

## 粉末高温合金平衡相析出行为的热力学对比

吴嘉伟 董建新 曾燕萍 张麦仓

北京科技大学材料科学与工程学院高温材料及应用研究室,北京 100083

**摘要** 利用热力学平衡相计算方法及相应的高温合金数据库对René95, René88DT和ЭП741НП三种合金在平衡相析出温度范围和析出量以及之间的关联性进行了系统的热力学计算对比分析。结果表明:三种粉末高温合金的平衡相种类基本相同,主要平衡相为 $\gamma$ ,  $\gamma'$ 和碳化物 $M_{23}C_6$ , MC,  $M_6C$ 。René95合金中的碳化物含量要高于其他两种合金。ЭП741НП有着较高的 $\gamma'$ 相析出温度和较大的析出量。随温度降低,Co和Nb从 $\gamma'$ 相中析出,在其周围富集,其中ЭП741НП合金中尤为明显。合金元素的偏聚度也和合金的初熔点与终熔点之差的大小有关,其溶解区间越大即初熔点和终熔点之差越大,合金元素的偏聚度越大。

**关键词** 粉末高温合金;热力学计算;平衡相;析出;偏聚

**分类号** O642

随着现代航空航天事业的不断发展,对于高温合金的性能要求越来越高<sup>[1]</sup>。由此粉末高温合金便应运而生,并得到迅速发展,世界上的主要发达国家(如美、英、法、俄)都建立了自己的粉末高温合金体系。经过40年的发展,目前已有多个牌号的粉末高温合金得到了实际应用,并且已发展了两代合金。应用比较广的有美国的第一代粉末高温合金René95和在其基础上研制的第二代粉末高温合金René88DT,以及俄罗斯的ЭП741НП。本文利用热力学平衡相计算手段对René95, René88DT和ЭП741НП这三种粉末高温合金的平衡相析出特征以及合金成分变化对合金平衡相的影响规律进行系统的对比分析,为粉末高温合金的设计和工艺控制奠定基础。

## 1 材料及研究方法

René95, René88DT和ЭП741НП合金的主要成分见表1。三种合金的成分设计存在较明显的区别:René95和ЭП741НП由于Al, Ti, Nb含量高,故两者的 $\gamma'$ 相含量较高。René88DT在René95合金的基础上降低了Al, Ti, Nb含量,从而降低了 $\gamma'$ 相含量;同时提高了W, Mo, Co含量,加强了固溶强化的效果,弥补了由于 $\gamma'$ 相含量降低引起的强度下

降;增加Cr含量也提高了合金的抗氧化性,使其组织性能在高温下具有较高的稳定性。René88DT和ЭП741НП相对René95而言,C含量明显下降从而降低了碳化物的含量。

采用Thermo-Calc热力学评估软件<sup>[2,3]</sup>与相应的Ni基高温合金数据库进行热力学模拟计算<sup>[4]</sup>,通过利用系统中各相的热力学特征函数,严格的热力学关系建立热力学模型,将相图和各种热力学数据联系起来,从而计算出系统中所有热力学信息,得到可能析出的平衡相。

表1 合金的主要成分

Table 1 Composition of three different alloys

编号	Cr	Co	Mo	W	Nb	Al	Ti	B	C
René95	13.0	8.0	3.5	3.6	3.5	3.5	2.5	0.010	0.06
René88DT	16.0	13.0	4.0	4.0	0.7	2.1	3.7	0.015	0.03
ЭП741НП	8.7	15.2	3.8	5.4	2.6	4.9	1.7	0.015	0.03

## 2 结果与讨论

### 2.1 热力学平衡相对比分析

ЭП741НП为俄罗斯第一代粉末高温合金,性能优越,目前仍在大量应用。René88DT<sup>[5]</sup>是在René95的基础上适当调整部分合金元素研制成的,两者的平衡相之间有一定的继承性。经热力学模拟计算,可以得到这三种粉末高温合金的平衡相与温度之间的关系,如图1所示。从图1可以看出,三合金的主要平衡相均为 $\gamma$ 相、 $\gamma'$ 相和碳化

