

# 铁含量对 K418 合金 TCP 相析出规律的热力学分析

王 璞<sup>1</sup>, 罗俊义<sup>1</sup>, 刘宗利<sup>2</sup>

(1. 安泰科技股份有限公司金属制品分公司, 北京 101318; 2. 舍弗勒贸易(上海)有限公司北京办事处, 北京 100020)

**摘 要:** 利用 Thermo-Calc 软件热力学计算得出铁含量对 K418 合金的 TCP 相析出规律的影响。结果表明: K418 合金析出相为 MC 相、 $M_{23}C_6$  相、 $\gamma$  相、 $\gamma'$  相、 $\sigma$  相、 $\mu$  相、 $\alpha$ -Cr 相、 $M_3B_2$  相和液相。随着铁的质量分数从 2.5% 降至 0%, 碳化物、硼化物、液相线的含量变化较小, 有少量  $\alpha$ -Cr 相析出。为减少 K418 合金 TCP 相析出, 铁的质量分数建议控制在 1.25% 以下, 无  $\sigma$  相析出且 TCP 相含量较少。实际生产中制定 K418 合金铁含量的目标值还需考虑设备状况和冶炼烧损量。

**关键词:** 热力学计算; K418 合金; 铁含量; TCP 相; 析出规律

中图分类号: TG146.1 文献标识码: A 文章编号: 1005-8192(2013)03-0044-05

## Thermodynamics Analysis of Fe Content on the Precipitation Regularity of TCP Phase in K418 Alloy

WANG Pu<sup>1</sup>, LUO Jun-yi<sup>1</sup>, LIU Zong-li<sup>2</sup>

(1. Advanced Technology & Materials Co., Ltd. Inc. Special Metal Branch, Beijing 101318, China;

2. Schaeffler Trading (Shanghai) Co., Ltd. Beijing Branch, Beijing 100020, China)

**Abstract:** The effect of Fe content on the precipitation regularity of TCP phase was studied by the calculation results of Thermo-Calc software. The results indicated that the precipitation phase of K418 alloy was MC phase,  $M_{23}C_6$  phase,  $\gamma$  phase,  $\gamma'$  phase,  $\sigma$  phase,  $\mu$  phase,  $\alpha$ -Cr phase,  $M_3B_2$  phase and liquid phase. The content of carbide, boride and liquid phase was almost no change and the content of  $\alpha$ -Cr phase was little as the Fe content was between 2.5% (mass fractions) and 0%. For decreasing TCP phase content of K418 alloy, the Fe content was below 1.25% (mass fractions), the  $\sigma$  phase was disappear and the content of TCP phase was lowest. But the target value of Fe element was also considered equipment status and melting loss.

**Key words:** Thermo-Calc software; K418 alloy; Fe content; TCP phase; precipitation regularity

在研究和开发高质量、低成本的铸造高温合金的过程中, 组织控制和精密铸造工艺<sup>[1-3]</sup>是非常重要的研发环节。相图热力学计算是组织控制中探索多元合金体系中平衡相构成的有效途径<sup>[4-5]</sup>。热力学计算可以用来预测合金在各个温度的平衡相、亚稳相以及它们的数量、成分、物理性能和力学性能。结合合金热力学计算的数据库, 一些商业化的软件(如 Thermo-Calc、JMatPro、PANDAT、FactSage 和

PMLFKT) 在国外已经得到有效地使用。中国主要使用 Thermo-Calc 软件对镍基高温合金进行热力学平衡相计算, 这些研究工作已有报道<sup>[6-8]</sup>。

高温合金中发现的 TCP 相有  $\sigma$  相、 $\mu$  相、Laves 等相。高温合金在使用过程中如果出现大量的片状 TCP 相, 往往造成力学性能的严重降低, 威胁着航空发动机和燃气轮机等动力设备的安全使用。有研究发现 Fe 可提高合金的电子空位数, 促进  $\sigma$  相析

作者简介: 王 璞(1987—), 女, 博士, 工程师; E-mail: Wangpu8212@yahoo.com.cn; 收稿日期: 2012-04-01

出,降低持久寿命<sup>[9]</sup>。因此本文利用 Thermal-calc 计算相图软件,调整铁含量,计算 K418 合金中 TCP 相的析出规律,减少其析出相含量,确定最佳的高温合金冶炼目标值,提高合金性能和使用稳定性。

