



航空发动机用单晶高温合金成分设计 研究进展

张龙飞^{1,2}, 江亮³, 周科朝¹, 黄再旺¹

1. 中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083;
2. 中国航空发动机集团 南方工业有限公司, 株洲 410002;
3. 烟台大学 精准材料高等研究院, 烟台 264005)

摘要: 为适应航空发动机越来越高的燃气工作温度, 镍基单晶高温合金的成分在近半个世纪的发展中持续优化, 以不断提高合金的综合高温性能。铼(Re)元素的加入发挥了关键的高温强化作用, 然而Re的高度稀散和高昂价格急剧增加了合金的应用风险和制造成本, 不利于合金的应用发展。本文以镍基单晶高温合金微观组织设计为基础, 首先总结了国内外历代单晶高温合金的成分发展趋势和设计理念, 随后聚焦近年来合金发展对降低Re含量的设计需求, 总结了目前新型低Re合金的发展现状, 最后综述了单晶高温合金成分设计方法的发展, 旨在为合金的成分设计提供参考。

关键词: 镍基单晶高温合金; 微观组织; 成分设计; 铼

文章编号: 1004-0609(2022)-03-0630-15

中图分类号: TG132

文献标志码: A

引文格式: 张龙飞, 江亮, 周科朝, 等. 航空发动机用单晶高温合金成分设计研究进展[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(3): 630-644. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2022-36719

ZHANG Long-fei, JIANG Liang, ZHOU Ke-chao, et al. Research progress of compositional design in nickel-based single crystal superalloys for aero-engine applications[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(3): 630-644. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2022-36719

采用更高的涡轮入口温度是提升航空发动机工作效率的必然需求, 由此需要承温能力更高的材料来制备发动机的关键热端部件。高压涡轮叶片由于处于涡轮前端, 工作温度接近1100℃并高速旋转, 其制备材料必须具备良好的抗氧化和抗热腐蚀等表面抗性, 以及优良的机械强度、冲击韧性、抗疲劳和抗蠕变等综合高温性能。在这种苛刻的服役条件下, 镍基单晶高温合金是目前用于制备高压涡轮叶片的首选材料^[1]。

自20世纪70年代末GELL等^[2]开发了以PWA1480为代表的第一代单晶高温合金至今, 众

多研发者致力于不断提高合金的承温能力, 促进了合金成分和制备工艺的发展, 使单晶高温合金发展到了当前的第六代^[3]。然而, 高代合金具有较高含量的铼(Re)和钌(Ru)元素, 其稀有程度和昂贵价格大幅增加了合金的制造成本和应用风险, 使先进发动机的开发承受了极大的经济压力。而在单晶高温合金近半个世纪的发展历程中, 由于合金组元众多且高温综合性能要求高, 单晶高温合金的设计、开发和应用耗费了大量的研发时间和成本。前期主要依赖基于“试错法”的经验法则设计合金成分, 难以保证充分利用合金元素的强化效应, 这种设计理

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2018YFB0704100)

收稿日期: 2021-03-04; 修订日期: 2021-07-22

通信作者: 黄再旺, 副教授, 博士; 电话: 0731-88830938; E-mail: huangzaiwang@csu.edu.cn

念已经不能适应合金快速发展的需求。近年来, 采用“理论预测, 实验验证”的合金发展新理念和新方法成为本领域热门研究方向之一, 促进了合金成分设计方法的蓬勃发展。

本文将综述性地回顾单晶高温合金成分设计传统方法的演变历程, 重点介绍近年来成分设计方法的研究进展以及对本研究方向的展望。

1 镍基单晶高温合金的微观组织

由于合金元素通过形成结构相而发挥强化效应, 因此合金的微观组织是成分设计的基础。图 1 所示为单晶高温合金经过标准热处理并腐蚀 γ 相后的典型微观组织^[4]。由图 1 可见, γ' 相呈立方状, 均匀地镶嵌在连续的 γ 相基体之中, 其平均大小约为 $0.5 \mu\text{m}$, 体积分数约为 70%, 是最重要的沉淀强化相。晶体结构方面, γ 基体相为无序的 FCC 结构, 而 γ' 沉淀相为有序的 $L1_2$ 结构; 两相的晶格常数差异非常小, 形成的相界面完全共格且平行于各自的 $\{001\}$ 晶面。

镍基高温合金的成分由 Ni-Cr-Al 三元系发展而来, 而单晶高温合金通常还包含 Co、Mo、W、Ti、Nb、Ta、Re 等合金元素。其中 Cr、Co、Mo、W 和 Re 等元素主要进入 γ 基体相, 取代 Ni 的晶格位置形成无序固溶体; 而 Al、Ti、Nb 和 Ta 等元素主要形成 γ' 相, 占据面心结构的顶角位置(见图 1)。合金元素的加入以及各自的分配行为会改变 γ 和 γ'

相的晶格常数, 其关系可由 Vegard 定律表述:

$$a_\gamma = a_{\text{Ni}} + \sum_i \Gamma_i^\gamma x_i^\gamma \tag{1}$$

$$a_{\gamma'} = a_{\text{Ni}_3\text{Al}} + \sum_i \Gamma_i^{\gamma'} x_i^{\gamma'} \tag{2}$$

式中: a_{Ni} 和 $a_{\text{Ni}_3\text{Al}}$ 分别表示纯 Ni 和 Ni_3Al 相在室温下的晶格常数, 分别为 3.524 \AA 和 3.570 \AA ^[5]; Γ_i^γ 和 $\Gamma_i^{\gamma'}$ 分别表示元素 i 在两相中的 Vegard 系数; 而 x_i^γ 和 $x_i^{\gamma'}$ 分别表示元素 i 在 γ 和 γ' 相中的摩尔分数。 γ 和 γ' 相晶格常数的相对变化又将相应地改变两相的晶格错配度 δ , 通常 δ 表述为:

$$\delta = \frac{2(a_{\gamma'} - a_\gamma)}{a_{\gamma'} + a_\gamma} \times 100\% \tag{3}$$

同时, 晶格错配度还与温度紧密相关^[5]。这一方面是因为 γ 相的热膨胀系数通常高于 γ' 相, 另一方面是两相成分会随着温度变化而趋近新的热力学平衡。晶格错配度是反映相界面共格强化的最重要指标, 是合金设计必须考虑的重要微观结构参数之一。

从微观组织来看, 单晶高温合金特别适合于进行成分与性能关系的数值建模, 主要原因在于: 1) 随着大角度晶界的完全去除, 已经不必考虑晶粒度、晶界形态和晶界强化相等影响合金性能的复杂因素, 很大程度上简化了“成分-性能”关系; 2) 尽管合金成分复杂, 但标准热处理后得到的微观组织相对均匀且具有高的稳定性, 主要由 γ 基体和 γ' 沉淀相构成, 有效降低了建模过程中的微观结构参量的复杂性。尽管如此, 合金元素之间的交互作用

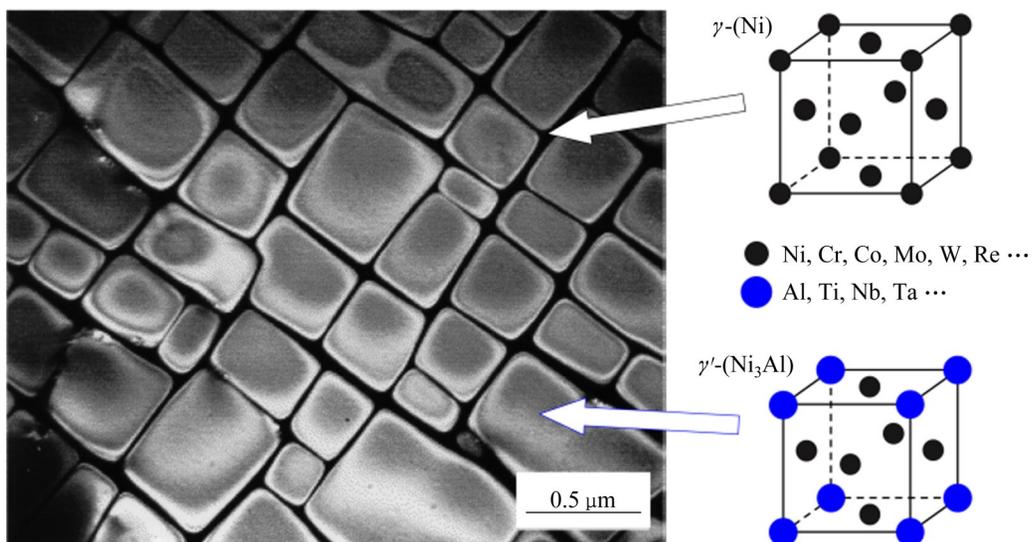


图 1 单晶高温合金 AM3 典型的微观组织^[4]及 γ 与 γ' 相的晶体结构示意图

Fig. 1 Microstructure of AM3 single crystal superalloy^[4] and schematic diagram of crystal structures of γ and γ' phases

仍使得预测单晶高温合金的性能极具挑战性。

2 第一至第六代单晶高温合金的发展

大量文献已经总结报道了各代典型单晶高温合金的化学成分, 本文不再列表赘述, 仅对各代合金的主元素含量和承温能力的演变趋势进行总结, 如图2所示。可以看到, 随着合金代次的提升, 各元素含量均具有明显的变化趋势(见图2(a)), 承温能力逐步提高(见图2(b))。按照时间顺序, 各代合金的成分设计理念概述如下。