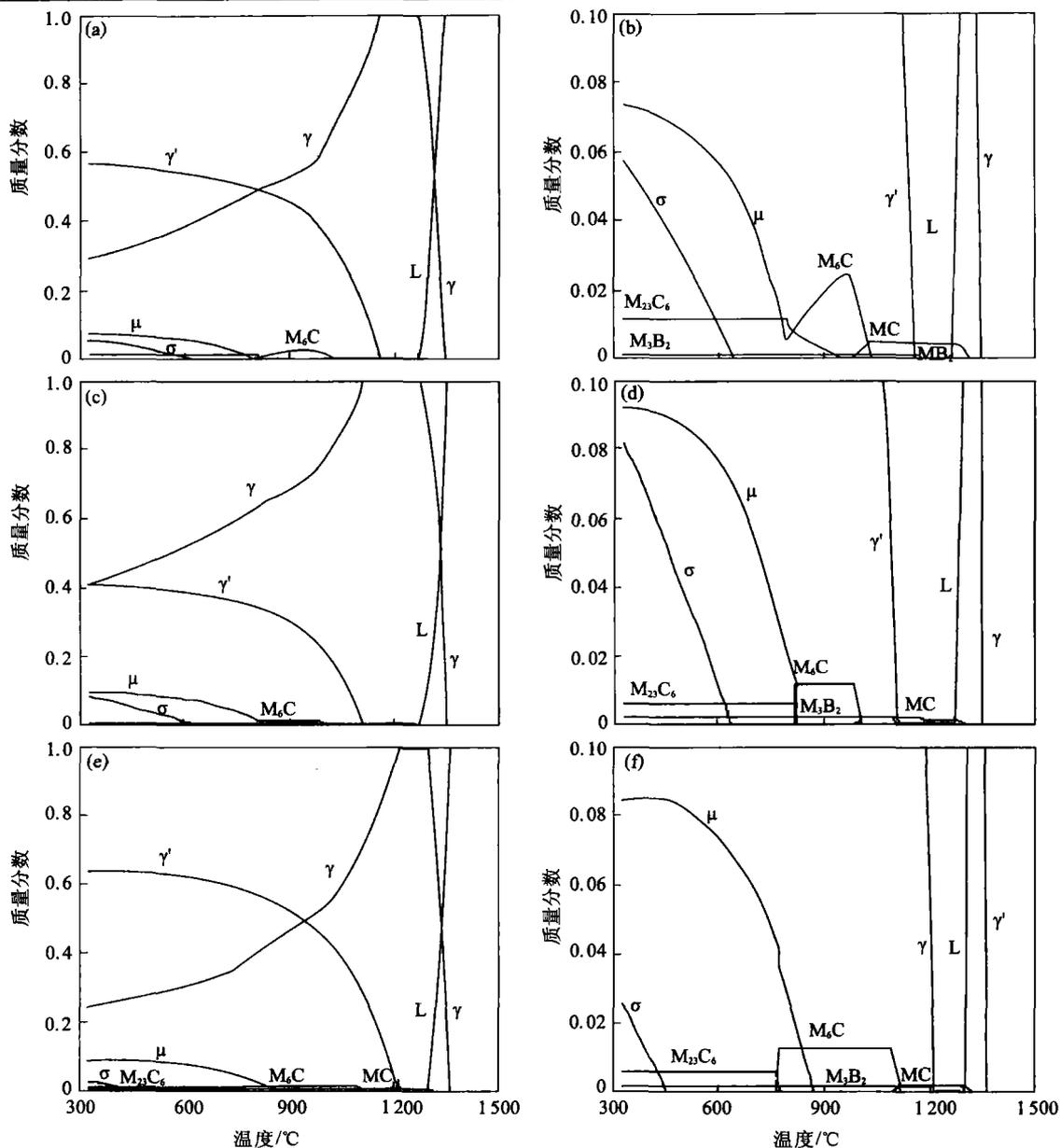


图1 合金平衡相析出量与析出温度的计算曲线. (a), (b) René95; (c), (d) René88DT; (e), (f) эп741нп

Fig.1 Calculated dependences of precipitation phases on temperature and their partial magnification: (a), (b) René95; (c), (d) René88DT; (e), (f) эп741нп

