或Mo的添加量,TCP析出总量随Mo的增加而迅速增加,随W含量的提高增加要相对缓慢一些,如图3(d)所示。此外,W能显著提高在高温下镍基合金中 γ' 相的强度,减缓 γ' 相长大和溶解^[28],对合金的强度和蠕变性能有明显的改善作用^[32]。综合考虑,新型涡轮盘用粉末高温合金的成分设计建议控制: $w_{Mo} < 3\%$;在保证W和Mo的总量不少于5%以保证固溶强化效果的前提下,使W含量大于Mo。

2.2.2. Al/Ti 比的影响

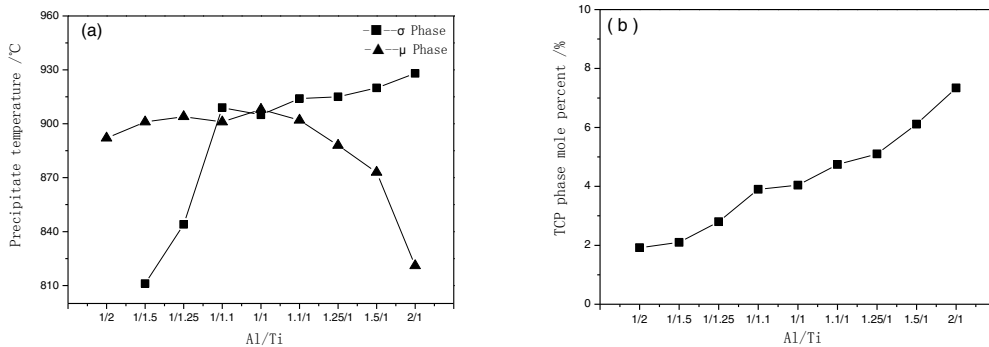


图4 René104合金在815 °C时Al/Ti质量比对TCP相析出温度(a)和析出总量(b)的影响。

Fig.4 Effects of Al/Ti mass ratio on the precipitation temperature (a) and total mole percent of TCP phase at 815 °C

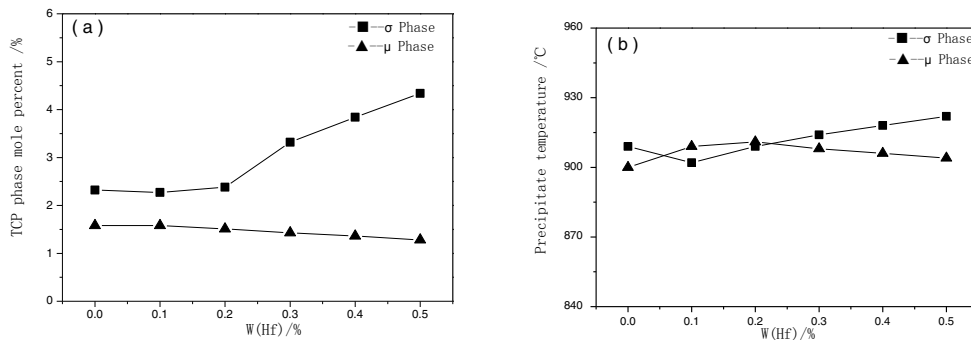


图5 René104合金在815 °C时Hf含量对TCP相析出量(a)和析出温度(b)的影响。

Fig.5 Effects of Hf contents on the precipitation mole percent (a) and temperature (b) of TCP phase at 815 °C

研究表明^[33],过度的Al会促使 γ 基体内Cr的富集,增加TCP相的形成倾向。Al/Ti比对TCP相析出行为的影响如图4所示。随着Al/Ti比增大, σ 相析出温度缓慢增加, μ 相析出温度先增加后减小,TCP相的总量增大,如图4(a)和4(b)所示。值得注意的是,当Al/Ti比为1/1.1~1/1

时， σ 相和 μ 相析出温度均大于 900 °C，两者析出温度最接近，且此时 TCP 相的总量基本不变。从控制合金中 TCP 相的析出温度和析出量来考虑，新型涡轮盘用粉末高温合金的成分设计建议控制 Al/Ti 比在 1/1.1~1/1 之间。

2.2.3. Hf 元素的影响

图 5 为 René104 合金 TCP 相的析出行为随 Hf 含量变化的曲线。从图 5(a)中可知，随着 Hf 含量增加， μ 相缓慢减少， σ 相的变化相对复杂：当 Hf 的质量分数 $w_{Hf} \leq 0.2\%$ 时， σ 相的析出量变化不大，而当进一步增大 Hf 含量时， σ 相的析出量迅速增大。 μ 相和 σ 相的析出温度随 Hf 含量增加呈现相反的变化趋势，如图 5(b)所示。当 w_{Hf} 为 0.2% 时，两者的析出温度最为接近，且 μ 相析出温度达到最大值， μ 相和 σ 相分别在 911 °C 和 909 °C 析出，保证了合金在 750~800 °C 下工作时无 TCP 相析出。

