

基于 JMatPro 软件对不同 B 含量下 Co-8.8Al-9.8W 合金析出相的热力学模拟计算

徐仰涛, 沙岐振

(兰州理工大学 有色金属先进加工与再利用省部共建国家重点实验室, 甘肃 兰州 730050)

摘要: 为研究 B 元素对新型钴基高温合金析出相的影响, 基于 JMatPro 热力学模拟计算软件对不同 B 含量下 Co-8.8Al-9.8W 合金的平衡相析出行为进行了研究。结果表明: B 含量的增加, 会导致 γ 相、 μ -Co₇W₆ 相析出温度的降低, 并减少 γ 相、 μ -Co₇W₆ 相析出量, 相反会提高 η -Co₃Al 相的析出温度及析出量。针对这一计算结果, 从 B 对平衡相中各元素的影响, 硼化物的析出等角度分析, 给出了解释。分析认为, 随着 B 含量的增加, 使 γ 相析出时固液平衡相中各元素的含量相差越来越多, 要满足 γ 相的形核和长大, 只有降低温度增加过冷度来实现。从而导致随着 B 含量的增加, γ 相的含量越来越少, 析出温度越来越低。硼化物的析出, 固溶了大量的 Co、W, 使固液平衡相中 Al 的含量增加, 促进了 Co₃Al 的析出。

关键词: JMatPro 软件; γ 相; μ -Co₇W₆ 相; η -Co₃Al 相; 硼化物

中图分类号: TG146.1+6

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)09-2332-05

2006 年, 日本学者 J. Sato 在对 Co-Al-W 的研究中发现, 经固溶处理和时效处理后, 在 γ -Co 基体上会均匀析出具有 L1₂ 结构的立方相 Co₃(Al,W), 它与镍基高温合金中强化相的形态非常相似, J. Sato 将其命名为 γ' ^[1]。这一发现改变了传统钴基高温合金只能依靠碳化物来弥散强化的理论, 即可以用 γ' 相沉淀强化的理论来强化钴基高温合金。在高温下稳定存在的具有 L1₂ 结构的立方相 Co₃(Al,W) 有望使 Co-Al-W 合金在高温、热腐蚀、强氧化性等“极端高温”环境(如高硫含量的劣质油和燃气的气化煤装置、发电系统)中得到广泛应用^[2,3]。

在研制新合金时, 往往从合金成分和制备工艺两方面入手, 因为合金成分和制备工艺是决定合金性能的关键因素。相对于制备工艺, 合金成分对合金性能的影响是可控的。通过调整一些合金元素的添加量及平衡比, 或增加新的合金元素, 就可以改变合金中各种相的含量、组成结构, 进而改变合金性能^[4]。有时, 通过合理地调整合金元素也可以弥补制备工艺的不足。

本文利用 JMatPro 软件对不同 B 含量下 Co-8.8Al-9.8W 合金的热力学平衡相、 γ 相的析出行为以及 μ -Co₇W₆ 相等物相进行了对比研究。以分析 B 对 Co-Al-W 合金的影响, 为 Co-Al-W-B 的成分优化设计提供参考。

1 材料及研究方法

本研究所选用的合金是以 Co-8.8Al-9.8W (mol%) 合金为基体的不同 B 含量(质量分数, %)合金系。该合金系的各组元的质量分数如表 1 所示。

JMatPro 是一套功能强大的金属材料相图计算域的材料性能软件, 其以强大而稳定的热力学模型、热力学数据为计算基础, 对所有的物理模型的建立都经过了广泛的验证。已有的研究结果^[5-8]表明: 通过热力学计算软件 JMatPro 可以比较准确地计算出不同成分的镍基高温合金的平衡相含量和物理性能。本研究调用 Thermodynamic properties 模块对给定成分下(表 1)的新型钴基合金进行热力学计算, 考虑到高温合金的工作温度都在 600 °C 以上, 故本研究的温度区间设定为 600~

表 1 Co-8.8Al-9.8W 合金系的成分
Table 1 Composition of Co-8.8Al-9.8W alloys with different B contents (wt%)

Alloy	Co	Al	W	B
B0	70.2000	3.5000	26.3000	—
B0.2	70.0596	3.4930	26.2474	0.2
B0.5	69.8490	3.4825	26.1685	0.5
B1	69.4980	3.4650	26.0370	1.0
B2	68.7960	3.4300	25.7740	2.0