物MC, M<sub>6</sub>C和M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>, 另外还有M<sub>3</sub>B<sub>2</sub>相、μ相和σ相存在. 但由于热力学计算结果为稳定的平衡相, σ相会在合金长时间使用过程中逐渐析出, 故对σ相不做详细讨论. 在三种粉末高温合金中, γ'相的含量和析出温度存在明显差异, René88DT中γ'相的含量最低(40%左右), γ'相的析出温度也最低. 而эп741нп中γ'相含量则达到65%左右, 其析出温度也较高. 碳化物的析出行为也存在差别, René95由于C含量高除导致合金不同类型碳化物的析出区间存在区别外, 还使其碳化物含量明显高于其他两种合金. 表2列出了三种合金对应的初熔点和终熔点、γ'相溶解温度以及碳化物的析出温度范围. 虽然析出相的种类相同但析出条件却存在明显的差别.

表2 合金中的主要析出相的析出温度范围以及合金的熔点  
Table 2 Calculated melting point and precipitation temperature rang of precipitation phases °C

编号	熔点	γ'	MC	M <sub>6</sub> C	M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	μ
René95	1267~1340	1158	973~1310	789~1028	956	801
René88DT	1274~1350	1110	984~1302	816~1000	832	822
эп741нп	1296~1360	1213	1092~1323	763~1114	772	871

图2分别给出了三种高温合金经各自标准热处理后对应的SEM组织形貌. René95中存在大尺寸的γ'相<sup>[6]</sup>, 而René88DT合金中的γ'相较René95合金要小许多, 并且在其晶界上有明显的碳化物分布. 有研究表明<sup>[7,8]</sup>, René95和René88DT合金固溶处理后冷却速度越快, 析出γ'相的尺寸就越小. эп741нп合金在晶界上有碳化物分布, 晶内则

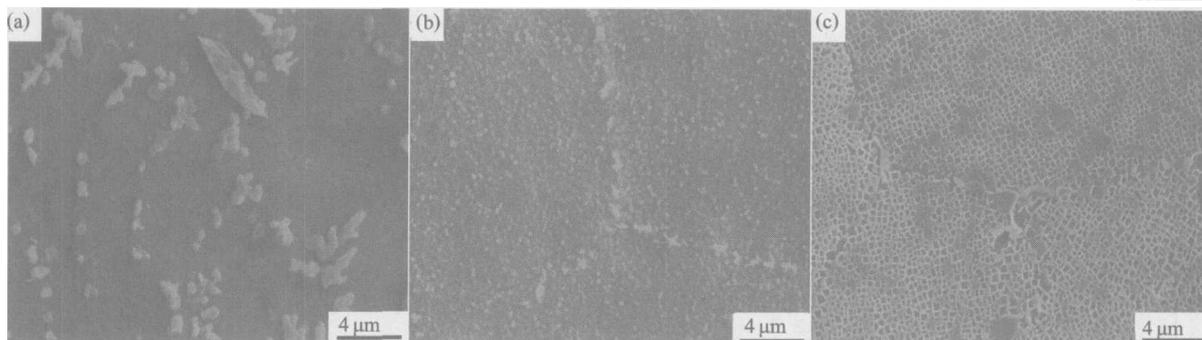


图2 经标准热处理后的SEM组织形貌。(a) René95; (b) René88DT; (c) эп741нп

Fig.2 SEM images after a standard heat treatment: (a) René95; (b) René88DT; (c) эп741нп