2.3. 合金成分对 γ' 相的影响

René104 合金中 γ' 相结构式为 $Ni_3(Al,Ti)$ ，其中 Co、Cr、Mo 和 W 可置换 Ni，Nb，Ta 和 Hf 可以部分地置换 Al 和 Ti，故这些元素对 γ' 相的析出行为会有一定影响。

2.3.1. Co、Cr、Mo 和 W 元素的影响

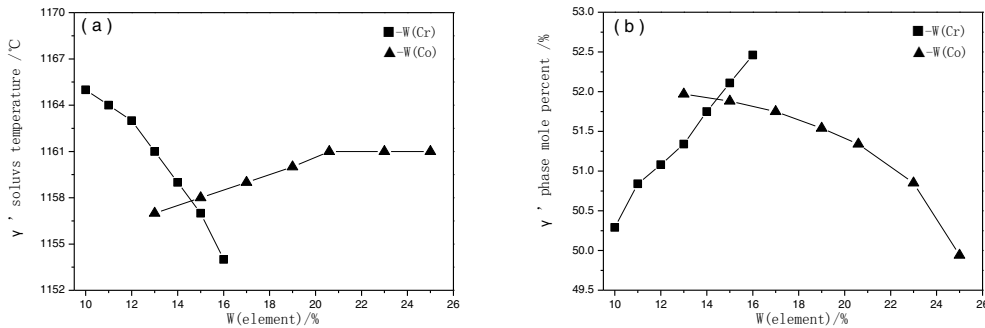


图 6 René104 合金 Co 和 Cr 含量对 γ' 相析出温度(a)和析出量(b)的影响 Fig.6 Effects of Co and Cr contents on the precipitation temperature (a) and mole percent (b) of γ' phase

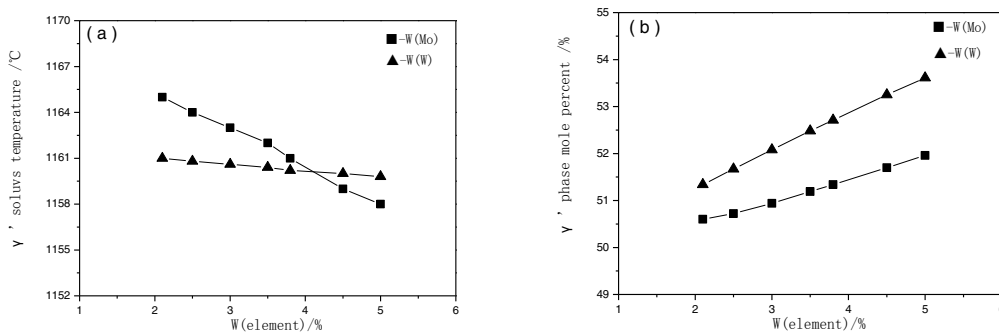


图 7 René104 合金 Mo 和 W 含量对 γ' 相析出温度(a)和析出量(b)的影响 Fig.7 Effects of Mo and W contents on the precipitation temperature (a) and mole percent (b) of γ' phase

Co 和 Cr 是固溶强化的主要元素, 在 René104 合金中, 两者添加量均超过 10% (质量分数); René104 中 Co 和 Cr 含量对 γ' 相析出行为的影响如图 6 所示。分别调节合金中 Co 和 Cr 含量可发现, Cr 使 γ' 相固溶温度降低, Co 使 γ' 相固溶温度升高, 当 $w_{Co} \geq 20.6\%$ 时, γ' 相固溶温度基本保持不变, 如图 6(a) 所示。增 Co 降 Cr 将使 γ' 相固溶温度得到提高, 以利其在更高温度下保持强化效果, 改善了合金的高温性能。从调节新型高温合金中 γ' 相固溶温度以提高合金的高温稳定性考虑, 且综合对比分析国内外第 2 代和第 3 代粉末高温合金的公开化学成分^[23,33-36], 增 Co 降 Cr 是第 3 代涡轮盘用粉末高温合金成分优化设计的趋势。此外, 还发现 Cr 使 γ' 相析出量增多, Co 使 γ' 相析出量降低, 如图 6(b) 所示。综合考虑 Co 和 Cr 含量对 γ' 相析出温度和析出量的影响, 第 3 代镍基粉末高温合金的成分设计建议控制: $w_{Co}=20.6\%$, $w_{Cr}=13\%$ 。

Mo 和 W 含量对 René104 合金中 γ' 相析出行为的影响如图 7 所示。由图 7 可知, 随着 Mo 含量增大, γ' 相的析出温度降低, 其析出量缓慢增大; 随着 W 含量增大, γ' 相析出温度基本不变, 其析出量明显增大; 这与 Mo, W 降低 Al、Ti 在 γ' 相中的溶解度, 从而增加 γ' 相的析出量有关。从提高合金中 γ' 相的强化效果考虑, 第三代镍基粉末高温合金成分设计建议控制: W 含量应大于 Mo。

