

低 Re 镍基单晶高温合金平衡相析出行为的热力学模拟计算

苏香林¹, 孙长波², 许庆彦¹, 柳百成¹

(1. 清华大学 先进成形制造教育部重点实验室, 北京 100084)

(2. 中国航发沈阳黎明航空发动机 (集团) 有限责任公司, 辽宁 沈阳 110043)

摘 要: 基于 Pandat 热力学计算软件及 PanNi 数据库, 采用热力学相平衡计算方法, 研究了合金成分对低铼 DD6 合金平衡相析出行为的影响。结果表明: DD6 合金平衡相主要为 γ 相、 γ' 相、 μ 相及碳化物 MC 和 $M_{23}C_6$, 计算结果与实验结果吻合。 γ' 相析出量主要由 Al、Ta 和 Nb 含量控制, 随 Al、Ta 和 Nb 含量增加, γ' 相析出量显著增加, 固溶温度明显升高, 液相初凝与终凝温度逐渐降低。C 含量决定 MC 和 $M_{23}C_6$ 的析出量, MC 和 $M_{23}C_6$ 析出量随 C 含量增加而增大。 μ 相析出主要受 Re、W、Mo 和 Cr 的影响, 随 Re、W、Mo 和 Cr 含量增加, μ 相开始析出温度显著升高, 析出温度范围明显变宽, 最大析出量明显增大。

关键词: 单晶高温合金; DD6; 平衡相; 热力学计算; Pandat

中图分类号: TG111.5

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)12-3699-16

航空发动机作为飞机的心脏, 被誉为“现代工业皇冠上的明珠”, 是衡量国家综合科技实力和综合国力的重要标志。涡轮叶片是航空发动机的核心热端转动部件, 服役环境恶劣 (高温高压、复杂应力、高速旋转、燃气腐蚀)、结构复杂 (空心薄壁、复杂曲面)、要求严格 (热强性、热稳定性), 其承温能力直接决定航空发动机的热动力效率及推重比^[1-5]。镍基单晶高温合金因具有高的室温和高温强度、良好的抗氧化和抗热腐蚀性能、优异的蠕变与疲劳抗力、良好的组织稳定性和使用可靠性, 成为当前涡轮叶片制造的首选材料^[1-7]。为提高涡轮叶片承温能力及高温蠕变抗力, 以 Re、Ru 和 Ir 的添加为标志, 国外镍基单晶高温合金已发展至第七代^[8-14]。同时, 因 Re、Ru 和 Ir 的储量稀缺和价格昂贵, 通过优化合金成分, 在保证性能水平前提下, 开发低 Re 和无 Re 合金也成为当前单晶高温合金发展重点并取得重要进展^[15-20]。

镍基单晶高温合金成分复杂、组元多达 10 余种、合金化程度高、多组元间交互作用及组成相复杂。复杂多元多相及多组元交互作用对组成相与使役性能调控的复杂性使得单晶高温合金的成分与制备工艺优化极具挑战性。以热动力学数据库为基础的合金成分与制备工艺优化成为解决这一关键问题的有效模式^[21]。

文献[22-35]对 Ni-Fe 基、Fe-Cr-Ni 基、改型 In718、GH648、GH586、FGH96、GH80A、GH4133B、617、690、René104、Inconel740、Inconel617、GH2984、GH720Li、Co-8.8Al-9.8W 等合金平衡相析出规律进行了热力学计算。DD6 合金是我国自主研发的单晶高温合金, 与国外 PWA1484、RenéN5、CMSX-4 等同代单晶高温合金相比, 含 Re 低并具有高的高温强度、优异的综合力学性能和良好的组织稳定性, 被用于我国航空发动机涡轮叶片的制造并投入使用^[36]。当前我国航空发动机面临推重比低、动力不足、服役时间短、性能不稳定等问题, 主要原因是涡轮叶片最终使役性能较差。涡轮叶片最终使役性能取决于叶片合金成分、主强化相及组成相、成型工艺及高温使役过程组织稳定性, 而叶片合金成分直接决定了叶片主强化相及组成相、成型工艺及叶片使役过程组织稳定性。本研究基于 Pandat 热力学计算软件及 PanNi 数据库, 研究合金成分对 DD6 合金平衡相析出的影响, 为叶片合金成分精确控制、主强化相及组成相精确调控、成型工艺优选制定及使役过程组织稳定性预测提供理论依据。

1 计算方法

采用 Pandat 热力学计算软件及 PanNi 数据库进行

收稿日期: 2017-03-31

基金项目: 国家自然科学基金 (51374137, 51171089); 国家科技重大专项 (2012ZX04012-011); 国家重点基础研究发展计划 (“973”计划) (2011CB706801)

作者简介: 苏香林, 男, 1985 年生, 博士生, 清华大学材料学院, 北京 100084, 电话: 010-62794482, E-mail: suxianglin2005@sina.com

热力学相平衡计算。采用热力学方法进行相平衡计算的关键是高精度热力学数据库的建立,将相图与热力学数据相耦合,通过建立合理的热力学模型,为系统中存在的各平衡相提取遵循严格热力学关系的 Gibbs 自由能函数;根据已知低组元系统中各相的热力学模型参数,通过外推方法获得多元多相系统的热力学描述。相平衡计算是在等温等压条件下,根据系统 Gibbs 自由能最小原理确定合金系统中存在的平衡相及其组成,分析温度和合金成分对平衡相析出的影响规律。本研究调用 PanPhaseDiagram 模块将 DD6 合金名义成分(表 1)和温度参数作为输入条件,通过改变合金中其他元素含量,得到可能的平衡相,预测各平衡相析出行为。在改变某一元素含量时,其它元素含量均采用名义成分值。考虑到涡轮叶片成型及服役温度均在 500 °C 以上,计算温度区间设定为 500~1450 °C,步长为 2 °C。

2 计算结果

表 1 DD6 合金的名义化学成分

Table 1 Nominal chemical composition of DD6 alloy (wt%)

Ni	Al	Cr	Co	W	Mo	Ta	Nb	Re	Hf	C
Bal.	5.6	4.3	9.0	8.0	2.0	7.5	0.5	2.0	0.1	0.006

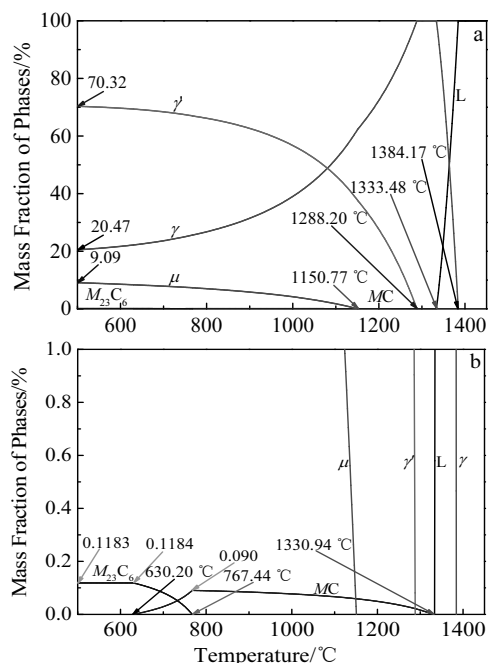


图 1 DD6 合金平衡相析出量与温度关系图及局部放大图

Fig.1 Calculated dependences of mass fraction of all equilibrium phases between 500 °C and 1450 °C in DD6 alloy (a) and its partial enlarged drawing (b)

2.1 DD6 合金热力学平衡相

经计算,得出名义成分 DD6 合金各平衡相析出量与温度的关系,如图 1 所示。DD6 合金平衡相为 γ 相、 γ' 相、 μ 相、碳化物 MC 和 $M_{23}C_6$ 。该合金在温度高于 1384.17 °C 后为液相 L,初晶 γ 相与液相在 1333.48~1384.17 °C 范围内平衡共存,初凝和终凝温度分别为 1384.17 °C 和 1333.48 °C。 γ' 相在 1288.20 °C 析出,析出量随温度降低而逐渐增大,基体 γ 相含量随温度降低而逐渐减小,固溶与终凝温度之差为 45.28 °C。500 °C 对应 γ' 和 γ 相含量分别为 70.32% 和 20.47%。合金在长时效或服役时析出 μ 相, μ 相在低于 1150.7 °C 后析出,析出量随温度降低而逐渐增加,500 °C 对应 μ 相析出量为 9.09%。MC 在 1330.94~630.20 °C 范围内析出,析出量在 767.44 °C 处达到最大,最大析出量为 0.09%。 $M_{23}C_6$ 在低于 767.44 °C 后析出,析出量在 630.20 °C 处达到最大,最大析出量为 0.118%。在 767.44~630.20 °C 范围内,MC 析出量逐渐降低, $M_{23}C_6$ 析出量逐渐增大。

表 2 给出了在计算温度范围内 DD6 合金各平衡相析出量达到最大时对应的温度和平衡成分。Ni、Al、Ta 和 Nb 为 γ' 相主要形成元素, γ' 相中还含有一定量 Co、W、Hf 和少量 Cr、Mo 和 Re。Ta、Nb、Hf 和 C 为碳化物 MC 主要形成元素,MC 中还含有少量 W、Mo 和 Cr。Cr、Mo 和 C 为碳化物 $M_{23}C_6$ 主要形成元素, $M_{23}C_6$ 中还含有一定量 Ni、Co 和少量 W。W、Re、Mo 和 Cr 为 μ 相主要形成元素, μ 相中还含有一定量 Ni 和 Co。

2.2 Al 含量对平衡相析出的影响

图 2 给出了不同含 Al 量的 DD6 合金各平衡相析出量与温度的关系。结合图 1 发现,Al 含量从 5.2% 增加至 6.2%,500 °C 对应 γ' 相析出量由 66.16% 增大至 75.99%,对应 γ 相含量从 25.13% 减小至 13.89%,固溶温度由 1265.42 °C 升高至 1315.14 °C,初凝温度从 1390.06 °C 降低至 1374.74 °C,终凝温度从 1341.08 °C 降低至 1321.95 °C,固溶与终凝温度之差由 75.66 °C 降低至 6.81 °C; μ 相开始析出温度从 1114.18 °C 升高至 1200.33 °C,析出温度范围从 500~1114.18 °C 变宽至 500~1200.33 °C,500 °C 对应 μ 相析出量由 8.6% 增大至 13.89%;MC 开始析出温度从 1304.46 °C 增大至 1330.94 °C,随后减小至 1325.12 °C,MC 完全变为

$M_{23}C_6$ 的温度从 500 °C 增加至 774.94 °C, MC 析出温度范围由 500~1304.46 °C 变窄至 774.94~1325.12 °C; $M_{23}C_6$ 开始析出温度由 716.42 °C 升高至 841.42 °C, $M_{23}C_6$ 析出温度范围由 500~716.42 °C 变宽至 500~841.42 °C。Al 含量为 5.2% 时, MC 在 $M_{23}C_6$ 开始析出温度处及 500 °C 处析出量分别为 0.091% 和 0.007%, $M_{23}C_6$ 在 500 °C 处析出量为 0.11%。Al 含量为 5.6%、5.9% 和 6.2% 时, MC 在 $M_{23}C_6$ 开始析出温度处最大析出量均为 0.090%, $M_{23}C_6$ 在 MC 完全转变温度处析出量从 0.1184% 降低至 0.1167%, $M_{23}C_6$ 在 500 °C 处峰值析出量从 0.1183% 降低至 0.1176%。

2.3 Cr 含量对平衡相析出的影响

图 3 给出了不同含 Cr 量的 DD6 合金各平衡相析出量与温度的关系。Cr 含量分别为 3.8%、4.3% 和 4.8% 时, 500 °C 对应 γ' 相析出量分别为 70.22%、70.32% 和 70.32%, 对应 γ 相含量分别为 21.07%、20.47% 和

19.97%。Cr 含量从 3.8% 增加至 4.8%, 固溶温度由 1294.04 °C 降低至 1282.23 °C, 初凝温度由 1387.46 °C 降低至 1380.91 °C, 终凝温度由 1337.57 °C 降低至 1329.49 °C, 固溶与终凝温度之差由 43.53 °C 增加至 47.26 °C; μ 相开始析出温度由 1139.38 °C 升高至 1160.59 °C, 500 °C 对应 μ 相析出量从 8.58% 增大至 9.60%, μ 相析出温度范围从 500~1139.38 °C 变宽至 500~1160.59 °C; MC 开始析出温度从 1326.41 °C 增大至 1329.86 °C, MC 析出温度范围从 ≤ 500 ~1326.41 °C 变窄至 720.87~1329.86 °C, MC 完全变为 $M_{23}C_6$ 的温度从 ≤ 500 °C 升高至 720.87 °C, $M_{23}C_6$ 析出温度范围从 500~720.05 °C 变宽至 500~805.93 °C。Cr 含量为 3.8% 时, MC 在 $M_{23}C_6$ 开始析出温度处和 500 °C 处析出量分别为 0.092% 和 0.0119%, $M_{23}C_6$ 在 500 °C 处析出量为 0.1048%。Cr 含量为 4.3% 时, MC 在 $M_{23}C_6$ 开始析出温度处最大析出量为 0.090%, $M_{23}C_6$ 在 MC 完