收稿日期: 2015-09-23

作者简介: 徐仰涛, 男, 1978 年生, 博士, 副教授, 兰州理工大学材料科学与工程学院, 甘肃 兰州 730050, 电话: 0931-2973905, E-mail: xuyt@lut.com

1600 °C，步长：10 °C。

2 结果与讨论

2.1 热力学平衡相

经过热力学计算，得到 5 种合金各主要平衡析出相的析出量与温度的关系，如图 1 所示。其中，L 表示液相， γ 、 η 、 μ 以及‘ $M_{23}C_6$ ’等均为合金凝固过程中的平衡析出相。

5 种合金中都含有基体 γ 相、 η 相以及 μ 相，添加 B 元素后合金还会析出‘ $M_{23}C_6$ ’相，当 B 的含量超过 1% 时，合金将析出 M_3B_2 相，这是一种亚稳相，降低到一定温度时会转变为其它相。从图 1 还可以看出，5 种合金中 γ 相的析出量随温度的升高呈现出先增加后减少的趋势，其它相则呈现出逐步减少的趋势。而且，各平衡相的析出量、初始析出温度等也存在差异。表 2 给出了 5 种合金的熔化温度区间以及各平衡相的析出温度。

2.2 γ 相析出行为

γ 相是高温合金的基体相，高温合金的固溶强化以及 γ' 强化相的析出都是通过 γ 相来实现的。故 γ 相的数量、尺寸在一定程度上决定了合金的性能。图 2 给出了 5 种合金 γ 相的析出量与对应温度的热力学计算结果。

由图可以看出，B2 合金 γ 相的析出量最少。结合表 3 可知，在 600 °C 时析出量仅为 8.67% (摩尔分数，下同)， γ 相的初始析出温度也最低，为 1285.69 °C (见表 2)。而 B0 合金中 γ 相析出量最高，600 °C 时 γ 相析出量为 54.35%，初始析出温度也最高为 1443.46 °C。相对于无硼合金，含硼合金中存在‘ $M_{23}C_6$ ’、 M_3B_2 相，这些相的形成化合了一定量的 Co、W 等元素，明显降低了合金中 γ 相含量。结合表 4 可知，随着 B 含量的增加， γ 相初始析出时所需 Co、Al 量越来越多，而与之对应的液相平衡相中 Co、Al 的含量却是越来越

