

镍基高温合金 GH141 平衡析出相的热力学计算分析

徐 敏¹, 杨武强¹, 张 斌², 张麦仓¹, 孟 晔¹, 胥国华³, 郑 磊¹

(1. 北京科技大学, 北京 100083)

(2. 国家国防科技工业局, 北京 100037)

(3. 钢铁研究总院, 北京 100081)

摘 要: 应用 Thermo-Calc 热力学计算软件, 对 GH141 合金的平衡析出相和非平衡凝固过程进行了模拟计算。结果表明: GH141 合金的平衡析出相有 γ 、 γ' 、 σ 、 μ 和碳化物 (MC 、 M_6C 、 $M_{23}C_6$)。合金凝固过程中 Mo、Ti 元素正偏析比较严重, 这会降低合金的初熔点; Al、Ti 含量对 γ 相的开始析出温度和最大析出量有很大影响; C 是碳化物最大析出量的控制元素, 且 MC 、 M_6C 、 $M_{23}C_6$ 碳化物的主要富集元素分别是 Ti、Mo、Cr。研究结果为合金的成分设计和热处理提供一定的理论依据。

关键词: GH141 合金; Thermo-Calc 软件; 平衡析出相

中图分类号: TG146.1+5

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)11-2925-07

镍基高温合金中主要合金元素的含量变化对显微组织、组织稳定性及最终使用性能有很大影响^[1-3], 在实际生产中, 不同批次的合金因为主要元素的含量不同, 相析出量和析出温度也会发生变化^[4]。GH141 合金是沉淀硬化型镍基变形高温合金, 广泛应用于航空航天领域^[5-7]。本工作运用 Thermo-Calc^[8]软件和相应 Ni 基数据库开展了 GH141 合金的成分变化对平衡相析出规律影响的研究, 为合金的成分设计和热处理提供一定的理论依据。

1 计算方法

GH141 合金的化学成分范围如表 1 所示 (GB/T 14992)。通过系统中各相热力学特征函数的热力学关系, 建立热力学模型, 将相图和各种热力学数据联系起来, 从而计算出系统中的热力学信息。将 GH141 合金的典型成分 (质量分数, %) (C: 0.07; Ni: 余; Cr: 18.8; Mo: 9.67; Ti: 3.15; Al: 1.52; Co: 10.92;

Fe: 0.7) 作为 Thermo-Calc 软件的输入条件, 通过改变化学成分 (某元素含量变动时其他元素采用典型成分值), 得到可能析出的平衡相, 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。

2 结果与讨论

2.1 GH141 合金的平衡相

图 1 为计算得到典型化学成分平衡相的种类、各相析出量与析出温度间的关系。可见, 可能存在的相有液相 L, 析出相 γ 、 γ' 、 σ 、 μ 和碳化物 (MC 、 M_6C 、 $M_{23}C_6$)。计算得到典型成分合金的初熔和终熔温度分别为 1281 和 1332 °C, 凝固范围只有 51 °C; 主要强化相 γ 的开始析出温度为 1053 °C; MC 和 M_6C 的析出温度范围分别为 1037~1288 °C 和 813~1074 °C; $M_{23}C_6$ 在 861 °C 以下开始析出; 在 975 和 814 °C 以下分别有 σ 相和 μ 相析出。各相开始析出温度下的平衡成分如表 2 所示。

图 2 为 GH141 合金典型成分标准热处理态 (1080

表 1 GH141 合金的化学成分范围

Table 1 Chemical composition of GH141 superalloy ($\omega/\%$)

Elements	C	Cr	Ni	Co	Mo	Al	Ti	Fe	B	Zr	S	Mn	Si	P	Cu
Max	0.12	18.00	Bal.	12.00	10.50	1.80	3.50	5.00	0.01	0.070	0.015	0.50	0.50	0.015	0.500
Min	0.06	12.00		10.00	9.00	1.40	3.00	-	0.003	-	-	-	-	-	-

收稿日期: 2015-11-05

基金项目: 国家自然科学基金 (51001011); 霍英东教育基金会 (141043); 中央高校基本科研业务费 (FRF-TP-12-042A)

作者简介: 徐 敏, 女, 1989 年生, 硕士生, 北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083, 电话: 010-62332884, E-mail: 1057939405@qq.com