表 2 DD6 合金各平衡相最大析出量对应的温度和平衡成分

Table 2 Calculated temperatures and chemical composition corresponding to the maximum precipitation amount of equilibrium phases in DD6 alloy (wt%)

Phase	Temperature/°C	Ni	Al	Cr	Co	W	Mo	Ta	Nb	Re	Hf	C
γ	1333.48	60.99	5.6	4.3	9.0	8.0	2.0	7.5	0.5	2.0	0.1	0.006
γ'	500	70.09	7.79	0.93	3.21	5.63	0.84	10.66	0.71	0.0008	0.14	-
MC	767.44	-	-	0.065	-	0.989	0.248	38.842	3.272	-	50.253	6.332
$M_{23}C_6$	630.20	10.63	-	55.71	8.67	0.25	19.70	Trace	Trace	0.009	-	5.03
μ	500	9.33	-	7.38	16.46	31.32	13.75	Trace	Trace	21.76	-	-

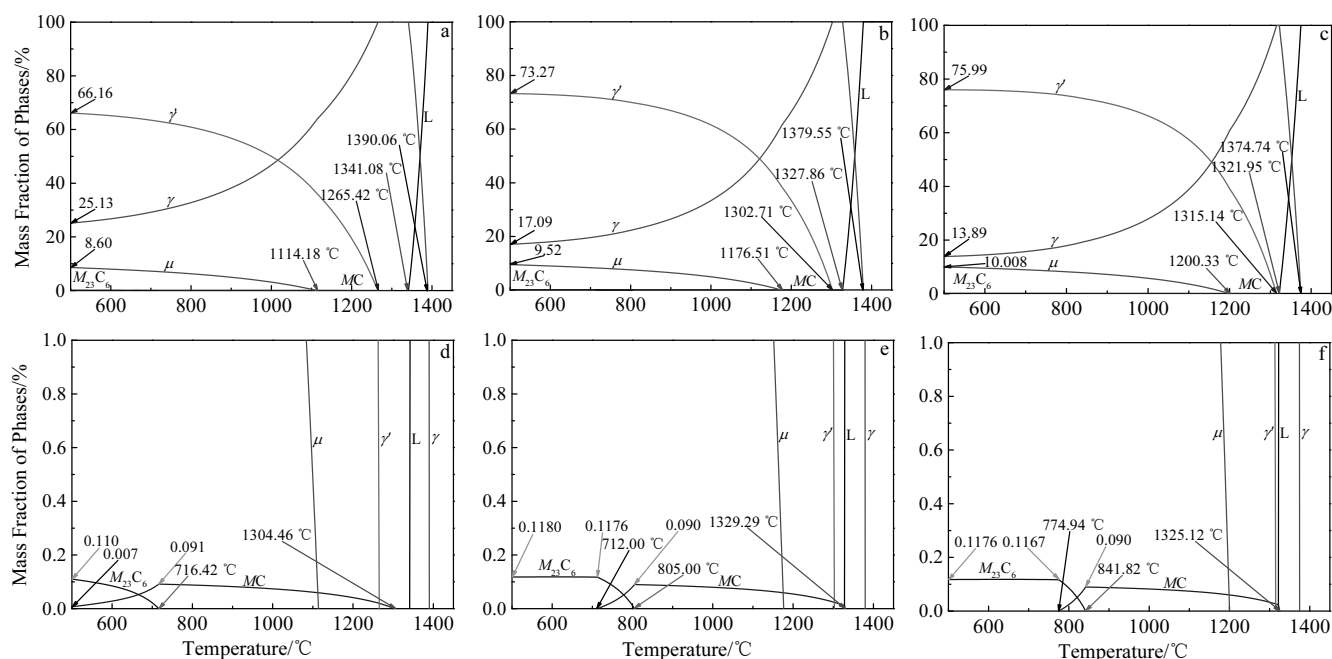


图 2 不同含 Al 量的 DD6 合金各平衡相析出量与温度的关系图及对应的局部放大图

Fig.2 Effect of Al content on the precipitaton temperature and mass fraction of all equilibrium phases in DD6 alloy (a~c) and the corresponding partial enlarged drawing (d~f): (a, d) 5.2% Al, (b, e) 5.9% Al, and (c, f) 6.2% Al

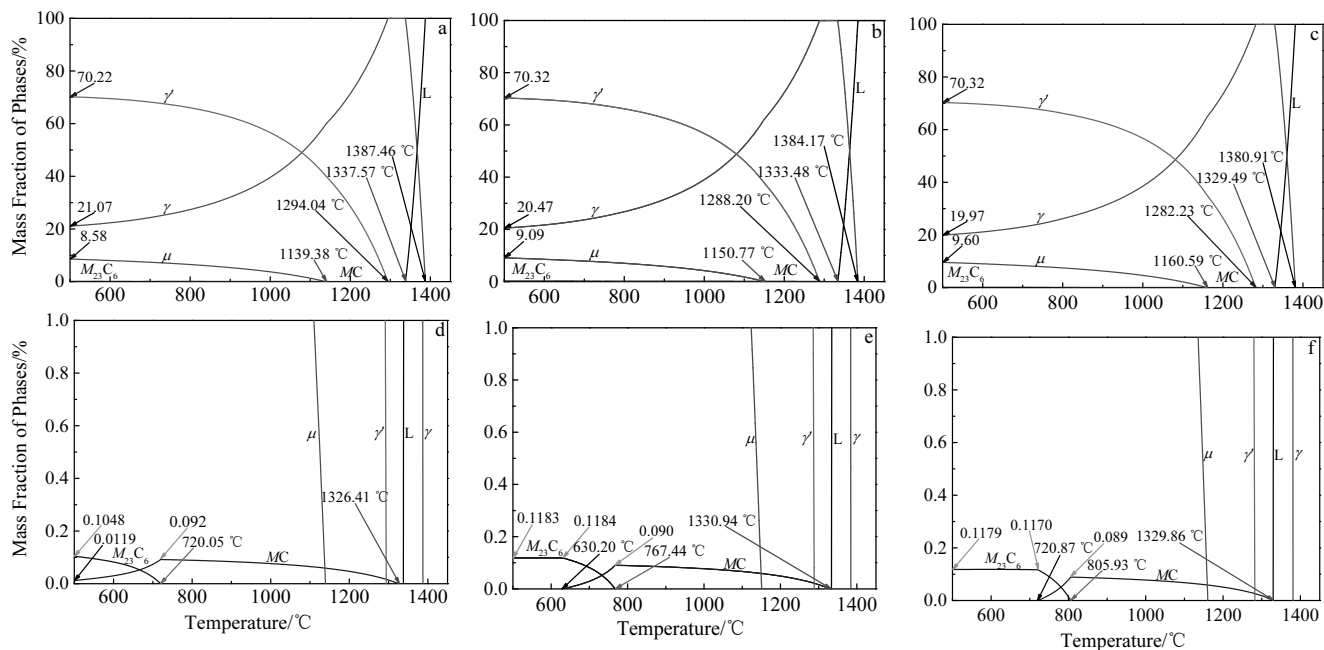


图3 不同含Cr量的DD6合金各平衡相析出量与温度的关系图及对应的局部放大图

Fig.3 Effect of Cr content on the precipitation temperature and mass fraction of all equilibrium phases in DD6 alloy (a~c) and the corresponding partial enlarged drawing (d~f): (a, d) 3.8% Cr, (b, e) 4.3% Cr, and (c, f) 4.8% Cr

全转变温度处和 500 °C 处析出量分别为 0.1184% 和 0.1183%。Cr 含量 4.8% 时, MC 在 $M_{23}C_6$ 开始析出温度处最大析出量为 0.089%, $M_{23}C_6$ 在 MC 完全转变温度处和 500 °C 处析出量分别为 0.1170% 和 0.1179%。

2.4 Co 含量对平衡相析出的影响

图 4 给出了不同含 Co 量的 DD6 合金各平衡相析出量与温度的关系。Co 含量由 8.5% 增加至 9.5%, 500 °C 对应 γ' 相析出量从 70.6% 减小至 70.06%, 对应 γ 相含量从 20.3% 增大至 20.63%, 固溶温度由 1289.95 °C 降低至 1286.46 °C, 初凝温度由 1384.78 °C 降低至 1383.57 °C, 终凝温度从 1335.06 °C 降低至 1331.97 °C, 固溶与终凝温度之差从 45.11 °C 略微增大至 45.51 °C; μ 相开始析出温度由 1150.35 °C 略微升高至 1151.16 °C, 500 °C 对应 μ 相析出量由 8.99% 增大至 9.19%, μ 相析出温度范围由 500~1150.35 °C 变宽至 500~1151.16 °C。Co 含量由 8.5% 增加至 9.5%, MC 析出温度从 1325.62 °C 增大至 1332.23 °C, MC 析出温度范围由 655.29~1325.62 °C 变宽至 602.06~1332.23 °C, MC 完全变为 $M_{23}C_6$ 的转变温度由 655.29 °C 降低至 602.06 °C, $M_{23}C_6$ 析出温度从 778.15 °C 降低至 756.63 °C, $M_{23}C_6$ 析出温度范围 500~778.15 °C 变窄至 500~756.63 °C, MC 在 $M_{23}C_6$ 开始析出温度处最大析出量从 0.090% 略微增大至 0.091%, $M_{23}C_6$ 在 MC 完全转变温度处最大析出量从 0.1182% 略微增加至 0.1186%, $M_{23}C_6$ 在 500

°C 处最大析出量均为 0.1183%。

2.5 Ta 含量对平衡相析出的影响

图 5 给出了不同含 Ta 量的 DD6 合金中各平衡相析出量与温度的关系。结合图 1 得出, Ta 含量由 6% 增加至 8.3%, 500 °C 对应 γ' 相析出量从 68.22% 增大至 71.37%, 对应 γ 相含量由 23.63% 减小至 18.82%, 固溶温度由 1271.30 °C 明显升高至 1295.28 °C, 初凝温度从 1393.45 °C 降低至 1379.01 °C, 终凝温度由 1346.99 °C 降低至 1326.50 °C, 固溶与终凝温度之差由 75.69 °C 降低至 31.22 °C。Ta 含量由 6% 增加至 8.3%, μ 相开始析出温度从 1105.16 °C 升高至 1172.50 °C, 500 °C 对应 μ 相析出量由 8.03% 增大至 9.70%, μ 相析出温度范围由 500~1105.16 °C 变宽至 500~1172.50 °C; MC 析出温度先从 1291.98 °C 增大至 1330.94 °C 后略减小至 1328.13 °C, MC 析出温度范围由 533.58~1291.58 °C 变窄至 659.81~1328.13 °C, MC 完全变为 $M_{23}C_6$ 的转变温度从 533.58 °C 升高至 659.81 °C, MC 在 $M_{23}C_6$ 开始析出温度处最大析出量从 0.088% 略微增大至 0.091%; $M_{23}C_6$ 析出温度范围先由 500~768.25 °C 变窄至 500~767.44 °C 后变宽至 500~768.06 °C, $M_{23}C_6$ 开始析出温度先由 768.25 °C 减小至 767.44 °C 后升高至 768.06 °C。Ta 含量为 6% 和 6.8% 时, $M_{23}C_6$ 在 MC 完全转变温度处析出量均为 0.1187%, $M_{23}C_6$ 在 500 °C 处析出量分别为 0.1188% 和 0.1185%。Ta 含量为 7.5% 和