1 实验材料及方法

将 K418 合金的成分作为 Thermal-calc 软件的

输入条件,假定其他成分含量保持在中限,改变铁含量,分别计算 K418 合金不同铁含量平衡相图,总结析出相及其含量的变化。K418 合金计算化学成分(质量分数,下同)如表 1 所示。

2 实验结果及分析

本文实验的铁的质量分数分别为 0%、0.5%、

表 1 K418 合金计算化学成分(质量分数)

| Table 1 Calculated Chemical composition of K418Alloy |       |      |      |      |      |      |      |       | %  |
|------------------------------------------------------|-------|------|------|------|------|------|------|-------|----|
| C                                                    | Cr    | Mo   | Al   | Ti   | Nb   | B    | Zr   | Fe    | Ni |
| 0.14                                                 | 13.00 | 4.50 | 5.50 | 0.75 | 2.30 | 0.01 | 0.10 | 0~2.5 | 基  |

1%、1.25%、1.5%、2.0%、2.5%。可获得以下结果:

1) 析出相种类。计算得出 K418 合金析出相为 MC 相、M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> 相、 $\gamma$  相、 $\gamma'$  相、 $\sigma$  相、 $\mu$  相、 $\alpha$ -Cr 相、M<sub>3</sub>B<sub>2</sub> 相和液相。除  $\sigma$  相外无析出相种类变化,即铁的质量分数降低到 1.25%或小于 1.25%时,无  $\sigma$  相析出。

2) 析出相析出及回溶温度。在冷却过程中,各析出相析出温度和回溶温度不同,即该相开始出现和消失的温度不同。比如 MC 相和 M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> 相在 1320℃开始析出,达到峰值含量后不再析出。当铁的质量分数为 2.5%时,计算  $\sigma$  相在 790℃析出,在 675℃回溶。

3) 析出相含量。计算相图随温度变化的各析出相含量发生变化,可直接获得某一温度下各析出相的含量。

Thermal-calc 软件计算 K418 合金随铁含量变化的典型平衡相图见图 1。

3 讨论

3.1 铁含量变化对  $\sigma$  相的影响

镍基高温合金中  $\sigma$  相一般为 (Cr, Mo) (Ni, Co) 型。 $\sigma$  相在高温合金中往往呈针(片)状分布于晶内,呈颗粒状或连续膜状分布于晶界。 $\sigma$  相从奥氏体基体中析出,析出温度范围一般为 750~1000℃,析出峰温度通常为 800~850℃左右<sup>[10]</sup>。图 2 为 Thermal-calc 计算 K418 合金  $\sigma$  相随铁含量变化的析出规律,随铁的质量分数从 2.5%降至 1.5%, $\sigma$  相析出温度逐渐降低,从 790℃降至 717℃。随铁含量不同, $\sigma$  相回溶温度逐渐增加,为 675℃至 710℃之间。同时随温度降低和铁含量减少, $\sigma$  相析出含量不断减少。当铁的质量分数降低至 1.5%时, $\sigma$  相析出含量明显减少。当铁的质量分数降低至

1.25%或 1.25%以下时,无  $\sigma$  相析出。由于  $\sigma$  相中含有大量 Cr、Mo、W 等难熔金属元素, $\sigma$  相的析出,使合金基体中这些元素的含量降低,削弱固溶强化作用。 $\sigma$  相的析出数量越多,这种弱化作用越大,所以当  $\sigma$  相的含量达到某一数量时,无论  $\sigma$  相的形态如何,也无论分布在晶界或晶内,都会对合金性能造成有害影响。在实际高温合金生产过程中,希望降低  $\sigma$  相析出含量,铁的质量分数建议控制在 1.25%以下,但同时应考虑设备状况和冶炼过程的烧损量。