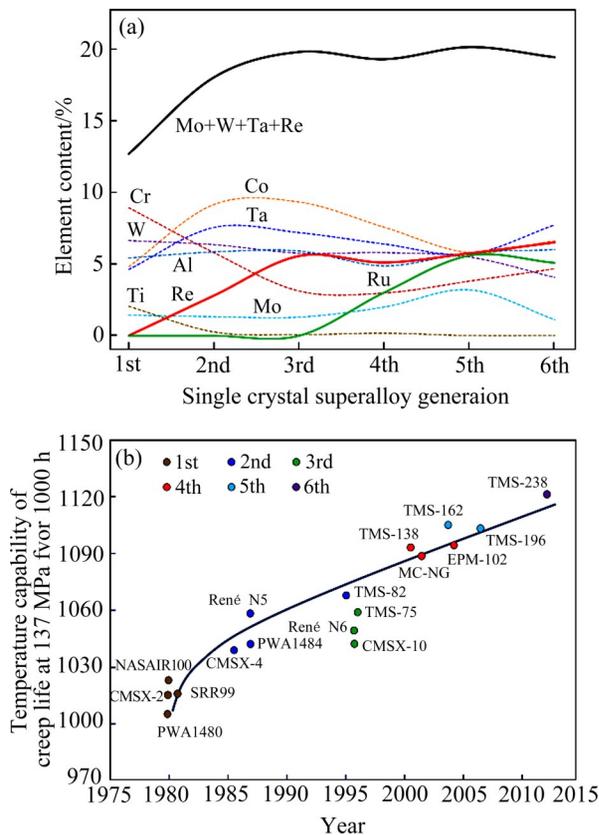


图2 单晶高温合金各元素含量和高温能力^[1,4,6-9]随合金代次的演变趋势

Fig. 2 Evolution of chemical composition(a) and temperature capability(b)^[1,4,6-9] with alloy generations

20世纪70年代初, 定向凝固技术的发明和应用实现了柱状晶和单晶涡轮叶片的制备^[10]。然而, 彼时的单晶合金与同一合金制备的柱状晶合金相比并没有明显的高温性能优势, 且制造成本更高, 导致单晶高温合金的开发一度停滞^[2]。直到20世纪70年代中期, 人们发现在去除C、B、Zr和Hf等晶界强化元素后, 单晶高温合金可以采用更高的固溶温

度来完全溶解由于枝晶偏析而形成的粗大 γ' 相, 并在随后的时效处理中获得均匀细小的 γ' 强化相, 显著增加了合金的承温能力。在此基础上, PWA 1480、CMSX-2、SRR99、René N4和AM3等典型的第一代单晶高温合金相继问世^[4], 其承温能力相比传统多晶合金提高了30~60℃, 其设计理念可以归纳为^[2]: 1) 完全去除C、B、Zr和Hf等元素, 提高了合金的初熔温度; 2) 调整合金成分来提高 γ' 相的溶解温度, 获取更高的沉淀强化能力; 3) 设置足够宽的热处理窗口, 即 γ' 相溶解温度与合金初熔温度的间距, 确保能够采用较高的固溶处理温度来消除组织和成分的不均匀。

到了20世纪80年代, 人们发现难熔元素Re加入后可以显著降低 γ' 相的粗化速率^[11]并增大 γ/γ' 晶格错配度^[12], 大幅提升高温蠕变寿命。在此基础上, PWA 1484、CMSX-4和René N5等典型的第二代单晶高温合金相继出现^[1], 它们的共同特征是均含有约3%(质量分数)的Re, 难熔元素Mo、W、Ta和Re的总含量由第一代单晶高温合金的约14%增加到了约17%, 合金承温能力再次提升了近30℃。然而, 由于Cr、Mo、W和Re均是有害的拓扑密排(TCP)相形成元素, 并且均偏析在 γ 基体相中, 因此为了降低TCP相形成倾向, 第二代单晶高温合金中Cr含量有所降低。此外, Al、Ti、Nb和Ta等 γ' 相形成元素的含量也影响TCP相的析出, 因为过量的 γ' 相会导致更多的Cr、Mo、W和Re等元素分配于 γ 相中, 增大TCP相的析出倾向^[4]。因此, 第二代单晶高温合金的设计理念可归结为: 1) 添加3%Re来提高承温能力; 2) 平衡其他元素含量以保证合金的组织稳定性。

进入20世纪90年代后, 为了进一步发挥Re的强化效果, 其含量提高到了约6%, 难熔元素总含量相应地达到了近20%, 由此开发出了CMSX-10、René N6和TMS-75等典型的第三代单晶高温合金^[1], 承温能力再次提高。需要指出, 虽然Cr含量进一步降低, 但合金的组织稳定性问题仍十分突出, 例如CMSX-10和René N6合金高温时效后均在枝晶析出了富Re的TCP相^[13-14]。同时, Cr是保障抗热腐蚀性能最重要的元素, 低Cr的第三代单晶高温合金往往会导致更差的热腐蚀行为^[4]。此外, 大量难熔金属的加入显著降低了元素扩散速率, 增加了通过固溶处理消除枝晶偏析的难度, 导

致第三代单晶高温合金需要配置极为复杂的固溶处理制度^[15]。值得注意的是, René N6 又重新引入了微量的 C、B、Hf 和 Y 等元素^[14]: 其中 C、B 和 Hf 主要用于强化铸件中偶尔出现的大角度晶界 (LABs), 以提高合金的性能; Y 用于吸附有害杂质 S, 降低甚至消除其对合金表面 Al₂O₃ 氧化层与基体界面结合力的破坏, 提高合金的抗氧化能力。因此, 第三代单晶高温合金的设计理念可归结为: 1) 将 Re 含量增加到 6% 来进一步提高承温能力; 2) 平衡其他成分, 特别是降低 Cr 含量以保证合金的组织稳定性; 3) 重新引入微量的 C、B、Hf 和 Y 等元素改善晶界问题和抗氧化性能。

21 世纪初期, 人们发现 Ru 加入可显著抑制高 Re 合金中 TCP 相的形成速率并降低其平衡相分数^[16-17], 进而延长高温蠕变断裂寿命, 相继开发出了 MC-NG、TMS-138 和 EPM-102 为代表的第四代单晶高温合金^[1], 其成分特征为 Re 含量 4%~6%, Ru 含量 2%~4%。目前研究普遍认为, Ru 的加入会使合金元素产生“逆分配”行为^[18], 即使 Cr、W 和 Re 等元素更多地分配于 γ' 相, 而使 Al 和 Ti 等元素更多地分配于 γ 相, 从而降低 TCP 相形成元素在 γ 相中的富集程度, 减小 TCP 相形成倾向。因此, 第四代单晶高温合金主要的设计理念是新增 Ru 元素来改善组织稳定性, 从而提高合金的服役寿命和承温能力。

通过继续增加和平衡 Re 和 Ru 的总含量, 日本国立材料研究所(NIMS)相继开发出了第五代单晶高温合金, 如 TMS-162 和 TMS-196^[6], 以及第六代单晶高温合金, 如 TMS-238^[3], 合金承温能力亦再次提高。值得注意的是, 在 Re 和 Ru 含量增加之外, 第五代单晶高温合金 TMS-162 的 Mo 含量增加到了近 4%。研究表明^[19-20], 增加 Mo 含量可以增大 γ/γ' 晶格错配度, 导致稳态蠕变阶段 γ/γ' 相界面形成的位错网更为致密, 有利于提高蠕变寿命。然而, 由于 Mo、W、Re 和 Ru 等在高温氧化时容易形成挥发性强的氧化物, 破坏表面 Al₂O₃ 层的连续性, 第五代单晶高温合金的抗氧化性能较差。为此, 在保证蠕变强度的前提下, 第六代单晶高温合金 TMS-238 降低了 Mo 和 W 含量, 增加了 Co 和 Ta 含量, 平衡了合金的抗氧化性能^[3]。

相对国外, 我国对单晶高温合金的自主设计开始较晚。目前国内比较具有代表性的是北京航空材料研究院自 20 世纪 90 年代至今依次研发出的

DD3^[21]、DD6^[22]和 DD9^[23]合金, 其 Re 含量分别为 0%、2% 和 4.5%, 但其承温能力分别对应第一代、第二代和第三代单晶高温合金。相应地, 它们的难熔元素总含量依次从 9.5% 增加到了约 20% 和 21%, 而 Cr 含量从 9.5% 降低到了 4.3% 和 3.5%。此外, 中国科学院沈阳金属研究所亦开展了大量成分设计研究工作, 包括第一代单晶高温合金 DD8^[24]、第二代单晶高温合金 DD5^[25] 和第三代单晶高温合金 DD32^[26] 等。

综合来看, 在提升承温能力的驱动下, 依赖经验性的设计方法, 各代单晶高温合金的成分经历了较为显著的变化, 主要趋势表现为: 第一至第三代单晶高温合金 Re 含量依次升高, 相应难熔元素 Mo、W、Ta 和 Re 的总含量增加; 而为了保证组织稳定性, Cr 含量相应降低, 并在第四代单晶中引入了 Ru 元素; 第五、第六代单晶高温合金则依靠进一步增加 Re 和 Ru 的含量, 并平衡其他元素来保证合金的组织稳定性、抗氧化性能和抗蠕变性能。

3 当前单晶高温合金的发展趋势

尽管 Re 和 Ru 的添加对提高单晶高温合金的承温能力至关重要, 但从 21 世纪伊始, 发动机制造商就开始关注降低合金中的 Re 含量。这主要有制造成本和应用风险两方面的考虑。图 3 所示为单晶高温合金主要合金元素在 2020 年 5 月国内的相对价格^[27]以及在地壳中相对丰度的比较结果^[28]。从原材料成本来看, Re 和 Ru 的价格分别为 Ni 的 200 多倍和 600 多倍(见图 3(a)), 因此预计每加入 1% 的 Re 将导致成本在无 Re 合金的基础上增加至少一倍, 而 Ru 的加入将对成本增加造成更为显著的影响。从合金应用风险来看, Re 属于地壳中最为稀少的金属之一(见图 3(b)), 而且呈稀疏分布, 只能从其他矿石的副产品中获得, 所以其存储量极低, 并且市场供给量很不稳定, 导致高 Re 合金具有很高的应用风险。一方面, 鉴于 Re 对合金开发和应用带来的巨大压力, 人们亟需知道 Re 的高温强化机制, 从而寻找可替代 Re 的其他更为经济的金属, 但目前 Re 的作用机制尚未明确, 是本领域的前沿研究之一; 另一方面, 人们需要开发 Re 含量降低但抗蠕变性能不衰退的新型合金。