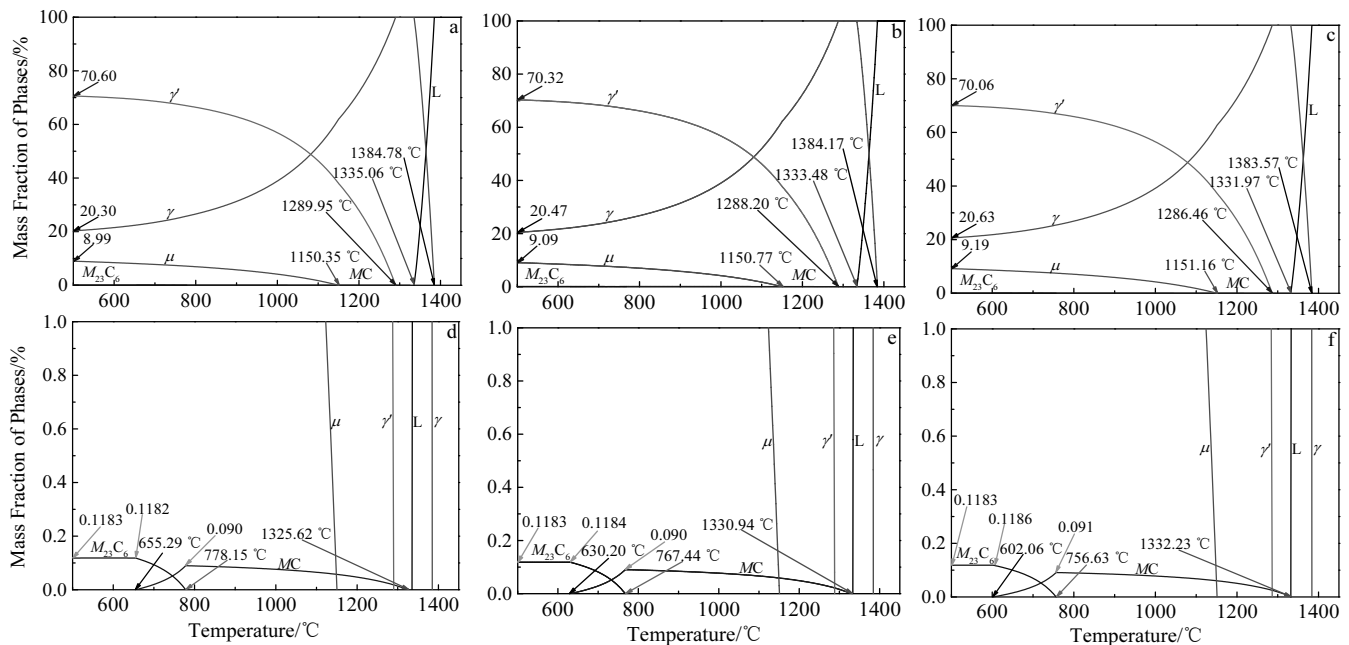


图 4 不同含 Co 量的 DD6 合金各平衡相析出量与温度的关系图及对应的局部放大图

Fig.4 Effect of Co content on the precipitation temperature and mass fraction of all equilibrium phases in DD6 alloy (a~c) and the corresponding partial enlarged drawing (d~f): (a, d) 8.5% Co, (b, e) 9% Co, and (c, f) 9.5% Co

8.3%时, $M_{23}C_6$ 在 MC 完全转变温度处最大析出量分别为 0.1184%和 0.1182%, $M_{23}C_6$ 在 500 °C 处析出量分别为 0.1183%和 0.1181%。

2.6 W 含量对平衡相析出的影响

图 6 给出了不同含 W 量的 DD6 合金各平衡相析出量与温度的关系。W 含量从 7%增加至 9%, 500 °C 对应 γ' 相析出量由 69.56%增大至 70.99%, 对应 γ 相含量从 22.15%减小至 18.81%, 固溶温度从 1287.18 °C 升高至 1288.62 °C, 初凝温度从 1386.32 °C 降低至 1381.82 °C, 终凝温度从 1336.60 °C 降低至 1330.35 °C, 固溶与终凝温度之差从 49.42 °C 降低至 41.73 °C; μ 相开始析出温度从 1111.65 °C 明显升高至 1185.20 °C, 500 °C 对应 μ 相析出量从 8.17%增大至 10.08%, μ 相析出温度范围由 500~1111.65 °C 变宽至 500~1185.20 °C。W 含量从 7%增加至 9%, MC 开始析出温度从 1320.78 °C 增大至 1331.02 °C, MC 完全变为 $M_{23}C_6$ 的转变温度从 571.53 °C 升高至 666.75 °C, MC 析出温度范围从 571.53~1320.78 °C 变窄至 666.75~1331.02 °C, $M_{23}C_6$ 开始析出温度从 755.78 °C 升高至 778.08 °C, $M_{23}C_6$ 析出温度范围由 500~755.78 °C 变宽至 500~778.08 °C。W 含量为 7%和 8%时, MC 在 $M_{23}C_6$ 开始析出温度处最大析出量均为 0.090%; $M_{23}C_6$ 在 MC 完全转变温度处最大析出量分别为 0.1187%和

0.1184%, $M_{23}C_6$ 在 500 °C 处析出量分别为 0.1186%和 0.1183%。W 含量为 9%时, MC 在 $M_{23}C_6$ 开始析出温度处最大析出量为 0.091%; $M_{23}C_6$ 在 MC 完全转变温度处最大析出量为 0.1181%, $M_{23}C_6$ 在 500 °C 处析出量为 0.1183%。

2.7 Mo 含量对平衡相析出的影响

图 7 给出了不同含 Mo 量的 DD6 合金各平衡相析出量与温度的关系。Mo 含量从 1.5%增加至 2.5%, 500 °C 对应 γ' 相析出量由 69.98%增大至 70.63%, 对应 γ 相含量由 21.70%减小至 19.21%, 固溶温度从 1290.96 °C 降低至 1285.26 °C, 初凝温度从 1386.71 °C 降低至 1381.58 °C, 终凝温度从 1336.60 °C 降低至 1330.53 °C, 固溶与终凝温度之差从 45.64 °C 略微降低至 45.27 °C, μ 相开始析出温度由 1133.28 °C 升高至 1166.20 °C, 500 °C 对应 μ 相析出量从 8.20%增大至 10.05%, μ 相析出温度范围从由 500~1133.28 °C 变宽至 500~1166.20 °C。Mo 含量由 1.5%增加至 2.5%时, MC 开始析出温度从 1329.19 °C 增大至 1330.49 °C, MC 析出温度范围由 578.74~1329.19 °C 变窄至 666.02~1330.49 °C, MC 完全变为 $M_{23}C_6$ 的转变温度从 578.74 °C 升高至 666.02 °C, $M_{23}C_6$ 析出温度范围由 500~745.21 °C 变宽至 500~783.93 °C。Mo 含量为 1.5%时, MC 在 $M_{23}C_6$ 开始析出温度处最大析出量为 0.091%, $M_{23}C_6$ 在 MC 完

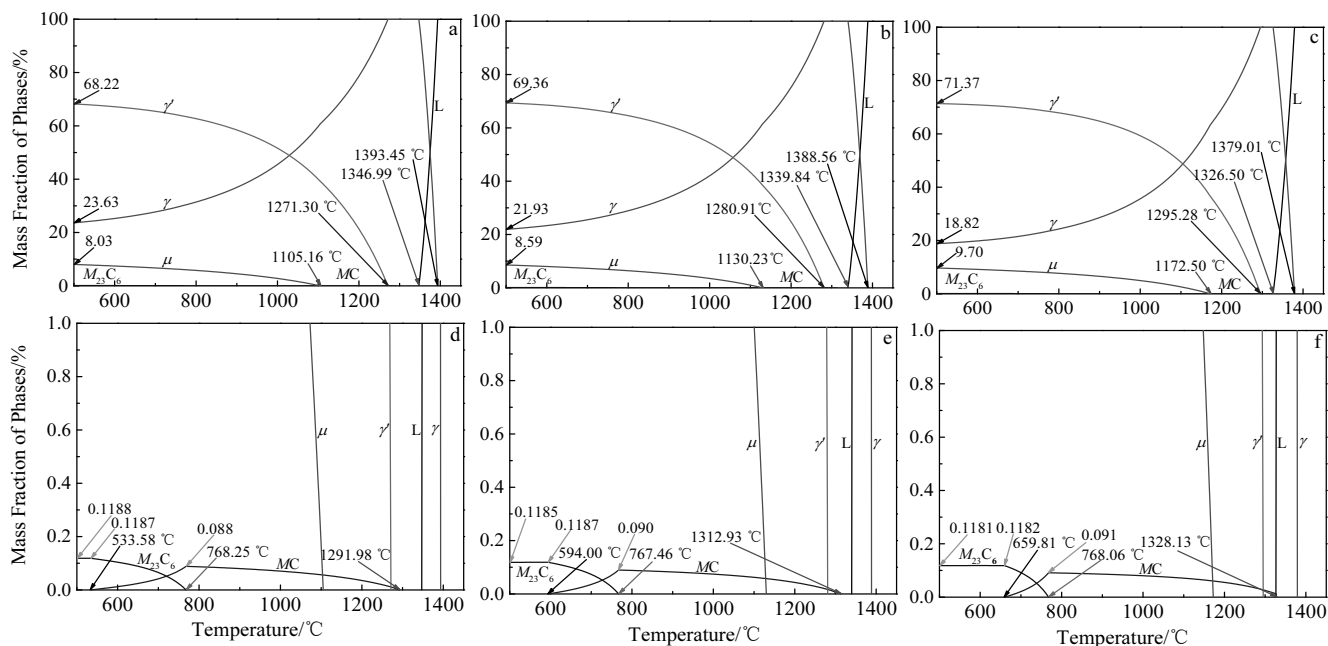


图 5 不同含 Ta 量的 DD6 合金各平衡相析出量与温度的关系图及对应的局部放大图

Fig.5 Effect of Ta content on the precipitation temperature and mass fraction of all equilibrium phases in DD6 alloy (a~c) and the corresponding partial enlarged drawing (d~f): (a, d) 6% Ta, (b, e) 6.8% Ta, and (c, f) 8.3% Ta

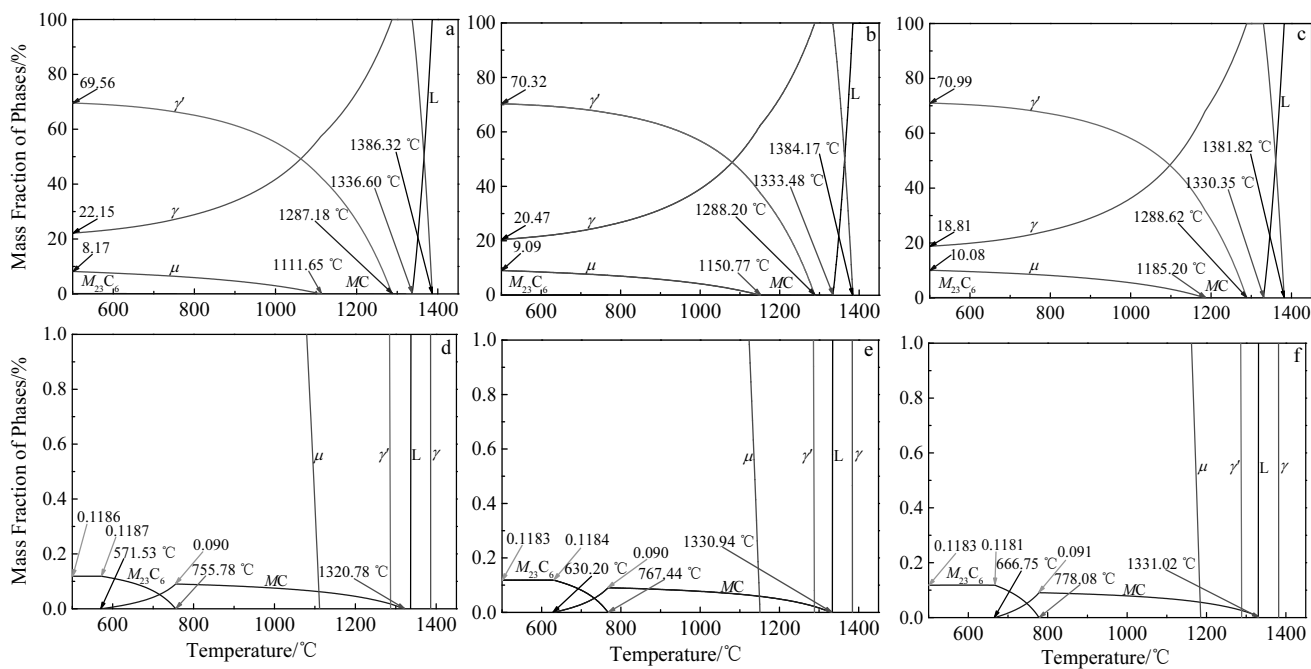


图 6 不同含 W 量的 DD6 合金各平衡相析出量与温度的关系图及对应的局部放大图

Fig.6 Effect of W content on the precipitation temperature and mass fraction of all equilibrium phases in DD6 alloy (a~c) and the corresponding partial enlarged drawing (d~f): (a, d) 7% W, (b, e) 8% W, and (c, f) 9% W