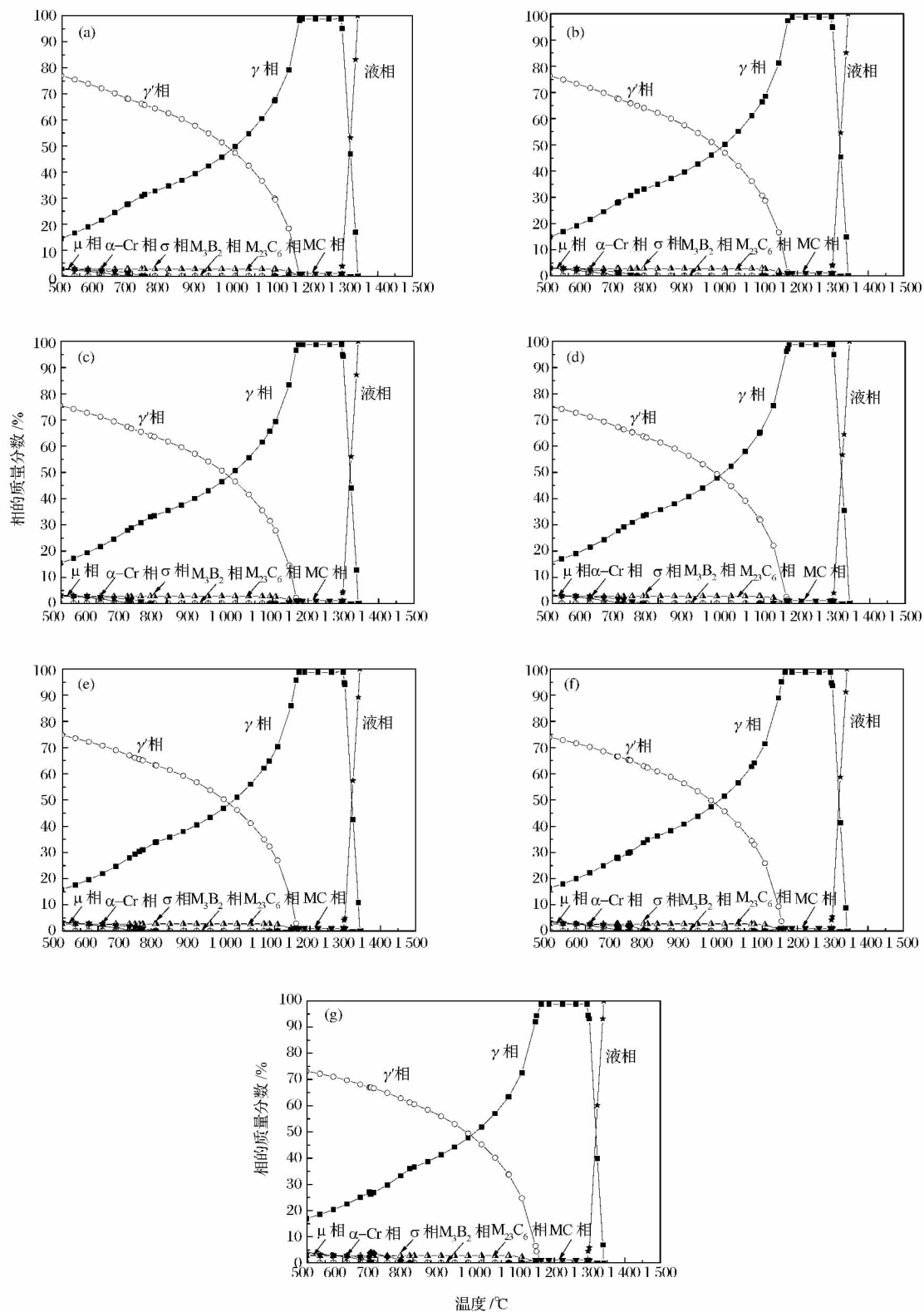
3.2 铁含量变化对  $\mu$  相的影响

$\mu$  相的析出峰温度一般在 900~950℃之间, $\mu$  相晶体结构与 M<sub>6</sub>C 相近,所以  $\mu$  相往往在 M<sub>6</sub>C 上形核<sup>[10]</sup>。与  $\sigma$  相一样,针(片)状  $\mu$  相是裂纹的形核处与扩展通道。 $\mu$  相的存在削弱基体固溶强化和沉淀强化作用,明显降低持久性能。图 3 为 K418 合金  $\mu$  相随铁含量变化的析出规律,随着铁含量降低, $\mu$  相析出温度呈现先增加后降低的趋势。当铁的质量分数 2.5%降至 1.5%, $\mu$  相析出温度从 679℃增加至 762℃;当铁的质量分数从 1.5%降至 0.0%, $\mu$  相析出温度从 762℃降低至 736℃。同时随着铁的质量分数从 2.5%降至 0%, $\mu$  相析出含量逐渐降低, $\mu$  相的质量分数趋于 3.0%左右。热力学计算仅得出该相析出的规律,在实际冷却过程中,还需考虑动力学的因素。只要温度和时间适宜, $\mu$  相析出是不可避免的。如需降低 K418 合金的  $\mu$  相析出含量,铁含量越少越好。

