

Waspaloy 合金碳化物和 γ' 相析出规律的热力学计算

洪成淼¹⁾ 姚志浩¹⁾ 张麦仓¹⁾ 董建新¹⁾ 张玉峰²⁾

1) 北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083 2) 兰州石油化工公司机械厂, 兰州 730060

摘要 利用热力学计算软件 Thermo-Calc 对 Waspaloy 合金中可能析出的平衡相以及元素含量变化对其影响进行了计算分析. 结果表明: 碳含量的增加可以明显地提高碳化物的析出量, 但对碳化物的析出温度的影响较小; γ' 的析出量和析出温度均随 Al、Ti 含量的增加而增加, Al 的影响尤为明显; Ti 是 MC 的主要形成元素, Ti 含量的增加可以提高 MC 的析出量, 但对其析出温度无太大影响; $M_{23}C_6$ 的析出量不受 Cr 含量的影响, 而析出温度却随着 Cr 含量的增加而提高.

关键词 Waspaloy 合金; 镍基高温合金; 析出相; 热力学计算

分类号 TG 132.3⁺2

Thermodynamic calculation of precipitated phases in Waspaloy superalloy

HONG Chengmiao¹⁾, YAO Zhihao¹⁾, ZHANG Maicang¹⁾, DONG Jianxin¹⁾, ZHANG Yufeng²⁾

1) School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

2) Mechanical Plant of Lanzhou Petro-chemical Co. Ltd., Lanzhou 730060, China

ABSTRACT Equilibrium phases in Waspaloy superalloy and the effects of element content on them were studied by Thermo-Calc software. The results show that a higher C content leads to a higher content of carbides, but no obvious effects on their precipitation temperature. With the increase of Al and Ti, the precipitation content and precipitation temperature of γ' are raised respectively; especially Al has a more important effect. With increasing the content of Ti, the main forming element of MC, more MC can be achieved, but there is no obvious change in precipitation temperature. Cr can not change the precipitation content of $M_{23}C_6$, but increasing the Cr content can enhance the precipitation temperature.

KEY WORDS Waspaloy superalloy; nickel base superalloy; precipitates; thermodynamic calculation

Waspaloy 合金是美国 20 世纪 50 年代发展起来的 γ' 相沉淀硬化型镍基高温合金, 在我国与其相应的合金牌号是 GH864 或 GH738. 该合金在 760 °C 以下具有高的拉伸和持久强度, 在 870 °C 以下具有良好的抗氧化性能, 其最大的优点是良好的强韧化匹配, 即在高强度的条件下又具有足够的韧性, 已经成功地应用到航空、石油和化工装备上. 2004 年我国应用该合金成功地生产出 YL33000A 型超大烟气轮机, 标志着我国成为了继美国之后第二个可以生产特大型烟气轮机的国家^[1]. Waspaloy 合金一直在不断发展, 以美国航空材料标准 AMS5704 来说, 已经从 20 世纪 60 年代的 A、B 版本发展到了 1996 年的 5704F 和 2000 年的 5704G 版本.

合金的晶粒度以及分布在基体和晶界上的 γ' 相、碳化物 MC 和 $M_{23}C_6$ 影响 Waspaloy 合金的强度、韧性和硬度等力学性能指标. γ' 相的含量决定了合金的强度^[2], 合金的抗拉强度和屈服强度均随 γ' 含量的增加而提高, 而塑性却随之降低; γ' 相的溶解温度是制定热加工和固溶热处理的重要指标. Waspaloy 合金的韧性与 γ' 相的分布和大小无关, 而取决于在锻压变形晶界、大角度再结晶晶界和变形孪晶处析出的碳化物^[3]. 在大于 γ' 溶解温度 (1080 °C 以上) 变形时, MC 会发生回溶, 在接下来的固溶过程中 MC 的析出会造成双晶组织, 并可能形成晶界碳化物膜^[4]. 高温合金中主要合金元素的含量对显微组织、组织稳定性及最终性能有很大的

收稿日期: 2007-08-08 修回日期: 2007-10-08

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (No. 50771011)

作者简介: 洪成淼 (1979-), 男, 博士研究生; 董建新 (1965-), 男, 教授, 博士, E-mail: jxdong@mater.ustb.edu.cn

影响^[5-8]. 在实际生产过程中, 每个炉次的 γ' 相和碳化物主要形成元素含量会有所不同, 它们的析出量、析出和回溶温度也会产生变化. 因此具体工艺的制定与合金元素的含量存在着密切的联系. 要精确控制 Waspaloy 合金的组织性能, 有必要在合金的成分变化与相的析出行为变化规律方面积累丰富的理论数据.