全转变温度处及 500 °C 处析出量分别为 0.1186% 和 0.1187%。Mo 含量为 2% 和 2.5% 时, MC 在 $M_{23}C_6$ 开始析出温度处最大析出量均为 0.090%, $M_{23}C_6$ 在 MC 完全转变温度处最大析出量分别为 0.1184% 和

0.1182%, $M_{23}C_6$ 在 500 °C 处最大析出量均为 0.1183%。

2.8 Nb 含量对平衡相析出的影响

图 8 给出了不同含 Nb 量的 DD6 合金各平衡相析出量与温度的关系。结合图 1 得出, Nb 含量由 0 增加

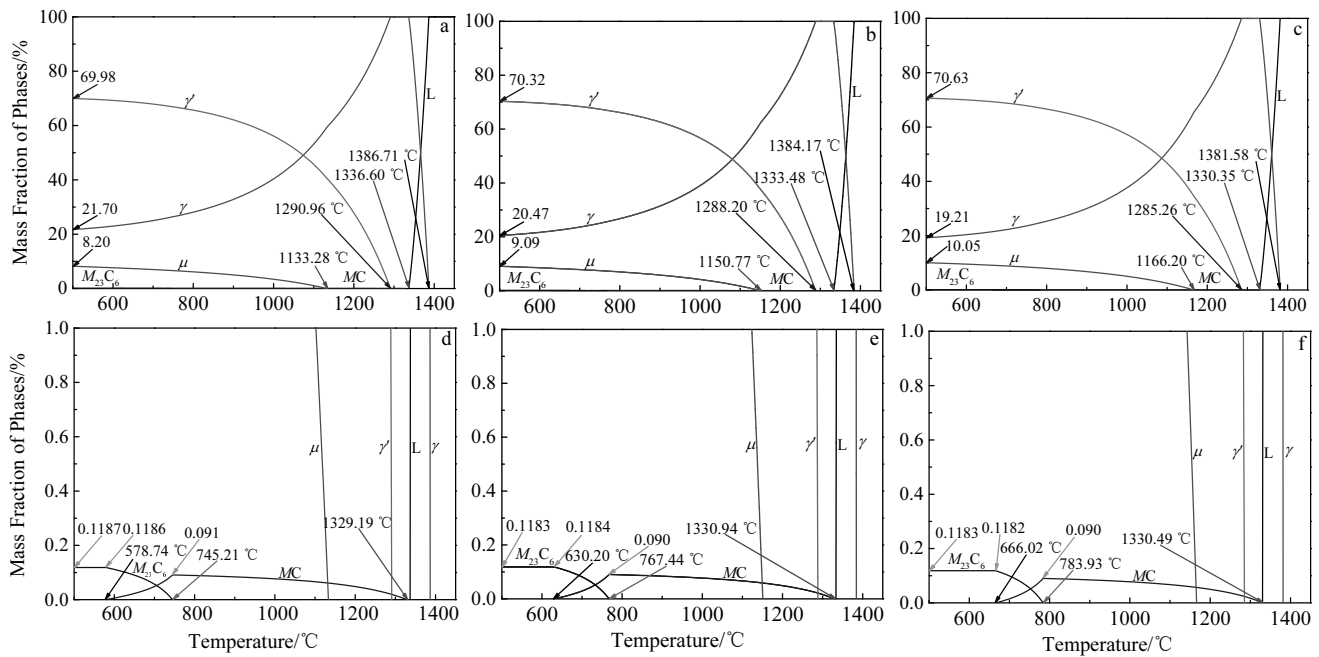


图 7 不同含 Mo 量的 DD6 合金各平衡相析出量与温度的关系图及对应的局部放大图

Fig.7 Effect of Mo content on the precipitation temperature and mass fraction of all equilibrium phases in DD6 alloy (a~c) and the corresponding partial enlarged drawing (d~f): (a, d) 1.5% Mo, (b, e) 2% Mo, and (c, f) 2.5% Mo

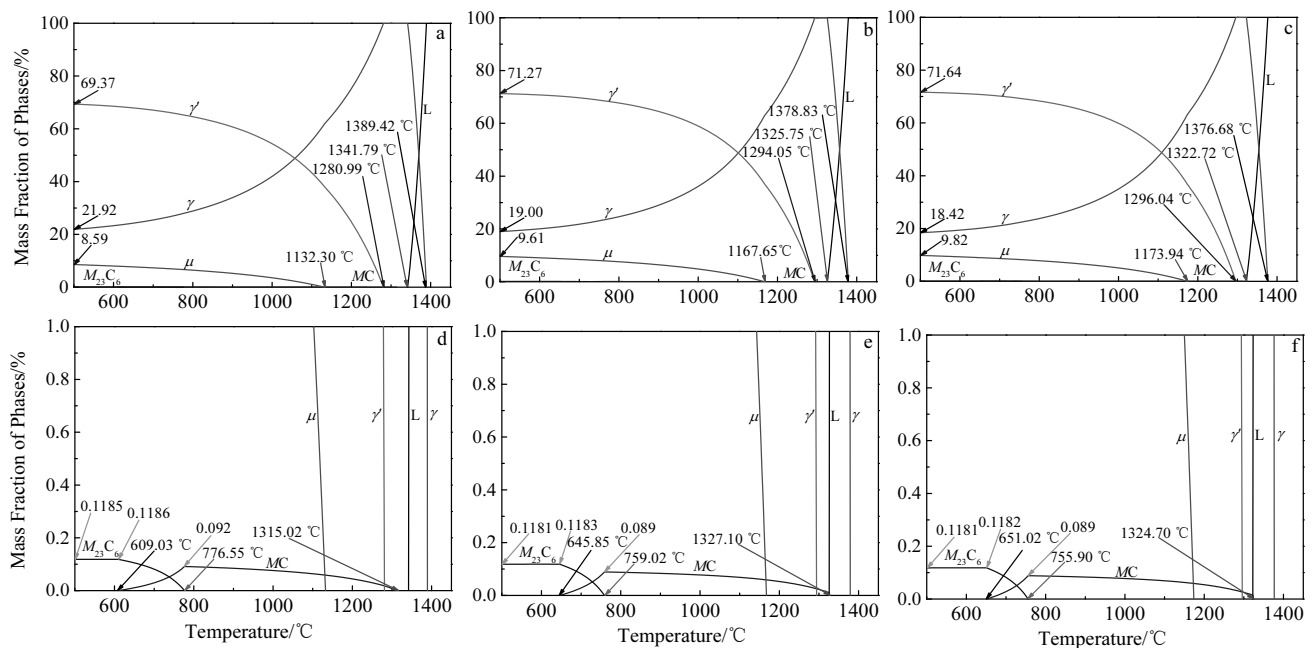


图 8 不同含 Nb 量的 DD6 合金各平衡相析出量与温度的关系图及对应的局部放大图

Fig.8 Effect of Nb content on the precipitation temperature and mass fraction of all equilibrium phases in DD6 alloy (a~c) and the corresponding partial enlarged drawing (d~f): (a, d) 0% Nb, (b, e) 1% Nb, and (c, f) 1.2% Nb

至 1.2%，500 °C 对应 γ' 相析出量从 69.37% 增大至 71.64%，对应 γ 相含量从 21.92% 减小至 18.42%，固溶温度从 1280.99 °C 升高至 1296.04 °C，初凝温度从 1389.42 °C 降低至 1376.68 °C，终凝温度从 1341.79 °C

降低至 1322.72 °C，固溶与终凝温度之差从 60.8 °C 降低至 26.68 °C。Nb 含量由 0 增加至 1.2%， μ 相开始析出温度从 1132.30 °C 提高至 1173.94 °C，500 °C 对应 μ 相析出量从 8.59% 增大至 9.82%， μ 相析出温度范围由

500~1132.30 °C 变宽至 500~1173.94 °C; MC 开始析出温度先从 1315.02 °C 增大至 1330.94 °C 后减小至 1324.70 °C, MC 完全变为 $M_{23}C_6$ 的转变温度从 609.03 °C 升高至 651.02 °C, MC 析出温度范围先从 609.03~1315.02 °C 略微变窄至 630.20~1330.94 °C 后明显变窄至 651.02~1324.70 °C, $M_{23}C_6$ 开始析出温度从 776.55 °C 降低至 755.90 °C, $M_{23}C_6$ 析出温度范围由 500~776.55 °C 变窄至 500~755.90 °C。Nb 含量为 0、0.5%、1.0% 和 1.2% 时, MC 在 $M_{23}C_6$ 开始析出温度处最大析出量分别为 0.092%、0.090%、0.089% 和 0.089%, $M_{23}C_6$ 在 MC 转变温度处最大析出量分别为 0.1186%、0.1184%、0.1183% 和 0.1182%。

2.9 Re 含量对平衡相析出的影响

图 9 给出了不同含 Re 量的 DD6 合金各平衡相析出量与温度的关系。Re 含量由 1.6% 增加至 2.4%, 500 °C 对应 γ' 相析出量从 70.80% 减小至 69.86%, 对应 γ 相含量从 21.16% 减小至 19.83%, 固溶温度从 1289.24 °C 降低至 1287.12 °C, 初凝温度由 1383.83 °C 升高至 1384.51 °C, 终凝温度由 1333.94 °C 略微降低至 1333.05 °C, 固溶与终凝温度之差由 44.69 °C 增大至 45.93 °C; μ 相开始析出温度由 1120.98 °C 升高至 1175.28 °C, 500 °C 对应 μ 相析出量由 7.91% 增大至 10.18%, μ 相析出温度范围由 500~1120.98 °C 变宽至 500~1175.28 °C。Re 含量由 1.6% 增加至 2.4%, MC 开始析出温度从 1327.02 °C 升高至 1333.16 °C, MC 析出温度范围由

644.13~1327.02 °C 变宽至 617.35~1333.16 °C, MC 完全变为 $M_{23}C_6$ 的转变温度从 644.13 °C 降低至 617.35 °C, $M_{23}C_6$ 析出温度范围由 500~644.13 °C 变窄至 500~617.35 °C, MC 在 $M_{23}C_6$ 开始析出温度处最大析出量均为 0.090%。Re 含量分别为 1.6%、2.0% 和 2.4% 时, $M_{23}C_6$ 在 MC 完全转变温度处析出量分别为 0.1183%、0.1184% 和 0.1185%, 在 500 °C 处对应析出量均为 0.1183%。

2.10 Hf 含量对平衡相析出的影响

图 10 给出了不同含 Hf 量的 DD6 合金各平衡相析出量与温度的关系。Hf 含量由 0.05% 增加至 0.14%, 500 °C 对应 γ' 相析出量从 70.14% 略微增加至 70.39%, 对应 γ 相含量由 20.71% 减小至 20.37%, 固溶温度从 1287.88 °C 升高至 1288.34 °C, 终凝温度从 1337.47 °C 降低至 1332.01 °C, 初凝温度从 1385 °C 降低至 1383.82 °C, 固溶与终凝温度之差由 49.59 °C 减小至 43.67 °C; μ 相开始析出温度由 1148.15 °C 升高至 1151.86 °C, 500 °C 对应 μ 相析出量从 9.03% 略微增大至 9.12%, μ 相析出温度范围从 500~1148.15 °C 变宽至 500~1151.86 °C。Hf 含量由 0.05% 增加至 0.14%, MC 开始析出温度从 1298.08 °C 升高至 1332.7 °C, MC 析出温度范围由 855.54~1298.08 °C 变宽至 500~1332.7 °C, MC 完全变为 $M_{23}C_6$ 的转变温度从 855.54 °C 降低至 500 °C, $M_{23}C_6$ 析出温度范围由 500~863.22 °C 变窄至 500~716 °C, MC 在 $M_{23}C_6$ 开始析出温度处最大析出量由 0.078% 增