可喜的是, 近年来已经出现了多个 Re 含量不足 1.5% 甚至为 0% 的单晶高温合金, 其成分如表 1

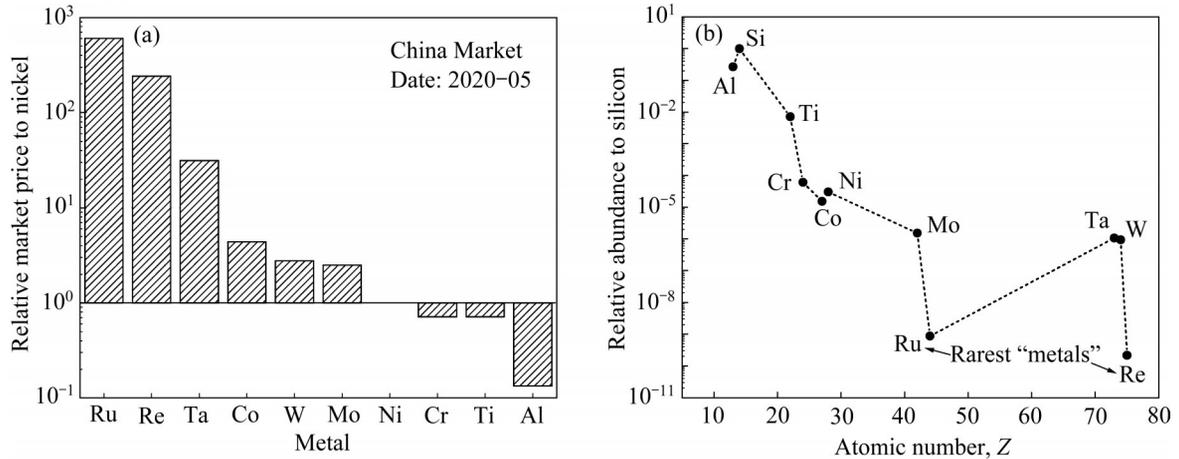


图3 各金属相对价格比较^[27]和各合金元素在地壳中的相对丰度比较^[28]

Fig. 3 Relative price(a)^[27] and relative abundance(b)^[28] of different metals

表1 低Re单晶高温合金的化学成分(Ni余量)及密度

Table 1 Compositions (Ni Bal.) and densities of low-Re Ni-based single crystal superalloys

Alloy	Mass fraction/%									Density/ (g·cm ⁻³)	Year	
	Cr	Co	Mo	W	Al	Ti	Ta	Hf	Re			
René N500	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.0	-	2009 ^[29]
René N515	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.5	-	
CMSX-7	6.0	10.0	0.6	9.0	5.7	0.8	9.0	0.1	0.0	8.80	2011 ^[30-31]	
CMSX-8	5.4	10.0	0.6	8.0	5.7	0.7	8.0	0.1	1.5	8.85		
QTSX	7.1	9.1	0.9	9.0	5.9	0.1	9.4	0.1	1.0	8.82	2015 ^[32]	
ERBO/13	5.0	8.6	1.4	8.8	4.8	1.3	10.1	-	0.0	8.95	2015 ^[33]	

所示, 而其蠕变强度与含3%的第二代单晶高温合金相当, 如图4所示。其中René N515在部分应用场合已经取代了第二代单晶高温合金René N5^[29]。低Re合金的开发显著降低了单晶高温合金对Re的依赖, 同时表明: 除传统单晶高温合金的设计理念之外, 还存在可以更加充分利用各元素协同强化效果, 达到与添加Re相同的强化效果。但如何发挥其他合金元素协同强化, 则需要发展更为科学可靠的成分设计方法。

4 成分设计方法的研究进展

由于镍基高温合金中脆性TCP相不利于合金的长时力学性能, 早期合金设计的主要目标在于控制成分以避免TCP相的析出, 并由此开发了早先的PHACOMP(相计算)方法^[36-38]和后续的New PHACOMP方法^[39]。近年来, 合金设计已经不再局限于微观组织稳定性, 还对密度、铸造性能、抗氧

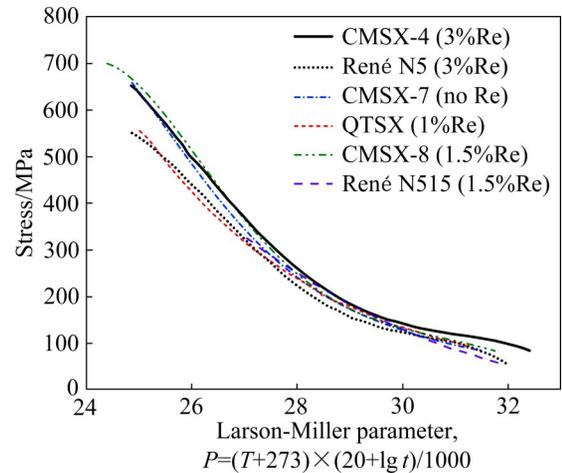


图4 新型低Re单晶合金蠕变强度与传统二代合金的比较^[29, 34-35]

Fig. 4 Comparison of creep strength between novel low-Re single crystal superalloys and traditional second generation superalloys^[29, 34-35]

化性能和抗蠕变性能等进行了系统考虑, 由此促进了大量相应模型的发展。

4.1 组织稳定性设计

4.1.1 PHACOMP方法

1964年, 在RIDEOUT等^[40]的平均电子空位理论基础上, BOESCH等^[37]提出了PHACOMP方法, 用来预测商业Ni基和Co基高温合金中的TCP相析出倾向, 因此PHACOMP方法也被称作电子空位数(N_v)法。该方法认为TCP相是电子化合物, 并且优先在 γ 相中析出, 然后给出了计算奥氏体平均电子空位数 \bar{N}_v 的公式, 如式(4)所示:

$$\bar{N}_v = \sum_i^n m_i N_{v_i} \quad (4)$$

式中: n 是合金的组元数; m_i 是第 i 组元在 γ 相中的摩尔分数; N_{v_i} 是第 i 组元的电子空位数, 对应值如表2所示。当 \bar{N}_v 超过某一临界值时, 则认为对应合金具有较高的TCP相析出倾向。

表2 高温合金常见元素对应的d电子空位数^[41]

Table 2 d-electron vacancy of element in superalloys^[41]

Element	N_v
Cr	4.66
Co	1.71
Mo	4.66
W	4.66
Al	7.66
Ti	6.66
Ta	5.66
Re	4.66
Ni	0.61

BOESCH等^[37]在引入PHACOMP法计算时, 从总合金成分中减去了 γ' 相所消耗的合金元素, 然后计算了剩余 γ 基体的 \bar{N}_v 值, 得到抑制 σ 相形成的经验临界值为2.32; WOODYATT等^[38]同时减去了碳化物、硼化物和 γ' 相共同消耗的合金元素, 然后计算了基体的 \bar{N}_v 值, 得出抑制 σ 相析出的经验临界值介于2.45~2.52之间, 而抑制Laves相析出的临界值为2.30。SIMS等^[41]后来在这些工作的基础上总结了计算 γ 基体相成分的经验方法。

PHACOMP法自出现以来, 在镍基高温合金的设计中得到了广泛应用, 包括CM247LC合金^[42]、LDS系列合金^[43]、RR2073^[44]等。然而, PHACOMP法在某些合金(如Inconel 713C合金)中并不能准确预测 σ 相的析出倾向, 在设计铁基或钴

基合金时也受到应用限制^[40]。

4.1.2 New PHACOMP方法

为了提升高温合金中预测TCP相析出倾向的准确性, 1984年MORINAGA等^[39]在PHACOMP法的基础上提出了一种改进方法, 称为New PHACOMP方法。与PHACOMP法相比, 它不再使用合金的电子空位数 N_v 作为参量, 转而引入了金属d轨道能级 M_d 值。MORINAGA等^[39]通过集团变分法(Cluster variation method)^[45]计算发现, M_d 值与金属的原子半径和电负性均存在正相关的关系, 而根据经典的Hume-Rothery原则^[46], 原子半径和电负性均影响合金元素的固溶度。因此, 他们认为通过 M_d 值可以更准确地预测合金的固溶度极限, 并且当合金平均d轨道能级 \bar{M}_d 值超过某一临界值时, 合金将具有较高的TCP相析出倾向。 \bar{M}_d 值与 \bar{N}_v 值的计算方法十分类似, 如式(5)所示:

$$\bar{M}_d = \sum_i^n x_i M_{d_i} \quad (5)$$

式中: x_i 是合金元素 i 的摩尔分数, 而 M_{d_i} 是元素 i 的d轨道能级。镍基高温合金中常见元素对应的 M_d 值总结如表3所示。

表3 高温合金常见元素对应的d轨道能级^[39]

Table 3 d-orbital energy level of element in superalloys^[39]

Element	M_d/eV
Cr	1.142
Co	0.771
Mo	1.550
W	1.655
Al	1.900
Ti	2.271
Ta	2.224
Re	1.267
Ni	0.717

由于集团变分法对 γ' 相采用的团簇模型对 γ 相同样有效^[39], 因此, 计算 \bar{M}_d 值时不必再采用 γ 相成分, 而使用总体合金成分, 这使得 M_d 值法在使用时更为方便。通常将抑制 σ 相析出的经验临界 \bar{M}_d 值设为0.991 eV^[39], 而抑制其他TCP相析出的经验临界值往往更低。