本文主要通过冶金和材料热力学数据库计算软件 Thermo-Calc^[9], 分析了 Waspaloy 合金中可能析出的平衡相及合金的化学成分对各相析出规律的影响, 这对该合金在成分控制、热加工工艺和热处理制

度的选择等方面具有重要的指导意义.

1 计算方法

采用 Thermo-Calc 相平衡和热力学评估软件与相应的由 Thermo-tech 公司提供的 Ni 基高温合金数据库进行热力学模拟计算. 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. 在这里将 Waspaloy 合金的标准成分(见表 1)和温度参数作为 Thermo-Calc 软件的输入条件, 通过

表 1 Waspaloy 合金的标准化学成分范围(质量分数)

Table 1 Standard chemical composition of Waspaloy superalloy

Cr	Co	Mo	Ti	Al	C	Fe	Ni
18~21	12~15	3~5	2.75~3.25	1.2~1.6	0.02~0.08	≤2	余量

改变合金中主要析出相形成元素 C、Al、Ti 和 Cr 的含量(质量分数, 下同), 得到可能的析出相, 并预测合金化学成分对析出相的影响, 揭示各相的析出规律. 在改变一个元素含量时, 其他元素的含量均采用典型成分值.

2 结果与讨论

2.1 Waspaloy 合金的热力学平衡相

Waspaloy 合金的典型化学成分(质量分数, %)为: C 0.04, Cr 20, Co 14, Mo 4, Ti 3, Al 1.4, Fe 1, Ni 余量. 经热力学平衡相计算, 得出其化学成分为典

型含量时各相析出量与温度的关系, 如图 1 所示. 从图 1 可以看出, Waspaloy 合金的主要平衡相有 γ 相、 γ' 相、MC 和 $M_{23}C_6$ 碳化物以及 σ 相和 μ 相. 由计算结果可知, 该典型成分合金所对应的初熔和终熔温度分别为 1314 °C 和 1363 °C, 凝固范围只有 49 °C. MC 的开始析出温度为 1314 °C; γ' 相的初始析出温度为 1034 °C; $M_{23}C_6$ 在低于 971 °C 时就开始析出. 400 °C 各析出相对应的平衡成分如表 2 所示. γ' 为合金的主要强化相, 碳化物 MC 和 $M_{23}C_6$ 所占的比例虽然较小, 但它们多分布于合金的晶界处, 因此对合金的性能有较大的影响.

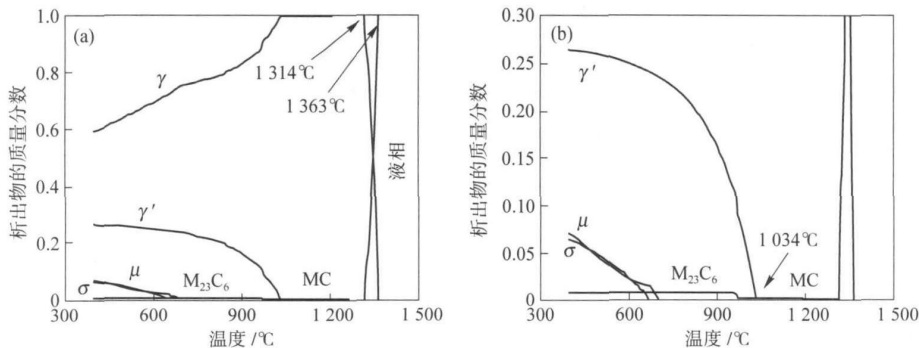


图 1 Waspaloy 合金各相析出量随温度的变化(a)及局部放大图(b)

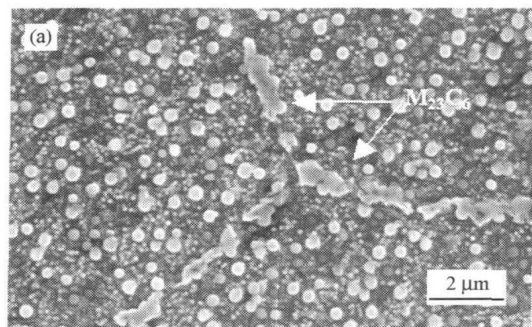
Fig. 1 Variation of precipitation phase content with temperature (a) and its partial higher magnification (b)