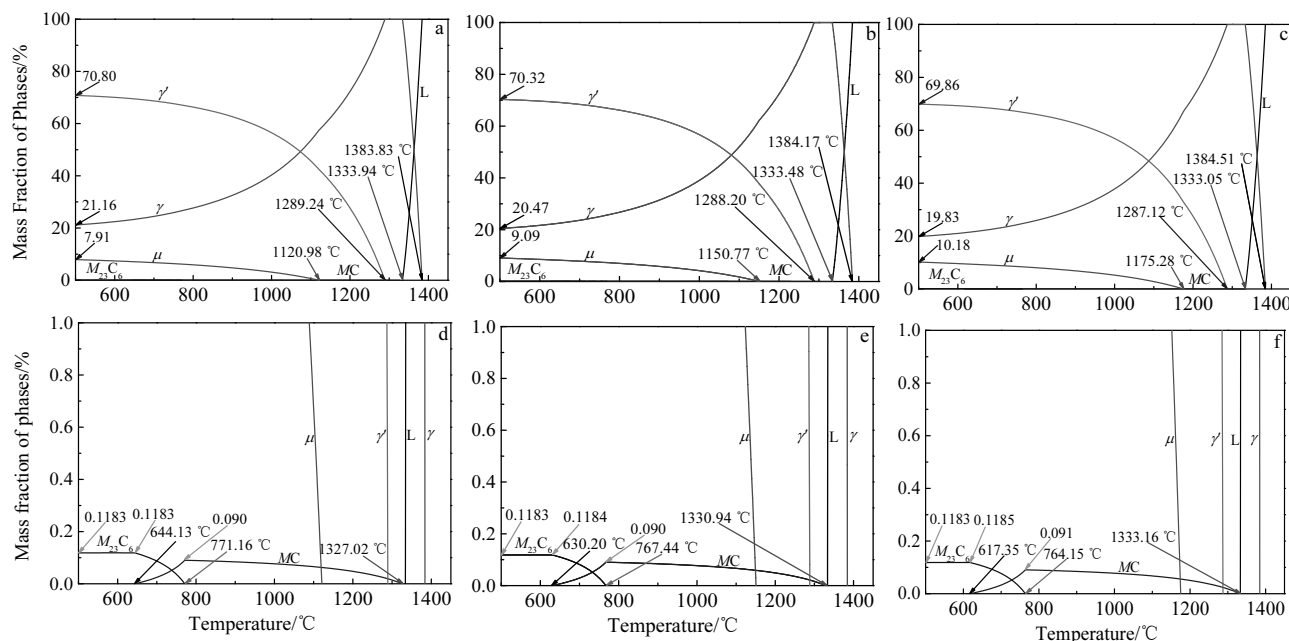


图 9 不同含 Re 量的 DD6 合金各平衡相析出量与温度的关系图及对应的局部放大图

Fig.9 Effect of Re content on the precipitation temperature and mass fraction of all equilibrium phases in DD6 alloy (a~c) and the corresponding partial enlarged drawing (d~f): (a, d) 1.6% Re, (b, e) 2.0% Re, and (c, f) 2.4% Re

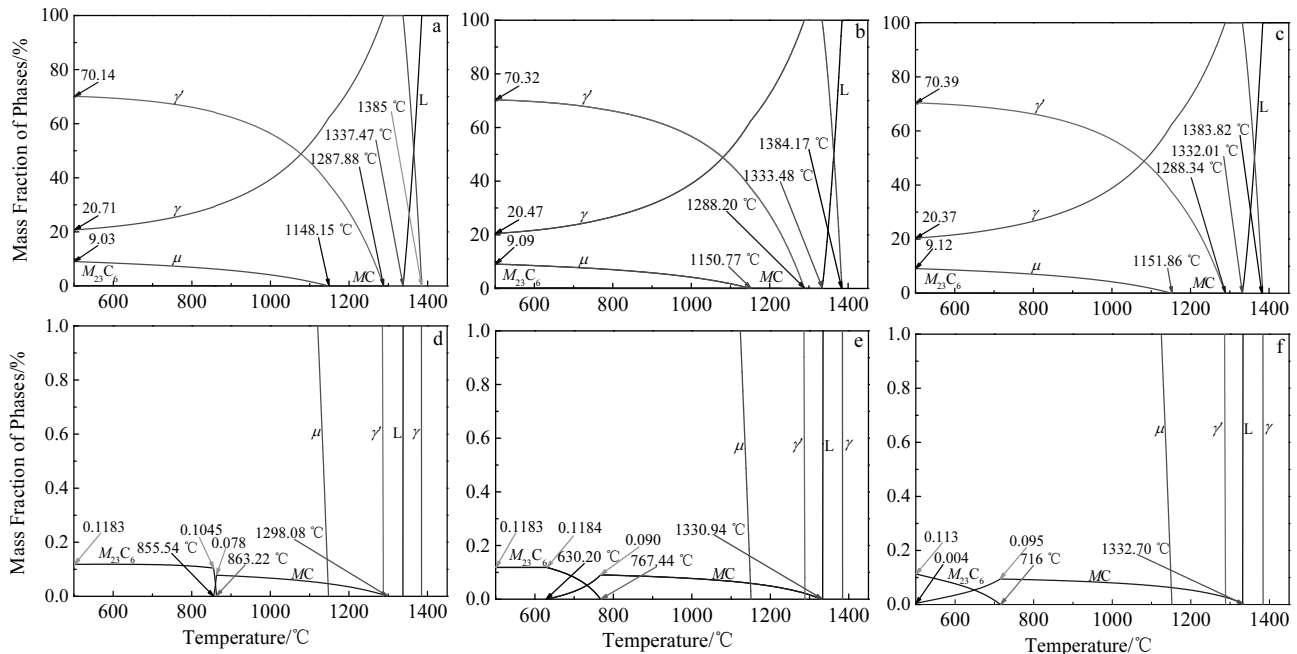


图 10 不同含 Hf 量的 DD6 合金各平衡相析出量与温度的关系图及对应的局部放大图

Fig.10 Effect of Hf content on the precipitation temperature and mass fraction of all equilibrium phases in DD6 alloy (a~c) and the corresponding partial enlarged drawing (d~f): (a, d) 0.05% Hf, (b, e) 0.1% Hf, and (c, f) 0.14% Hf

加至 0.095%。Hf 含量为 0.05%和 0.1%时, $M_{23}C_6$ 在 MC 完全转变温度处的析出量分别为 0.1045%和 0.1184%, 在 500 °C 处对应析出量均为 0.1183%。Hf 含量为 0.14%时, $M_{23}C_6$ 和 MC 在 500 °C 处最大析出量分别为 0.113%和 0.004%。

2.11 C 含量对平衡相析出的影响

图 11 为不同含 C 量的 DD6 合金各平衡相析出量与温度的关系图。结合图 1 发现, C 含量从 0.001%增加到 0.034%, 500 °C 对应 γ' 相析出量由 70.34%略微减小至 70.23%, 对应 γ 相含量由 20.48%略微减小至 20.41%, 固溶温度由 1288.52 °C降低至 1286 °C, 初凝温度由 1384.52 °C降低至 1382.20 °C, 终凝温度由 1335.24 °C增加至 1337.06 °C, 固溶与终凝温度之差由 46.72 °C增加至 51.06 °C; μ 相开始析出温度由 1152 °C降低至 1144.67 °C, 500 °C 对应 μ 相析出量从 9.16%减小至 8.70%, μ 相析出温度范围由 500~1152 °C变窄至 500~1144.67 °C。C 含量由 0.001%增加至 0.034%, MC 开始析出温度从 1152 °C显著升高到 1356 °C, MC 析出温度范围由 642~1152 °C明显变宽至 535.97~1356 °C, MC 完全变为 $M_{23}C_6$ 的转变温度从 642 °C降低至 535.97 °C, MC 在 $M_{23}C_6$ 开始析出温度处最大析出量从 0.015%明显增加至 0.5105%; $M_{23}C_6$ 开始析出温度从 680 °C升高至 846.39 °C, $M_{23}C_6$ 析出温度范围由

500~680 °C变宽至 500~846.39 °C, $M_{23}C_6$ 在 MC 完全转变温度处析出量由 0.0190%增大至 0.6722%, $M_{23}C_6$ 在 500 °C 处析出量由 0.0197%增大至 0.6735%。C 含量为 0.001%和 0.034%时, $M_{23}C_6$ 最大析出量出现在 500 °C 处。C 含量为 0.006%和 0.02%时, $M_{23}C_6$ 最大析出量出现在 MC 完全转变温度处。

3 实验验证

3.1 实验方法

选取表 1 所示名义成分 DD6 合金进行实验验证。先采用真空感应熔炼法制备母合金锭, 然后在 Bridgman 定向凝固炉中采用螺旋选晶法制备单晶试棒, 试棒尺寸为 $\Phi 15 \text{ mm} \times 160 \text{ mm}$, 浇注温度 1570 °C, 抽拉速率 3.5 mm/min。采用劳埃背散射法测定试棒取向, 选取[001]取向偏离主应力轴小于 10°的试棒并用线切割将试棒切成尺寸为 $\Phi 3 \text{ mm} \times 2.5 \text{ mm}$ 和 $\Phi 15 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ 的试样分别用于热分析和热处理。

热分析试样经金相砂纸去掉线切割划痕并用丙酮乙醇超声清洗后, 采用 TGA/DSC 3+同步热分析仪对其进行差式扫描量热 (DSC) 分析。DSC 测试前, 先用高纯 Ni 校正 DSC 系统, 升温速率 20 °C/min。DSC 测试时, 用高纯 Ar 进行气氛保护, 流量为 50 mL/min, 程序控温具体为: 以 20 °C/min 的升温速率从室温升温

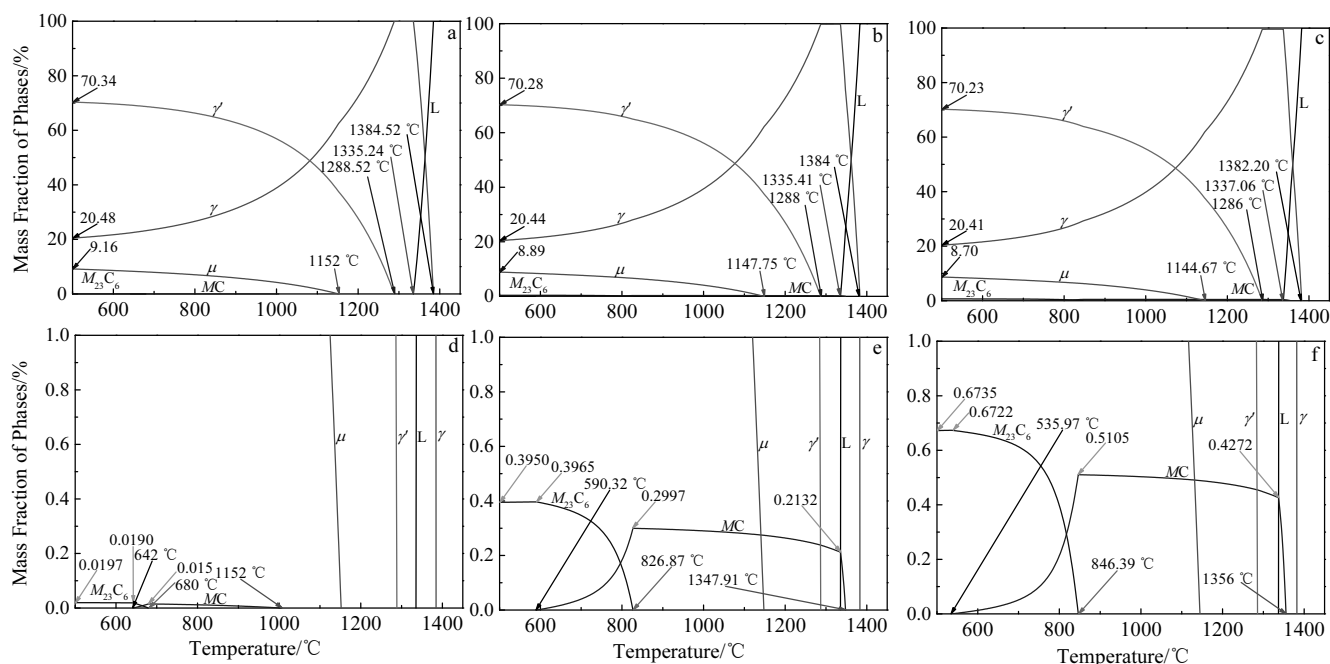


图 11 不同含 C 量的 DD6 合金各平衡相析出量与温度的关系图及对应的局部放大图

Fig.11 Effect of C content on the precipitation temperature and mass fraction of all equilibrium phases in DD6 alloy (a~c) and the corresponding partial enlarged drawing (d~f): (a, d) 0.001% C, (b, e) 0.02% C, and (c, f) 0.034% C

至 850 °C 并在 850 °C 保温 10 min, 接着以 5 °C/min 的升温速率从 850 °C 升温至 1450 °C 并在 1450 °C 保温 10 min, 然后以 5 °C/min 的降温速率从 1450 °C 降温至 850 °C, 最后以 20 °C/min 的降温速率从 850 °C 降温至室温。

热处理试样经丙酮乙醇超声清洗后进行石英真空封管, 石英管经抽真空并充高纯 Ar 以保护试样, 真空度约 1×10^{-5} Pa。封管试样热处理均在 KSL-1700X 箱式炉内进行, 升温速率 3 °C/min, 控温精度 ± 3 °C, 热处理完成后将封管试样取出空冷 (AC)。基于计算结果及 DSC 分析, DD6 合金固溶热处理制度定为 1290 °C/1 h+1300 °C/2 h+1315 °C/4 h AC。为验证合金元素在 γ 与 γ' 相间配分及 μ 相析出, 采取的热处理制度分别为 1290 °C/1 h+1300 °C/2 h+1315 °C/4 h AC+1120 °C/4 h AC+870 °C/256 h AC (A) 和 1290 °C/1 h+1300 °C/2 h+1315 °C/4 h AC+1120 °C/4 h AC+870 °C/32 h AC+1100 °C/1000 h AC (B)。