New PHACOMP法改进了PHACOMP法在Inconel 713C合金中 σ 相析出时预测不准确的问

题^[47],此外,在MC-NG合金的设计过程中也得到了应用^[48]。然而,与PHACOMP法相似,New PHACOMP法依然存在预测不准的问题,如在TRW-1900合金中未能准确预测TCP相的析出^[47]。

4.1.3 相图计算

高温合金的成分设计通常处在“两难的境地”:一方面希望加入更多的合金元素进行强化,另一方面又不希望过饱和的合金析出过量有害的TCP相。因此,如果能在多组元合金中准确区分有害相析出的成分边界,这对充分发挥合金性能来说具有重要意义。目前,CALPHAD(相图计算)方法是实现这个目标的最有力手段。

CALPHAD法先对纯组元、溶液相、化合物相、相稳定性、无序-有序相变和磁性有序等体系分别建立了相应的热力学计算模型,并通过数学方法分别建立了不同体系中各相Gibbs自由能的表达式,然后以最小化系统Gibbs自由能为目标来计算多组元系统的物相平衡^[49]。目前,以CALPHAD法为基础原理,具有相对完备的热力学数据库,且广泛使用的商业软件有Thermo-Calc^[50]、Fact Sage^[51]、PANDAT^[52]和JMatPro^[53]等。图5所示为采用Thermo-Calc计算的SRR99单晶高温合金的热力学性质图。从中可以得到各个相的转变温度、不同温度下的相分数以及相成分等,这些对于合金设计而言都是极为重要的参量。

SAUNDERS^[54]将CALPHAD法运用在了镍基高温合金上,计算了IN939、CMSX-2和SRR99合金的 γ' 分数、 γ' 相成分以及固-液两相的平衡状态,结果与实验结果符合良好;计算了U720合金中 σ 相的析出温度以及不同合金元素含量对 σ 相析出温度的影响,对合金成分的选取产生了参考意义。这些都表明了CALPHAD法在镍基高温合金中具有很好的预测能力。此外,SAUNDERS等^[55]以Nimonic 263合金为原型,使用Thermo-Calc进行了镍基高温合金成分设计,计算了Al、Ti含量对 δ 、 η 和 γ' 相析出的影响,Cr、Mo对 σ 相析出的影响,合金的APB(反向畴界)能,Re含量对TCP相析出倾向的影响等,均与实验数据较为符合。这些通过计算获得的重要微结构参数是合金设计必不可少的,相较于传统方法采用大量实验来获取,计算软件的应用大幅节约了时间和成本。

值得注意的是,CALPHAD法计算结果的准确

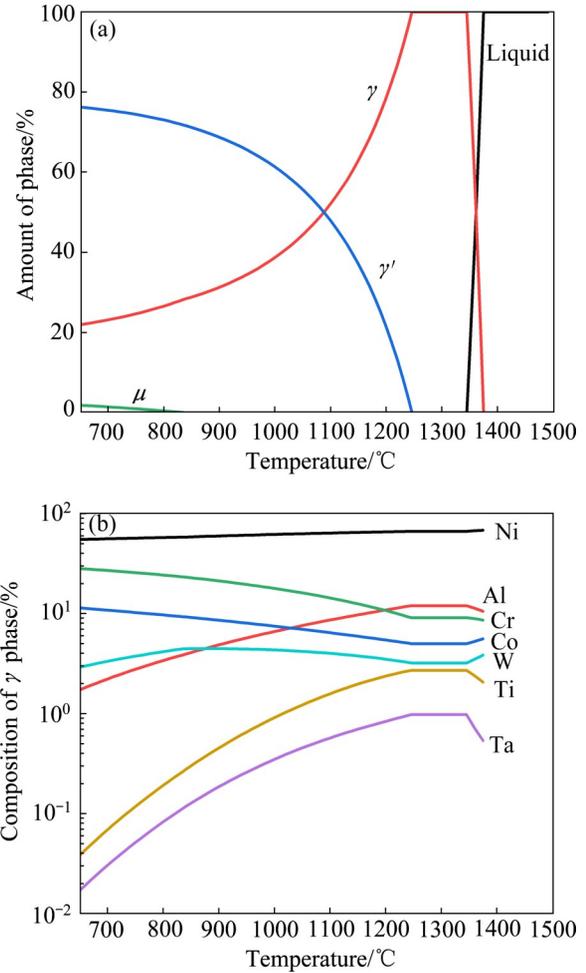


图5 Thermo-Calc计算的单晶高温合金SRR99热力学性质计算图

Fig. 5 Thermodynamic property diagrams calculated via Thermo-Calc for single crystal superalloy SRR99: (a) Dependence of phase fractions on temperature; (b) Dependence of γ phase composition on temperature

性与热力学数据库的质量以及使用的计算模型密切相关。特别是对于TCP相而言,它们析出速率极为缓慢,导致目前仍缺乏足够的实验数据来评估它们对应的热力学计算参数。因此,目前使用CALPHAD法预测的TCP相析出行为还难令人满意^[56]。

4.2 系统设计方法进展

4.2.1 基于经验模型的合金设计

为解决第三代单晶高温合金密度过高、服役时易形成TCP相以及铸造时易形成晶粒缺陷等问题,法国航空航天研究院(ONERA)基于多年的设计经验,以高 γ' 相固溶温度为设计目标进行了合金开

发,系列工作由CARON等^[48]在2000年国际高温合金年会报道。基于当时收集的实验数据,CARON等^[48]提出了若干回归模型,其中包括 γ' 相固溶温度、室温密度和晶格常数模型,分别表述如下:

1) γ' 相固溶温度模型

$$T_{\gamma'_{\text{solvus}}} = 1299.315 - 2.415c_{\text{Co}} - 6.362c_{\text{Cr}} - 2.224c_{\text{Mo}} + 3.987c_{\text{W}} + 0.958c_{\text{Re}} + 2.424c_{\text{Ru}} - 2.603c_{\text{Al}} - 4.943c_{\text{Ti}} + 3.624c_{\text{Ta}} \quad (6)$$

式中: c_i 表示合金元素*i*的质量分数。该模型准确预测了MC2合金的 γ' 相固溶温度。

2) 室温密度模型

$$\rho = 8.296 - 0.00435c_{\text{Co}} - 0.0164c_{\text{Cr}} + 0.01295c_{\text{Mo}} + 0.06274c_{\text{W}} + 0.0593c_{\text{Re}} + 0.01811c_{\text{Ru}} - 0.06595c_{\text{Al}} - 0.0236c_{\text{Ti}} + 0.05441c_{\text{Ta}} \quad (7)$$

式中: c_i 表示合金元素*i*的质量分数。该模型在应用时表现出了良好的预测能力,并且现今仍用于单晶高温合金的成分设计^[33]。

3) 室温晶格常数模型

$$a_{\gamma}^{RT} = 3.524 + 0.0196x_{\text{Co}}^{\gamma} + 0.110x_{\text{Cr}}^{\gamma} + 0.478x_{\text{Mo}}^{\gamma} + 0.444x_{\text{W}}^{\gamma} + 0.441x_{\text{Re}}^{\gamma} + 0.3125x_{\text{Ru}}^{\gamma} + 0.179x_{\text{Al}}^{\gamma} + 0.422x_{\text{Ti}}^{\gamma} + 0.7x_{\text{Ta}}^{\gamma} + 0.7x_{\text{Nb}}^{\gamma} \quad (8)$$

$$a_{\gamma'}^{RT} = 3.570 - 0.004x_{\text{Co}}^{\gamma'} + 0.208x_{\text{Mo}}^{\gamma'} + 0.194x_{\text{W}}^{\gamma'} + 0.262x_{\text{Re}}^{\gamma'} + 0.1335x_{\text{Ru}}^{\gamma'} + 0.258x_{\text{Ti}}^{\gamma'} + 0.5x_{\text{Ta}}^{\gamma'} + 0.46x_{\text{Nb}}^{\gamma'} \quad (9)$$

式中: x_i^{γ} 和 $x_i^{\gamma'}$ 分别表示合金元素*i*在 γ 和 γ' 相中的摩尔分数,其计算采用了类似于PHACOMP的方法^[57]。晶格错配度的计算方法与式(6)相同。CARON等^[48]发现,随着室温错配度由正逐渐转负, γ' 相的形貌逐渐从球形转变成立方形,如图6所示。

对于组织稳定性,ONERA仍采用New PHACOMP方法预测。在上述模型的帮助下,ONERA设计了含Re和Ru的MC544合金,也就是第四代单晶高温合金MC-NG。

还有一个典型采用经验模型进行合金设计的例子是日本国家材料研究所(NIMS),自20世纪80年代末就开发了现今仍在广泛使用的ADP(Alloy design program)软件^[3,6,58-60]。基于 γ 和 γ' 相平衡成分的计算模型,ADP软件建立了 γ' 相平衡分数、晶格错配度、相变温度、抗热腐蚀性能以及抗蠕变性能等回归模型,辅助设计了TMS系列单晶高温合金,其中包括第五代单晶高温合金TMS-196^[6]和第六代单晶高温合金TMS-238^[3]。然而,ADP软件所

采用的计算模型目前并未完全公开。

4.2.2 Alloys-By-Design

与上述经验模型方法不同,REED等^[61]于2009年提出了基于物理模型的系统性合金设计方法Alloys-By-Design,并成功用来设计了ABD-1/2/3系列单晶高温合金^[62]。该方法涉及的性能模型分别表述如下。

1) 抗蠕变模型

基于扩散控制的高温蠕变过程,对于单晶高温合金在 $\langle 001 \rangle$ 取向上的蠕变速率 $\dot{\epsilon}_{\langle 001 \rangle}$,Alloys-By-Design方法采用的物理模型表述为^[63]:

$$\dot{\epsilon}_{\langle 001 \rangle} = \frac{16}{\sqrt{6}} \rho_m \varphi_p D_{\text{eff}} (1 - \varphi_p) \left(\frac{1}{\varphi_p^{1/3}} - 1 \right) \cdot \sinh \left(\frac{\sigma b^2 w}{\sqrt{6} K_{\text{CF}} k T} \right) \quad (10)$$