主要是 $\gamma'$ 相。从三者的组织上看,观察到的主要的析出相同计算结果是相吻合的。

## 2.2 液态偏聚对比分析

粉末高温合金制备的第一步就是母合金的冶炼。母合金的质量直接影响粉末高温合金的好坏。由于母合金的合金化程度很高,从而导致成分偏析。三种粉末高温合金对应的初熔点和终熔点温度不同。在各自的熔点区间范围内对合金元素在液态中的偏聚行为进行计算<sup>[9]</sup>,结果如图3所示。可以看出,随温度的降低,在液态中Nb, Mo, Ti的质量分数有不同程度的增加,而W, Al的质量分数则降低,其中Nb, Mo变化最为明显。说明在凝固过程中,三种合金均发生Nb, Mo, Ti的偏析现象,但各自的偏析程度不同。以René95为例, Nb在初熔点时的质量分数为6.9%,终熔点时则降为3.5%,降低了一半; Mo的情况也类似从5.3%降至3.5%。可见合金中的元素偏聚是非常明显的。在René95和René88DT合金中, Nb, Mo, Ti, W和Al的成分变化均相当明显。эп741нп中除Nb, Mo变化较大外,其他元素变化不大。可见, René95和René88DT母合金中的液态偏聚较эп741нп母合金要严重。

另外合金元素的偏聚度和合金的初熔点与终熔点之差的大小有关,其熔化区间越大即初熔点和终熔点之差越大,合金元素的偏聚度越大。从图3和表2均可看出, René88DT的熔解区间最大, эп741нп最小,而且随着温度变化在液态中Nb, Mo和Ti的质量分数也相应变化,故熔解区间元素偏聚程度自然增加。合金冶炼完成后,为减小合金元素偏聚的影响需进行均匀化退火,而均匀化退火温度和合金的熔点有密切关系。合金成分的差异造成了合金初熔和终熔温度的不同,这点从表2中可以明显看出。эп741нп合金的初熔和终熔温度要高于René95和René88DT合金,这就要求其退火温度也要高于这两种合金。

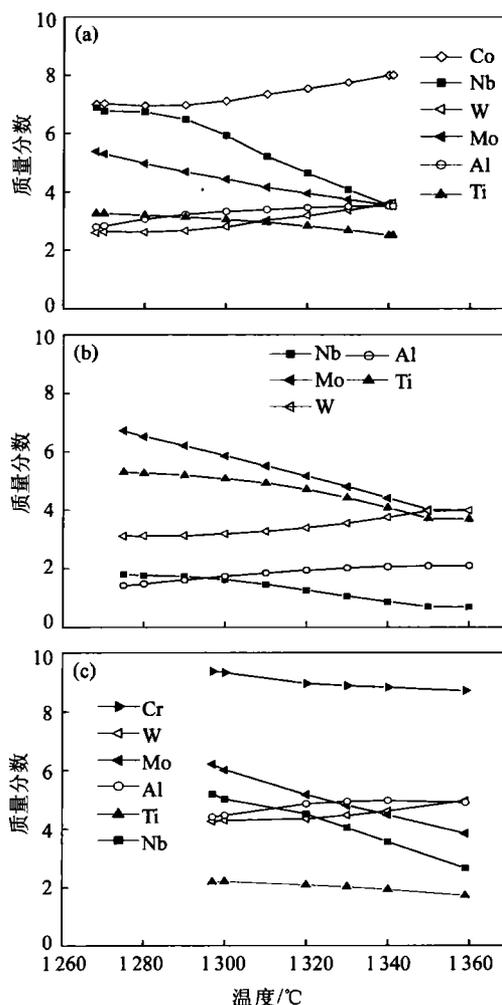


图3 母合金液相中合金元素的偏聚曲线。(a) René95; (b) René88DT; (c) эп741нп

Fig.3 Calculated curves of liquid segregation: (a) René95; (b) René88DT; (c) эп741нп