表 2 Waspaloy 合金析出相(400 °C)对应的平衡成分(质量分数)

Table 2 Calculated chemical compositions of equilibrium precipitation phases at 400 °C

析出相	质量分数	Cr	Mo	Co	C	Al	Ti	Ni
γ	0.59	23.43	0.93	16.39	痕量	0.07	0.01	57.56
γ'	0.28	1.60	0.08	2.43	—	5.15	11.33	79.37
$M_{23}C_6$	0.009 1	71.6	20.27	1.26	5.14	—	痕量	1.70
MC	0.002 8	1.31	1.17	痕量	18.70	痕量	78.80	痕量

图 2 为 Waspaloy 合金经过热处理后(1020℃×4h 空冷+845℃×24h 空冷+760℃×16h 空冷)的显微组织形貌. 从图中可以看出 γ' 相呈球状均匀地分布于基体中, 具有两种不同的颗粒尺寸; $M_{23}C_6$ 含量较小, 断续地分布于合金的晶界位置. 能谱分析



表明合金中尺寸较大的碳化物主要为 MC (TiC)^[10], 分布于合金的基体和晶界处, 如图 2(b)所示. 小且不连续的晶界碳化物会阻止晶界滑移而极大增强韧性和蠕变抗力, 改善高温持久强度; 而粗大成膜状的碳化物会降低合金的韧性.

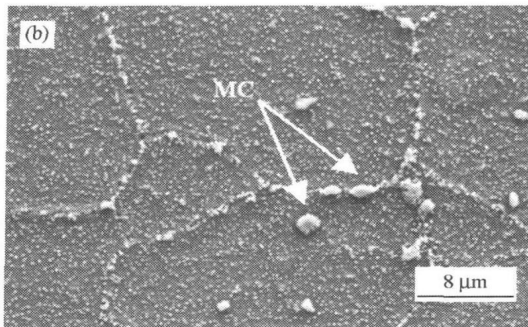


图 2 Waspaloy 合金的 SEM 形貌. (a) 两种不通尺寸的 γ' 相及晶界上的 $M_{23}C_6$; (b) 基体和晶界处的较大 MC(TiC)颗粒

Fig.2 SEM microstructures of Waspaloy after standard heat treatment: (a) γ' with two different sizes and $M_{23}C_6$ in the grain boundary; (b) big MC(TiC) Particles located in the matrix and grain boundary

从表 2 可以看出, Waspaloy 合金中 C、Al、Ti 和 Cr 是碳化物 MC、 $M_{23}C_6$ 和 γ' 析出相的主要形成元素, 因此研究这四种元素对析出相的影响具有很重要的意义.

2.2 C、Al、Ti 和 Cr 含量对析出相的影响

2.2.1 C 含量的影响

C 在 Waspaloy 合金中的质量分数只有 0.04% 左右, 但是对合金中的析出相, 特别是碳化物的影响十分明显. 从计算的结果可以知道, C 含量的变化对合金中 γ' 相的析出温度和析出量的影响不大, 对合金的初熔和终熔温度基本没有影响; 随着碳含量的增加, 碳化物的开始析出温度变化不大, 但 MC 和 $M_{23}C_6$ 的析出量均明显增加.

图 3(a)中可以看出, 随着 C 含量的增加, 它们的析出量表现出线性递增的规律. 随着合金中碳化物含量的增多, 晶界处将会有更多的碳化物析出, 它们粗大成膜的趋势也更明显, 这将会直接导致合金韧性的降低. 因此对于碳含量较大的炉号来说, 在热加工和热处理之后, 要尤其注意合金中碳化物在晶界处的析出行为. 图 3(b)为 $M_{23}C_6$ 和 MC 的析出温度随着 C 含量的变化规律. 由图可见: 在 C 质量分数为 0.02% 时 MC 的析出温度为 1284℃. 当 C 质量分数从 0.04% 增加到 0.10% 时, 析出温度从 1316℃ 提高到 1321℃. 而 $M_{23}C_6$ 的析出温度随着 C 含量的增加略有提升, 从 C 质量分数为 0.02% 时的 970℃ 提高到 C 质量分数为 0.10% 时的 973℃.