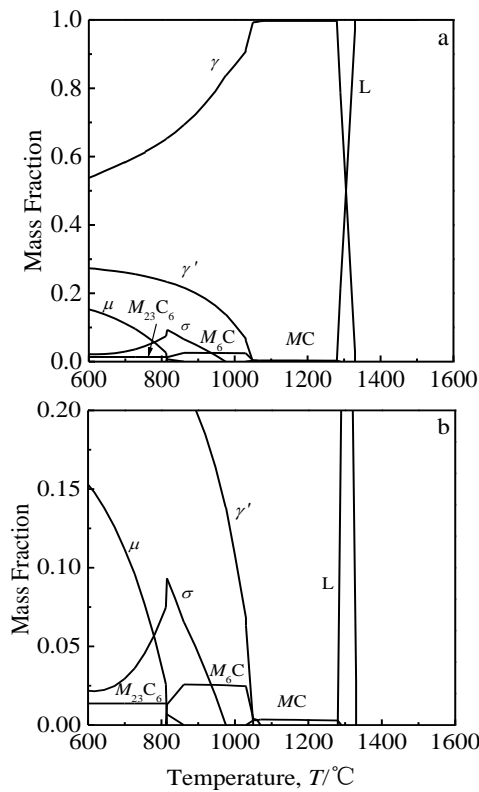


图 1 GH141 合金各相析出量与温度之间的关系及局部放大图
Fig.1 Calculated results of equilibrium phases and their mass fraction vs temperature (a) and partial magnification (b)

主要强化相 γ' 呈球形弥散分布于晶内；富 Ti 的 MC 碳化物呈块状随机分布在基体中和晶界上；细小的 M_6C 和 $M_{23}C_6$ 碳化物在晶界上呈链状连续析出^[9]。标准热处理状态的组织中并没有观察到 σ 相和 μ 相，这是因为热力学计算结果为稳定的平衡相。因此， σ 相和 μ 相可能会在合金长时间使用过程中逐渐析出。

GH141 合金典型成分标准热处理态的 DSC 曲线如图 3 所示。可见，DSC 曲线在 400~1400 °C 之间有 3 个明显的吸热峰，对应的峰值温度分别为 623.4、1040.3 和 1350.3 °C。由图 2 可知，合金典型成分标准热处理态主要有 γ' 、 MC 、 M_6C 和 $M_{23}C_6$ 相。图 3 中峰 1 的温度范围为 580~725 °C，由计算可知 $M_{23}C_6$ 的开始析出温度为 861 °C。因此，峰 1 的出现与 $M_{23}C_6$ 在 580~725 °C 温度范围内析出有关。峰 2 的温度范围为 900~1070 °C，而由计算可知 γ' 的开始析出温度为 1053 °C， MC 和 M_6C 析出温度范围分别为 1037~1288 °C 和 813~1074 °C。因此，峰 2 的出现与 γ' 、 MC 和 M_6C 在 900~1070 °C 的析出有关。峰 3 的温度范围为 1250~1367 °C，而计算的初熔和终熔温度分别为 1281 和 1332 °C。因此，峰 3 是熔融相变峰，在 1250~1367 °C 合金处于熔融的过程。综上可知，热力学计算结果能够合理的解释实测 DSC 曲线的变化，这验证了热力学

表 2 典型化学成分 GH141 合金中各平衡相开始析出温度下的成分

Table 2 Compositions of equilibrium phases at their solvus temperatures in GH141 superalloy of typical composition (wt%)

Phase	C	Cr	Ti	Co	Ni	Mo	Al	Fe
γ	Trace	18.70	2.04	11.42	58.58	6.71	1.75	0.80
γ'	-	2.41	12.65	6.81	72.89	0.59	4.45	0.21
MC	18.43	1.35	77.28	Trace	Trace	2.91	Trace	Trace
M_6C	2.67	16.03	-	2.16	24.68	54.26	-	0.19
$M_{23}C_6$	5.09	63.04	Trace	3.14	8.85	19.76	-	0.13
μ	-	16.33	-	18.00	19.97	45.57	-	0.13
σ	-	33.40	-	12.10	21.96	31.96	-	0.58