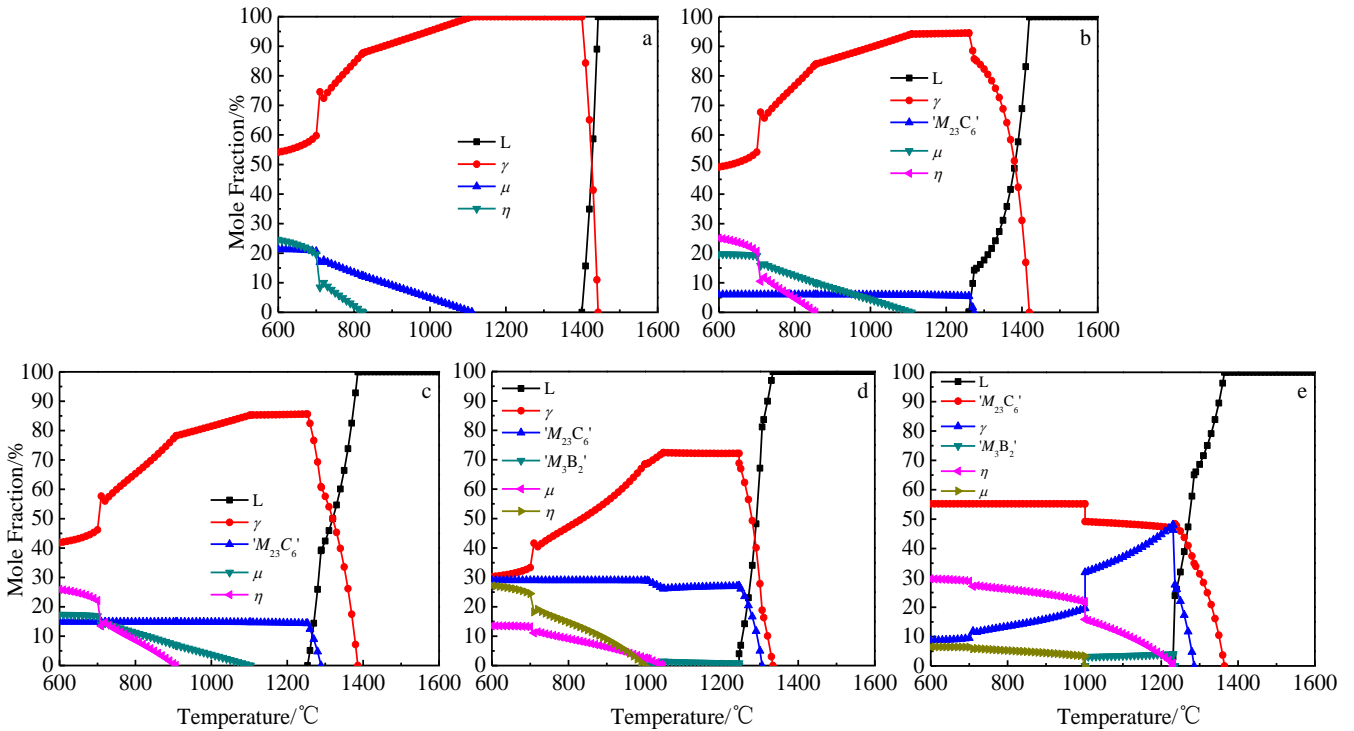


图 1 合金平衡相析出量与温度之间的关系

Fig.1 Calculated dependences of precipitation phases on temperature: (a) B0, (b) B0.2, (c) B0.5, (d) B1, and (e) B2

表 2 合金的熔点以及主要析出相的析出温度

Alloy	Molten temperature region/°C	Initial precipitation temperature/°C				
		γ	η	μ	‘ $M_{23}C_6$ ’	M_3B_2
B0	1401.02~1443.46	1443.46	819.42	1111.38	—	—
B0.2	1259.82~1420.00	1419.36	855.28	1108.35	1274.02	—
B0.5	1253.48~1386.03	1386.03	906.78	1103.17	1289.03	—
B1	1245.52~1333.93	1333.93	999.37	1047.33	1305.66	1245.52
B2	1230.98~1364.77	1285.69	1230.98	1001.66	1364.77	1235.83

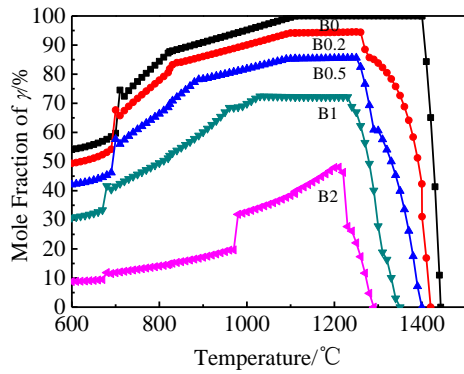


图 2 γ 相的析出量 and 对应温度的热力学计算结果

Fig.2 Calculated curves of γ precipitation behavior

表 3 600 °C 各合金的平衡相含量

Table 3 Calculated chemical compositions of equilibrium precipitation phases in alloys at 600 °C (mol%)

Alloy	γ	η	μ	' $M_{23}C_6$ '	M_3B_2
B0	54.35	24.27	21.38	—	—
B0.2	49.15	25.12	19.69	6.04	—
B0.5	41.88	25.93	17.32	14.87	—
B1	30.25	27.23	13.52	29.0	—
B2	8.67	29.65	6.47	55.21	—

Note: M_3B_2 is a metastable phase, whose stable temperature range is 1000~1245 °C; therefore, there is no M_3B_2 phase at 600 °C in the B₁ and B₂ superalloys

表 4 γ 相初始析出时的 γ 相和 L 相的元素含量

Table 4 Calculated chemical compositions of γ phase and L phase ($\omega/\%$)

Alloy	γ phase		L phase		
	Co	W	Co	W	Al
B0	73.45	24.12	70.2	26.3	3.5
B0.2	74.6	22.55	70.06	26.25	3.49
B0.5	76.26	20.54	69.85	26.17	3.48
B1	78.82	17.35	69.5	26.04	3.47
B2	80.58	13.78	70.44	23.15	5.28