图 3 为碳化物随着 C 含量的变化关系曲线. 从

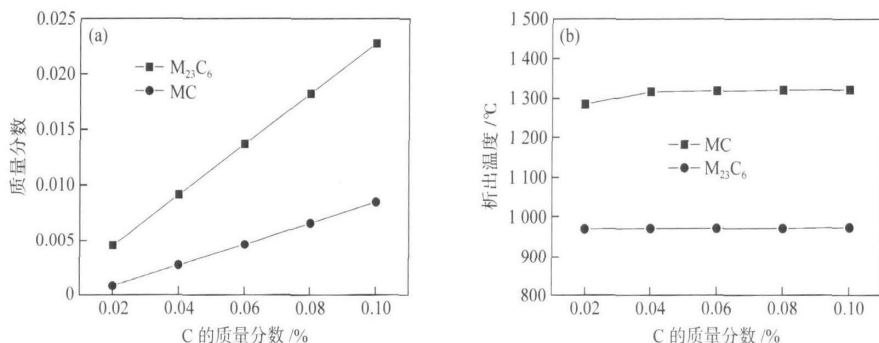


图 3 $M_{23}C_6$ 和 MC 的析出量(a)和析出温度(b)随着 C 含量的变化规律

Fig.3 Relations of mass fraction (a) and precipitation temperature (b) of $M_{23}C_6$ and MC with C content

2.2.2 Al 含量的影响

从计算结果可知: Al 质量分数从 1.1% 增加到

1.6% 时, 合金初熔温度从 1365℃ 降为 1360℃, 而合金的终熔温度没有太大的影响, 始终保持在

1314℃左右. 在 Al 质量分数从 1.1% 增加到 1.6% 的过程中, 合金中 η 相的析出量逐渐减少, 直至消失; μ 相和 σ 相一直都存在. γ' 的析出温度和析出量随 Al 含量的变化如图 4 所示. Al 质量分数分别为 1.1%, 1.4% 和 1.6% 时, γ' 的析出温度分别为 1002, 1034 和 1046℃, 其析出量分别为 0.226, 0.278 和 0.298. 可见, γ' 的析出温度和析出量都随合金中 Al 含量的增加而明显增加.

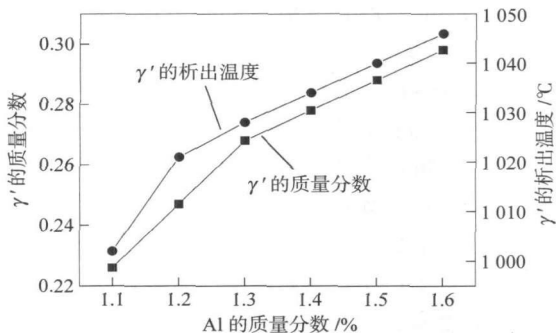


图 4 γ' 的析出温度和析出量随 Al 含量的变化

Fig. 4 Variations of precipitation temperature and mass fraction of γ' with Al content

2.2.3 Ti 含量的影响

当 Ti 质量分数为 2.75% 时, 合金的初熔和终熔温度分别为 1317℃ 和 1366℃; 当 Ti 质量分数提高到 3.25% 时, 分别降到 1311℃ 和 1360℃. 图 5 为 γ' 的析出温度和析出量随 Ti 含量的变化. 从计算的结果可以发现, 随着合金中 Ti 含量的提高, γ' 的析出温度和析出量都有所增加, 但这种效果不如 Al 的影响效果明显.

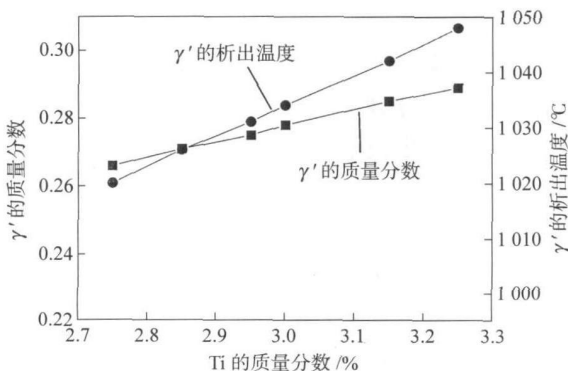


图 5 γ' 的析出温度和析出量随 Ti 含量的变化

Fig. 5 Variations of precipitation temperature and mass fraction of γ' with Ti content

Ti 是 MC 的主要形成元素, Ti 含量变化对 MC 析出量和析出温度的影响规律如图 6 所示. 从图中可以看出: Ti 含量对 MC 的析出温度无太大的影响, 保持在 1318~1313℃ 的温度范围内. 而 MC 的

析出量却随着 Ti 的增加而增加, Ti 质量分数从 2.75% 提高到 3.25% 时 MC 的析出量从 0.0026 提高到 0.0029.