## 2.3 $\gamma'$ 相的析出行为对比分析

以René95和эп741нп合金为代表的第一代粉末高温合金的主要特点就是 $\gamma'$ 相含量高。 $\gamma'$ 相的点阵常数与 $\gamma$ 基体相近并与基体共格,因此 $\gamma'$ 有较高的组织稳定性,提高了合金的高温性能。以René88DT合金为代表的第二代粉末高温合金其 $\gamma'$ 相含量和固溶温度较第一代明显下降。图4

给出了三种高温合金 $\gamma'$ 相析出温度和对应的析出量的热力学计算结果. 对比分析可以看出:  $\text{ЭП741HP}$ 有着较高的析出温度和较大的 $\gamma'$ 相析出量. 同时随着温度的升高, $\gamma'$ 相减少. 这样就可以在 $\gamma'$ 相完全溶解温度进行固溶处理, 然后在一个较低的温度进行时效, 最后得到均匀细小的强化相, 以提高合金的性能<sup>[10]</sup>. 图5显示了 $\gamma'$ 相中各组成元素含量随温度变化的关系曲线. 可以看出, Co, Nb随温度的降低, 其在 $\gamma'$ 相中的含量也降低, 说明随温度降低 Co, Nb从 $\gamma'$ 相中析出, 在其周围富集. 其中Nb的析出在 $\text{ЭП741HP}$ 中更加明显, 这样在其 $\gamma'$ 相周围就形成了一个富集 Co, Nb的富集区.

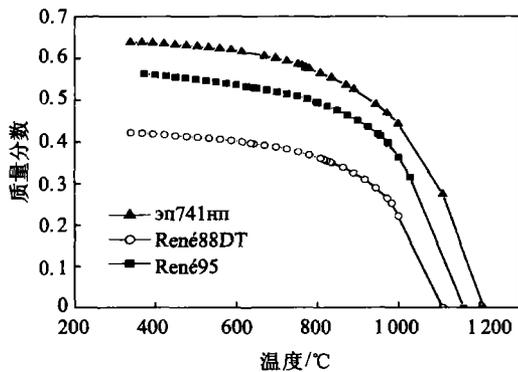


图4  $\gamma'$ 相析出温度和析出量的对比计算结果  
Fig.4 Calculated curves of  $\gamma'$  phase precipitation behavior

### 2.4 碳化物析出结果的对比分析

粉末高温合金中的碳化物主要有三种:  $M_6C$ ,  $M_{23}C_6$ .  $M_6C$ 中的主要元素为 Nb, Ti;  $M_6C$ 中M主要为 W, Mo, Cr;  $M_{23}C_6$ 中的主要元素为 Cr, Mo. 随着温度的降低三种碳化物依次析出<sup>[11]</sup>.