2.3.2. Al/Ti 和 Nb/Ta 比的影响

Al、Ti、Nb 和 Ta 等析出强化元素均会增加 γ' 相析出量。Al/Ti 和 Nb/Ta 质量比对 γ' 相的析出行为也有较显著影响。在保持 Al+Ti 总量不变 (7.1%) 的前提下, 分别计算了 Al/Ti 比为 1/2~2/1 时 γ' 相的析出情况, 如图 8 所示。由图 8 可得, 当 Al/Ti 比为 1/2~1/1.5 时, 随着 Al/Ti 比增大, γ' 相的固溶温度升高, 而当 Al/Ti 比 $\geq 1/1.5$ 时, γ' 相的固溶温度基本不变, γ' 相的析出量随着 Al/Ti 比增大而增多。另外, 当 Al/Ti 比值为 1/2 时, 合金中起强化作用的 γ' 相稳定性低, 部分转化为 η 相— Ni_3Ti ; 逐渐提高 Al/Ti 比, 取得较好的热强度和热稳定性配合; 但当 Al 量超过上限时, 可能出现有害的 β — $NiAl$ 相。综合考虑, 第三代粉末高温合金建议控制 Al/Ti 比平衡, 且 Ti 含量稍大于 Al, 使 γ' 相起到理想的强化效果。

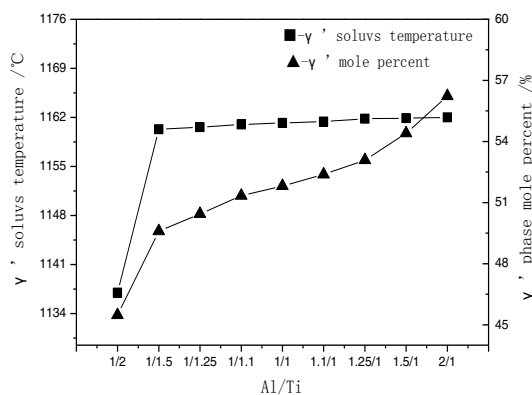


图 8 René104 合金在 815 °C 时 Al/Ti 质量比对 γ' 相析出行为的影响

Fig.8 Effects of Al/Ti mass ratio on the precipitation behavior of γ' phase at 815 °C

图 9 为在保持 Nb+Ta 总量不变 (质量分数为 3.3%) 的前提下, 分别模拟计算 Nb/Ta 比为 3/8~8/3 时 γ' 相的析出情况。由图 9 可知, 当 Nb/Ta 质量比 $\leq 1/1.25$ 时, γ' 相固溶温度和析出量快速增长, 当 Nb/Ta 质量比为 1/1.1~1.1/1 时, γ' 相固溶温度和析出量增长相对缓慢, 而当 Nb/Ta 质量比 $\geq 1/1.25$ 时, γ' 相固溶温度和析出量快速增长, 可能与 Nb 降低 Al、Ti 在 γ' 相中的溶解度, 从而增加 γ' 相的析出量有关。对于 René104 合金, 元素 Nb 的含量不到 Ta 的 1/2, 该合金具

有较高的静态裂纹扩展抗力，但其 γ' 相固溶温度和析出量不高会影响合金在更高使用温度下 ($>750\text{ }^\circ\text{C}$) 的性能。LSHR 合金强调 Nb/Ta 比的平衡，从而保证其获得更优异的性能^[37]。综合考虑，第三代粉末高温合金建议控制 Nb/Ta 比的取值为 1/1.1~1.1/1。

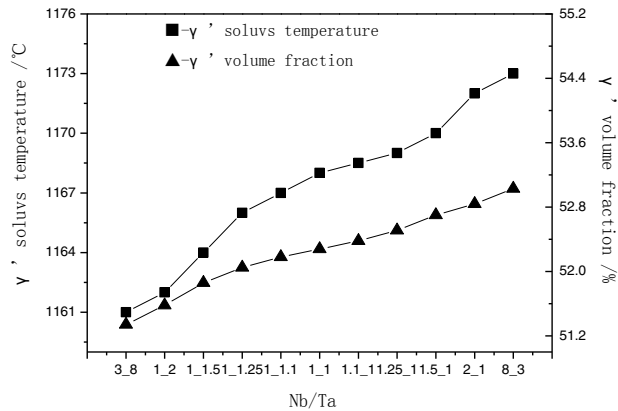


图9 René104 合金在 815 °C 时 Nb/Ta 质量比对 γ' 相析出行为的影响

Fig.9 Effects of Nb/Ta mass ratio on the precipitation behavior of γ' phase at 815 °C

2.3.3. Hf 元素的影响

Hf 作为一种特殊元素，主要是因它有很大的原子半径，维加德系数是最大的，因此可明显增加 γ' 相或 γ 相点阵常数以强化合金。Hf 含量对 René104 合金中 γ' 相析出行为的影响如图 10 所示。由图 10 可知，随着 Hf 含量增大， γ' 相的析出温度增高，其析出量呈现先增大后减小的变化趋势，且在 w_{Hf} 为 0.2% 时 γ' 相的析出量达到最大值。

