

发展高稳定性 718 合金的热力学模拟计算

Thermodynamic Calculation of the Phases Precipitation

Behavior for Developing 718 Type Alloys

with High Structure Stability

付书红, 董建新, 张麦仓, 谢锡善

(北京科技大学 高温合金研究室, 北京 100083)

FU Shu-hong, DONG Jian-xin, ZHANG Ma-cang, XIE Xi-shan
(High Temperature Materials Research Laboratories, University of
Science & Technology Beijing, Beijing 100083, China)

摘要: 利用 Thermo-Calc 热力学计算软件和与之相应的镍基高温合金数据库, 计算了碳、铝、钛、铌和钨成分改变时对 718 合金中平衡相的析出规律影响, 并预测了平衡相的化学成分, 以期为发展高稳定性 718 合金提供理论依据。

关键词: 热力学计算; 718 合金; 析出相

中图分类号: TG146.1+5 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2009)11-0008-06

Abstract: The effect of the alloying elements C, Al, Ti, Nb and W in 718 type alloys on equilibrium phases precipitation behavior was investigated employing the Thermo-Calc software and nickel-base superalloy database. Chemical composition of the equilibrium phases was also calculated. The calculation results provide the theoretical bases for developing 718 type alloys with high structure stability.

Key words: thermodynamic calculation; 718 alloy; precipitation phase

航空工业的飞速发展, 要求 718 合金能在 680℃ 或者更高的温度下稳定使用。因此开发高稳定性的 718 合金是众多学者研究的热点。为了实现这一目标, 许多学者在 718 合金基础上对其成分进行了调整^[1-6], 但是合金成分的变化必然会导致相的析出规律的改变。然而迄今为止, 研究的热点只是集中在强化相 γ'' 和 γ' 的析出特征方面, 对于其他相的析出规律没有给予足够的重视。为此, 本工作采用 Thermo-Calc 热力学计算软件和与之相应的镍基数据库, 分析计算了当 718 合金成分改变时对可能析出的平衡相以及相的析出规律的影响, 以期为发展高稳定性的 718 合金提供理论依据。

1 研究方法

采用 Thermo-Calc 热力学软件和与之相应的镍基高温合金数据库进行模拟计算。通过计算系统吉布斯自由能的最小值来预测材料中可能存在的平衡相, 从热力学角度论证各个相在合金中析出的可能性与合理性, 同时也计算出了各个平衡相的析出量随温度的变化情况以及平衡相的化学组成。

2 模拟计算结果与讨论

2.1 718 合金热力学平衡相

718 合金的典型化学成分(质量分数/% , 下同)为 0.02C, 19Cr, 18Fe, 3Mo, 0.5Al, 1.0Ti, 5.0Nb, 余量为 Ni。该合金的微观组织形貌为晶界上分布着针状的 δ 相(图 1a), 晶内为盘片状的 γ'' 相和球状的 γ' 相(图 1b)。经热力学计算得出平衡相的析出量与析出温度之间的关系, 见图 2, 其中图 2b 为图 2a 的部分放大图。由图 2 可知, 718 合金中的平衡析出相主要为 γ' , δ , MC, $M_{23}C_6$, 此外还有 α -Cr, μ 和 σ 相, 由于计算结果为热力学平衡态, 因此这些相可能会在合金长时服役过程中逐渐析出。应当指出的是, 在 718 合金中 γ'' 为亚稳相, 而热力学计算结果为热力学平衡态, 因此 γ'' 相不出现在热力学相图中。高温时碳化物主要为富铌和富钛的 MC 型一次碳化物(表 1)。低温时效时析出的碳化物主要为富铬的 $M_{23}C_6$ (图 2 和表 1)。

2.2 碳含量变化对相的析出规律影响

碳元素在 718 合金中主要以碳化物形式存在, 增加合金中的碳含量可显著提高 MC 和 $M_{23}C_6$ 这两种碳化物的含量。如碳含量分别为 0.01, 0.03 和 0.05