将铸态及热处理后的试样经金相研磨及抛光后进行电解腐蚀和化学腐蚀, 电解腐蚀和化学腐蚀液分别为 150 mL H_3PO_4 +10 mL H_2SO_4 +15 g CrO_3 和 2.5 g $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ +30 mL HCl +70 mL $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 。采用金相显微镜 (OM) 配有能谱仪 (EDS) 的场发射扫描电 (FEG-SEM) 进行微观组织表征。采用电子探针

(EPMA) 和三维原子探针 (3DAP) 分别进行微区成分和相成分分析。使用图像处理软件 Image-Pro Plus 6.0 测量 γ' 相的尺寸及体积分数。

3.2 实验结果

图 12a 为名义成分 DD6 合金铸态组织 OM 图。合金铸态组织为典型的枝晶组织, 枝晶间白色相为 γ/γ' 共晶, 一次枝晶臂间距约为 350 μm , γ/γ' 共晶尺寸约为 31.57 μm , 体积分数约为 3.73%。图 12b 为铸态合金低倍组织 FEG-SEM 图。枝晶组织由枝晶干、枝晶间和共晶组成。图 12c 和 12d 分别为图 12b 中 A (枝晶干) 和 B (枝晶间) 处高倍 FEG-SEM 图。枝晶干为尺寸较小近立方状 γ' 相和少量尺寸为 20~50 nm 的球形 γ' 相, 枝晶间为粗大块状 γ' 相。枝晶干 γ' 相尺寸分布在 150~1600 nm 之间, 平均尺寸为 520.72 ± 200.26 nm。枝晶间 γ' 相尺寸分布在 0.4~9.6 μm 之间, 平均尺寸为 2.68 ± 1.64 μm 。表 3 为铸态合金枝晶干、枝晶间和共晶成分 EPMA 定量分析结果。W、Re 和 Co 富集在枝晶干, 其含量按枝晶干→枝晶间→共晶依次减少。Ni、Al、Ta、Nb、Hf、Cr 和 Mo 富集在枝晶间或共晶中, Ni 含量按共晶→枝晶干→枝晶间, Al 和 Ta 含量按共晶→枝晶间→枝晶干, Cr 和 Mo 含量按枝晶间→枝晶干→共晶, Nb 和 Hf 含量按枝晶间→枝晶干→共晶依次减小。

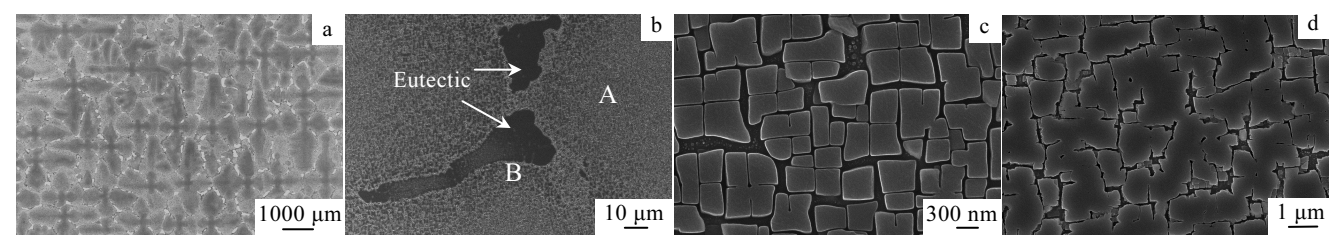


图 12 铸态 DD6 合金显微组织的 OM 和 FEG-SEM 图

Fig.12 OM (a) and FEG-SEM (b~d) images of microstructure for as-cast DD6 alloy; the magnified images of position A (c) and position B (d) in Fig.12b

表 3 铸态 DD6 合金枝晶干、枝晶间和共晶成分 EPMA 定量分析结果

Table 3 EPMA quantitatively determined composition in dendritic cores, interdendritic areas and γ/γ' eutectic of as-cast DD6 alloy (wt%)										
Region	Ni	Al	Cr	Co	W	Mo	Ta	Nb	Re	Hf
Dendritic cores	65.069±0.290	6.114±0.033	3.838±0.011	9.231±0.085	8.351±0.034	1.410±0.005	4.611±0.080	0.381±0.001	2.446±0.085	Undetected
Interdendritic areas	64.075±1.361	6.467±0.569	4.070±0.329	8.300±0.290	4.401±0.012	1.966±0.138	7.827±0.720	1.562±0.068	1.725±0.083	0.131±0.003
γ/γ' eutectic	67.501±0.679	7.610±0.017	1.953±0.004	6.794±0.037	3.238±0.282	0.852±0.005	10.830±0.068	1.340±0.020	0.445±0.046	0.012±0.000

由计算结果可知：DD6 合金凝固时糊状区由单相 γ 枝晶和液相溶质组成，而合金实际定向凝固过程是一个非平衡凝固过程， γ 枝晶生长主要由 γ 相固溶极限，溶质扩散与再分配决定。随定向凝固过程进行，Co、Cr、Mo、W 和 Re 等元素优先向 γ 枝晶分配，而 Al、Ta、Nb 和 Hf 等元素超过 γ 枝晶固溶极限被排出并逐渐富集在枝晶间液相。当固液界面前沿液相成分超过 γ 相固溶极限并接近共晶成分时，发生共晶反应 $L \rightarrow \gamma + \gamma'$ 。在最终凝固阶段，枝晶间残余液相凝固成 γ/γ' 共晶。在随后冷却过程中， γ' 相从过饱和 γ 基体中析出。由于枝晶间富集 Al、Ta、Nb 等 γ' 相形成元素，枝晶间溶质过饱和度大于枝晶干溶质过饱和度，使得枝晶间 γ' 相形核更早且生长速率更快，造成在相同生长时间中枝晶间 γ' 相尺寸大于枝晶干 γ' 相尺寸。同时， γ' 相形貌主要取决于界面能和应变能大小。枝晶间 γ' 相尺寸较大，界面能起主要作用， γ/γ' 相界面失去共格性， γ' 相形貌呈不规则状。枝晶干 γ' 相尺寸较小，应变能起主要作用， γ' 相形貌向立方状转变。

图 13a 和 13b 分别为铸态 DD6 合金升温 and 降温过程 DSC 曲线。铸态 DD6 合金升温时 γ' 相固溶温度为 1276.96 $^{\circ}\text{C}$ ，初熔温度为 1313.32 $^{\circ}\text{C}$ ， γ/γ' 共晶熔化温度为 1326.22 $^{\circ}\text{C}$ ，熔化开始温度为 1353.15 $^{\circ}\text{C}$ ，峰值熔化温度为 1391.93 $^{\circ}\text{C}$ ，熔化结束温度为 1397.20 $^{\circ}\text{C}$ 。铸态 DD6 合金降温时初凝温度为 1382.23 $^{\circ}\text{C}$ ，峰值凝固温度为 1378.56 $^{\circ}\text{C}$ ，终凝温度为 1330.97 $^{\circ}\text{C}$ ， γ/γ' 共晶凝固温度为 1301.93 $^{\circ}\text{C}$ ， γ' 相析出温度为 1225.27 $^{\circ}\text{C}$ 。因碳化物含量较少，在升温及降温 DSC

曲线上均未发现其对应峰值。将计算结果与 DSC 结果进行对比，发现初凝温度、终凝温度及糊状区宽度的实验结果与计算结果吻合较好；但计算结果略高于实验结果，固溶温度和热处理窗口的计算结果明显高于实验结果（表 4）。

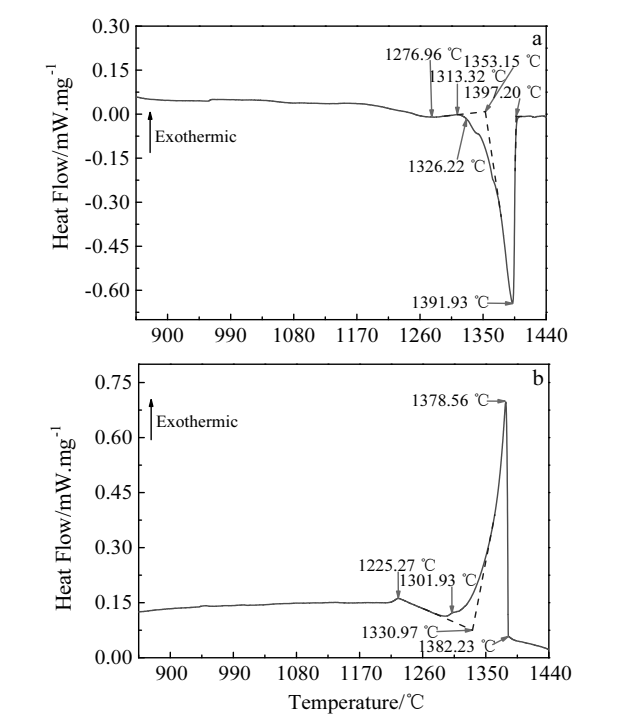


图 13 铸态 DD6 合金加热和冷却过程 DSC 曲线

Fig.13 DSC curves of as-cast DD6 alloy during heating (a) and cooling (b)

表 4 铸态 DD6 合金热物性参数的实验与计算结果对比

Table 4 Experimental and calculated results of thermal-physical parameters for as-cast DD6 alloy (°C)

	γ' solvus temperature	Starting freezing temperature	Finishing freezing temperature	Width of mushy zone	Heat treatment window
Experimental results	1276.96	1382.23	1330.97	51.26	53.98
Calculated results	1288.20	1384.17	1333.48	50.69	45.28

图 14a 和 14b 为铸态 DD6 合金碳化物 FEG-SEM 图。表 5 为图 14a 和 14b 中块状和长条状碳化物 EDS 分析结果。由表 5 发现：块状和长条状碳化物均富 Ta、Nb 和 C 并含有一定量 W、Mo 和少量 Ni、Cr 和 Co。块状碳化物富 Hf，而长条状碳化物不含 Hf。由计算结果可知：富 Hf 块状碳化物和不含 Hf 长条状碳化物均为 MC 型碳化物，富 Hf 块状碳化物在合金凝固时从液相中析出，不含 Hf 长条状碳化物在合金凝固时从固相中析出。

图 15a 为 DD6 合金经热处理制度 A 后显微组织的 FEG-SEM 图。DD6 合金经热处理制度 A 后的组织由 γ 与 γ' 两相组成， γ' 相呈立方状。 γ' 相长度分布在 150~1650 nm 之间，宽度分布在 100~1050 nm 之间， γ' 相平均长度和宽度分别为 595.52 ± 174.52 nm 和 439.91 ± 108.37 nm， γ' 相体积分数约 68%。图 15b 和 15c 分别为 DD6 合金经热处理制度 A 后 Al 元素的 3DAP 三维重构图及合金元素在 γ 与 γ' 相间分配的 3DAP 结果图。表 6 给出了合金元素在 γ 与 γ' 相分配的计算值和 3DAP 结果值。实验结果与计算结果吻合较好。Ni、Al、Ta 和 Nb 在 γ' 相的含量高于 Ni、Al、Ta 和 Nb 在 γ 相中的含量；W、Re、Cr、Co 和 Mo 在 γ 相中的含量高于 W、Re、Cr、Co 和 Mo 在 γ' 相中的含量。计算

结果表明：Hf 在 γ' 相中的含量高于 Hf 在 γ 相中的含量，但 3DAP 结果与之相反。Ni、Al 和 Ta 在 γ' 相含量的计算结果值略大于 3DAP 结果值；Cr、Co、W、

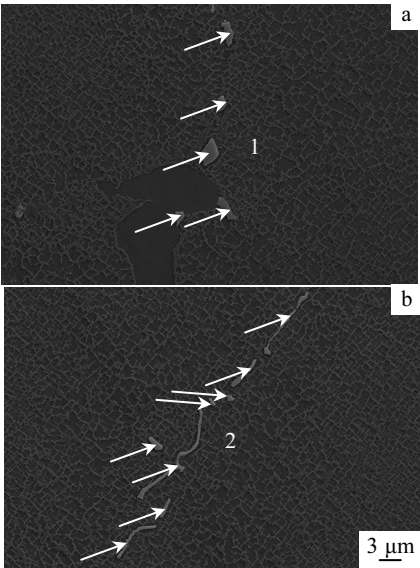


图 14 铸态 DD6 合金碳化物 FEG-SEM 图

Fig.14 FEG-SEM images of carbides 1 (a) and 2 (b) in as-cast DD6 alloy

表 5 图 14a 和 14b 中块状和长条状碳化物的 EDS 分析结果

Table 5 EDS analysis results of blocky and rod-like carbides marked 1 and 2 in Fig.14a and 14b (wt%)