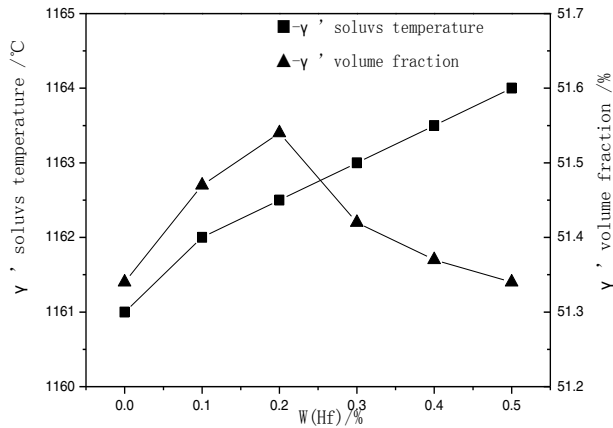


图10 René104 合金在 815 °C 时 Nb/Ta 质量比对 γ' 相析出行为的影响

Fig.10 Effects of Hf contents on the precipitation behavior of γ' phase at 815 °C

表 2 典型第三代粉末高温合金的公开成分统计表(质量分数)

Table 2 Statistics compositions of the 3rd generation representative powder metallurgy superalloys (wt%)

Alloy	Cr+Co+Mo+W	Al+Ti+Nb+Ta	Al+Ti	Ti+Nb	Al/Ti+Nb	Reference
RR1000	38.5	9.7	6.6	4.7	0.6383	[19]
KM4	34.3	9.6	7.7	5.8	0.6552	[40]
Alloy10	34.7	10.15	7.7	5.6	0.6786	[17]
René104	39.5	10.4	7.1	4.6	0.7391	[23]
LSHR	40.61	10.05	6.95	4.92	0.7073	[37]
NF3	34.4	11.7	7.2	5.6	0.6429	[41]
NR3	29.8	9.15	9.15	5.5	0.6636	[42]
NR6	36.15	7.67	7.67	4.49	0.7082	[43]

2.4. d 电子理论的结合考虑与应用

2.4.1. 典型第三代粉末高温合金的统计分析

表 2 为典型第三代镍基粉末高温合金的公开成分统计表，由表 2 可知合金中的 Al, Ti 含量基本恒定，追求 $Al/Ti \approx 1$ ，这里取 $W(Al)=3.5\%$ ， $W(Ti)=3.6\%$ ；另外，对于第三代粉末高温合金而言，其 $Al/Ti+Nb$ 值的变化范围是 0.64~0.74，由此可得 $W(Nb)=1.6\%$ ，取具有最佳高温性能的 Nb/Ta 比平衡， $W(Ta)=1.7\%$ 。

2.4.2. 利用 Md 值进行成分筛选

根据 d 电子合金设计理论来寻找综合性能优异的涡轮盘用第三代粉末高温合金，这种方法又称为新相分析算法，是以 DV—X Cluster 分子轨道计算为基础发展起来的合金设计方法，采用电子轨道参数 Md 和 Bo(合金元素的 d 轨道能和结合次数)，控制合金的相稳定性及性能。在合金设计过程中，按合金成分计算的平均 Md 和 Bo 值定义为：

$$\overline{Md}_i = \sum X_i (Md)_i \quad (1)$$

$$\overline{Bo}_i = \sum X_i (Bo)_i \quad (2)$$

其中 X_i ， $(Md)_i$ 和 $(Bo)_i$ 分别为合金中元素 i 的原子百分比，Md 和 Bo 值。对 γ 相可根据其成分求出相应的 Md_γ ，这是表征合金相稳定性的一个重要参数，这一合金设计理论已成功应用于镍基高温合金的设计与发展。

根据 d 电子理论，日本的 Yukama 等^[35-36]和中国的张济山等人^[2-3]的研究表明：Md 与 Md_γ 具有等价性，可用 Md 来代替 Md_γ 以简化合金设计过程，通过控制合金成分来使 Md 值在一定范围内以达到抑制 TCP 相的析出。日本的 Yukama 等人的研究结果： $Md \leq 0.985$ ， $Md_\gamma \leq 0.93$ ；中国张济山等的研究结果： $Md \leq 0.991$ ， $Md_\gamma \leq 0.93$ 。由于后者研究合金的成分与国外已公开第三代粉末高温合金的成分更为接近，这里取 $Md \leq 0.991$ 来进行新型第三代镍基粉末高温合金的设计。从控制合金 Md 值来考虑，并结合应使合金中 μ 和 σ 相的析出温度均大于 850°C 以满足其在 750°C 以上长时组织稳定性要求，利用 C 语言编程筛选得到符合要求的解。其中，典型第三代粉末高温合金的特性如表 3 所示。

表 3 典型第三代粉末高温合金的特性

Table 3 Characteristics of the 3rd generation representative powder metallurgy superalloys

Alloy	T _μ /°C	T _σ /°C	Md
RR1000	779	977	0.988
KM4	839	716	0.981
Alloy10	925	704	0.998
René104	880	906	0.989
LSHR	909	851	0.991
NF3	864	690	0.990
NR3	794	745	0.985
NR6	787	808	0.981