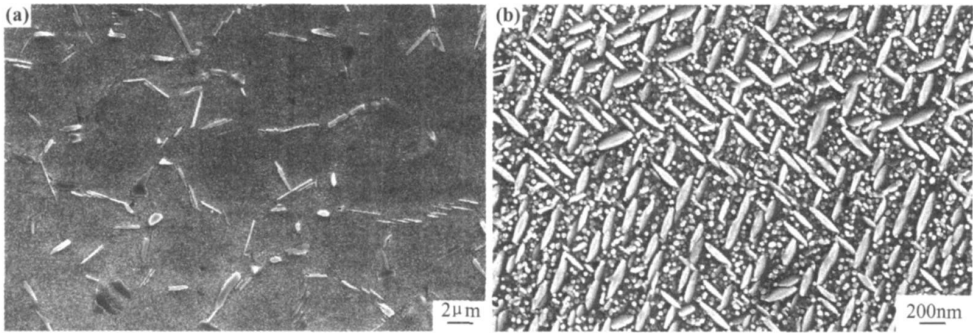


图 1 718 合金的显微组织形貌 (a) δ 相;(b) γ''相和 γ' 相
Fig. 1 Microstructure of 718 alloy (a) δ phase; (b) γ'' and γ' phases

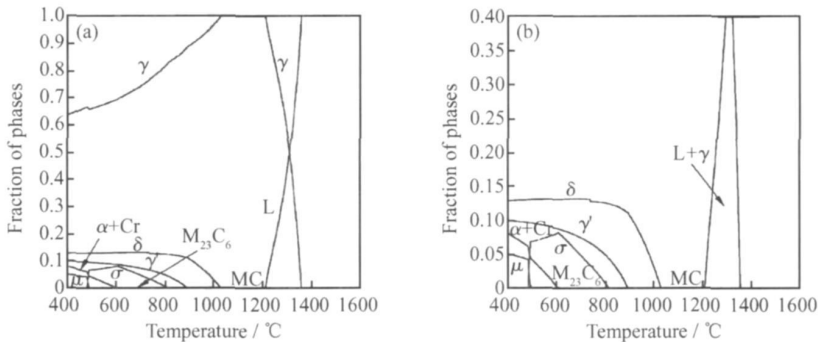


图 2 718 合金各相析出量与析出温度的计算相图 (a)718 合金相图;(b)图(a)的部分放大图
Fig. 2 Equilibrium precipitation phases in 718 alloy (a) calculation diagram of 718 alloy; (b) part of (a) enlarged

表 1 718 合金中析出相的平衡成分

Table 1 Chemical composition of the equilibrium precipitation phases in 718 alloy

Phase	Content of the alloying elements in the phases / %							
	Ni	Mo	Fe	Cr	Al	Ti	Nb	C
δ	66.31	0.54	1.41	0.97	0.22	1.92	30.35	—
γ	52.09	1.9	23.23	22.27	0.19	0.0087	0.23	—
γ'	75.5	0.0072	1.72	0.6	4.04	8.22	9.86	—
M ₂₃ C ₆	2.97	19.67	1.65	70.55	—	—	—	5.15
σ	17.95	22.34	17.64	42.07	—	—	—	—
α-Cr	0.03	1.35	5.2	93.13	—	—	—	—
MC	—	0.29	—	—	—	4.10	85.3	10.22