合金中碳化物的变化趋势见图6和图7. 合金中的碳化物含量同碳含量有直接的关系, 这就

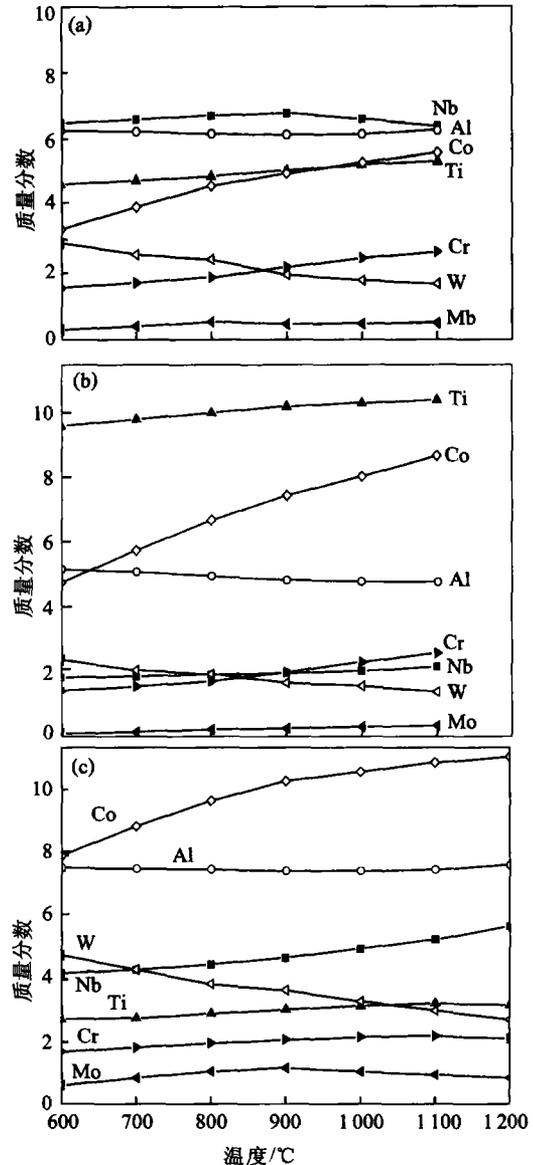


图5 合金中 $\gamma'$ 相各组成元素随温度的变化曲线. (a) René95; (b) René88DT; (c)  $\text{ЭП741HP}$   
Fig.5 Calculated curves of chemical composition in  $\gamma'$  phase precipitation: (a) René95; (b) René88DT; (c)  $\text{ЭП741HP}$

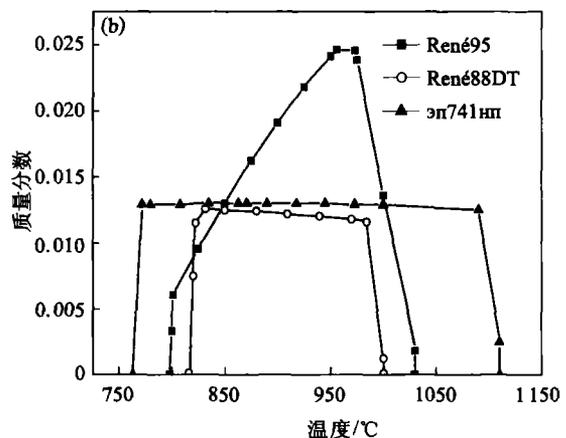
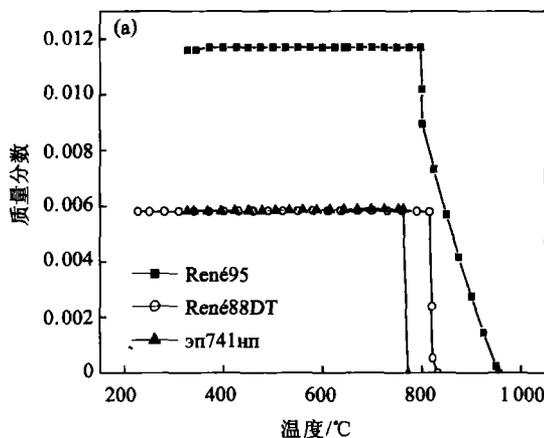
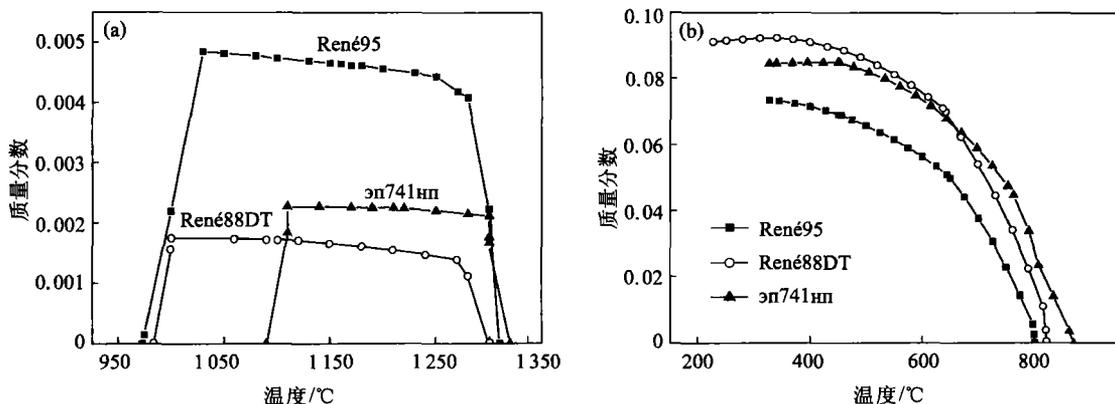