另外，高温合金中的 γ 和 γ' 相的点阵常数可依据 γ 和 γ' 相的成分来进行计算，两相的点阵错配度为 Δa ，其具体计算公式如下：

$$\Delta a = a_r - a_r = 0.043 - 0.130 C_{Cr} - 0.024 C_{Co} - 0.183 C_{Al} + [0.156 C'_{Ti} - 0.360 C_{Ti}] + [0.248(C'_{Mo} + C'_W) - 0.421(C_{Mo} + C_W)] + 0.372(C'_{Nb} + C'_{Ta}) \quad (3)$$

其中， C' 和 C 分别是各元素在 γ' 相和 γ 相中的原子百分数。显然，Nb, Ta 增大两相的错配度，Cr, Co, Mo, W 和高 Al/Ti 比均可减少错配度。由典型三代粉末高温合金的点阵错配度与使用温度的关系可知，合金点阵错配度越小，其使用温度越高。综合考虑，FGH98 I 合金应在 Alloy10, NF3, NR3 等合金基础上增大 Cr+Co+Mo+W 的总量以降低 γ' 相和 γ 相的点阵错配度。最终获得优化 FGH98 I 合金的典型化学成分为：13Cr, 20.6Co, 2.7Mo, 3.8W, 3.5Al, 3.6Ti, 1.6Nb, 1.7Ta, 0.05C, 0.03B, 0.05Zr, 0.2Hf, 余量 Ni。

2.5. 新设计 FGH98 I 合金的组织稳定性

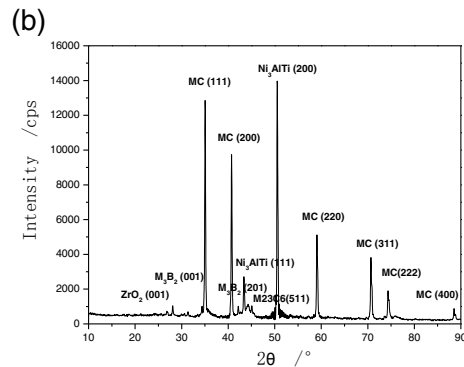
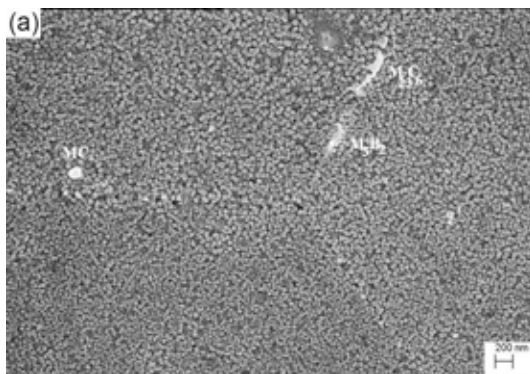


图 11 FGH98 I 合金过固溶热处理后 SEM 组织形貌(a)和电解分离相 XRD 分析(b)

Fig.11 SEM (a) and XRD analysis (b) of electrolyzing separation phases for supersolvus heat treated FGH98 I

图 11(a)为 FGH98 I 合金在过固溶热处理（固溶 1171℃/2 h，空冷；时效 815℃/8 h，空冷）后 SEM 组织形貌，碳化物（ $M_{23}C_6$ 和 MC）和硼化物（ M_3B_2 ）在晶界（内）析出，晶内有大量的 γ' 相析出，未发现 TCP 相析出。对 FGH98 I 合金过固溶热处理样电解分离残渣进行 XRD 分析，其结果如图 11(b)所示。除了基体 γ 相外，还发现存在有 γ' ，MC， M_3B_2 和 ZrO_2 等，这与国外已公布 René104 合金的相组成基本一致^[23]。

对 FGH98 I 合金在 750℃，800℃和 850℃下进行了 1000 h 的长期时效研究，图 12 和图 13 分别为其长期时效前后的显微组织和 γ' 相。由图 12 和 13 可知，随着时效时间的延长和时效温度的升高，晶粒尺寸无变化，碳化物种类、分布和数量变化均不明显；长期时效后 γ' 相的尺寸较时效前有所增加，尤其 850℃时长大最明显，形状也由不规则形状变为圆形。需特别指出的是，FGH98 I 合金在 750℃，800℃和 850℃下长期时效 1000 h 后均无 TCP 相析出，说明该合金在 750℃，800℃和 850℃有较好的组织稳定性，这与热力学计算 μ 和 σ 相的析出温度为 913℃和 905℃一致，客观印证和说明利用热力学计算结合 d 电子理论的方法进行镍基粉末高温合金的成分设计具有可行性和实用性。