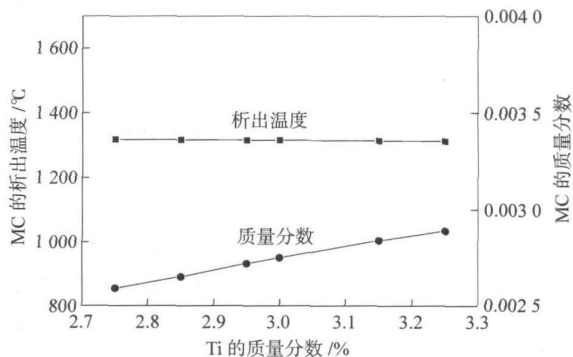


图 6 Ti 含量对 MC 的影响规律

Fig. 6 Effects of Ti content on the precipitation temperature and mass fraction of MC

2.2.4 Cr 含量的影响

Cr 是 Waspaloy 合金中含量较高的一个合金元素, 其主要作用是增加合金的抗氧化能力和抗腐蚀能力. Waspaloy 合金 Cr/Al 之比大约为 14:1, 而通常将形成 Cr_2O_3 氧化膜的合金和形成 Al_2O_3 的合金区分开来的 Cr/Al 之比是 4:1, 因此 Waspaloy 合金主要通过形成 Cr_2O_3 获得其抗氧化能力. 随着 Cr 含量的提高, Waspaloy 合金的初熔和终熔温度有降低. Cr 含量从 18% 提高到 21% 时合金的初熔和终熔温度从 1320℃ 和 1369℃ 降为 1310℃ 和 1360℃.

Cr 是 M_{23}C_6 的主要形成元素, Cr 含量对其析出量和析出温度的影响如图 7 所示. 从图中可以看出: M_{23}C_6 的析出量不受 Cr 含量的影响; 而析出温度却随着 Cr 含量的增加而提高, Cr 含量从 18% 提高到 21% 时析出温度从 955℃ 提高到 978℃.

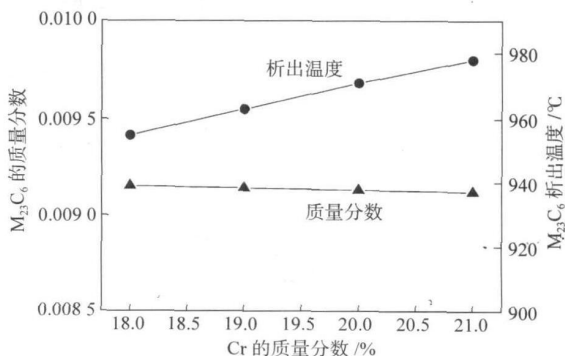


图 7 Cr 含量对 M_{23}C_6 影响

Fig. 7 Effects of Cr content on the precipitation temperature and mass fraction of M_{23}C_6

Waspaloy 合金的热处理主要包括固溶、中间处

理(稳定化处理)和时效处理. 其中中间处理的目的是在晶界处析出一定量的碳化物, 尤其是 $M_{23}C_6$. 因此在制定中间处理温度时, 要考虑 Cr 含量的变化引起的 $M_{23}C_6$ 析出温度的变化, 如果 Cr 含量较高则要适当提高稳定化处理的温度.

2.2.5 Co、Mo 和 Fe 含量的影响

C、Al、Ti 和 Cr 都是 γ' 、 $M_{23}C_6$ 和 MC 的主要元素. Co、Mo 和 Fe 元素主要分配于基体中, 起到固溶强化的作用, 如果它们的含量低于标准成分, 则对基体的固溶强化作用会降低. Co 元素对 Waspaloy 合金的初熔和终熔温度没有影响; 而 Mo 元素含量的增加将会降低合金的初熔和终熔温度. Mo 质量分数从 3.5% 增加到 5% 时合金的初熔和终熔温度从 1317 °C 和 1365 °C 降为 1307 °C 和 1358 °C.