式中: ρ_m 是可动蠕变位错的密度; φ_p 是 γ' 相的体积分数; w 是 γ 基体通道的宽度; σ 和 T 分别是施加应力和蠕变温度; b 和 k 分别是位错柏氏矢量和玻尔兹曼常数; $K_{\text{CF}} = 1 + 2\varphi_p^{1/3} / [3\sqrt{3\pi} (1 - \varphi_p^{1/3})]$ 是与 γ' 析出相立方形貌有关的限制因子; D_{eff} 是控制 γ 和 γ' 相界面位错攀移过程的有效扩散速率,表述为^[63]:

$$D_{\text{eff}} = \frac{1}{\sum_i x_i / \tilde{D}_i} \quad (11)$$

式中: x_i 为合金中元素*i*的含量; \tilde{D}_i 为温度*T*下元素*i*在Ni中的扩散系数。因此,式(11)中与合金成分相关只有参量 φ_p 和 D_{eff} 。在假设单晶高温合金中 γ' 相的体积分数不变的条件下,Alloys-By-Design提出了评价合金抗蠕变性能的蠕变优势因子 M_{creep} ,表述为:

$$M_{\text{creep}} = \frac{1}{D_{\text{eff}}} = \sum_i x_i / \tilde{D}_i \quad (12)$$

图7所示为REED等^[62]收集的一系列单晶高温合金在300 MPa下的Larson-Miller参数与 M_{creep} 的比较结果。由图7可见,随着合金Larson-Miller参数的增加,计算的 M_{creep} 也相应增加。因此,蠕变优势因子越高,表明合金的抗蠕变性能越好。

2) 抗氧化模型

单晶高温合金在高温大气环境下将被氧化,生成表层NiO、Cr₂O₃和Al₂O₃等氧化物,其中Al₂O₃由于其热稳定性和致密程度,并且元素在其中极低

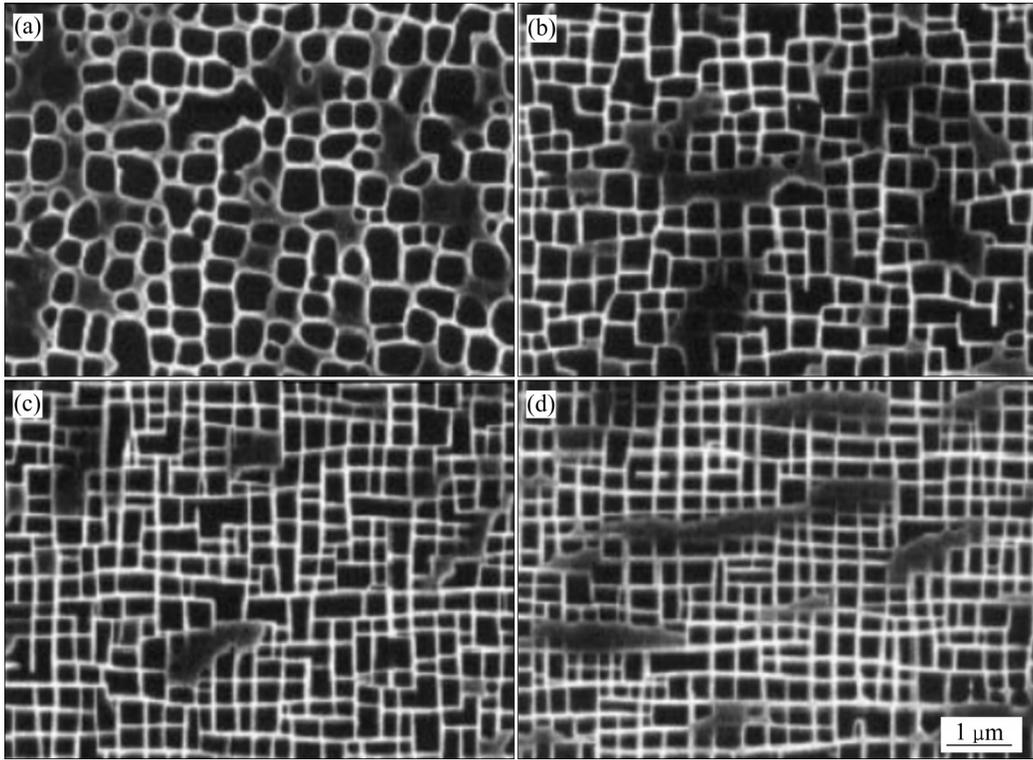


图6 室温 γ/γ' 错配度计算值(δ)与 γ' 沉淀相形貌的关系^[48]

Fig. 6 Dependence of γ' morphology on calculated γ/γ' lattice misfit (δ) at room temperature^[48]: (a) $\delta=0.793\%$; (b) $\delta=0.059\%$; (c) $\delta=-0.315\%$; (d) $\delta=-0.665\%$

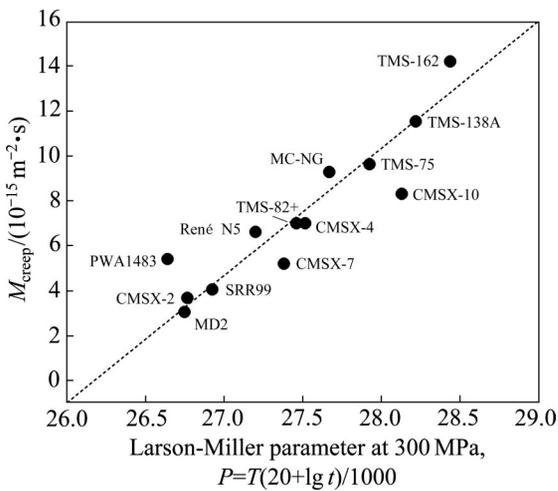


图7 单晶高温合金在300 MPa下的Larson-Miller参数与 M_{creep} 之间的关系^[62]

Fig. 7 Relationship between Larson-Miller parameter at 300 MPa and M_{creep} for single crystal superalloys^[62]

的扩散速率^[64], 在高温环境下可以形成最有效的氧化防护层。SATO等^[65]研究表明, 高温合金的抗氧化性能依赖于表面 Al_2O_3 层的连续性, 并由此提出了影响 Al_2O_3 层生成速率 k_t 的关系式:

$$k_t \propto Val_t^{eff} \cdot \Delta G_f \quad (13)$$

式中: ΔG_f 是 Al_2O_3 的Gibbs生成自由能; Val_t^{eff} 是总有效价电子数, 用来描述其他元素对 Al_2O_3 生成纯度的影响。两者分别又表述为:

$$\Delta G_f = \Delta G_0 + RT \ln \left(\frac{1}{a_{Al}^{4/3} - p_{O_2}} \right) \quad (14)$$

$$Val_t^{eff} = \sum_{n=i} (z_i - z_{Al}) c_i^{\gamma} \quad (15)$$

式中: ΔG_0 是 Al_2O_3 的标准Gibbs生成自由能; a_{Al} 是合金中Al元素的活度; p_{O_2} 是大气中氧气的分压, 为23.30 kPa; z_i 是元素 i 在氧化后阳离子的有效价电子数; c_i^{γ} 是元素 i 在 γ 相中的摩尔分数。根据 ΔG_f 和 Val_t^{eff} 构建的氧化图, REED等^[62]对已知单晶高温合金在900 °C下生成 Al_2O_3 层的连续性进行了区分, 结果如图8所示。图8对合金的抗氧化性能进行了较好的区分: 倾向于在氧化过程形成连续 Al_2O_3 层的合金处于图8左下方, 并具有良好的抗氧化性能, 而生成不连续 Al_2O_3 层的合金处于图8右上方, 具有较差的抗氧化性能。

3) 铸造性能模型

在高代次镍基单晶高温合金中, 雀斑(Freckles)

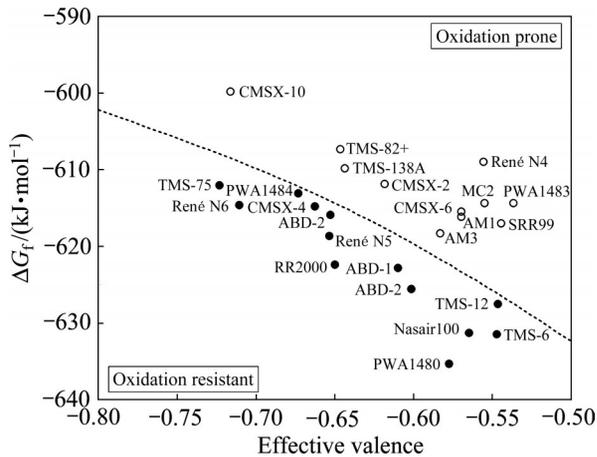


图8 根据 ΔG_f 和 Val_t^{eff} 构建的氧化图^[62]
 Fig. 8 Oxidation diagram constructed with ΔG_f against Val_t^{eff} for single crystal superalloys^[62]

是影响单晶高温合金铸造性能的重要因素^[66-68]。其形成主要归因于凝固过程中, 溶质元素在固-液界面发生再分配, 导致液相产生密度差而引起对流, 继而导致枝晶断裂产生等轴晶, 破坏单晶的完整性。由于 Ta、W 和 Re 元素是密度最突出的合金元素, 并且 Ta 分配在液相, W 和 Re 分配在固相, 因此, REED 等^[63]假设它们是影响铸造性能的主要因素, 并提出铸造性能优势因子 $M_{castability}$, 表述为:

$$M_{castability} = \frac{w_{Ta}}{1.2w_{Re} + w_W} \quad (16)$$

式中: w_i 为元素 i 在合金中的质量分数。铸造性能优势因子越高, 合金形成雀斑的倾向性越低。

除以上所述模型, REED 等^[61]还建立了密度和成本模型。基于这些性能模型, 并结合 CALPHAD 法和 New PHACOMP 法, REED 等^[62]构建了系统性的合金设计方法(Alloys-By-Design 系统), 如图 9 所示。其合金设计系统的核心主要包含六个步骤, 涉及大量的数据运算和精细的组织 and 性能之间的相互权衡。