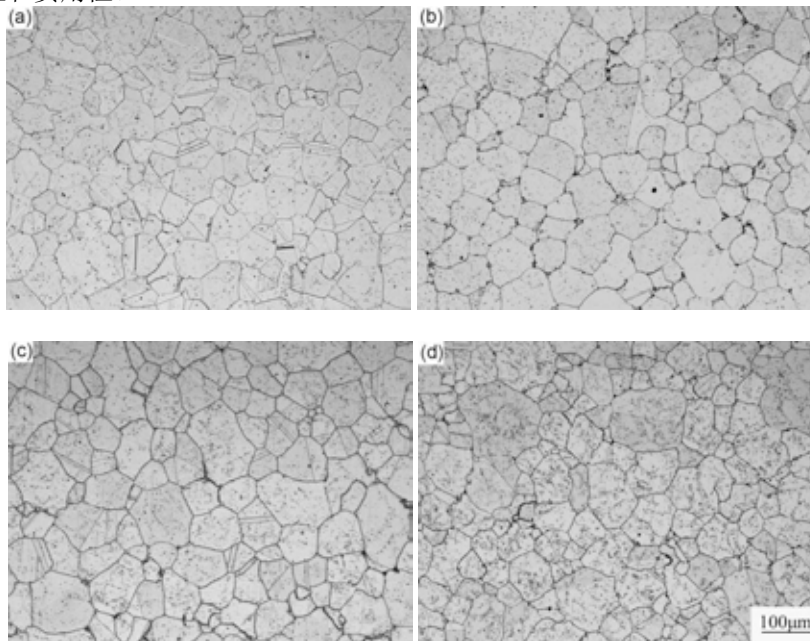


图 12 FGH98 I 合金长期时效前后的晶粒组织:(a)原始;(b)750℃/1000 h;(c)800℃/1000 h;(d)850℃/1000 h

Fig.12 Microstructure of alloy FGH98 I before and after long-term aging: (a) initial state; (b)750℃/1000 h; (c)800℃/1000 h; (d)850℃/1000 h

3. 结论

1. Cr, Co, Mo 和 W 含量影响 René104 合金中 TCP 相和 γ' 相的析出温度和析出量，且 Cr 和 Mo 的影响更为明显，Cr 和 Co 的建议质量分数为 13%和 20.6%；Mo 的建议质量分数建议： $w_{Mo} < 3\%$ ；在保证 W 和 Mo 的固溶强化效果的前提下，使 W 含量大于 Mo。
2. Al/Ti 比影响 TCP 相和 γ' 相的析出行为，Nb/Ta 比影响 γ' 相的析出行为，建议控制 Al/Ti 和 Nb/Ta 比平衡，以使合金得到理想的组织稳定性和强化效果。
3. Hf 影响 TCP 相和 γ' 相的析出温度和析出量，其建议质量分数为 0.2%。

4. 结合 d 电子理论和点阵错配度优化设计出一种新型第三代镍基粉末高温合金 FGH98 I，经标准热处理后的主要析出相为 γ' ，MC， $M_{23}C_6$ 和 M_3B_2 ，无 TCP 相析出，其在 750 °C，800 °C 和 850 °C 仍有好的组织稳定性。

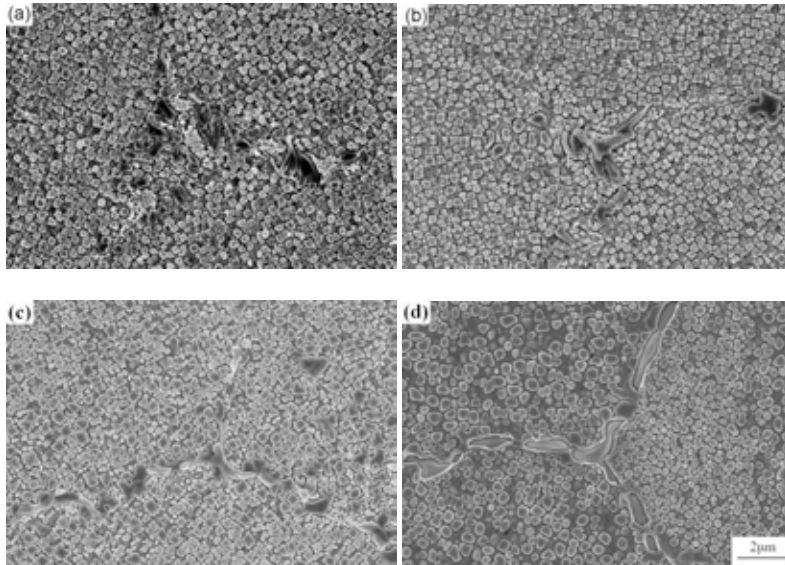


图 13 FGH98 I 合金长期时效前后的 γ' 相: (a)原始;(b)750 °C/1000 h;(c)800 °C/1000 h;(d)850 °C/1000 h

Fig.13 γ' phases of alloy FGH98 I before and after long-term aging: (a) initial state; (b)750 °C/1000 h; (c)800 °C/1000 h; (d)850 °C/1000 h