	Ni	Cr	Co	W	Mo	Ta	Nb	Hf	C
Blocky carbides 1	3.46±0.46	0.45±0.16	0.68±0.21	4.52±0.39	3.77±0.22	43.06±1.80	19.77±0.37	1.18±1.09	23.11±0.36
Rod-like carbides 2	6.22±1.38	0.86±0.17	1.09±0.28	8.13±0.25	4.35±0.26	41.63±2.28	15.34±0.38	-	22.24±1.05

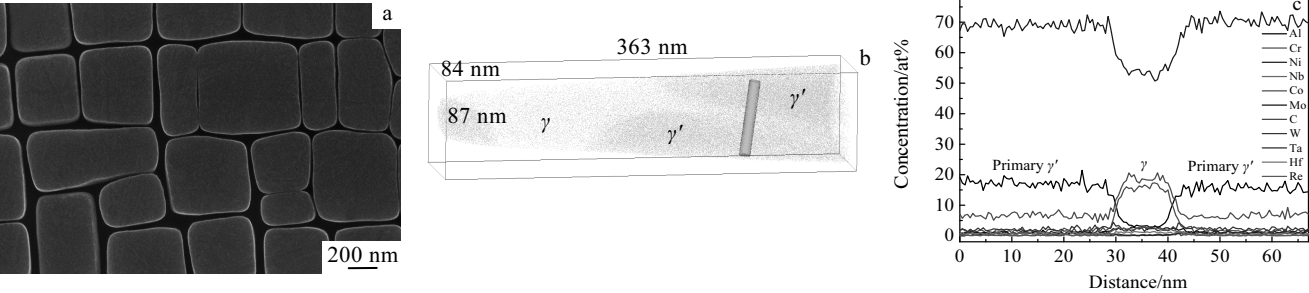


图 15 DD6 合金经热处理制度 A 后显微组织的 FEG-SEM 图、Al 元素 3DAP 探测区域的三维重构图及合金元素在 γ 与 γ' 相间分配的 3DAP 结果图

Fig.15 FEG-SEM image of the microstructure (a), three dimensional reconstruction of Al in 3DAP detected region (b) and elemental partitioning in γ and γ' phase (c) in DD6 alloy after heat treatment A

Mo、Nb、Re 和 Hf 在 γ' 相含量的计算结果值略小于 3DAP 结果值。Ni、Al、Co、W 和 Ta 在 γ 相中含量的计算结果值略大于 3DAP 结果值；Cr、Mo、Nb、Re 和 Hf 在 γ 相中含量的计算结果值略小于 3DAP 结果值。

图 16 为 DD6 合金经热处理 B 后组织的 FEG-SEM 图。DD6 合金经热处理 B 后 γ' 相发生连接变形，同时 γ 基体析出了长条状、短棒状和块状的 μ 相。表 7 给出了长条状、短棒状和块状 μ 相 EDS 分析结果与计算结果。W、Re、Cr、Mo 和 Co 含量按长条状→短棒状→块状 μ 相依次增大；Ni、Al 和 Ta 含量按长条状→短棒状→块状 μ 相依次减小；Nb 含量按块状→长条状→短棒状 μ 相依次增大；Hf 含量按长条状→块状→短棒状 μ 相依次增大。3 种形貌的 μ 相均富 W、Re、Mo 和 Cr 并含有一定量 Ni、Al、Co、Ta、Nb 和 Hf，实验结果与计算结果基本吻合。

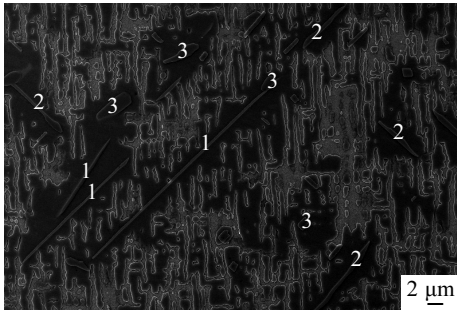


图 16 DD6 合金经热处理制度 B 后组织的 FEG-SEM 图
Fig.16 FEG-SEM image of the microstructure of DD6 alloy after heat treatment B

表 6 DD6 合金经热处理制度 A 后合金元素在 γ 与 γ' 相分配的计算值和 3DAP 结果值

Table 6 Calculated and 3DAP results of elemental partitioning of γ and γ' phases in DD6 alloy after heat treatment A ($\omega/\%$)	Ni	Al	Cr	Co	W	Mo	Ta	Nb	Re	Hf
Calculated results (γ' phase)	69.60	17.11	1.49	5.40	1.61	0.57	3.69	0.48	0.02	0.03
3DAP results (γ' phase)	69.46±1.60	16.55±1.44	1.64±0.45	6.58±0.85	2.14±0.50	0.91±0.29	1.01±0.34	0.70±0.27	0.16±0.14	0.69±0.26
Calculated results (γ phase)	59.48	5.34	12.19	17.54	3.04	1.57	0.40	0.06	0.39	0.01
3DAP results (γ phase)	55.10±2.84	5.22±3.22	13.99±3.30	16.91±3.12	2.23±0.66	2.42±0.36	0.25±0.19	0.23±0.21	2.27±0.46	1.10±0.19

表 7 图 16 中 DD6 合金经热处理制度 B 后 μ 相的 EDS 分析结果与计算结果

Table 7 EDS and calculated results of μ phase in DD6 alloy after heat treatment B in Fig.16 ($\omega/\%$)	Ni	Al	Cr	Co	W	Mo	Ta	Nb	Re	Hf
Rod-like μ phase 1	24.55±7.85	1.85±1.08	4.03±0.77	6.31±0.91	35.15±5.89	9.52±1.02	5.65±3.09	1.03±0.94	11.50±8.28	0.40±0.32
Short rod-like μ phase 2	18.87±4.01	1.02±0.54	4.96±0.67	6.84±1.16	36.09±4.42	9.55±1.97	4.53±3.48	1.32±0.67	16.29±10.03	0.53±0.33
Blocky μ phase 3	14.54±0.39	0.31±0.09	5.12±0.66	6.91±1.72	38.75±6.62	10.46±2.37	3.56±2.78	0.92±0.85	19.67±10.42	0.53±0.46
Calculated results	11.39	-	5.18	7.09	37.80	8.90	0.055	0.003	29.58	-

4 讨论

4.1 合金成分对 γ' 相析出及特征温度的影响

γ' 相是 DD6 合金主强化相，合金成分影响 γ' 相析出量、固溶温度、初凝和终凝温度。终凝与固溶温度之差为热处理窗口，初凝与终凝温度之差为糊状区。Al、Ta 和 Nb 含量控制 γ' 相析出量，Al、Ta 和 Nb 含量增加， γ' 相析出量显著增加，固溶温度明显升高，初凝和终凝温度逐渐降低，热处理窗口明显变窄。Al 含量对 γ' 相析出量和特征温度影响最大，Ta 和 Nb 次之。Cr 含量增加， γ' 相析出量先不明显增加后基本不变，固溶温度、初凝和终凝温度逐渐降低，热处理窗口先略微变窄后变宽。W 含量增加， γ' 相析出量增加，固溶温度增加，初凝和终凝温度逐渐降低，热处理窗口逐渐变窄。Mo 含量增加， γ' 相析出量增加，固溶温度、初凝和终凝温度逐渐降低，热处理窗口略微变窄。

Co 含量增加， γ' 相析出量减小，固溶温度、初凝和终凝温度逐渐降低，热处理窗口略微变宽。Re 含量增加， γ' 相析出量减小，初凝温度略微升高，固溶和终凝温度略微降低，热处理窗口变宽。Hf 含量增加， γ' 相析出量略微增加，固溶温度略微升高，初凝和终凝温度逐渐降低，热处理窗口逐渐变窄。C 含量增加， γ' 相析出量几乎不变，固溶和初凝温度逐渐降低，终凝温度逐渐升高，热处理窗口先变窄后逐渐变宽。Al 含量为 6.2%时，热处理窗口小于 20 ℃；其余合金成分，热处理窗口大于 20 ℃。Al、Cr、Co、Ta、W、Mo、Nb、Re 和 Hf 含量增加，糊状区逐渐变宽。C 含量增加，糊状区先变宽后变窄。当 Al 含量为 5.2%、Cr 含量为 3.8%、Co 含量为 8.5%、Ta 含量为 6%和 6.8%、W 含量为 7%、Nb 含量为 0%、Re 含量为 1.6%、Hf 为 0.05%、C 含量为 0.001%、0.02%和 0.034%时，糊状区小于 50 ℃；其余合金成分，糊状区大于 50 ℃。可以看出：应

严格控制合金成分,特别是 Al、Ta 和 Nb 含量,保证 γ' 相体积分数为 65%~70%,糊状区大于 50 °C,热处理窗口不小于 20 °C。

4.2 合金成分对碳化物析出的影响

碳化物在 DD6 合金中主要以 MC 和 $M_{23}C_6$ 形式存在。合金成分影响碳化物析出形态和析出温度范围。DD6 合金凝固时先从液相 L 析出富 Ni 的 γ 固溶体,随温度降低到终凝温度以下,通过反应 $L \rightarrow \gamma + MC$ 生成碳化物 MC^[37]。Al、Cr、Ta 和 Nb 含量增加,MC 开始析出温度先升高后减小;Mo 含量增加,MC 开始析出温度先升高后略微降低;W、Co、Re 和 Hf 含量增加,MC 开始析出温度呈增大趋势;C 含量增加,MC 开始析出温度明显升高。MC 开始析出温度与终凝温度之间的差值定义为 T_{MC-L} ,发现 Al 含量为 5.9%和 6.2%、Cr 含量为 4.8%、Co 含量为 9.5%、Ta 含量为 8.3%、W 含量为 9%、Mo 含量为 2.5%、Nb 含量为 1%和 1.2%、Re 含量为 2.4%、Hf 含量为 0.14%、C 含量为 0.02%和 0.034%时, $T_{MC-L} > 0$,表明 MC 从液相 L 中析出;其余合金成分, $T_{MC-L} < 0$,表明 MC 从固相中析出。实验结果表明:从液相中析出的碳化物 MC 呈块状,从固相中析出的碳化物呈长条状。Al、Cr、W、Mo、Ta 和 Nb 含量增加,MC 析出温度范围变窄。Co、Re、Hf 和 C 含量增加,MC 析出温度范围变宽。Al、Co、W、Mo、Nb 和 Re 含量变化对 MC 最大析出量无影响。Cr 和 Ta 含量增加,MC 最大析出量分别呈减小和增大趋势。Hf 含量增加,MC 最大析出量略微增大。C 含量增加,MC 最大析出量显著增加。

DD6 合金在服役时,碳化物 MC 通过反应 $MC + \gamma \rightarrow M_{23}C_6 + \gamma'$ 形成不连续碳化物 $M_{23}C_6$ 。 $M_{23}C_6$ 倾向于在 γ 基体通道位错处形核,呈块状或颗粒状^[38,39]。Al、Cr、W 和 Mo 含量增加, $M_{23}C_6$ 开始析出温度和 MC 完全转变为 $M_{23}C_6$ 的温度逐渐升高, $M_{23}C_6$ 析出温度范围逐渐变宽。Co、Re 和 Hf 含量增加, $M_{23}C_6$ 开始析出温度和 MC 完全转变为 $M_{23}C_6$ 的温度逐渐降低, $M_{23}C_6$ 析出温度范围变窄。Ta 含量增加, $M_{23}C_6$ 开始析出温度先降后升, MC 完全转变为 $M_{23}C_6$ 的温度逐渐升高, $M_{23}C_6$ 析出温度范围先变窄后变宽。Nb 含量增加, $M_{23}C_6$ 开始析出温度逐渐降低, MC 完全转变为 $M_{23}C_6$ 的温度逐渐升高, $M_{23}C_6$ 析出温度范围变窄。C 含量增加, $M_{23}C_6$ 开始析出温度明显升高, MC 完全转变为 $M_{23}C_6$ 的温度逐渐降低, $M_{23}C_6$ 析出温度范围明显变宽。 $M_{23}C_6$ 开始析出温度即 MC 最大析出温度。Al 含量增加, $M_{23}C_6$ 最大析出量呈先增后减趋势,但几乎无影响。Cr 含量增加, $M_{23}C_6$ 最大析出量先逐渐增大后逐渐减小。Co、W、Mo、Ta、Nb、Re 和 Hf 含