时, MC 型碳化物的析出量分别为 0.09、0.27 和 0.48, 而 M₂₃C₆ 型碳化物的析出量分别为 0.19、0.58 和 0.97; 碳含量提高对两种碳化物的促进程度基本相同。此外, 碳含量改变对碳化物的析出温度无显著影响。合金中存在少量的碳化物是不可避免的, 但大量碳化物的析出会带来两方面问题: (1) 从表 1 中可知大量碳化物的形成会掠夺合金元素如钛、铌、铬和钼等, 降低强化相析出数量和基体强度; (2) 由于 718 合金的强度很高, 过多的 MC 型碳化物若在钢中排列成串链状, 在使用过程中这些串链状的夹杂物会成为裂纹的发源地, 降低结构件的使用寿命^[7]。因此在实际生产中, 应尽可能降低碳含量在 0.01% 以下以减少碳化物的形

成。

2.3 铝含量变化对相的析出规律影响

在 718 合金中铝是形成稳定强化相 γ' 的主要元素之一, 因此增加铝含量可使 γ' 相的析出数量显著增加, 如图 2b 和图 3 所示。此外, 随合金中铝含量的增加, γ' 相的固溶温度也显著升高(图 4a)。表 2 为铝含量增加时对 γ' 相化学成分的影响, 从中可看出, 随铝含量提高, γ' 相中的高熔点合金元素铌、铬、钼和铁含量均显著升高, 因此其固溶温度也显著升高(镍熔点: 1453 °C; 铌: 2467 °C, 铬: 1584 °C, 钼: 2617 °C, 钛: 1670 °C, 铁: 1536 °C, 铝: 660 °C)。

提高铝含量可增加 γ' 相的析出量, 而合金中的 δ

相析出量却显著减少, 见图 2b 和图 3。这是因为当铝含量提高后, 合金中稳定强化相 γ' 增加, 亚稳强化相 γ'' 减少, 从而在合金服役时由 γ'' 相粗化进而转变为 δ 相的趋势被显著抑制了, 因此 δ 相析出量降低。表 3

为 δ 相化学成分随铝含量增加时的变化规律, 从中可看出随铝含量升高, δ 相中的高熔点合金元素铝和钛含量均显著下降, 低熔点合金元素铝含量却大幅上升, 因此导致其固溶温度显著下降(图 4b)。

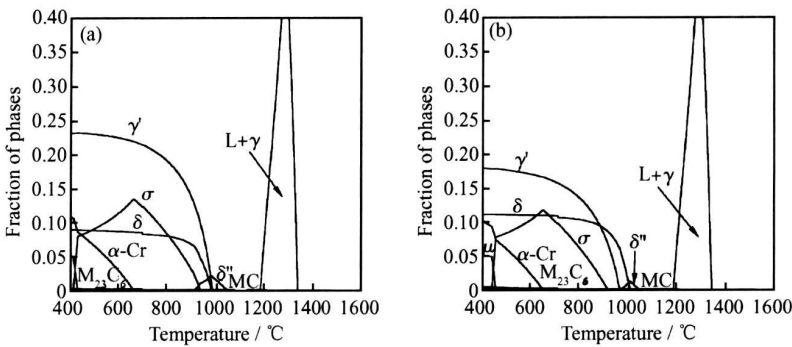


图 3 不同铝含量的 718 合金中相的析出规律变化 (a)1% Al; (b)1.5% Al
Fig. 3 The effect of varying aluminum content on precipitation behavior of phases in 718 alloy (a) 1% Al; (b) 1.5% Al