参考文献

- [1] Koizumi Y, Sakuma N, Fukuya N, Kamiya H. Alloy design for nickel-base superalloys. In: Brunetaund R, Coutsouradis D, Gibbons TB, Lindblom Y, Meadowcroft DB, Stickler R, editors. High Temperature Alloys for Gas Turbines. Liege Belgium: D.Riedel Publishing Co; 1982, p.721-7.
- [2] Zhang JS, Hu Z Q, Muraza Y, Morinaga M, Yukawa N. Design and development of hot corrosion-resistant nickel-base single-crystal superalloys by the d-Electrons alloy design theory: part I. characterization of the phase stability. *Metall Mater Trans A* 1993;**24**:2443-50.
- [3] Zhang JS, Hu ZQ, Muraza Y, Morinaga M, Yukawa N. Design and development of hot corrosion-resistant nickel-base single-crystal superalloys by the d-Electrons alloy design theory: part II. Effect of refractory metals Ti, Ta and Nb on microstructures and properties. *Metall Mater Trans A* 1993;**24**:2451-63.
- [4] Kikuchi R. A theory of cooperative phenomena. *Phys Rev*1951;**81**(6):988-1003.
- [5] Scenchez J M, Barefoot J R, Jarrett R N, Tien J K. Modeling of γ/γ' phase equilibrium in the nickel-aluminum system. *Acta Metall* 1984;**32**(9):1519-25.
- [6] Enomoto M, Harada H. Analysis of γ'/γ equilibrium in Ni-Al-X alloys by the cluster variation method with the Lennard-Jones potential. *Metall Trans A* 1989;**20**(4):649-64.
- [7] Yuan J J, Liu Z E, Wang C S. Expert system and its applications in inorganic materials. *Mater Sci Eng* 1996;**14**(2):21-6.
- [8] Yoo YS, Jo CY, Jones CN. Compositional prediction of creep rupture life of single crystal Ni base superalloy by Bayesian neural network. *Mater Sci Eng A* 2002;**336**(1-2):22-9.
- [9] Wang CS, Peng ZF, Yu YY. Prediction of creep-rupture strength of wrought Ni base superalloys using artificial neural network. *Acta Metall Sin* 2003;**39**(12):1251-4.
- [10] Stander CM. Superalloy design: a Monte Carlo constrained optimization method. *Mater Design* 1996;**17**(1):23-6.