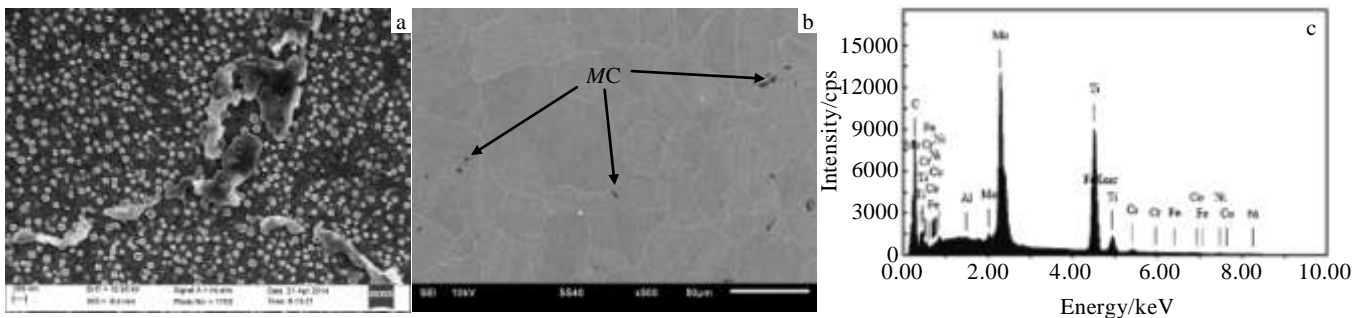


图 2 GH141 合金典型组织及 MC 碳化物 EDS 能谱

Fig.2 Typical microstructure of GH141 superalloy (a, b) and the MC EDS spectrum (c)

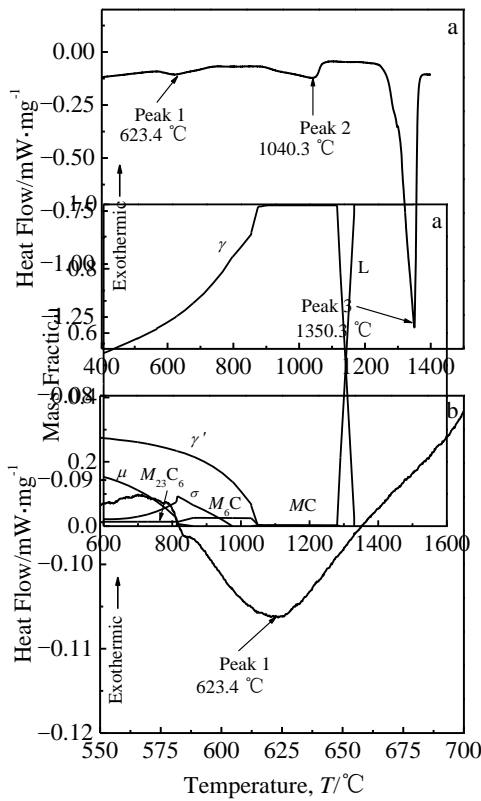


图 3 GH141 合金典型成分标准热处理态的 DSC 曲线及局部放大图

Fig.3 DSC curves of GH141 superalloy of typical composition under normal heat treatment (a) and its partial magnification (b)

计算结果的可靠性。

2.2 凝固过程元素再分配规律及其对合金初熔点的影响

热力学计算可对液相凝固过程中元素的偏析行为进行模拟，并结合合金熔化温度范围为扩散退火工艺的制定提供理论依据。图 4 为利用 Schell-Gulliver 模型模拟计算的 GH141 合金非平衡凝固过程随温度和液相含量变化的元素再分配规律。可见，随着液相比比例减少，Ti、Mo 在液相中的含量快速增加，出现正偏析现象，可能偏析于最后凝固的枝晶间区域。Mo 元素在均匀液相中的质量分数为 9.67%，当液相质量分数降至 10%时，Mo 的质量分数达到 19%，偏析程度比 Ti 大。相反 Cr、Co 和 Al 元素随着在液相中的质量分数逐渐小于平衡成分，出现负偏析现象，可能偏析于枝晶干区域。Fe 元素随着液相质量的减少，在液相中的含量几乎保持不变。

图 5 模拟计算出 Ti、Mo 含量对合金初熔点的影响，并线性拟合得到初熔点与 Ti、Mo 元素含量的关

系式。关系式中斜率用参数 K_i 表示， K_i 的意义是 i 元

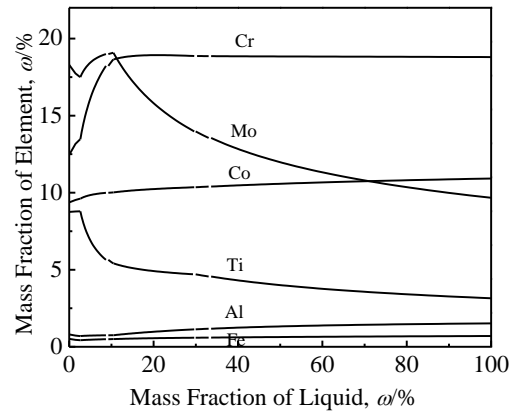


图 4 GH141 合金凝固过程中元素的再分配规律

Fig.4 Calculated curve of element redistribution during solidification of GH141 superalloy