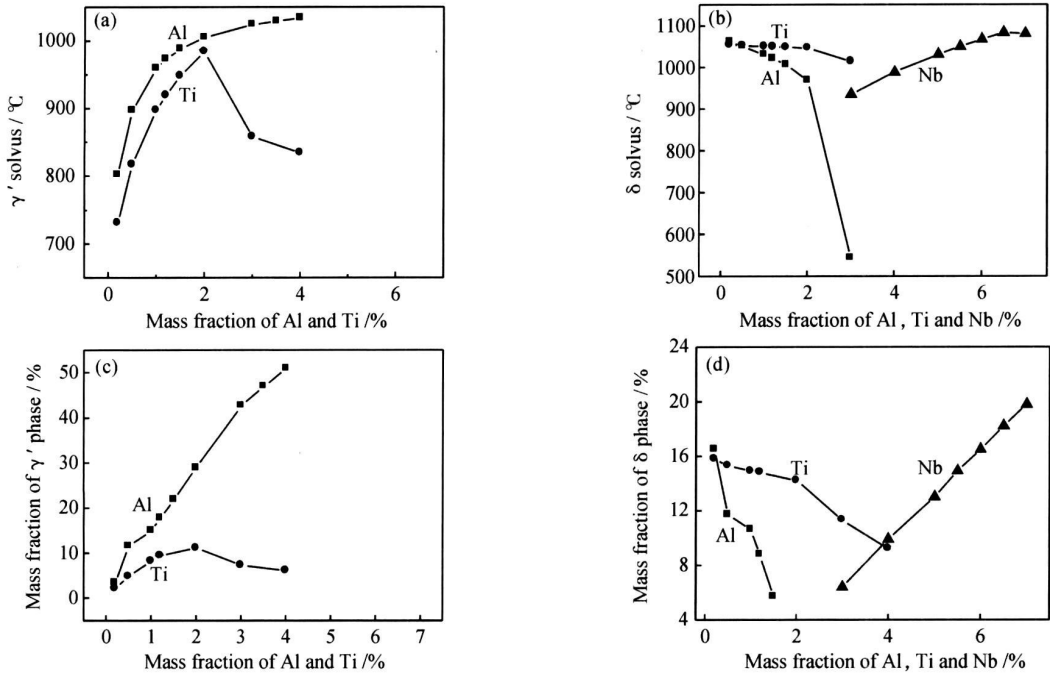


图 4 铝、钛和铌含量变化对 γ' 相(a), δ 相(b)的固溶温度和 γ' 相含量(c), δ 相含量(d)影响
Fig. 4 The effect of varying aluminum, titanium and niobium content on precipitation behavior of the phases in 718 alloy
(a) solvus of γ' phase; (b) solvus of δ phase; (c) mass fraction of γ' phase; (d) mass fraction of δ phase

表 2 铝含量变化对 γ' 相化学成分的影响

Table 2 The effect of varying aluminum content on chemical composition of γ' phase

Aluminum content in the 718 alloys/ %	Content of the alloying elements in γ' phase / %						
	Ni	Mo	Fe	Cr	Al	Ti	Nb
0.5	74.75	0.08	2.21	0.73	3.98	8.09	10.11
1.1	74.54	0.13	2.53	0.88	5.11	5.42	11.35
1.5	74.32	0.15	2.74	0.96	5.57	4.3	11.92
1.75	74.17	0.16	2.88	1	5.78	3.77	12.2
2	74	0.17	3.03	1.03	5.95	3.34	12.44

值得注意的是, 随铝含量提高, Thermo-Calc 计算相图中出现了一种具有六方晶体结构的析出相, 为了叙述方便, 暂将此相命名为 δ'' 相(图 3), 其成分如表 4 所示, 与合金基体成分相比, δ'' 相为富铌相, 而与 δ 相比(表 3), δ'' 相富钼、铁和铬, 虽然两相都富铌, 但 δ'' 相与 δ 相两者在成分上存在很大差别, 前者中的镍含量仅为后者的二分之一, 而两相中的铌含量却大致相同。但 δ'' 相中的钛含量远较 δ 相中的为低。

δ 相与 δ'' 相成分的差别造成了两相固溶温度的不同, 图 3 示出 δ'' 相的固溶温度大于 δ 相; 随铝含量提高, δ 相固溶温度下降, 而 δ'' 相的固溶温度升高, 这是因为 δ'' 相中的高熔点合金元素钼和铬含量增加的缘故(表 4); 两相的固溶温度差别随铝含量增加而逐渐增大。