Alloys-By-Design 建立在成分-组织-性能相互关系的基础上, 因此对于单晶高温合金设计而言, 它具有较高的普适性。此外, 任何性能相关的模型都可以集成到设计系统中, 为成分优选提供参考, 因此也具有较高的扩展性。基于这些考虑, 它也成为了本文构建合金设计流程的主要参考依据。

4.2.3 Materials By Design

相对于 Alloys-By-Design 系统, 美国 QuesTek Innovations LLC 于 2014 年提出的 Materials By Design 系统是一个更为宏大的材料设计系统^[69]。它基于集成计算材料科学(ICME)方法^[70], 拟从原子

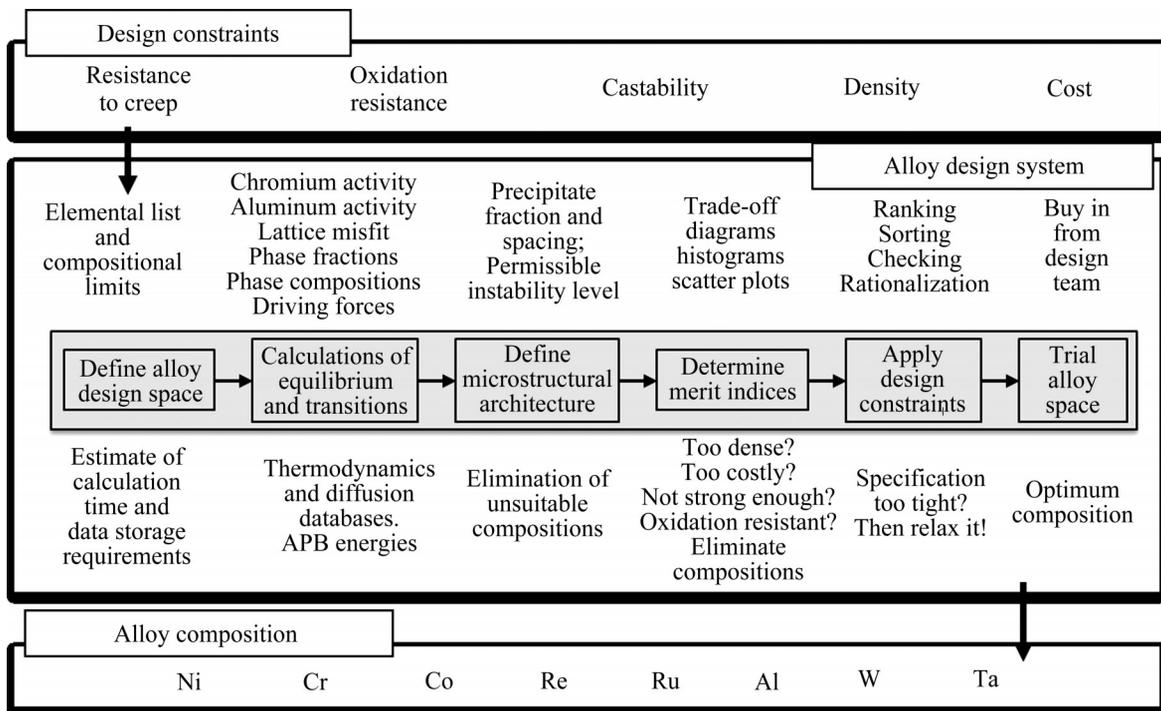


图9 Alloys-By-Design 系统的典型流程^[62]
 Fig. 9 Typical procedures for Alloys-By-Design system^[62]

尺度、纳米尺度、微米尺度到宏观尺度依次模拟和计算材料的组织和性能,相应采用的计算方法包括第一性原理、热力学计算、扩散动力学、析出动力学、有限元模拟等,其目的在于加速材料的开发速度。借助于该系统, QuesTek 设计了 Re 含量虽然只有 1.0%, 但蠕变性能达到传统二代单晶水平, 且铸造性能优异的新型单晶高温合金 QTSX^[32]。

4.2.4 多目标优化算法

单晶高温合金的设计需要考虑密度、组织稳定性和抗蠕变性能以及成本等多个方面之间的相互平衡与牵制。在实际的设计过程中,提升单方面的性能到一个临界值后,往往会损害一种或多种其他性能。因此,成分设计实质上是一个寻找全局最优解的多目标优化问题,即寻找多目标性能的 Pareto 最优解^[71]。

TANCRET^[72]以及 MENOU 等^[73]基于热力学计算,并结合遗传算法推进了多目标优化算法的发展,分别用于镍-铁基和镍基高温合金的成分设计;RETTIG 等^[33]在成分性能模型的基础上,借助热力学计算工具和代理模型(Surrogate model)方法,提出了寻找 Pareto 边界(Pareto frontier)的多目标优化算法,并设计了无 Re 单晶合金 ERBO/13。多目标优化算法虽然可以在数值上接近最优的成分解,加速合金的开发效率,但其结果通常受制于所性能模型的可靠性。因此,研究和发​​展可靠的成分-组织-性能关系仍是当前合金设计的核心内容。

4.2.5 基于热力学计算的快速成分设计

近年来,国内中南大学高温合金团队基于 CALPHAD 法,构建了适用于单晶高温合金的成分设计系统,如图 10 所示。该系统借助热力学计算工具,计算了历代单晶高温合金的关键热力学性质,并提出了合理的微观组织设计准则,然后基于改进的 Caron 密度回归模型(见式(7))和蠕变强度预测模型,实现了合金成分的优选^[74]。通过计算机代码的优化,该系统可以达到平均 0.9 s 以内计算单个八元合金的速度,并可以一批次计算百万级别数量的合金对应的性能。通过该系统,团队设计了一系列无 Re 和含 1.5%Re 的合金^[74-77],并从中获得了蠕变性能和抗氧化性能接近第二代单晶的新型合金,如图 11 所示。

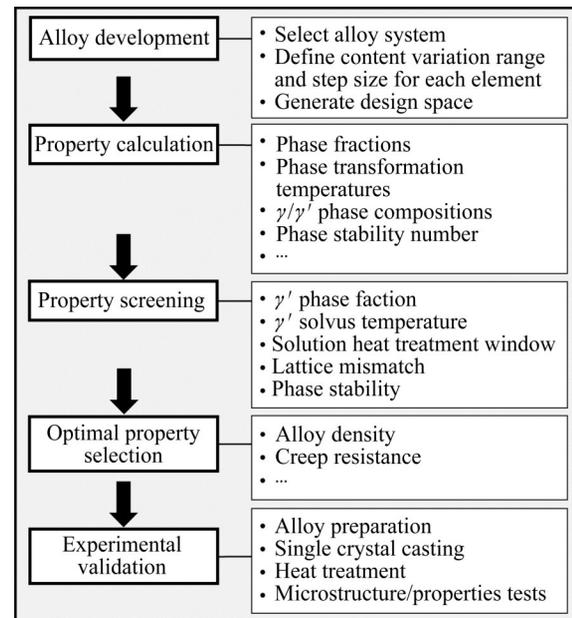


图 10 基于热力学计算的合金成分设计流程

Fig. 10 Composition design procedures established on thermodynamic calculations

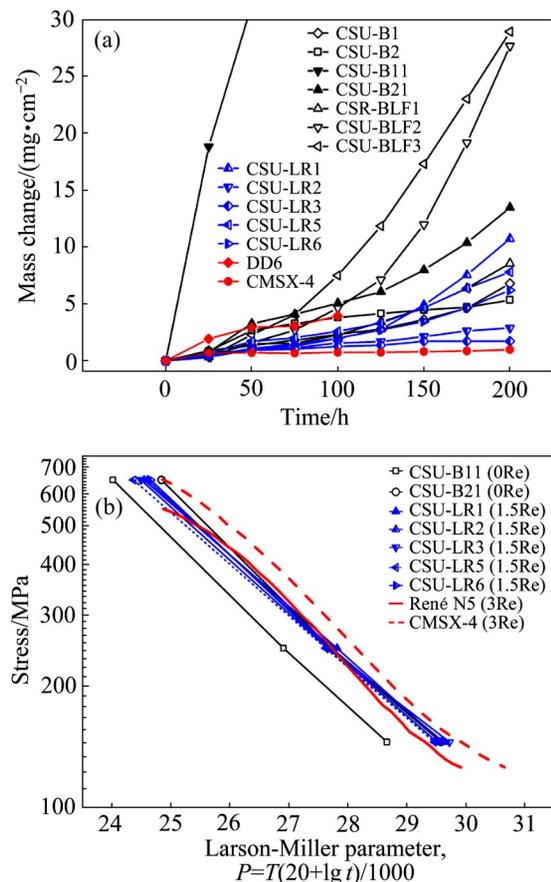


图 11 新设计低 Re 合金的 1100 °C 等温氧化性能与抗蠕变性能

Fig. 11 Isothermal oxidation (a) and creep resistance (b) of newly designed alloys at 1100 °C

5 结语

镍基单晶高温合金经过近半个世纪的发展,其承温能力不断提升。这主要归因于在平衡组织稳定性、抗氧化和抗热腐蚀等性能的基础上,通过不断增加难熔元素的总含量,特别是Re和Ru含量来实现的。然而,高的Re含量将导致高的经济成本,近年来降低Re含量成为了合金开发热点,也对传统的合金设计理念发起了新的挑战。这需要有更加科学可靠的“成分-性能”模型,以及高效的设计算法来实现。未来随着实验数据的积累和计算材料科学的进步,基于强化机制的物理模型将会更为完善,为充分发挥Re和Ru等元素的强化效果提供更为清晰的设计思路。