少 (B₂ 合金中 Co、Al 含量的异常是由于先析出相 ' $M_{23}C_6$ ' 导致的)。要满足 γ 相的析出与长大, 只有通过降低温度增加过冷度的方法来实现。这也正是随着 B 含量的增加, γ 相的析出温度越来越低的原因。

2.3 硼化物的析出行为

图 3 给出了合金中硼化物的析出行为。通过对 ' $M_{23}C_6$ ' 相和 M_3B_2 相中各元素含量随温度变化的热力学计算结果分析发现: ' $M_{23}C_6$ ' 相和 M_3B_2 相都由 Co、W、B 3 种元素构成。 ' $M_{23}C_6$ ' 相中各元素的含量是定值, 并不随温度而发生变化, 其中 Co 为 68.97%、W 为 10.34%、B 为 20.69%, 根据各元素在 ' $M_{23}C_6$ ' 相中占位的分配关系, 可确定 ' $M_{23}C_6$ ' 相的结构组成为

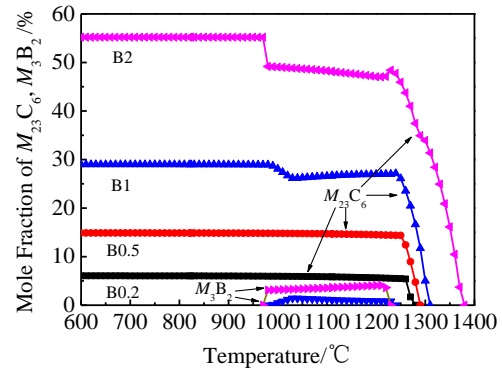


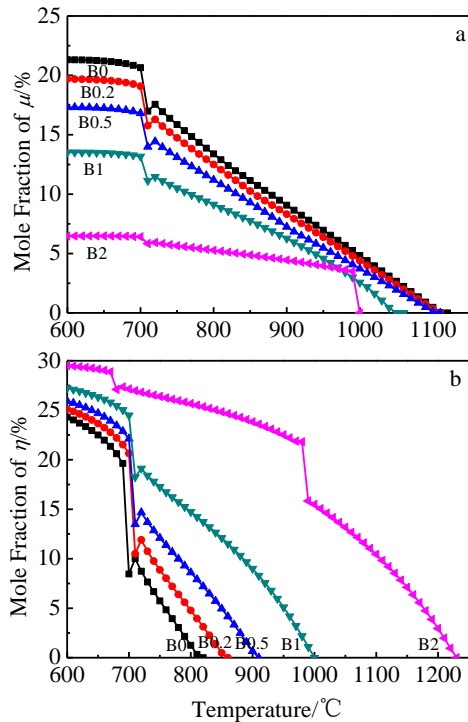
图 3 合金中硼化物的析出行为

Fig.3 Calculated curves of boride phases precipitation behavior in the alloys

($Co_{0.87}W_{0.13}$) $_{23}B_6$ 。 M_3B_2 为亚稳相, 只在高温下存在 (见表 2), 是 B 含量 $\geq 1\%$ 时的产物。与 ' $M_{23}C_6$ ' 相不同, M_3B_2 相中只有 B 元素的含量是不随温度变化的, 钨的含量随温度的降低而上升, Co 的含量随温度的降低而下降。当温度降到接近 1000 °C 时, 钨的含量约为 39.1%, 钴的含量约为 20.9%。当温度再降低时, 结合图 1 可知, M_3B_2 相转化为 ' $M_{23}C_6$ ' 相, 并促进了 μ 相和 η 相的析出。仔细观察图 3 中合金 B₁、B₂ 的曲线发现: 虽同为相转变, 但二者的转变方式不同, 当 B 的含量为 1% 时, 其转变过程是在一个温度区间内完成的, 而当 B 的含量为 2% 时, 其在一个温度下瞬间完成了转变。由图 3 还可以看出随着 B 含量的增加, 硼化物的析出量和初始析出温度也逐渐升高。