3.3 铁含量变化对其他析出相的影响

K418 合金随着铁含量变化的各个析出相变化规律见图 4。

1) 液相线温度。随着铁含量的降低,液相线温度增加,分别为 1340℃、1341℃和 1343℃,相差 3℃,在实际冶炼生产中影响不大。



(a)  $w_{Fe} = 0\%$ ; (b)  $w_{Fe} = 0.5\%$ ; (c)  $w_{Fe} = 1.0\%$ ; (d)  $w_{Fe} = 1.25\%$ ; (e)  $w_{Fe} = 1.5\%$ ;  
(f)  $w_{Fe} = 2.0\%$ ; (g)  $w_{Fe} = 2.5\%$ 。

图 1 不同铁的质量分数 K418 合金的 Thermal-calc 计算相图

Fig 1 Thermal-calc calculation phase of K418 alloy with different Fe content

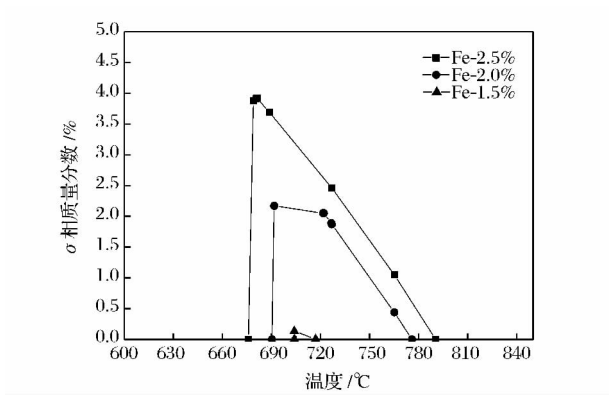


图 2 不同铁的质量分数 K418 合金  $\sigma$  相的析出规律  
Fig 2 Precipitation regularity of sigma phase of K418 alloy with different Fe content