图6  $M_{23}C_6$  (a)和 $M_6C$  (b)析出行为的对比分析  
Fig.6 Calculated curves of  $M_{23}C_6$  phase (a) and  $M_6C$  phase (b) precipitation behavior

图7 MC (a) 和 $\mu$ 相 (b)析出行为的对比分析Fig.7 Calculated curves of MC phase (a) and  $\mu$  phase (b) precipitation behavior

导致了 René95 合金中的碳化物含量要高于其他两种合金. 另外合金碳化物的析出温度区间也不同. 图6可以看出, эп741нп合金中 $M_6C$ 的析出温度区间最大,  $M_{23}C_6$ 开始析出的温度最低, 这同合金中Cr元素含量低有直接的关系. эп741нп合金中 $M_6C$ 在析出温度区间内的析出量基本上维持在一定的水平(质量分数为1.3%). 而René95合金中 $M_6C$ 则存在一个峰值(2.4%), 在实际热处理中应加以注意, 尽量避免在其峰值处热处理. 在René88DT合金中 $M_6C$ 的析出情况同эп741нп合金相似, 只是析出温度区间缩小, 析出量稍有变化(0.9%). 当温度降低后三种合金都析出 $M_{23}C_6$ , 析出量基本上维持在一定的水平. 就碳化物的析出行为而言, эп741нп合金同René88DT合金除析出温度区间不同外, 析出量和析出趋势无明显区别, 但René95合金存在明显差异.

高温合金中由于加入了許多固溶强化元素, 因此合金中的析出相除了 $\gamma'$ 相和碳化物外, 还有 $\mu$ 和 $\sigma$ 相. 但在镍基高温合金中因为W, Mo的含量较高, 更容易形成 $\mu$ 相.  $\mu$ 相属拓扑密堆相, 易在合金的晶界处析出, 对合金的性能十分有害. 从热力学平衡相的计算结果可以看出, 三种高温合金都存在析出 $\mu$ 相的可能, 而René95合金中的 $\mu$ 相的析出量最少.

为了比较三者平衡相数量上的差别, 对René95, René88DT和эп741нп合金来说, 其工作环境的温度基本上在650°C左右, 故研究其在650°C时的平衡相有助于更深的了解其组织性能. 在650°C时René95, René88DT和эп741нп合金中的主要平衡相为 $\gamma'$ ,  $M_{23}C_6$ 和 $\mu$ 相, 其具体含量见表3. эп741нп合金的 $\gamma'$ 相含量最高, 且 $\gamma'$ 相固溶温度也高于其他两个, 故其 $\gamma'$ 相相对来说更加稳定, 强化效果更好.

表3 650°C各合金中的平衡相含量

Table 3 Calculated content of equilibrium precipitation phases %

编号	$\gamma$	$\gamma'$	$M_{23}C_6$
René95	40.8	52.9	1.17
René88DT	54.9	37.6	0.58
эп741нп	31.5	60.9	0.59

### 3 结论

(1) 三种粉末高温合金的平衡相种类基本相同, 主要平衡相为 $\gamma$ ,  $\gamma'$ ,  $M_{23}C_6$ ,  $M_6C$ 和MC碳化物.