2.4 μ 相和 η 相的析出行为

μ 相和 η 相虽同为密排相, 但结构不同。 μ 相为拓扑密排相 (TCP), 而 η 相为几何密排相 (GCP)。对 μ 相和 η 相中各元素含量随温度变化的热力学计算结果分析发现: μ 相中的元素为 Co、W, 且 Co/W 的值近似为 1.2。由此可推断出 μ 相化学式为 Co_7W_6 。而 η 相中的元素为 Co、Al, 且 Co 的摩尔分数始终为 75%, 不随温度而变化, 由此可推断出 η 相化学式为 Co_3Al 。相关研究^[9,10]指出, 在 Co-Al 二元合金系中并未发现已报道的稳定的化合物 Co_3Al 。之后, 日本 J. Sato^[11] 小组在经过退火处理的 Co-14Al 合金中发现了具有 $L1_2$ 结构的亚稳相 Co_3Al 。本研究结果与已有的研究存在较大出入, 究其原因, 本研究结果是完全建立在热力学基础上的, 而实际的合金凝固过程是热力学与动力学综合作用的结果。一些化合物虽然在理论上是存在的, 但实际过程中可能更多的取决于动力学等因素的作用, 从而导致这些化合物并未形成。此外, 根据图 4 给出的 μ 相和 η 相的析出量与对应温度的热力学

图4 5种合金中 μ 相和 η 相的析出行为Fig.4 Calculated curves of μ (a) and η (b) phases precipitation behavior in the five alloys

计算结果。可以看出,随着B含量的增加, μ 相的初始析出温度和析出量都逐渐降低。而 η 相的初始析出温度和析出量却是逐渐增加的。徐志超等^[11]在研究GH2761合金时发现,合金中加入的硼元素以硼化物的形式抑制了 η -Ni₃Ti相和TCP相的形成。本文的热力学计算结果与其研究存在部分差别。有待进一步的实验分析。

2.5 B的作用机理

结合图1、表1等以上分析,本研究认为,加入合金中的硼元素是以硼化物的形式影响合金的相含量及相组成,进而影响合金的性能。硼化物' $M_{23}C_6$ '相为高熔点组元,在凝固过程中会优先形核,但前提条件是要保证B的含量可以满足形核所需,否则其形核将受到抑制。

当合金中没有加入B元素时,对W、Al在 γ 相中固溶度进行热力学计算发现,随着温度的降低,W在1100℃溶解度开始减小,而Al的溶解度变化不大。即在1100℃时,从 γ 相中析出的W为 μ -Co₇W₆相形核提供了条件, μ -Co₇W₆相开始形核并长大。而后在800℃左右时,Al的溶解度减小,从 γ 相中开始析出Al,促进了 η -Co₃Al的形核和长大。

当B的含量较低($B \leq 1\%$)时,此时的B含量不足以满足形核的需要而未形成硼化物,此后随着温度的

降低,B在Co中的固溶度逐渐减小,使 γ 相中的B被排出。当固液界面平衡液相中B的含量达到形成' $M_{23}C_6$ '相所需的含量时,' $M_{23}C_6$ '相开始形核并长大。此时分别对B0.2、B0.5、B1中' $M_{23}C_6$ '相开始析出时平衡液相中B的含量进行了计算,发现B的含量为1.21%(质量分数)左右,即' $M_{23}C_6$ '相形核所需的B含量为1.21%。由' $M_{23}C_6$ '的结构组成式(Co_{0.87}W_{0.13})₂₃B₆可知:' $M_{23}C_6$ '相的形核和长大需要大量的Co、W,而且Co的量要远大于W的量。随着温度的降低, γ 相的固溶度也进一步下降,被 γ 相排出的W等促进了' $M_{23}C_6$ '相的长大,' $M_{23}C_6$ '相的长大而造成' $M_{23}C_6$ '相周围富Al而贫Co、W,由 η -Co₃Al, μ -Co₇W₆可知, μ -Co₇W₆中Co/W为1.2,而 η -Co₃Al中Co/Al为3。显然' $M_{23}C_6$ '相周围更适宜 μ -Co₇W₆相形核和长大,所以 μ -Co₇W₆优于 η -Co₃Al先形核、长大。而后,随着温度的降低,凝固过程的进行,当Co、W的量满足 η -Co₃Al形核时, η -Co₃Al相开始形核并长大。