REFERENCES

- [1] REED R C. The superalloys: Fundamentals and applications [M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2006.
- [2] GELL M, DUHL D N, GIAMEI A F. The development of single crystal superalloy turbine blades[C]//TIEN J K, WLODEK S T, MORROW H, et al, ed. Superalloys 1980 (Fourth International Symposium). Champion, PA: TMS, 1980: 205-214.
- [3] KAWAGISHI K, YEH A C, YOKOKAWA T, et al. Development of an oxidation-resistant high-strength sixth-generation single-crystal superalloy TMS-238[M]//HURON E S, REED R C, HARDY M C, et al, ed. Superalloys 2012. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, Inc., 2012: 189-195.
- [4] CARON P, KHAN T. Evolution of Ni-based superalloys for single crystal gas turbine blade applications[J]. Aerospace Science and Technology, 1999, 3(8): 513-523.
- [5] KAMARA A B, ARDELL A J, WAGNER C N J. Lattice misfits in four binary Ni-base γ/γ' alloys at ambient and elevated temperatures[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 1996, 27(10): 2888-2896.
- [6] SATO A, HARADA H, YEH A C, et al. A 5th generation SC superalloy with balanced high temperature properties and processability[C]//REED R C, GREEN K A, CARON P, et al, ed. Superalloys 2008 (Eleventh International Symposium). Champion, PA: TMS, 2008: 131-138.
- [7] ROUAULT-ROGEZ H, DUPEUX M, IGNAT M. High temperature tensile creep of CMSX-2 nickel base superalloy single crystals[J]. Acta Metallurgica et Materialia, 1994, 42(9): 3137-3148.
- [8] MORI Y, YOKOKAWA T, KOBAYASHI T, et al. Phase stability of nickel-base single crystal superalloys containing iridium substituting for ruthenium[J]. Materials Transactions, 2016, 57(10): 1845-1848.
- [9] LONG H B, MAO S C, LIU Y N, et al. Microstructural and compositional design of Ni-based single crystalline superalloys—A review[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 743: 203-220.
- [10] VERSNYDER F I, SHANK M E. The development of columnar grain and single crystal high temperature materials through directional solidification[J]. Materials Science and Engineering, 1970, 6(4): 213-247.
- [11] DURAND-CHARRE M. The microstructure of superalloys [M]. Londong: CRC Press, 1997.
- [12] GIAMEI A F, ANTON D L. Rhenium additions to a Ni-base superalloy: Effects on microstructure[J]. Metallurgical Transactions A, 1985, 16(11): 1997-2005.
- [13] ERICKSON G L. The development and application of CMSX-10[C]//KISSINGER R D, DEYE D J, ANTON D L, et al, ed. Superalloys 1996 (Eighth International Symposium). Warrendale, PA: TMS, 1996: 35-44.
- [14] WALSTON W S, O'HARA K S, ROSS E W, et al. René N6: third generation single crystal superalloy[C]//KISSINGER R D, DEYE D J, ANTON D L, et al, ed. Superalloys 1996. Warrendale, PA: TMS, 1996: 27-34.
- [15] FUCHS G E. Solution heat treatment response of a third generation single crystal Ni-base superalloy[J]. Materials Science and Engineering A, 2001, 300(1/2): 52-60.
- [16] SATO A, HARADA H, YOKOKAWA T, et al. The effects of ruthenium on the phase stability of fourth generation Ni-base single crystal superalloys[J]. Scripta Materialia, 2006, 54(9): 1679-1684.
- [17] MATUSZEWSKI K, RETTIG R, MATYSIAK H, et al. Effect of ruthenium on the precipitation of topologically close packed phases in Ni-based superalloys of 3rd and 4th generation[J]. Acta Materialia, 2015, 95: 274-283.
- [18] NEUMEIER S, PYCZAK F, GÖKEN M. The influence of ruthenium and rhenium on the local properties of the γ - and γ' -phase in nickel-base superalloys and their consequences for alloy behavior[C]//REED R C, GREEN K A, CARON P, et al, ed. Superalloys 2008(Eleventh International Symposium). Champion, PA: TMS, 2008: 109-119.
- [19] KOIZUMI Y, KOBAYASHI T, YOKOKAWA T, et al. Development of next-generation Ni-base single crystal superalloys[C]//GREEN K A, POLLOCK T M, HARADA H, et al, ed. Superalloys 2004. Seven Springs, PA: TMS, 2004: 35-43.
- [20] ZHANG J X, MURAKUMO T, HARADA H, et al. Creep deformation mechanisms in some modern single-crystal

- superalloys[C]// GREEN K A, POLLOCK T M, HARADA H, et al, ed. *Superalloys 2004*(Tenth International Symposium). Seven Springs, PA: TMS, 2004: 189–195.
- [21] 吴仲棠, 温仲元, 陈德厚. DD3单晶合金的成分设计和实验研究[J]. *金属学报*, 1987, 23(4): 349–356.
WU Zhong-tang, WEN Zhong-yuan, CHEN De-hou. Composition design and experimental study of single crystal alloy DD3[J]. *Acta Metall Sin*, 1987, 23(4): 349–356.
- [22] LI J R, ZHONG Z G, TANG D Z, et al. A low-cost second generation single crystal superalloy DD6[C]//POLLOCK T M, KISSINGER R D, BOWMAN R R, et al, ed. *Superalloys 2000* (Ninth International Symposium). Champion, PA: TMS, 2000: 777–783.
- [23] 王效光, 李嘉荣, 喻健, 等. DD9单晶高温合金拉伸性能各向异性[J]. *金属学报*, 2015, 51(10): 1253–1260.
WANG Xiao-guang, LI Jia-rong, YU Jian, et al. Tensile anisotropy of single crystal superalloy DD9[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2015, 51(10): 1253–1260.
- [24] 王跃臣, 李守新, 艾素华, 等. DD8单晶镍基高温合金热机械疲劳后的微观结构[J]. *金属学报*, 2003, 39(4): 337–341.
WANG Yue-chen, LI Shou-xin, AI Su-hua, et al. Microstructures of DD8 single crystal nickel base superalloy after thermo-mechanical fatigue[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2003, 39(4): 337–341.
- [25] 张小丽, 周亦胄, 金涛, 等. 镍基单晶高温合金杂晶形成倾向性的研究[J]. *金属学报*, 2012, 48(10): 1229–1236.
ZHANG Xiao-li, ZHOU Yi-zhou, JIN Tao, et al. Study on the tendency of stray grain formation of Ni-based single crystal superalloys[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2012, 48(10): 1229–1236.
- [26] 于金江, 李金国, 赵乃仁, 等. 铼对单晶高温合金DD32组织的影响[J]. *钢铁研究学报*, 2003, 15(S1): 253–256.
YU Jin-jiang, LI Jin-guo, ZHAO Nai-ren, et al. Effect of rhenium on microstructure of single crystal superalloy DD32[J]. *Journal of Iron and Steel Research*, 2003, 15(S1): 253–256.
- [27] 上海金属网[EB/OL]. <https://www.shmet.com/>. 2020-05-17/2020-07-19.
Shanghai Metal Exchange Market[EB/OL]. <https://www.shmet.com/>. 2020-05-17/2020-07-19.
- [28] Wikipedia. Abundance of elements in Earth's crust[DB/OL]. https://en.wikipedia.org/wiki/Abundance_of_elements_in_Earth%27s_crust. 2020-05-24/2020-07-19.
- [29] FINK P J, MILLER J L, KONITZER D G. Rhenium reduction—Alloy design using an economically strategic element[J]. *JOM*, 2010, 62(1): 55–57.
- [30] HARRIS K, WAHL J B. Rhenium-free single crystal superalloy for turbine blades and vane applications. US: 2013/0129522A1[P]. 2013–05–23.
- [31] HARRIS K, WAHL J B. Low rhenium single crystal superalloy for turbine blades and vane applications. US: 2013/0142637A1[P]. 2013–06–06.
- [32] GONG J D, SNYDER D, SEBASTIAN J. High processable single crystal nickel alloys. International Bureau: WO2015/183955A2[P]. 2015–12–03.
- [33] RETTIG R, RITTER N C, HELMER H E, et al. Single-crystal nickel-based superalloys developed by numerical multi-criteria optimization techniques: Design based on thermodynamic calculations and experimental validation[J]. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 2015, 23(3): 035004.
- [34] WAHL J B, HARRIS K. New single crystal superalloys, CMSX®-8 and CMSX®-7[C]//*Proceedings of ASME Turbo Expo 2014: Turbine Technical Conference and Exposition*. Düsseldorf, Germany: International Gas Turbine Institute, 2012: 177–188.
- [35] GONG J D, SNYDER D, KOZMEL T, et al. ICME design of a castable, creep-resistant, single-crystal turbine alloy[J]. *JOM*, 2017, 69(5): 880–885.
- [36] MURPHY H J, SIMS C T, BELTRAN A M. Phacomp revisited[C]//*International Symposium on Structural Stability in Superalloys* (1968). Champion, PA: TMS, 1968: 47–66.
- [37] BOESCH W J, SLANEY J S. Preventing sigma phase embrittlement in nickel-base superalloys[J]. *Metal Progress*, 1964, 86(1): 109–111.
- [38] WOODYATT L R, SIMS C T, BEATTIE H. Prediction of sigma-type phase occurrence from compositions in austenitic superalloys[J]. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, 1966, 236(4): 519–527.
- [39] MORINAGA M, YUKAWA N, ADACHI H, et al. New phacomp and its applications to alloy design[C]// GELL M, KORTOVICH C S, BRICKNELL R H, et al, ed. *Superalloys 1984* (Fifth International Symposium). Champion, PA: TMS, 1984: 523–532.
- [40] RIDEOUT S, MANLY W D, KAMEN E L, et al. Intermediate phases in ternary alloy systems of transition elements[J]. *JOM*, 1951, 3(10): 872–876.
- [41] SIMS C T, STOLOFF N S, HAGEL W C. *Superalloys II*[M]. New York: John Wiley & Sons, 1987: 217–237.
- [42] HARRIS K, ERICKSON G L, SCHWER R E. MAR M 247 derivations-CM 247 LC DS alloy CMSX single crystal alloys: Properties & performance[C]//GELL M, KORTOVICH C S, BRICKNELL R H, et al, ed. *Superalloys 1984* (Fifth International Symposium). Champion, PA: TMS, 1984: 221–230.
- [43] MACKAY R A, GABB T P, SMIALEK J L, et al. Alloy design challenge: Development of low density superalloys