2.3 Al 和 Ti 对 γ' 相的共同影响

从图 4 和图 5 的计算结果可以看出, 随着 Al 和 Ti 含量的增加, γ' 的溶解温度和析出量都有所提高. 对于不同的炉号, Al 和 Ti 的含量都会有所波

动, 在制定具体的热加工和热处理工艺时, γ' 的溶解温度是一个很重要的参数. 为了对每炉合金制定具体的热加工及其热处理工艺, 必须同时考虑 Al 和 Ti 的含量变化. 图 8 为当 Al 和 Ti 质量分数分别在 1.2%~1.6% 和 2.75%~3.25% 的范围内波动时, γ' 的析出温度和析出量的变化. 根据图 8, 可以找到具体成分所对应的 γ' 析出量和析出温度, 为实验研究与实际生产提供指导. 从图 8(a) 可见: 当 Al 质量分数为 1.2% 时, γ' 的析出量随着 Ti 的增加几乎没有太大的变化; 当 Al 质量分数为 1.3% 时, 其析出量先增加后保持不变. Al 质量分数为 1.2% 时 γ' 的析出温度先升高后保持不变, 而后又升高; 其余 Al 含量时, γ' 的析出温度和析出量几乎随着 Ti 含量的增加而线性递增, 如图 8(b) 所示. 由于 γ' 的主要成分是 $Ni_3(Al, Ti)$, 当 Al 含量较低时, 仅有的 Al 和 Ti 结合, 生成了 $Ni_3(Al, Ti)$, 随着 Ti 含量的进一步增加, 合金中没有足够的 Al, 因此 γ' 的析出量和析出温度几乎不发生改变.

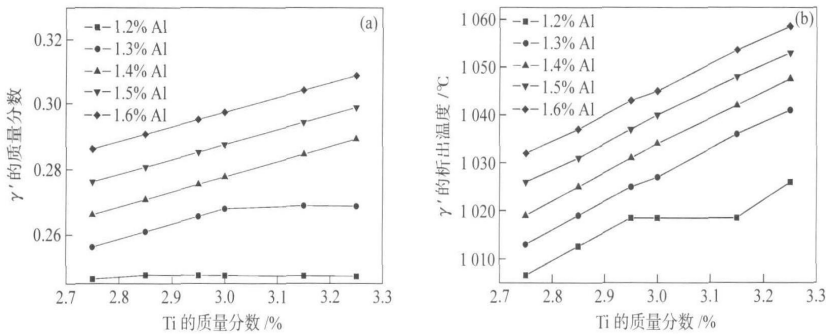


图 8 γ' 的析出量(a)和析出温度(b)随 Al 和 Ti 含量的变化规律

Fig. 8 Variations of mass fraction (a) and precipitation temperature (b) of γ' with Ti and Al contents

当 Al 和 Ti 质量分数分别从 1.2% 和 2.75% 提高到 1.6% 和 3.25% 时, γ' 的析出温度从 1006 °C 升高到了 1059 °C, 增加了 53 °C. Waspaloy 合金的热加工和固溶温度的选择与 γ' 的析出和回溶温度有关, 因此在制定工艺时, 要注意 Al 和 Ti 含量对 γ' 析出温度的影响.

当 Al 和 Ti 的含量低于标准化学成分时, 则析出的 γ' 相数量偏少, 合金的沉淀硬化效果较差, 强度会降低; 如果高于标准化学成分, 虽然机械强度提高, 但合金的塑性会降低, 这样 Waspaloy 合金的热加工性能将会进一步恶化.

2.4 C 和 Ti 对 TiC 的共同影响

从以上的结果可知 C 和 Ti 的含量对 TiC 的析

出量和析出温度都有一定的影响, 因此有必要将它们综合起来, 得到的计算结果如图 9 所示. 从图 9(a) 可以看出, 虽然 TiC 的析出量随着 Ti 的增加而增加, 但它的影响要远远小于 C 含量的作用, 所以 C 含量是决定合金中 TiC 析出量的主要因素. 当 C 质量分数在 0.02% 时, TiC 的析出温度随着 Ti 的增加而线性增加; 而当 C 质量分数 $\geq 0.04\%$ 时, 随着 Ti 的增加而略微降低. 当 Ti 的含量 (2.75%~3.25%) 一定时, TiC 的析出温度随着 C 含量的增加而增加.