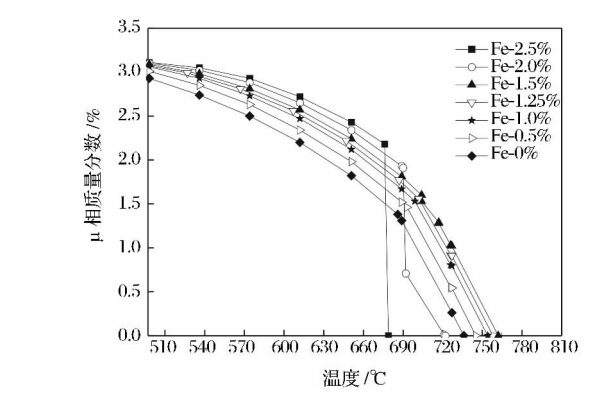
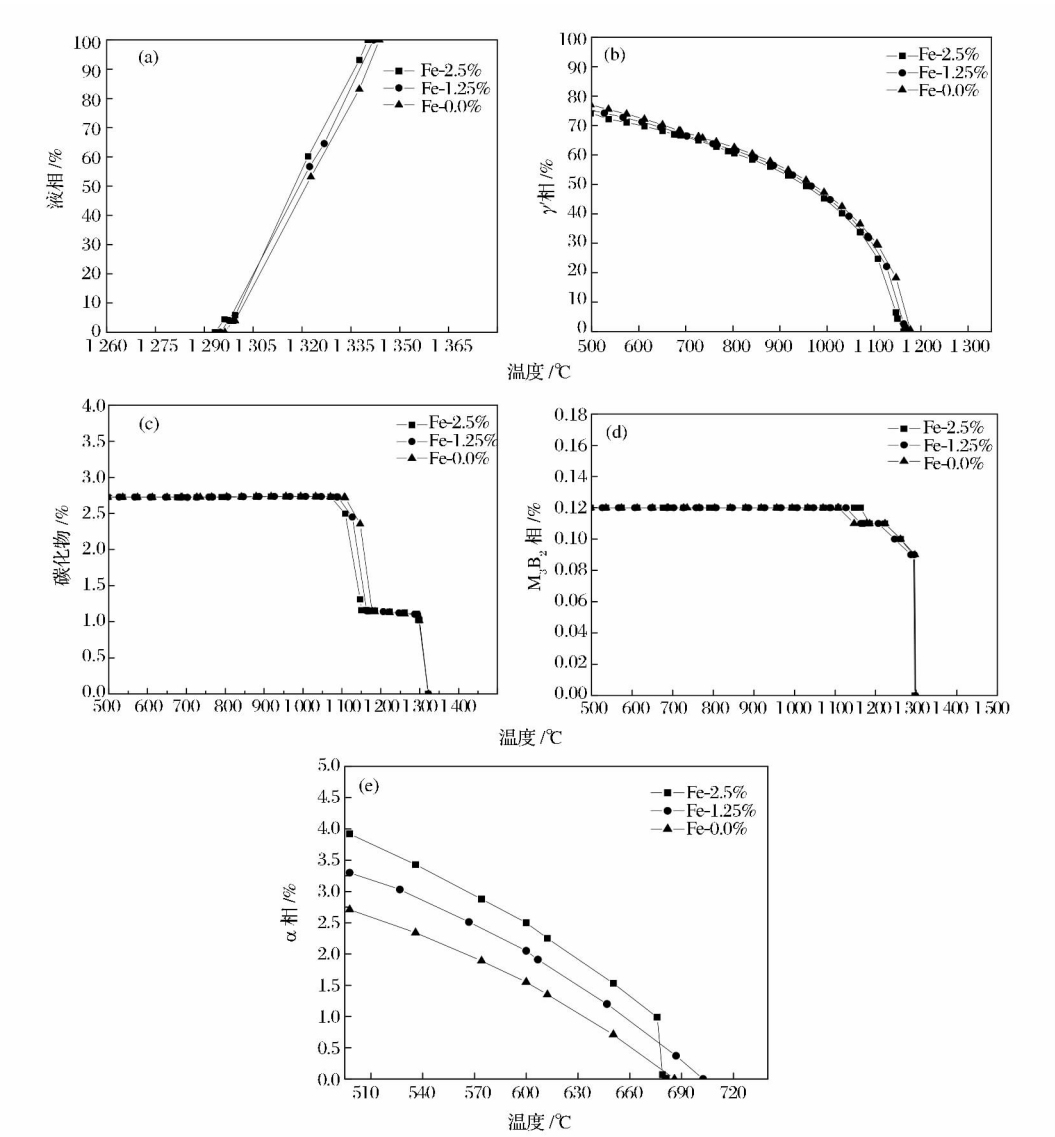


图 3 不同铁的质量分数 K418 合金  $\mu$  相的析出规律  
Fig 3 Precipitation regularity of  $\mu$  phase of K418 alloy with different Fe content



(a) 液相; (b)  $\gamma'$ 相; (c) 碳化物总含量; (d)  $M_3B_2$  相; (e)  $\alpha$ -Cr 相。

图 4 不同铁的质量分数 K418 合金其他析出相(质量分数)的析出规律

Fig 4 Precipitation regularity of other precipitation phase of K418 alloy with different Fe content

2)  $\gamma'$ 相含量。随着铁的质量分数从 2.5%降至 0%,  $\gamma'$ 相析出温度相差不大, 为 1170 °C 左右。 $\gamma'$ 相析出过程和含量差别不大。

3) 碳化物。根据 Thermal-calc 计算结果, K418 合金碳化物主要为 MC 相和  $M_{23}C_6$  相。铁的质量分数从 2.5%降至 0%, MC 相、 $M_{23}C_6$  相和碳化物总含量变化不大。

4) 硼化物。根据 Thermal-calc 计算结果, K418 合金硼化物主要为  $M_3B_2$  相。B 是强烈枝晶间偏析元素, 富集在枝晶间, 最终形成  $\gamma + M_3B_2$  共晶组织。铁的质量分数从 2.5%降至 0%,  $M_3B_2$  相含量变化不大。