量变化对 $M_{23}C_6$ 最大析出量无影响。C 含量增加, $M_{23}C_6$ 最大析出量显著增加。可以看出: MC 和 $M_{23}C_6$ 的最大析出量主要由 C 含量决定, C 含量增加, MC 和 $M_{23}C_6$ 峰值析出量明显增大。

4.3 合金成分对 TCP 相析出的影响

TCP 相在 DD6 合金中主要以 μ 相形式存在,合金成分影响 μ 相开始析出温度、析出温度范围和析出量。W、Re、Mo 和 Cr 是 μ 相主要形成元素。W 含量由 7%增加至 9%, μ 相开始析出温度由 1111.65 °C 明显升高到 1185.2 °C,析出温度范围明显变宽,析出量由 8.17%增大至 10.08%。Re 含量从 1.6%增加至 2.4%, μ 相开始析出温度由 1120.98 °C 升高到 1175.28 °C,析出温度范围明显变宽,析出量从 7.91%增大至 10.18%。Cr 含量从 3.8%增加至 4.8%, μ 相开始析出温度由 1139.38 °C 升高到 1160.59 °C,析出温度范围变宽,析出量从 8.58%增大至 9.60%。Mo 含量从 1.5%增加至 2.5%, μ 相开始析出温度由 1133.28 °C 升高到 1166.20 °C,析出温度范围明显变宽,析出量从 8.20%增大至 10.05%。可以看出: Re 和 W 对 μ 相析出影响较大, Mo 和 Cr 次之。同时, μ 相析出也受其他合金元素的影响。Al、Ta 和 Nb 含量增加, μ 相开始析出温度逐渐升高,析出温度范围逐渐变宽,析出量逐渐增大。Co 含量增加, μ 相开始析出温度呈升高趋势, μ 相析出温度范围呈变宽趋势, μ 相析出量呈增大趋势,但升高或增大趋势不明显。Hf 含量增加, μ 相开始析出温度呈升高趋势, μ 相析出温度范围呈变宽趋势, μ 相析出量呈增大趋势,但升高或增大不明显。C 含量增加, μ 相开始析出温度逐渐降低, μ 相析出温度范围变窄, μ 相析出量逐渐减小。可以看出:应在保证固溶强化效果的前提下,应协同控制 Re、W、Mo、Cr 和 Co 的含量,降低 μ 相的开始析出温度和析出量。

4.4 计算结果的局限性

DD6 合金复杂多元多相、合金化程度高、多组元交互作用与协同效应明显。相平衡计算可预测各相析出行为及合金元素在各相中的配分,相平衡计算结果与实际结果吻合较好,可为叶片成分控制、主强化相及组成相调控、成型工艺制定和 TCP 相析出预测提供一定的理论依据。然而,单晶叶片定向凝固、热处理及服役等过程都是非平衡过程,除考虑热力学因素,还需考虑合金元素扩散与配分等动力学因素。单晶叶片最终服役性能,除合金成分这一影响外,还受工艺条件、主强化相特征和服役环境的影响。工艺条件包括保温温度、浇注温度、温度梯度、抽拉速率、选晶方式及选晶器结构、晶体取向偏离、大小角度晶界、杂晶、雀斑、条带组织、夹杂、显微疏松、微观偏析、

共晶含量及表面共晶、固溶热处理制度、升温速率、固溶温度、固溶时间、固溶冷速、初熔、再结晶、高低温时效温度、时间和冷速。主强化相特征包括 γ' 相尺寸分布、形貌、 γ' 与 γ 相间基体界面宽度、合金元素在 γ' 和 γ 两相间的配分、 γ' 和 γ 两相间的晶格错配度、 γ' 相粗化、分裂、合并、筏化和溶解。服役环境包括高温高压、复杂应力、高速旋转和燃气腐蚀。相平衡计算未考虑非平衡过程、动力学因素、工艺条件、主强化相特征和服役环境的影响。

5 结 论

1) DD6 单晶高温合金的平衡相主要为 γ 相、 γ' 相、 μ 相、碳化物 MC 和 $M_{23}C_6$, 热力学相平衡计算结果与实验结果吻合。

2) Al、Ta 和 Nb 含量决定 γ' 相最大析出量, 随 Al、Ta 和 Nb 含量增加, γ' 相析出量显著增加, γ' 相固溶温度明显升高, 液相初凝与终凝温度都逐渐降低。合金成分影响 γ' 相析出量、 γ' 相固溶温度、合金初凝和终凝温度。

3) C 含量决定碳化物 MC 和 $M_{23}C_6$ 的峰值析出量, MC 和 $M_{23}C_6$ 峰值析出量随 C 含量增加而增大。合金成分影响碳化物 MC 和 $M_{23}C_6$ 的析出形态、开始析出温度、析出温度范围和峰值析出温度。

4) μ 相开始析出温度、析出温度范围和最大析出量主要受 Re、W、Mo 和 Cr 的影响, Re 和 W 对 μ 相析出影响较大, Mo 和 Cr 次之。随 Re、W、Mo 和 Cr 含量增加, μ 相开始析出温度显著升高, 析出温度范围明显变宽, 最大析出量明显增大。

参考文献 References

- [1] Kear B H, Thompson E R. *Science*[J], 1980, 208(4446): 847
- [2] Backman D G, Williams J C. *Science*[J], 1992, 255(5048): 1082
- [3] Reed R C. *The Superalloys Fundamental and Applications*[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2006: 8
- [4] Perepezko J H. *Science*[J], 2009, 326(5956): 1068
- [5] Yue Xiaodai, Li Jiarong, Shi Zhenxue *et al. Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2017, 46(6): 1530
- [6] Tin S, Pollock T M. *Encyclopedia of Aerospace Engineering*[J], 2010, 7638: 763 804
- [7] Wang Xiaoguang, Li Jiarong, Liu Shizhong *et al. Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2017, 46(3): 646
- [8] Caron P, Khan T. *Aerospace Science and Technology*[J], 1999, 3(8): 513
- [9] Walston S, Cetel A, MacKay R *et al. Superalloys 2004*[C]. Champion, PA: TMS, 2004: 15
- [10] Zhang J X, Murakumo T, Koizumi Y *et al. Journal of Materials Science*[J], 2003, 38(24): 4883
- [11] Sato A, Harada H, Yeh A C *et al. Superalloys 2008*[C]. Warrendale, PA: TMS, 2008: 131
- [12] Kawagishi K, Yeh A C, Yokokawa T *et al. Superalloys 2012*[C]. Seven Springs, PA: TMS, 2012: 189
- [13] Yuan Y, Kawagishi K, Koizumi Y *et al. Materials Science & Engineering A*[J], 2014, 608: 95
- [14] Yokokawa T, Harada H, Mori Y *et al. Superalloys 2016*[C]. Seven Springs, PA: TMS, 2016: 113
- [15] Sun Xiaofeng(孙晓峰), Jin Tao(金 涛), Zhou Yizhou(周亦胄) *et al. Materials China*(中国材料进展)[J], 2012, 31(12): 1
- [16] Schafrik R E. *Metallurgical and Materials Transactions*[J], 2016, 47(6): 2539
- [17] Pollock T M. *Nature Materials*[J], 2016, 15: 809
- [18] Fink P J, Miller J L, Konitzer D G. *JOM*[J], 2010, 62(1): 55
- [19] Kawagishi K, Yokokawa T, Kobayashi T *et al. Superalloys 2016*[C]. Seven Springs, PA: TMS, 2016: 115
- [20] Rettig R, Matuszewski K, Müller A *et al. Superalloys 2016* [C]. Seven Springs, PA: TMS, 2016: 35
- [21] Cao Dongjia(曹东甲), Ta Na(塔 娜), Du Yong(杜 勇) *et al. Materials China*(中国材料进展)[J], 2015, 34(1): 50
- [22] Zhao Xinbao(赵新宝), Yin Hongfei(尹宏飞), Dang Yingying(党莹樱) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2016, 45(6): 1515
- [23] Dong Jianxin(董建新), Li Ang(李 昂), Zhang Maicang(张麦仓). *Materials Engineering*(材料工程)[J], 2003(9): 7
- [24] Dong Jianxin(董建新), Zhang Maicang(张麦仓), Zeng Yanping(曾燕屏). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2005, 34(1): 51
- [25] Wu Kai(吴 凯), Liu Guoquan(刘国权), Hu Benfu(胡本美) *et al. Journal of University of Science and Technology Beijing*(北京科技大学学报)[J], 2009, 31(6): 719
- [26] Fu Xiaoyang(富晓阳), Wang Boeing(王宝峰), Cheng Shichang(程世长) *et al. Journal of Inner Mongolia University of Science and Technology*(内蒙古科技大学学报)[J], 2009, 28(1): 92
- [27] Yu Qiuying(于秋颖), Dong Jianxin(董建新), Zhang Maicang(张麦仓) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(5): 857
- [28] Wang Xiaohui(王晓辉), Zheng Lei(郑 磊), Zhang Maicang(张麦仓) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(6): 1005
- [29] Zhao Junpu(赵军普), Yuan Shouqian(袁守谦), Tao Yu(陶 宇)

- et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(6): 1019
- [30] Ge Tingting(葛婷婷), Dong Jianxin(董建新), Zhang Maicang(张麦仓) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(7): 1178
- [31] Zheng Lei(郑磊), Zhang Maicang(张麦仓), Dong Jianxin(董建新). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(6): 983
- [32] Wang Jue(王珏), Dong Jianxin(董建新), Zhang Maicang(张麦仓) *et al. Journal of University of Science and Technology Beijing*(北京科技大学学报)[J], 2012, 34(7): 799
- [33] Wu Yun(吴贇), Wang Jue(王珏), Dong Jianxin(董建新) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(9): 1826
- [34] Shi Zhaoxia(石照夏), Yan Xiaofeng(颜晓峰), Pei Binghong(裴丙红) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2016, 45(6): 1539
- [35] Xu Yangtao(徐仰涛), Sha Qizhen(沙岐振). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2016, 45(9): 2332
- [36] Li J R, Zhong Z G, Tang D Z *et al. Superalloys 2000*[C]. Champion, PA: TMS, 2000: 777
- [37] Zhang Jun(张军), Huang Taiwen(黄太文), Liu Lin(刘林) *et al. Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2015, 51(10): 1163
- [38] Liu L R, Jin T, Zhao N R *et al. Materials Science & Engineering A*[J], 2003, 361(1-2): 191
- [39] Liu L R, Jin T, Zhao N R *et al. Materials Letters*[J], 2003, 57(29): 4540
- [34] Shi Zhaoxia(石照夏), Yan Xiaofeng(颜晓峰), Pei Binghong

Thermodynamic Simulation Calculation on Precipitation Behavior of Equilibrium Phases in a Low Re-bearing Nickel-based Single Crystal Superalloy

Su Xianglin¹, Sun Changbo², Xu Qingyan¹, Liu Baicheng¹

(1. Key Laboratory for Advanced Materials Processing Technology, Ministry of Education, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

(2. Shenyang Liming Aero-Engine (Group) Corporation Ltd, Aero Engine Corporation of China (AECC), Shenyang 110043, China)

Abstract: Based on thermodynamic calculation Pandat software and PanNi database, a thermodynamic phase equilibrium calculation method was employed to investigate the effect of alloying composition on precipitation behavior of equilibrium phases in a low Re-containing nickel-based single crystal superalloy DD6. Results indicate that the equilibrium phases consist of γ , γ' , μ , MC , and $M_{23}C_6$, and the calculated results are in excellent agreement with the experimental results. The Al, Ta, and Nb content mainly control the mass fraction of γ' precipitates. With increase of Al, Ta, and Nb content, the mass fraction of γ' precipitates is significantly enhanced; the solution temperature of γ' precipitates is obviously increased; and the liquid starting and finishing solidification temperature is gradually decreased. The C content determines the precipitation amount of MC and $M_{23}C_6$ carbides. Increment of C content results in more precipitation of MC and $M_{23}C_6$ carbides. The precipitation of μ phase is predominantly influenced by Re, W, Mo, and Cr. With increase of Re, W, Mo, and Cr content, the initial precipitation temperature of μ phase is significantly enhanced; the maximum precipitation amount of μ phase is obviously increased; and the precipitation temperature range of μ phase is markedly extended.

Key words: single crystal superalloy; DD6; equilibrium phases; thermodynamic calculation; Pandat

Corresponding author: Xu Qingyan, Ph. D., Professor, Key Laboratory for Advanced Materials Processing Technology, Ministry of Education, School of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, P. R. China, Tel: 0086-10-62795482, E-mail: scjxqy@tsinghua.edu.cn