以上热力学结算结果可看出, 718 合金中铝含量的提高导致了 δ'' 这种富铌相的析出, 该析出相与 δ 成分虽不同, 但两相都富铌, 且 δ 相固溶温度下降的同时 δ'' 相固溶温度升高, δ 相析出量下降的同时, δ'' 相析出量增加(图 3), 因此在某种意义上可将 δ'' 相视为 δ 相的补充析出。从表 3 和表 4 可看出, 与 δ 相比, δ'' 相富含较多的高熔点难扩散合金元素如钼、铁和铬等, 因此可推测在同一温度下, δ'' 相远较 δ 相稳定, 即使在较高温度下加热只要该温度小于 δ'' 相的固溶温度, δ'' 相的溶解速度就较为缓慢, 从而钉扎晶界阻碍晶粒长大的作用也较为明显。因此, 可充分利用 δ'' 相高熔点、难扩散的特性制造出细晶合金, 满足对疲劳性能要求很高和要求超塑性成形的高温合金部件^[8,9]。这对发展高稳定性的 718 合金具有重要的理论指导意义。

表 3 铝含量变化对 δ 相化学成分的影响

Table 3 The effect of varying aluminum content on chemical composition of δ phase

Aluminum content in the 718 alloys/ %	Content of the alloying elements in δ phase/ %						
	Ni	Mo	Fe	Cr	Al	Ti	Nb
0.5	66.31	0.54	1.41	0.97	0.22	1.92	30.35
1.1	64.41	0.48	1.47	1.1	0.5	1.2	30.81
1.5	64.28	0.42	1.51	1.15	0.62	0.92	31.11
1.75	64.19	0.37	1.54	1.19	0.68	0.75	31.28
2	64.1	0.34	1.59	1.22	0.73	0.62	31.4

表 4 铝含量变化对 δ'' 相成分的影响

Table 4 The effect of varying aluminum content on chemical composition of δ'' phase

Aluminum content in the 718 alloys/ %	Content of the alloying elements in δ'' phase/ %					
	Ni	Mo	Fe	Cr	Ti	Nb
1.1	32.17	2.37	16.23	18.55	0.35	28.53
1.5	31.34	2.59	16.58	19.13	0.34	28.27
1.75	30.68	2.74	16.78	19.5	0.33	28.19
2	30	2.99	17.07	19.9	0.31	27.74

综上所述, 正是由于合金中铝含量的提高导致了铝、钛、铌、铁、铬和钼在析出相间的重新分配, 从而使高稳定性的 γ' 相析出量大幅上升, δ 相析出量大幅下降, 还促进了高熔点 δ'' 相的析出, 这就为发展高稳定性 718 合金中铝含量提高提供了理论依据。但是从图 2b 和图 3 可看出, 随铝含量增加, σ 相的形成趋势被显著提高了, σ 相主要富铬、铁和钼(表 1), 这些主要固溶强化元素在 σ 相中的高度富集会导致合金的性能恶化^[10], 因此铝含量不能被无限制地提高, 易控制在 0.8% ~ 1.5% 之间。

2.4 钛含量变化对相的析出规律影响

在 718 合金中, 钛是仅次于铝形成 γ' 相的重要合金元素。从图 4a 看出, 随钛含量增加, γ' 相的固溶温度明显提高, 这是因为该相中的高熔点合金元素钛含量增加

了, 而提高铝时 γ' 相固溶温度升高是因为其中的铌、铬、钼和铁元素均显著增加的缘故, 因此从图 4a 看出, 提高铝对于 γ' 相的固溶温度影响效应显然大于提高钛带来的效应。图 4c 示出提高铝和钛均会促进 γ' 相析出, 但铝的效应大于钛。此外, 钛含量的提高还在一定程度上降低了 δ 相的析出, 但其效应仍小于铝(图 4d)。