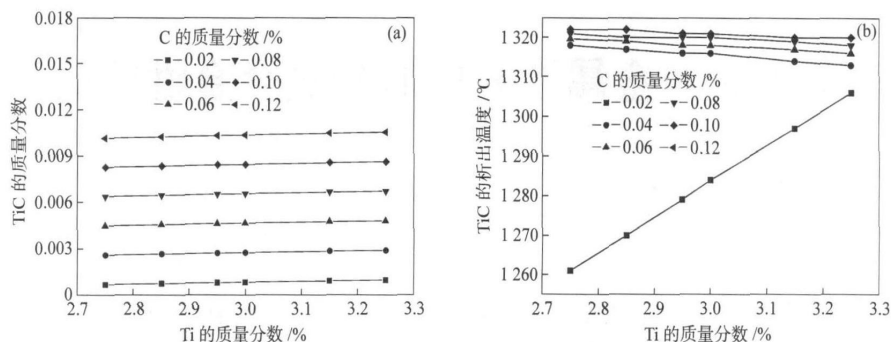


图9 TiC的析出量(a)和析出温度(b)随C和Ti含量的变化规律

Fig. 9 Variation of mass fraction (a) and precipitation temperature (b) of TiC with C and Ti contents

3 结论

对 Waspaloy 合金中可能析出的平衡相及元素的含量变化对其影响进行了计算分析, 得出了影响晶界和晶粒度的碳化物(尤其是 MC)和 γ' 析出温度及析出量的变化规律:

(1) 碳含量的增加可以明显提高碳化物的析出量, 它们的析出温度也略微提高.

(2) γ' 的析出量和析出温度均随 Al 和 Ti 含量的增加而增加, Al 的影响尤为明显; 当 Al 和 Ti 同时取标准成分的下限和上限时, 其溶解温度提高了 53 °C.

(3) 当 C 质量分数在 0.02% 时, TiC 的析出温度随着 Ti 的增加而线性增加; 而当 C 质量分数 $\geq 0.04\%$ 时, 随着 Ti 的增加而略微降低.

(4) $M_{23}C_6$ 的析出量不受 Cr 含量的影响, 而析出温度却随着 Cr 的增加而提高.

参 考 文 献

- [1] Qian B Z. Domesticated progress of the petrochemical equipment technology in China. *Chem Eng Mach*, 2004, 31(6): 368 (钱伯章. 我国石化装备技术国产化的进展. 化工机械, 2004, 31(6): 368)
- [2] Chang K M, Liu X B. Effect of γ' content on the mechanical behavior of the Waspaloy alloy system. *Mater Sci Eng A*, 2001, 308: 1
- [3] Merrick H F, Floren S. The effect of microstructure on elevated

- temperature crack growth in nickel-base alloys. *Metall Trans A*, 1978(9A): 231
- [4] Donachie M J, Pinkowish A A, Danesi W P, et al. Effect of hot work on the properties of Waspaloy. *Metall Trans*, 1970(1): 2623
- [5] Jia C L, Gu J L. Effect of C, Mo and Co contents on high temperature rupture life of Ni-20Cr-10Mo-10Co superalloy. *Mater Mech Eng*, 2003, 27(5): 11 (贾崇林, 顾家琳. 合金元素含量对 Ni-20Cr-10Mo-10Co 合金高温持久寿命的影响. 机械工程材料, 2003, 27(5): 11)
- [6] Ma W Y, Han Y F, Li S S, et al. Effects of Mo content on the microstructure and stress rupture of a Ni single crystal superalloy. *Acta Metall Sin*, 2006, 42(11): 1191 (马文有, 韩雅芳, 李树索, 等. Mo 含量对一种镍基单晶高温合金显微组织和持久性能的影响. 金属学报, 2006, 42(11): 1191)
- [7] Zhao S Q, Xie X S, Smith G D, et al. Microstructural stability and mechanical properties of a new nickel-based superalloy. *Mater Sci Eng A*, 2003, 355: 96
- [8] Klarstrom D L, Ishwar V R, Rowe M D. Properties, weldability and applications of advanced wrought superalloys for gas turbine engines. *Acta Metall Sin Engl Lett*, 2005, 18(1): 1
- [9] Andersson J O, Thomas H, Lars H, et al. Thermo-calc & Dictra, computational tools for materials sciences. *Calphad*, 2002, 26(2): 273
- [10] Hong C M, Dong J X, Zhang M C, et al. Microstructural characteristics of rotor blade of domesticated super gas turbine. *J Univ Sci Technol Beijing*, 2006, 28(Suppl. 1): 541 (洪成淼, 董建新, 张麦仓, 等. 国产超大型烟气轮机叶片组织特征. 北京科技大学学报, 2006, 28(增刊 1): 541)