(2) 合金元素的偏聚度和合金的初熔点与终熔点之差的大小有关, 其溶解区间越大即初熔点和终熔点之差越大, 合金元素的偏聚度越大. René95和René88DT母合金中的液态偏聚较эп741нп母合金要严重.

(3) эп741нп有着较高的析出温度和较大的 $\gamma'$ 相析出量. 随温度降低, 三种合金中Co和Nb从 $\gamma'$ 相中析出, 在其周围富集, 其中эп741нп合金中尤为明显.

(4) René95合金中的碳化物含量要高于其他两种合金. 就碳化物的析出行为而言, эп741нп合金与René88DT合金除析出温度区间不同外, 析出量和析出趋势无明显区别.

### 参考文献

- [1] 董建新, 李昂, 张麦仓. GH586高温合金析出相的热力学模拟计算. 材料工程, 2003, 9: 7
- [2] Berthod P, Michon S, Martino J D, et al. Thermodynamic calculations for studying high temperature oxidation of superalloys. CALPHAD, 2003, 27: 279
- [3] Broz P, Bursik J, Svoboda M, et al. Theoretical and experimental study of the  $\gamma$  and  $\gamma'$  equilibrium in Ni-based superalloys. Mater Sci Eng A, 2002, 324: 28
- [4] 贾成厂, 石田清仁, 西泽泰二. Ni-Al系中 $\gamma$ ,  $\gamma'$ ,  $\beta$ 相平衡的试验与热力学分析. 金属学报, 1999, 35(2): 193

- [5] Mao J, Chang K M, Yang W H, et al. Cooling precipitation and strengthening study in powder metallurgy superalloy Rene88DT. *Mater Sci Eng A*, 2002, 332: 318
- [6] 张丽娜. 粉末高温合金盘材中非金属夹杂物的微观力学行为研究:[学位论文]. 北京: 北京科技大学, 2001
- [7] 崔健, 刘建宇, 李成功, 等. P/M Ren695 合金缓冷处理与等温变形研究. *航空材料学报*, 1994, 14(1): 8
- [8] 孙兼, 刘培英, 张洪涛. Ren688DT 粉末高温合金组织及 $\gamma'$ 相析出动力学研究. *金属热处理*, 2001, 26(7): 13
- [9] Miller M K. Contributions of atom probe tomography to the understanding of nickel-based superalloys. *Micron*, 2001, 32: 757
- [10] Campbell C E, Boettinger W J, Kattner U R. Development of a diffusion mobility database for Ni-base superalloys. *Acta Mater*, 2002, 50: 775
- [11] Popov A A, Gasik M M. Nickel P/M superalloys with isotropic carbide reinforcement in situ. *Scripta Metall Mater*, 1995, 32: 49

## Thermodynamic calculation of equilibrium phases for P/M superalloys

WU Jiawei, DONG Jianxin, ZENG Yanping, ZHANG Maicang

High Temperature Materials Research Laboratory, Materials Science and Engineering School, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

**ABSTRACT** The precipitation temperature range and quantity in equilibrium phases of three P/M superalloys, Ren695, Ren688DT and  $\text{эп741нп}$ , were systematically calculated by using a thermodynamic calculation method and the relevant superalloy database. The calculated results show that the three alloys have the same major phases, such as  $\gamma, \gamma'$  and MC, M6C, M23C6 carbides. The quantity of carbides in Ren695 is more than the others. The  $\gamma'$  precipitation temperature of  $\text{эп741нп}$  is higher and the  $\gamma'$  amount is more than that of Ren695 or Ren688DT. The liquid segregation behaviors of the three alloys were compared and discussed.

**KEY WORDS** P/M superalloy; thermodynamic calculation; equilibrium phase; precipitation; segregation