应当指出, 当钛含量大于 2% 之后, γ' 相的固溶温度大幅下降(图 4a), 这是因为合金中形成了大量的无强化作用的 η 相, 见图 5b。 η 相的形成意味着合金中的钛元素在 η 相中大量富集, 从而使合金的强度明显降低^[11]。实际上, 当钛含量大于 1.2% 时, 合金中就已经形成了相当数量的 η 相, 如图 5a 所示。因此建议发展高稳定性的 718 合金不能提高钛含量, 可在常规 718 合金基础上保持 1% 不变。

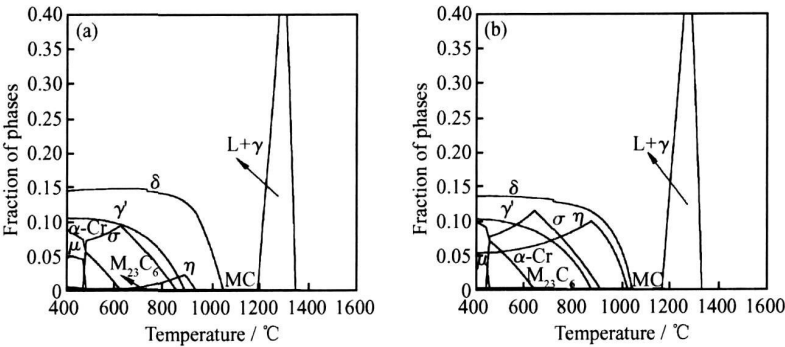


图 5 不同钛含量的 718 合金中相的析出规律变化 (a) 1.2% Ti; (b) 2% Ti

Fig. 5 The effect of varying titanium content on precipitation behavior of the phases in 718 alloy (a) 1.2% Ti; (b) 2% Ti

2.5 铌含量变化对相的析出规律影响

在 718 合金中, 铌是形成亚稳强化相 γ'' 相的主要合金元素。同时铌也是形成 δ 相的主要合金元素, 从图 4b, d 可看出, 随铌含量增加, δ 相的析出量和固溶温度均显著升高。虽然铌是优异的第二相强化元素, 随其含量升高, 合金的强度显著提高, 但是过高铌含量会使合金中形成大量的无强化作用的 δ 相, 因此发展高稳定性 718 合金时, 建议铌含量维持在常规 718 合金标准成分范围的上限 5.4% 而不易再提高。

2.6 钨元素加入对 718 合金相的析出规律影响

高温合金的力学性能不单取决于第二相强化体系的变化, 与合金的基体性质也有很大的关系。加入固溶强化元素钨可强化高温合金的基体。钨主要进入 γ 基体降低基体扩散速率。因此发展高稳定性 718 合金需要了解元素钨在该合金中的作用。

热力学计算结果表明, 在 718 合金中, 少量钨元素进入 γ' 相使其固溶温度稍稍提高。但是钨的加入却降低了 δ 相的固溶温度(图6), 这是因为该相中的高

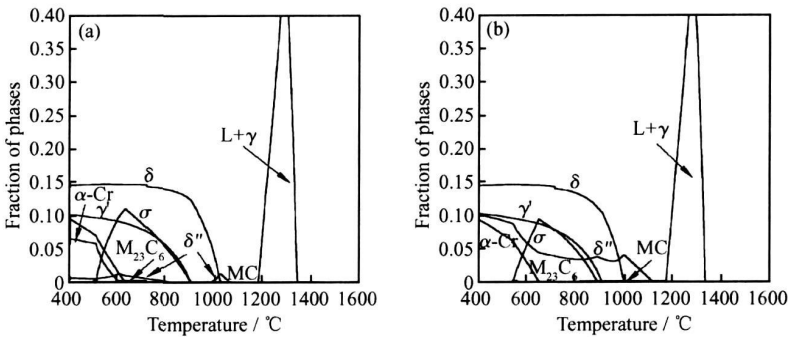


图 6 钨的加入对 718 合金中析出相的影响规律 (a) 1.5% W; (b) 3% W

Fig. 6 The effect of W addition on precipitation behavior of the phases in 718 alloy (a) 1.5% W; (b) 3% W