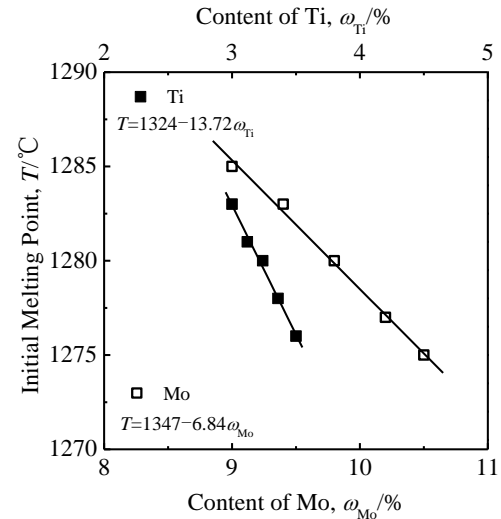


图 5 Ti、Mo 元素含量对 GH141 合金初熔点的影响

Fig.5 Effects of Ti and Mo content on initial melting point

素单位含量对初熔点影响程度的大小，其中 $|K_i|$ 越大，表示该元素单位含量对初熔点影响也越大。可见，随着 Ti、Mo 含量升高，初熔点呈线性降低。由关系式可知 $|K_{Ti}|=13.72$ ， $|K_{Mo}|=6.84$ ，即 $|K_{Ti}| > |K_{Mo}|$ 。因此，Ti 元素单位含量对合金初熔点的影响比 Mo 大。随着 Ti 含量从 3% 提高到 3.5%，初熔点从 1283 °C 降低至 1276 °C；随着 Mo 含量从 9% 提高到 10.5%，初熔点从 1285 °C 降低至 1275 °C。

2.3 合金成分对 γ 相的影响

γ 相是 GH141 合金的主要强化相。由表 2 可知，Al、Ti 对 γ 相有显著影响。图 6 是 Al 和 Ti 含量对 γ 相开始析出温度和最大析出量的影响关系曲线，并通过线性拟合得到 γ 相开始析出温度和最大析出量与

Al、Ti 元素含量的关系式。关系式中斜率分别用参数 M_i 和 N_i 表示大小, N_i 的意义是 i 元素单位含量对最大

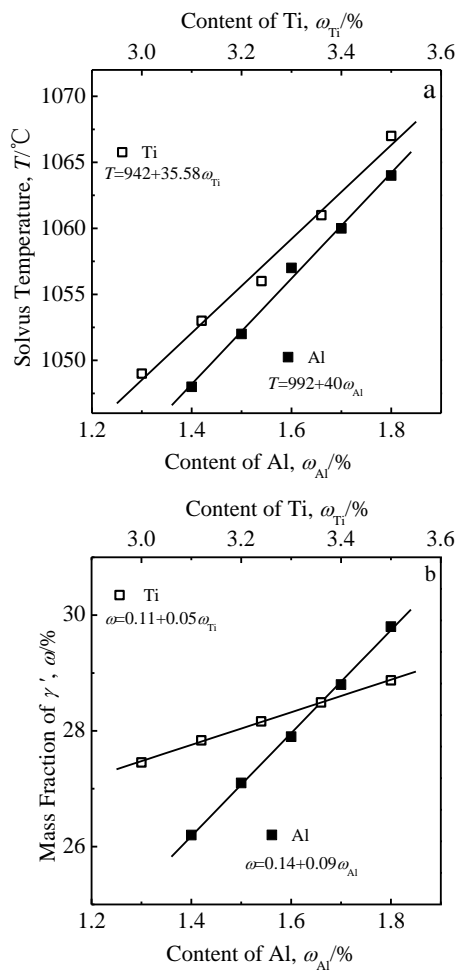


图 6 γ' 相开始析出温度和最大析出量随 Al、Ti 的变化

Fig.6 Effects of Al and Ti on the solvus temperature (a) and maximum mass fraction (b) of γ'