- [11] Yuichi I. A new method of alloy design using a genetic algorithm and molecular dynamics simulation and its application to nickel-based superalloys. *Mater Trans JIM* 1997;**9**:771-9.
- [12] Watanabe R, Kuno T. Alloy design of nickel-base precipitation hardened superalloys. *Tetsu-to-Hagane* 1975; **61(9)**:2274-94.
- [13] Nishizawa T. Progress of CALPHAD. *Mater Trans JIM* 1992;**33(8)**:713-22.
- [14] Dong JX, Zhang MC, Zeng YP. Thermodynamic calculation of precipitation phases in a high-Cr GH648 superalloy. *Rare Metal Mater Eng* 2005;**34(1)**:51-5.
- [15] Dong JX, Xie XS. α -Cr precipitation behavior and its effect on high Cr-containing superalloys. *Acta Metall Sin* 2005; **41(11)**:1159.
- [16] Dong JX, Liu L, Wang L. Study on some basic problems of superalloy in China. Fifty years of superalloy in China 2006: 198.
- [17] Olson GB, Jou HJ, Jung J, Sebastian J T, Misra A, Locci I, et al. Precipitation model validation in 3rd generation aeroturbine disc alloys. In: Reed R C, Green K A, Caron P, Gabb T P, Fahrman M G, Huron E S, et al, editors. Superalloys 2008, Warrendale: TMS; 2008, p.923-32.
- [18] Saunders N. Phase diagram calculations for Ni-based superalloys. In: Kissinger R D, Deye D J, Anton D L, Cetel A D, editors. Superalloys 1996, Warrendale: TMS; 1996, p.101-10.
- [19] Hessel SJ, Voice W, James A W, Blackham S A, Small C J, Winstone M R. Nickel alloy for turbine engine components. United States Patent. No: 6132527, 2000.
- [20] Hunt DW. The stability and mechanical properties of a nickel-base turbine disc alloy. PhD thesis, UK: Emmanuel College University of Cambridge; 2001.
- [21] Alniak MO, Bedir F. Modelling of deformation and microstructural changes in P/M Rene 95 under isothermal forging conditions. *Mater Sci Eng A* 2006;**429(1-2)**:295-303.
- [22] Krueger DD, Kissinger RD, Menzies RG. Development and introduction of a damage tolerant high temperature nickel-base disk alloy, René88DT. In: Antolovich S D, Stusrud R W, MacKay R A, Anton D L, Khan T, Kissinger R D, et al, editors. Superalloy 1992, Warrendale: TMS; 1992, p.277-86.
- [23] Gabb TP, Garg A, Ellis DL, O'Connor K M. Detailed microstructural characterization of the disk alloy ME3. NASA/TM-2004-213066. Washington, D C: National Aeronautics and Space Administration; 2004.
- [24] Hu BF, Zhang SH. Study on nickel base superalloy FGH95 of turbine disc. *Trans Metal Heat Treat* 1997;**18(3)**: 28-36.
- [25] Liu JT, Zhang YW, Tao Y, Liu G Q, Hu B F. Investigation of dynamic recrystallization of FGH96 powder metallurgy superalloy. *Trans Mater Heat Treat* 2006;**27(5)**:46-50.
- [26] Zhao SQ, Dong JX, Xie XS, et al. Thermal stability study on a new Ni-Cr-Co-Mo-Nb-Ti-Al superalloy. In: Green K A, Pollock T M, Harada H, et al, editors. Superalloys 2004, Warrendale: TMS; 2004, p.63-9.
- [27] Wu K, Liu GQ, Hu BF, Wu H, Zhang Y W, Tao Y, et al. Effect of alloy elements on the precipitation behavior of thermodynamic equilibrium phases in new type nickel-based P/M superalloys. *J uni sci tech Beijing* 2009;**31(6)**:719-27.
- [28] Wu K, Liu GQ, Hu BF, Zhang Y W, Tao Y, Liu J T. Research progress of new type high-performance P/M turbine disk superalloy. *Mater Chin* 2010;**29(3)**:23-32.
- [29] Larson JM, Volin TE, Larson FG. Effect of hafnium on powder metallurgy Astrology. In: Braun J D, Arrowsmith H W, McCall JL, editors. Microstructural Science, New York: American Elsevier Pub; 1977, p.209-17.
- [30] Radavich J, Furrer D. Assessment of Russian P/M superalloy EP741NP. In: Green K A, Pollock T M, Harada H, Howson T E, Reed RC, Schirra J J, et al, editors. Superalloys 2004, Warrendale: TMS; 2004, p.381-90.
- [31] Starink MJ, Reed PAS. Thermal activation of fatigue crack growth: Analysing the mechanisms of fatigue crack propagation in superalloy. *Mater Sci Eng A* 2008;**491(1-2)**:279-89.
- [32] Huron ES, Bain KR, Mourer DP, Schirra JJ, Reynolds P L, Montero E E. The influence of grain boundary elements on properties and microstructures of P/M nickel base superalloy. In: Green K A, Pollock T M, Harada H, Howson T E, Reed R C, Schirra JJ, et al, editors. Superalloys 2004, Warrendale: TMS; 2004, p.73-82.
- [33] Jones J, Mackay D J C. Neural network modeling of the mechanical properties of nickel base superalloys. In: Kissinger R D, Deye DJ, Anton DL, Cetel A D, editors. Superalloys 1996, Warrendale: TMS; 1996, p.417-24.
- [34] Lemsky J. Assessment of NASA Dual Microstructure Heat Treatment Method Utilizing Ladish SupercoolerTM Cooling Technology. NASA/CR-2005-213574. Washington, D C: National Aeronautics and Space Administration; 2005.
- [35] Mao J, Chang KM, Yang W H, Furrer D U, Ray K, Vaze S P. Cooling precipitation and strengthening study in powder metallurgy superalloy René88DT. *Mater Sci Eng A* 2002;**332(1-2)**:318-29.
- [36] Hu B F, Liu GQ, Jia CC, Tian G F. Development in new type high-performance P/M superalloys. *J Mater Eng* 2007;**2**: 49-57.
- [37] Gabb TP, Gayda J, Telesman J, Kantzos P T. Thermal and Mechanical Property Characterization of the Advanced Disk Alloy LSHR. NASA/TM-2005-213645. Washington D C: National Aeronautics and Space Administration; 2005.
- [38] Yukama N, Morinaga M, Ezaki H, Murata Y. Alloy design of superalloys by the d-electrons concept. In: Betz W et al, editors. Proceeding of International Conference on High Temperature Alloys for Gas Turbines and Other Applications. Liege Belgium: Riedel Publishing Co.;1986, p.935-44.

- [39] Yukama N, Morinaga M, Murata Y, Ezaki H, Inouet S. High performance single crystal superalloys developed by the d-electrons concept. In: Duhi D N, Maurer G, Antolovich S, Lund C, Reichman S, editors. Superalloy 1988, Warrendale: TMS; 1988, p.225-34.
- [40] Gabb TP, Gayda J. The effect of boron on the low cycle fatigue behavior of disk alloy KM4. NASA/TM-2000-210458. Washington D C: National Aeronautics and Space Administration; 2000.
- [41] Schirra JJ, Reynolds PL, Huron ES, Bain KR, Mourer DP. Effect of microstructure (and heat treatment) on the 649°C properties of advanced P/M superalloy disk materials. In: Green K A, Pollock T M, Harada H, Howson TE, Reed RC, Schirra JJ, et al, editors. Superalloys 2004, Warrendale: TMS; 2004, p.341-50.
- [42] Locq D, Marty M, Caron P. Optimisation of the mechanical properties of a new PM superalloy for disk applications. In: Pollock TM, Kissinger RD, Green KA, Bowman RR, McLean M, Olson S, et al, editors. Superalloys 2000, Warrendale: TMS; 2000, p.395-401.
- [43] Locq D, Caron P, Raujol S, Pettinari-Sturmel F, Coujou A, Clément N. On the role of tertiary γ' precipitates in the creep behaviour at 700°C of a P M disk superalloy. In: Green KA, Pollock TM, Harada H, Howson T E, Reed R C, Schirra J J, et al, editors. Superalloys 2004. Warrendale: TMS; 2004, p.179-87.