熔点合金元素钼含量下降, 低熔点合金元素铝含量上升的缘故, 这与提高铝含量时对 δ 相固溶温度的影响规律是一致的(表 3)。

应当指出, 当钨含量低于 1.5% 时, 合金中相的析出规律不发生明显变化。当钨含量大于 1.5% 时, 相图中出现一种具有六方晶体结构的富铌和富钨相, 其

成分随钨含量变化如表 5 所示, 与表 4 中 δ'' 相化学成分相比, 两相中镍、钼、铁、铬、钛、铌含量大致相同, 所不同的是该相还富集钨元素, 而且随钨含量增加, 钨在该相中的富集程度显著增加, 但是两相的晶体结构却同为六方。因此, 这种富铌和富钨相与提高铝时形成的富铌相应为同一种相, δ' 相。只是因为合金中加入

表 5 钨含量变化对一种富铌和富钨相化学成分的影响

Table 5 The effect of varying tungsten content on chemical composition of a phase rich in tungsten and niobium

Tungsten content in the alloys / %	Content of the alloying elements in the phase rich in tungsten and niobium / %						
	Ni	Mo	Fe	Cr	Ti	Nb	W
1.5	31.92	2.36	15.71	17.37	0.34	28.98	2.31
3	28.49	3.4	15.83	17.14	0.23	27.21	6.7

钨才导致该相富集钨元素。

从图 6 可知, 钨含量的提高会导致 δ'' 相析出量的显著增加。但是仅从热力学角度还无法推知 δ'' 相对力学性能是否有利, 发展高稳定性的 718 合金时若要加入钨, 则要综合考虑元素钨对高温合金其它因素如加工性能的影响。

以上热力学计算结果可看出, 碳、铝、钛、铌和钨中任何一个合金元素含量的改变, 都会引起铝、钛、铌、铬、铁、钼和钨在析出相间的重新分配, 进而改变相的析出规律。其中碳含量提高会显著促进 MC 和 $M_{23}C_6$ 这两种碳化物的形成。铌含量增加可显著促进 δ 相析出。铝和钛含量提高均会促进高稳定性 γ' 相析出, 抑制 δ 相形成。当铝含量大于 1% 或钨的加入量大于 1.5% 时, 一种具有六方晶体结构的高稳定性的富铌 (钨) 相就会析出。这些相的析出规律的改变对于发展高稳定性的 718 合金具有重要的指导意义。

3 结论

(1) 718 合金中碳含量变化主要对碳化物的析出量有显著影响, 对碳化物的析出温度没有明显影响, 发展高稳定性的 718 合金建议碳含量控制在 0.01% 以下。

(2) 718 合金中铝和钛含量增加会显著提高 γ' 相的固溶温度和增加其析出量, 同时抑制 δ 相析出, 从而使 718 合金的稳定性显著提高。但铝和钛含量过高会分别促进 σ 相和 η 相形成, 因此发展高稳定性的 718 合金建议铝含量宜小于 1.5%, 钛含量宜保持 1% 不变。

(3) 718 合金中铌含量的提高会显著增加 δ 相含量, 建议发展高稳定性的 718 合金铌含量宜控制在标准成分的上限 5.4% 而不宜再提高。

(4) 当铝含量大于 1% 或钨加入量大于 1.5% 时, 718 合金中会析出一种具有六方晶体结构的富铌 (钨) 相, 利用该相高稳定性的特性可制造细晶合金。

参考文献

- [1] COZAR R, PINEAU A. Morphology of γ' and γ'' precipitates and thermal stability of inconel 718 type alloys [J]. Metallurgical Transactions A, 1973, 4: 47–59.
- [2] COLLIER J P, SONG H W, PHILIPS J C, et al. The effect of varying Al, Ti, and Nb content on the phase stability of INCONEL 718 [J]. Metallurgical Transactions A, 1988, 19: 1657–1688.
- [3] 潘崇超, 李殿国, 徐凤琴, 等. 改型 718 合金的研制 [J]. 金属材料研究, 2004, 30(2): 54–58.
- [4] DONG J X, XIE X S, ZHAO S H. Enhancement of thermal structure stability in a Nb base superalloy [J]. Scripta Metallurgica, 1993, 28: 1477–1482.