析出量影响程度的大小。其中 $|M_i|$ 和 $|N_i|$ 越大, 表示该元素单位含量对开始析出温度或最大析出量影响也越大。可见, 随着 Al、Ti 含量增加, γ' 相开始析出温度和最大析出量都表现出线性递增。对于开始析出温度: 由图 6a 中关系式可知 $|M_{\text{Al}}|=40$, $|M_{\text{Ti}}|=35.58$, 即 $|M_{\text{Al}}| > |M_{\text{Ti}}|$; 对于最大析出量: 由图 6b 中关系式可知 $|N_{\text{Al}}|=0.09$, $|N_{\text{Ti}}|=0.05$, 即 $|N_{\text{Al}}| > |N_{\text{Ti}}|$ 。因此, Al 单位含量对 γ' 相开始析出温度和最大析出量的影响比 Ti 大。随着 Al 含量从 1.4% 增加至 1.8%, γ' 相的开始析出温度从 1048 $^\circ\text{C}$ 增加至 1064 $^\circ\text{C}$, 最大析出量从 26.2% 增加至 29.8%。随着 Ti 含量从 3% 增加至 3.5%, γ' 相的开始析出温度从 1049 $^\circ\text{C}$ 增加至 1067 $^\circ\text{C}$, 最大析出量从 26.5% 增加至 29.1%。即随着 Al 和 Ti 含量的增加, γ' 相的开始析出温度和最大析出量都增加, 其中 Al 单位含量对二者的影响更加显著。

Al 和 Ti 共同作用形成 γ' 相, 因此有必要研究 Al 和 Ti 含量对 γ' 相的共同影响规律。图 7 为 Al 和 Ti 的

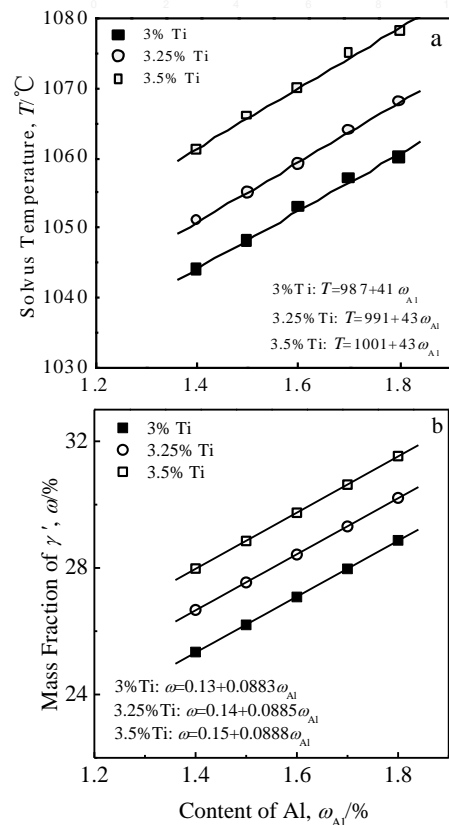


图 7 γ' 相开始析出温度和最大析出量随 Al 和 Ti 共同作用的变化规律

Fig.7 Joint effects of Al and Ti on the solvus temperature (a) and maximum mass fraction (b) of γ'

含量分别在 1.4%~1.8% 和 3%~3.5% 的范围内波动时, γ' 相的开始析出温度和最大析出量的变化关系。可见, 在不同的 Ti 含量下, 随着 Al 含量的增加, γ' 相的开始析出温度和最大析出量也表现出明显的线性递增。通过线性拟合得到 Ti 元素含量分别为 3%, 3.25% 和 3.5% 时, γ' 相开始析出温度和最大析出量与 Al 元素含量的关系式如图 7 中所示。关系式中斜率分别用参数 L_a 和 P_a 表示, L_a 的意义是 Ti 含量为 a 时, Al 单位含量对 γ' 相开始析出温度影响程度的大小, P_a 的意义是 Ti 含量为 a 时, Al 单位含量对 γ' 相最大析出量影响程度的大小。其中 $|L_a|$ 和 $|P_a|$ 越大, 表示在 Ti 含量为 a 时, Al 单位含量对 γ' 相开始析出温度或最大析出量影响也越大。对于开始析出温度: 由图 7a 中关系式可知 $|L_{3\%}|=41$, $|L_{3.25\%}|=43$, $|L_{3.5\%}|=43$, 即 $|L_{3\%}| < |L_{3.25\%}| = |L_{3.5\%}|$ 。因此, 当 Ti 含量为 3.25% 和 3.5% 时, Al 单位含量对 γ' 相开始析出温度的影响比相应的 Ti 含量为 3.25% 时大。对于最大析出量: 由图 7b 中关系式可知