当B的含量较高(2%)时,此时B的含量可以满足硼化物形核、长大所需,所以' $M_{23}C_6$ '相优先形核并长大。而后, γ 相开始析出,由表4可知,此时 γ 相固溶的主要元素为Al。随着固溶Al的量越来越多,当满足 η -Co₃Al相形核要求时, η -Co₃Al相开始析出长大。而后逐步完成 μ -Co₇W₆等物相的析出与长大。

3 结论

1) 不同B含量的5种合金中都含有基体 γ 相、 η 相以及 μ 相,添加B元素后合金还会析出' $M_{23}C_6$ '相,当B的含量超过1%时,合金将析出一种亚稳相 M_3B_2 相。

2) 由于B的加入,会使合金生成' $M_{23}C_6$ '等相,而且随着B含量的增加,使 γ 相析出时固液平衡相中各元素的含量相差越来越多,要满足 γ 相的形核和长大只有降低温度增加过冷度来实现。从而导致随着B含量的增加, γ 相的含量越来越少,析出温度越来越低。

3) 随着B含量的增加, η -Co₃Al的含量逐渐增多,而 μ -Co₇W₆的含量逐渐减少。分析认为是加入的B以硼化物的形式作用的结果。

参考文献 References

- [1] Sato J, Omori T, Oikawa K *et al. Science*[J], 2006, 312: 90
- [2] Ping D H, Cui C Y, Gu Y F *et al. Ultramicroscopy*[J], 2007, 107(9):791
- [3] Chen R Z, Wang L B, Li J H. *Journal of Aeronautical Materials*[J], 2000, 20(1): 55
- [4] Tian Gaofeng(田高峰), Wang Yu(汪煜), Yang Jie(杨杰) *et*

- al. Powder Metallurgy Technology*(粉末冶金技术)[J], 2012, 30(4): 243
- [5] Wang Yi(王 衣), Sun Feng(孙 峰), Dong Xianping(董显平) *et al. Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2010, 46(3): 334
- [6] Wang Li(王 莉), Zhou Zhongjiao(周中娇), Zhang Shaohua(张少华) *et al. Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2015, 51(10): 1273
- [7] Saunders N, Miodownik A P, Schill é J P. *Journal of Materials Science*[J], 2004, 39: 7237
- [8] Saunders N, Guo Z, Li X *et al. JOM*[J], 2003, 55(12): 60
- [9] Zhou Li(周 莉). *Dissertation for Master*(硕士论文)[D]. Xiamen: Xiamen University, 2011
- [10] Makineni S K, Nithin B, Chattopadhyay K. *Scripta Materialia*[J], 2015, 98: 36
- [11] Xu Zhichao(徐志超), Ma Peili(马培立). *The Effect and Control of Trace Elements in Superalloys*(高温合金中微量元素的作用与控制)[M]. Beijing: Metallurgy Industry Press, 1987: 387

Thermodynamic Simulation Calculation of Co-8.8Al-9.8W Alloy with Different B Contents Based on JMatPro Software

Xu Yangtao, Sha Qizhen

(State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Non-ferrous Metals,
Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract: The precipitation behavior of Co-8.8Al-9.8W alloy with different B contents has been studied by thermodynamic simulation calculation of JMatPro software in order to research the effect of boron additions on precipitation phases of new Co base superalloy. The result shows that the precipitation temperature and precipitation quantity of γ phase and μ -Co₇W₆ phase decrease with the increases of B content, whereas the precipitation temperature and precipitation quantity of η -Co₃Al phase increase. Finally, the result was explained from the aspect of boride phases and the effect of B on composition of precipitation. It suggests that with the increase of B content, the content of each element of solid-liquid equilibrium phase has a growing difference when γ phase precipitates, and thus it is only decreasing the temperature and increasing the degree of super cooling that can satisfy γ phase nucleation and growth. Therefore, with the increase of B content, the content of γ phase gets less and the precipitation temperature becomes lower. The precipitation of borides leads to solid solution of much Co and W, which increases the Al content in the solid-liquid equilibrium phase and promotes the precipitation of Co₃Al.

Key words: JMatPro software; γ phase; μ -Co₇W₆ phase; η -Co₃Al phase; boride phases

Corresponding author: Xu Yangtao, Ph. D., Associate Professor, School of Materials Science and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, P. R. China, Tel: 0086-931-2973905, E-mail: xuyt@lut.cn