- for turbine blade applications[R]. NASA/TM 2009-215819, 2009: 1-39.
- [44] RAE C M F. Alloys by design: Modelling next generation superalloys[J]. *Materials Science and Technology*, 2009, 25(4): 479-487.
- [45] ADACHI H, TSUKADA M, SATOKO C. Discrete variational $X\alpha$ cluster calculations. I. Application to metal clusters[J]. *Journal of the Physical Society of Japan*, 1978, 45(3): 875-883.
- [46] HUME-ROTHERY W, RAYNOR G V. The structure of metals and alloys[M]. London: The Institute of Metals. 1962.
- [47] MORINAGA M, MURATA Y, YUKAWA H. Recent progress in the new PHACOMP approach[C]//ZHAO J C, FÄHRMANN M, POLLOCK T M, ed. *Materials Design Approaches and Experiences*. Warrendale, PA: TMS, 2001: 15-27.
- [48] CARON P, KHAN T. Design of superalloys for single crystal blade application: A 20-year experience[C]//ZHAO J C, FÄHRMANN M, POLLOCK T M, ed. *Materials Design Approaches and Experiences*. Warrendale, PA: TMS, 2001: 1-14.
- [49] SAUNDERS N, MIODOWNIK A P. CALPHAD (calculation of phase diagrams): A comprehensive guide, volume 1[M]. 1st edition. New York: Elsevier, 1998.
- [50] ANDERSSON J O, HELANDER T, HÖGLUND I, et al. Thermo-Calc and Dictra, computational tools for materials[J]. *Calphad*, 2002, 26 (2): 273-312.
- [51] BALE C W, CHARTRAND P, DEGTEROV S A, et al. Fact sage thermo chemical software and databases[J]. *Calphad*, 2002, 26(2): 189-228.
- [52] CHEN S L, DANIEL S, ZHANG F, et al. The PANDAT software package and its applications[J]. *Calphad*, 2002, 26(2): 175-188.
- [53] SAUNDERS N, LI X L, MIODOWNIK A P, et al. Computer modelling of materials properties[C]//ZHAO J C, FÄHRMANN M, POLLOCK T M, ed. *Materials Design Approaches and Experiences*. Warrendale, PA: TMS, 2001: 185-197.
- [54] SAUNDERS N. Phase diagram calculations for Ni-based superalloys[C]//KISSINGER R D, DEYE D J, ANTON D L, et al, ed. *Superalloys 1996* (Eighth International Symposium). Warrendale, PA: TMS, 1996: 101-110.
- [55] SAUNDERS N, FAHRMANN M, SMALL C J. The application of CALPHAD calculations to Ni-based superalloys[C]//POLLOCK T M, KISSINGER R D, BOWMAN R R, et al, ed. *Superalloys 2000* (Ninth International Symposium). Champion, PA: TMS, 2000: 803-811.
- [56] ZHAO J C, HENRY M F. The thermodynamic prediction of phase stability in multicomponent superalloys[J]. *JOM*, 2002, 54(1): 37-41.
- [57] WATANABE R, KUNO T. Alloy design of nickel-base precipitation hardened superalloys[J]. *Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan*, 1976, 16(8): 437-446
- [58] HARADA H, OHNO K, YAMAGATA T, et al. Phase calculation and its use in alloy design program for nickel-base superalloys[C]// DUKL D N, MAURER G, ANTOLOVICH S, et al, ed. *Superalloys 1988* (Sixth International Symposium). Champion, PA: TMS, 1988: 733-742.
- [59] MURAKUMO T, KOBAYASHI T, KOIZUMI Y, et al. Creep behaviour of Ni-base single-crystal superalloys with various γ' volume fraction[J]. *Acta Materialia*, 2004, 52(12): 3737-3744.
- [60] YOKOKAWA T, HARADA H, KAWAGISHI K, et al. Quantitative analysis of creep strengthening factors in Ni-base single crystal superalloys[C]// HURON E S, REED R C, HARDY M C, et al, ed. *Superalloys 2012*. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, Inc., 2012: 285-292.
- [61] REED R C, TAO T, WARNKEN N. Alloys-By-Design: Application to nickel-based single crystal superalloys[J]. *Acta Materialia*, 2009, 57(19): 5898-5913.
- [62] REED R C, ZHU Z L, SATO A, et al. Isolation and testing of new single crystal superalloys using alloys-by-design method[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2016, 667: 261-278.
- [63] ZHU Z L, BASOALTO H, WARNKEN N, et al. A model for the creep deformation behaviour of nickel-based single crystal superalloys[J]. *Acta Materialia*, 2012, 60(12): 4888-4900.
- [64] SMIALEK J L, MEIER G H. High temperature oxidation [C]//SIMS C T, STOLOFF N S, HAGEL W C, ed. *Superalloys II*. New York: John Wiley & Sons, 1987.
- [65] SATO A, CHIU Y L, REED R C. Oxidation of nickel-based single-crystal superalloys for industrial gas turbine applications[J]. *Acta Materialia*, 2011, 59(1): 225-240.
- [66] GIAMEI A F, KEAR B H. On the nature of freckles in nickel base superalloys[J]. *Metallurgical Transactions*, 1970, 1(8): 2185-2192.
- [67] AUBURTIN P, WANG T, COCKCROFT S L, et al. Freckle formation and freckle criterion in superalloy castings[J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2000, 31(4): 801-811.
- [68] HOBBS R A, TIN S, RAE C M F, et al. Solidification characteristics of advanced nickel-base single crystal superalloys[C]// GREEN K A, POLLOCK T M, HARADA H, et al, ed. *Superalloys 2004* (Tenth International Symposium). Champion, PA: TMS, 2004: 819-825.

- [69] GONG J D. ICME design of Ni superalloys and optimization for additive manufacturing[R]. ChiMaD/SRG30, 31st Annual Meeting. Evanston, Illinois: Northwestern University, 2015.
- [70] BACKMAN D G, WEI D Y, WHITIS D D, et al. ICME at GE: Accelerating the insertion of new materials and processes[J]. JOM, 2006, 58(11): 36–41.
- [71] FORRESTER A I J, SOBESTER A, KEANE A J. Engineering design via surrogate modelling: A practical guide[M]. New York: John Wiley & Sons, 2008.
- [72] TANCRET F. Computational thermodynamics and genetic algorithms to design affordable γ' -strengthened nickel-iron based superalloys[J]. Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering, 2012, 20(4): 045012.
- [73] MENOU E, RAMSTEIN G, BERTRAND E, et al. Multi-objective constrained design of nickel-base superalloys using data mining- and thermodynamics-driven genetic algorithms [J]. Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering, 2016, 24(5): 055001.
- [74] ZHANG L F, HUANG Z W, PAN Y M, et al, Design of Re-free nickel-base single crystal superalloys using modelling and experimental validations[J]. Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering, 2019, 27(6): 065002.
- [75] PAN Y M, ZHANG L F, HUANG Z W, et al, Coarsening behavior of γ' precipitates of single crystal Ni-based superalloys during long-term exposure[J]. Materials Letters, 2019, 241: 210–213.
- [76] ZHANG L F, HUANG Z W, JIANG L, et al, Effect of Mo:W ratio on segregation behavior and creep strength of nickel-based single crystal superalloys[J]. Materials Science and Engineering A, 2019, 744: 481–489.
- [77] SUN X Y, ZHANG L F, PAN Y M, et al, Microstructural evolution during cyclic oxidation of a Ni-based single crystal superalloy at 1100 °C [J]. Corrosion Science, 2020, 162: 108216.

Research progress of compositional design in nickel-based single crystal superalloys for aero-engine applications

ZHANG Long-fei^{1,2}, JIANG Liang³, ZHOU Ke-chao¹, HUANG Zai-wang¹

(1. State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China;

2. South Industry Co., Ltd., Aero Engine Corporation of China, Zhuzhou 410002, China;

3. Institute for Advanced Studies in Precision Materials, Yantai University, Yantai 264005, China)

Abstract: In the past 50 years, the alloy compositions of nickel-based single crystal superalloys have constantly been optimized to achieve desirable comprehensive properties for the higher operating temperature of aero-engines. The addition of rhenium (Re) plays a pivotal role in promoting high-temperature strength. However, the low abundance and high price of Re dramatically increase the application risk and manufacture cost, which are undesirable to the development of nickel-based single crystal superalloys. Based on the microstructure design of single crystal superalloys, we reviewed the composition evolution and design concepts of different generations of superalloys, and then focused on the design requirement of lowering Re addition in recent years, with the lately-designed low-Re superalloys enumerated in detail. Lastly, we also reviewed the past, current and future of alloy design methods of single crystal superalloys, with the aim to provide a perspective in future work.

Key words: nickel-based single crystal superalloys; microstructure; alloy design; Re

Foundation item: Project(2018YFB0704100) supported by the National Key Research Development Program of China

Received date: 2021-03-04; **Accepted date:** 2021-07-22

Corresponding author: HUANG Zai-wang; Tel: +86-731-88830938; E-mail: huangzaiwang@csu.edu.cn

(编辑 何学锋)