$|P_{3\%}|=0.0883$, $|P_{3.25\%}|=0.0885$, $|P_{3.5\%}|=0.0888$, 即 $|P_{3\%}| < |P_{3.25\%}| < |P_{3.5\%}|$ 。因此, 不同 Ti 含量下, Al 单位含量对 γ 相最大析出量的影响程度从小到大依次为: 3%Ti、3.25%Ti、3.5%Ti。随着 Al 和 Ti 含量分别从 1.4% 和 3% 提高到 1.8% 和 3.5%, γ 相的开始析出温度从 1044 °C 增加至 1078 °C, 最大析出量从 25.3% 增加至 31.5%。综上所述, Ti 含量的增加能够提高 Al 元素单位含量对 γ 相开始析出温度和最大析出量的影响程度; 随着 Al 和 Ti 含量的共同增加, γ 相的开始析出温度和最大析出量有更显著的增加。

2.4 合金成分对 MC 碳化物的影响

图 8 是 C 和 Ti 含量对 MC 碳化物最大析出量和析出温度的影响。由图 8a 可以看出, 随着 C 含量从 0.06% 增加至 0.12%, MC 碳化物的最大析出量从 0.30% 增加至 0.61%, 析出温度范围从 1036~1287 °C 增大到 1012~1296 °C。由图 8b 可以看出, 随着 Ti 含量的增加, MC 碳化物的开始析出温度和终止析出温度都略有下降。随着 Ti 含量从 3% 增加至 3.5%, MC 碳化物的最大析出量从 0.34% 增加至 0.36%, 析出温度范围从 1033~1290 °C 变化到 1030~1286 °C。综上所述, C 和 Ti 都能影响 MC 碳化物最大析出量和析出温度范围; C 的影响比 Ti 大。因此, 实际生产中可以通过控制 C 和 Ti 的含量来

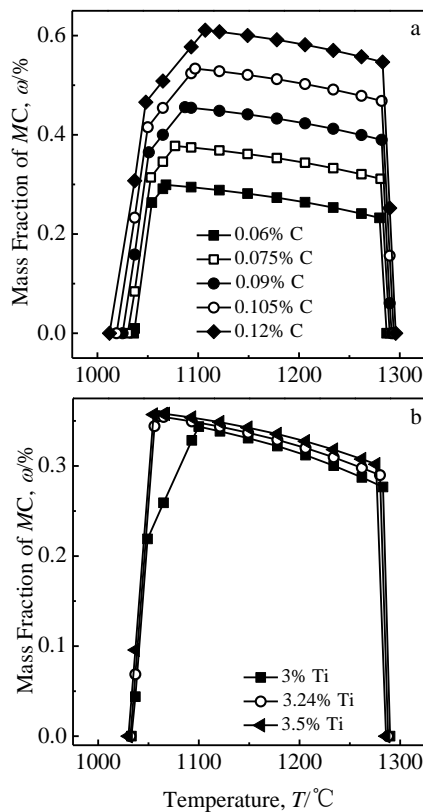


图 8 MC 碳化物最大析出量和析出温度随 C、Ti 含量的

变化关系

Fig.8 Effects of C (a) and Ti (b) on the precipitation temperature and maximum mass fraction of MC

控制 MC 碳化物的最大析出量和析出温度范围。

2.5 合金成分对 M₆C 碳化物的影响

M₆C 富 Mo, 其数量、尺寸对合金的持久性能有很大的影响。图 9 是 C 和 Mo 含量对 M₆C 碳化物最大析出量和析出温度的影响。由图 9a 可见, 随 C 含量从 0.06% 增至 0.12%, M₆C 碳化物的最大析出量从 2.21% 增至 4.41%, 开始析出温度从 1068 °C 增至 1107 °C。由图 9b 可见, 随着 Mo 含量从 9% 增至 10.5%, M₆C 碳化物的最大析出量约为 2.57%, 开始析出温度从 1044 °C 提高到 1123 °C。综上所述, 由于 Mo 和其他元素的含量足以提供碳化物的形成, M₆C 碳化物最大析出量的控制因素为 C 含量, 开始析出温度的控制因素则是 C 和 Mo。