- [5] KENNEDY R L. ALLVAC® 718 PLUS™, Superalloy for the next forty years [A]. Superalloys 718, 625, 706 and Various Derivatives [C]. Warrendale: TMS, 2005. 1–14.
- [6] LIU FANG, SUN WENRU, DU JINHUI, et al. Microstructure and properties of modified and conventional 718 alloys [J]. Trans Nonferrous Met Soc, 2006, 16: 1940–1943.
- [7] FAN Hongmei, ZENG Yanping, WANG Xishu, et al. Study on inclusion induced fatigue crack initiation and propagation in ultra-high strength steel for aerospace application [J]. Iron and Steel, 2006, 42(7): 72–75.
- [8] 刘发信, 袁文明, 汤鑫, 等. 细晶晶粒度与力学性能的关系 [J]. 材料工程, 1996, (9): 25–26.
- [9] 吕宏军, 姚草根, 张凯峰, 等. GH4169 合金细晶成形工艺与机理及其性能研究 [J]. 机械工程材料, 2003, 27(1): 15–17.
- [10] XIE Xishan, DONG Jianxin, ZHANG Maicang, et al. Embrittling effect of iron and nickel base superalloys in high temperature long time exposures [A]. Advanced Materials and Processes for Gas Turbines [C]. Warrendale: TMS, 2003. 207–215.
- [11] ZHAO Shuangqun, XIE Xishan, SMITH G D, et al. Research and improvement on structure stability and corrosion resistance of nickel-base superalloy INCONEL alloy 740 [J]. Materials and Design, 2006, 27(10): 1120–1127.

基金项目: 国家自然科学基金 (50771011)

收稿日期: 2008-08-25; 修订日期: 2008-12-05

作者简介: 付书红 (1979—), 女, 博士生, 从事高温合金方面的研究工作, 联系地址: 北京科技大学材料科学博 2005 级 255 号信箱 (100083), E-mail: fshdora@163.com

(上接第 7 页)

- [17] ZAIDI H, AMIRAT M, FRENE J, et al. Magnetotribology of ferromagnetic/ferromagnetic sliding couple [J]. Wear, 2007, 263: 1518–1526.
- [18] 董祥林, 陈金荣, 简小刚. 磁场对中碳钢滑动摩擦磨损的影响 [J]. 金属学报, 1999, 35(6): 577–580.
- [19] 陈金荣, 董祥林. 直流磁场对载荷变化时磁性材料摩擦磨损的影响 [J]. 中国矿业大学学报, 1999, 28: 35–38.
- [20] 简小刚. 直流稳恒磁场对铁磁性材料干滑动摩擦磨损影响初探 [D]. 沈阳: 中国科学院金属研究所硕士论文, 1999.
- [21] 李建明. 磨损金属学 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1990. 108–109.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (50775066); 国家 973 资助项目 (2007CB607603)

收稿日期: 2008-12-25; 修订日期: 2009-03-11

作者简介: 商剑 (1985—), 男, 硕士研究生, 主要从事材料干摩擦学研究, E-mail: shangbahao@163.com

通讯作者: 张永振 (1963—), 男, 博士, 教授, 博导, 目前主要从事材料干摩擦学研究, 联系地址: 河南省洛阳市涧西区西苑路 48 号河南科技大 学校本部 134 信箱 (471003), E-mail: yzzhang@mail.haust.edu.cn