5)  $\alpha$ -Cr 相。 $\alpha$ -Cr 相在高 Cr 铸造高温合金中对合金的强度有一定的贡献, 但在有些变形高 Cr 变形镍基合金中,  $\alpha$ -Cr 相以针状形态分布于晶内,  $\alpha$ -Cr 的大量存在降低了合金的室温塑性和冲击韧性。总之,  $\alpha$ -Cr 相对合金力学性能的影响取决于合金基体成分和热处理状态等因素<sup>[10]</sup>。铁的质量分数从 2.5%降至 0%,  $\alpha$ 相析出温度逐渐降低, 从 710 °C 降至 680 °C。同时随着铁含量降低,  $\alpha$ -Cr 相析出含量不断减少。热力学计算仅得出该相析出的趋势, 在实际冷却过程中能否析出该相还需考虑动力学的因素。

## 4 结论

1) 计算得出 K418 合金析出相为 MC 相、 $M_{23}C_6$  相、 $\gamma$  相、 $\gamma'$  相、 $\sigma$  相、 $\mu$  相、 $\alpha$ -Cr 相、 $M_3B_2$  相和液相。随着铁的质量分数从 2.5%降至 0%, 碳化物、

硼化物、液相线的含量变化较小, 有少量  $\alpha$ -Cr 相析出。在实际过程中各相析出还需考虑动力学因素。

2) 为了降低 K418 合金  $\sigma$  相析出含量, 铁的质量分数建议控制在 1.25% 以下。降低  $\mu$  相析出含量, 铁含量建议接近下限, 即铁的含量越少越好。

3) 综合考虑, 为减少 K418 合金 TCP 相析出, 铁的质量分数建议控制在 1.25% 以下, 无  $\sigma$  相析出且 TCP 相含量较少。实际生产中制定 K418 合金铁含量的目标值还需考虑设备状况和冶炼烧损量。

### 参考文献:

- [1] 李维, 李俊涛, 赵刚, 等. 高温合金燃机叶轮铸造工艺数值模拟[J]. 金属功能材料, 2013, 20(1): 34~39.
- [2] 陈兴福, 李俊涛, 吴剑涛, 等. 铸造工艺对 K423A 合金力学性能的影响[J]. 钢铁研究学报, 2006, 18(9): 51~55.
- [3] 孔胜国, 王祯, 韩伟, 等. K488 合金大尺寸涡轮叶片精铸工艺研究[J]. 金属功能材料, 2012, 19(6): 20~23.
- [4] 林奔, 王晓辉, 郑磊, 等. 镍基高温合金 GH4133B 长期时效后组织演化分析[J]. 钢铁研究学报, 2006, 18(9): 51~55.
- [5] 王国承; 张立峰. 钢液中夹杂物形核热力学的尺寸效应及临界晶核尺寸计算[J]. 钢铁, 2012, 47(6): 22~26.
- [6] 洪成森, 姚志浩, 张麦仓, 等. Waspaloy 合金碳化物和  $\gamma$  相析出规律的热力学计算[J]. 北京科技大学学报, 2008, 30(9): 1018.
- [7] 张义文, 王福明, 胡本英. 钎对 FGH97 合金平衡相影响的评估[J]. 北京科技大学学报, 2011, 33(8): 978.
- [8] 王衣, 孙锋, 董显平, 等. 新型 Ni-Co 基高温合金中平衡析出相的热力学研究[J]. 金属学报, 2010, 46(3): 334.
- [9] 葛占英, 叶瑞曾, 孙金贵. 铁对镍基铸造高温合金组织性能以及针状相析出动力学的影响[J]. 北京钢铁学院学报, 1985, (4): 43.
- [10] 郭建亭. 高温合金材料学(上册)[M]. 北京: 科学出版社, 2008: 354.

## 热电发电新技术

日本东北大学金属材料研究所和原子分子材料科学高等研究机构联合研究小组, 利用磁性材料呈现的“异常 Nernst”现象, 开发出热电发电新技术, 它的结构比利用塞贝克效应的发电器件简单, 容易制成大面积热电装置, 材料费用也较低廉。在塞贝克效应发电装置, 半导体器件两端热电势同热流呈同一轴向, 需并联很多对 P-型和 n-型热电材料, 才能得到大的热电势, 电路很复杂。所开发的热电发电新技术, 热电势方向垂直于热流方向。将两个磁体交互串接, 就可增大热电势, 电路较简单。(取自日刊《The Rare Metal News》, 2013, No. 2568; 5)