2.6 合金成分对 M₂₃C₆ 碳化物的影响

M₂₃C₆ 碳化物一般倾向于沿晶界析出, 对合金的持久性能有很大影响。图 10 是 C 和 Cr 元素含量对 M₂₃C₆ 碳化物最大析出量和开始析出温度的影响, 并通过线性拟合分别得到 M₂₃C₆ 碳化物最大析出量和开始析出温度与 C、Cr 元素含量的关系式。最大析出量关系式中斜率用 N_i 表示, 开始析出温度关系式中斜率

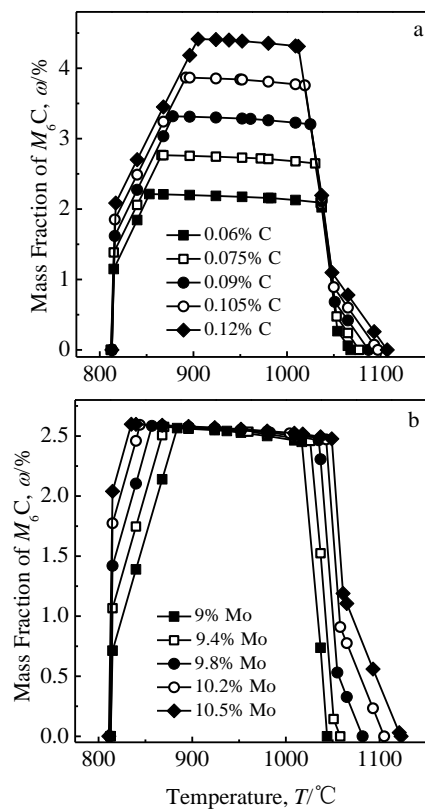


图 9 M₆C 碳化物最大析出量和析出温度随 C、Mo 含量的

变化关系

Fig.9 Effects of C (a) and Mo (b) on the precipitation temperature and maximum mass fraction of M_6C

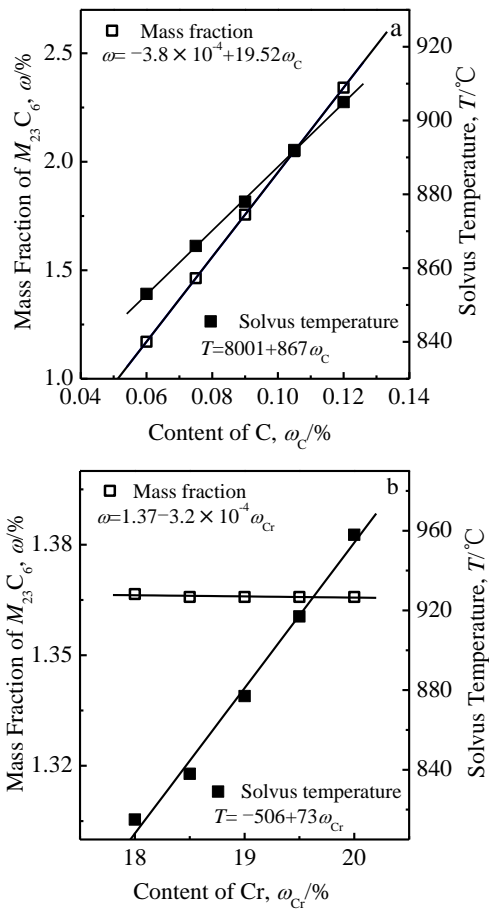


图 10 $M_{23}C_6$ 碳化物最大析出量和开始析出温度随 C、Cr 含量的变化关系

Fig.10 Effects of C (a) and Cr (b) on the solvus temperature and maximum mass fraction of $M_{23}C_6$

用参数 M_i 表示。可见，随 C 含量的增加， $M_{23}C_6$ 碳化物的最大析出量和开始析出温度表现出线性递增；随着 Cr 含量增加， $M_{23}C_6$ 碳化物的开始析出温度表现出线性递增，最大析出量几乎不变。由图关系式可知，对于最大析出量： $|N_C|=19.52$ ， $|N_{Cr}|=3.2 \times 10^{-4}$ ，即 $|N_C| > |N_{Cr}|$ ；对于开始析出温度： $|M_C|=867$ ， $|M_{Cr}|=73$ ，即 $|M_C| > |M_{Cr}|$ 。因此，C 单位含量对 $M_{23}C_6$ 最大析出量和开始析出温度的影响比 Cr 大。随着 C 含量从 0.06% 增加至 0.12%， $M_{23}C_6$ 碳化物的最大析出量从 1.17% 增加至 2.34%，开始析出温度从 853 $^{\circ}C$ 增大到 905 $^{\circ}C$ 。随着 Cr 含量从 18% 增加至 20%， $M_{23}C_6$ 碳化物的最大析出量没有发生变化，维持在 1.37%，开始析出温度从

815 $^{\circ}C$ 提高到 958 $^{\circ}C$ 。

由计算结果可知，C 含量的变化是影响 $M_{23}C_6$ 碳化物最大析出量的直接因素，而 C 和 Cr 元素则共同影响 $M_{23}C_6$ 碳化物的开始析出温度，这是因为 Cr 和其他元素的含量足以提供 $M_{23}C_6$ 碳化物的形成。

3 结 论

1) GH141 合金的平衡析出相有 γ 、 γ' 、 σ 、 μ 和碳化物 ($M_{23}C_6$ 、 M_6C 、 MC)。

2) 合金非平衡凝固过程中 Mo、Ti 发生比较严重的正偏析，会降低合金的初熔点，其中 Ti 单位含量对初熔点的影响更加显著。

3) Al、Ti 元素含量对 γ 相的开始析出温度和最大析出量有很大影响，其中 Al 元素单位含量对二者的影响更加显著；随着 Al 和 Ti 含量的共同增加，GH141 合金中 γ 相开始析出温度和最大析出量有更显著的增加。

4) C 含量的增加可以显著提高 $M_{23}C_6$ 、 M_6C 、 MC 碳化物的最大析出量和扩大析出温度范围；随着 Cr、Mo 含量的分别增加，相应的 $M_{23}C_6$ 、 M_6C 的开始析出温度分别提高；Ti 含量的增加对 MC 碳化物的最大析出量和析出温度范围影响较小。

参考文献 References

[1] Zheng L, Chellali R, Schlesiger R *et al. Scripta Mater*[J], 2013, 68(10): 825
 [2] Zheng L, Chellali R, Schlesiger R *et al. Scripta Mater*[J], 2011, 65(5): 428
 [3] 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
 [4] Hashimoto K, Asami K, Kawashima A *et al. Corros Sci*[J], 2007, 49(1): 42
 [5] Zheng L, Schmitz G, Meng Y *et al. Cri Rev Solid State Mater Sci*[J], 2012, 37(3): 181
 [6] Pan Q L, Li B, Wang Y *et al. Mater Sci Eng A*[J], 2013, 585: 371
 [7] Zheng L, Xu T D, Deng Q *et al. Mater Lett*[J], 2008, 62(1): 54
 [8] Andersson J O, Helander T, Hdghmd L *et al. Calphad*[J], 2002, 26(2): 273
 [9] Yu Huichen(于慧臣), Xie Shishu(谢世殊), Lv Junying(吕俊英) *et al. J Mater Engineer*(材料工程)[J], 2003(5): 7

Thermodynamic Calculation of Equilibrium Precipitation Phases in GH141 Ni-based Superalloy

Xu Min¹, Yang Wuqiang¹, Zhang Bin², Zhang Maicang¹, Meng Ye¹, Xu Guohua³, Zheng Lei¹

(1. University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

(2. State Administration of Science, Technology and Industry for National Defence, Beijing 100037, China)

(3. Central Iron and Steel Research Institute, Beijing 100081, China)

Abstract: The equilibrium precipitation phases and the process of non-equilibrium solidification for GH141 Ni-based superalloy were studied by Thermo-Calc software. The main precipitation phases include γ , γ' , σ , μ and carbides (MC , M_6C and $M_{23}C_6$). Significant positive segregation of Mo and Ti may occur during solidification based on the calculation, which would decrease the initial melting points of GH141 Ni-based superalloy. The contents of Al and Ti can strongly influence the solvus temperature and the maximum mass fraction of γ' phase. C is the main control element of the maximum mass fraction of carbides (MC , M_6C and $M_{23}C_6$) and the enriched elements of MC , M_6C and $M_{23}C_6$ are Ti, Mo and Cr, respectively. Research results can provide a theoretical basis for composition design and heat treatment.

Key words: GH141 superalloy; Thermo-Calc software; equilibrium precipitation phases

Corresponding author: Zheng Lei, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, P. R. China, Tel: 0086-10-62332884, E-mail: zhenglei_ustb@sina.com