

· 试验研究 ·

# 基于 CALPHAD 方法对 GH3128 合金析出相的热力学模拟计算和应用

刘庭耀<sup>1</sup> 张健<sup>1</sup> 赖宇<sup>1</sup> 魏育君<sup>2</sup> 何云华<sup>2</sup> 裴丙红<sup>2</sup>

(1 攀钢集团研究院有限公司,成都 610000;2 攀钢集团江油长城特殊钢有限公司高温合金研究室,江油 621704)

**摘要** 采用 CALPHAD 方法对镍基 GH3128 合金析出相规律进行研究并对成分优化。研究表明, GH3128 主要有害析出相为  $\mu$  相, 其主要化学组成为  $(NiCr)_3(WMo)_2$ 。随着 W、Mo、Cr 含量的升高, 导致  $\mu$  相的析出量增加, 但添加 17% Cr, 将诱导  $\mu$  相转变为  $\sigma$  相, 造成  $\mu$  相析出量减少。随着 C 含量增加, 不仅碳化物析出量升高, 还会导致  $\gamma'$  相析出量减少, 但 C 含量低于 0.02% 时, 在 700 °C 时会促使  $\mu$  相析出。此外, 随着 Al、Ti 含量增加, 虽然  $\gamma'$  相析出量增加, 但同样促使  $\sigma$  相析出。通过对 GH3128 镍基合金成分优化 (/% : 0.032C, 20.10Cr, 8.02W, 7.92Mo, 0.72Al, 0.62Ti, 0.30Fe, 0.005B, 0.06Zr, 0.05Ce, 0.35Mn, 0.43Si), 可使合金工作温度 900 °C 以上无有害相析出, 有害相  $\sigma$  析出量则有所降低。

**关键词** GH3128 合金 CALPHAD 析出相 热力学模拟计算

## Thermodynamic Simulation of GH3128 Alloy Based on CALPHAD Method and Application

Liu Tingyao<sup>1</sup>, Zhang Jian<sup>1</sup>, Lai Yu<sup>1</sup>, Wei Yujun<sup>2</sup>, He Yunhua<sup>2</sup> and Pei Binghong<sup>2</sup>

(1 Pangang Group Research Institute Co Ltd, Chengdu 617000;

2 Surperalloy Laboratory, Pangang Group Jiangyou Changcheng Special Steel Co Ltd, Jiangyou 621704)

**Abstract** CALPHAD method is used to study and optimize the composition of Ni-based GH3128 alloy and the law of precipitate phase. The results show that the main harmful precipitated phase in GH3128 is phase  $\mu$  and its principle chemical composition is  $(NiCr)_3(WMo)_2$ . With the increase of W, Mo and Cr content, the precipitated amount of phase  $\mu$  increases. But addition of 17% Cr induces the transformation of phase  $\mu$  into phase  $\sigma$ , resulting in the decrease of phase  $\mu$  precipitation decreases. With C content increased, the amount of carbide precipitation increases, not only can also lead to decrease of precipitated amount of  $\gamma'$  phase, but as C content lower than 0.02%, to prompt phase  $\mu$  precipitated at 700 °C. As the elements of Al and Ti increase, although the amount of  $\gamma'$  phase precipitation increases, the  $\sigma$  phase is also precipitated. Therefore, Through GH3128 Ni-based alloy composition optimization (/% : 0.032C, 20.10Cr, 8.02W, 7.92Mo, 0.72Al, 0.62Ti, 0.30Fe, 0.005B, 0.06Zr, 0.05Ce, 0.35Mn, 0.43Si), it can make the alloy at the working temperature above 900 °C without harmful phase  $\mu$ , and harmful  $\sigma$  phase precipitation amount is reduced.

**Material Index** GH3128 Alloy, CALPHAD, Precipitated Phase, Thermodynamic Simulation Calculation

镍基 GH3128 合金具有高塑性、持久蠕变强度和良好的加工性能, 综合性能高于 Hastelloy X 等镍基固溶合金<sup>[1]</sup>。该牌号合金主要用于 950 °C 以下长期工作的燃气涡轮发动机和燃烧室火焰筒等领域<sup>[2]</sup>。现阶段对 GH3128 研究主要集中在高温力学及相关热加工方面<sup>[3-6]</sup>。

随着近几年材料热力学和计算机发展, 采用相图热力学计算 (CALPHAD) 对材料成分及热处理工艺优化成为可能并得到广泛应用<sup>[7-11]</sup>。

本文采用 Thermo-Calc 软件对 GH3128 在高温条件下的析出相进行计算, 为阐明各元素对析出相

的影响规律, 并对计算结果进行验证。

### 1 实验结果与分析

表 1 为标准 GH3128<sup>[12]</sup> 和合金 L1 的化学成分范围。其中, L1 是钢厂依据 GH3128 标准化学成分进行生产, 其中 B、Ce 和 Zr 为加入量。该合金采用 VIM (真空感应) + ESR (电渣重熔) 工艺熔炼后, 采用 1800T 精锻机在室温下将铸锭锻造成  $\Phi 250$  mm 的圆棒。本研究基于 700 ~ 1 200 °C 温度区间进行相关计算。

#### 1.1 合金析出相分析

表 1 试验镍基合金化学成分 / %  
Table 1 Chemical composition of test Ni-based alloy / %

合金	C	Cr	W	Mo	Al	Ti	Fe	B	Zr	Ce	Mn	Si
GH3128	≤0.05	19~22	7.5~9.0	7.5~9.0	0.40~0.80	0.40~0.80	≤0.2	≤0.005	≤0.06	≤0.05	≤0.5	≤0.8
L1	0.03	20.36	8.06	8.15	0.65	0.57	0.26	0.005	0.06	0.05	0.26	0.22

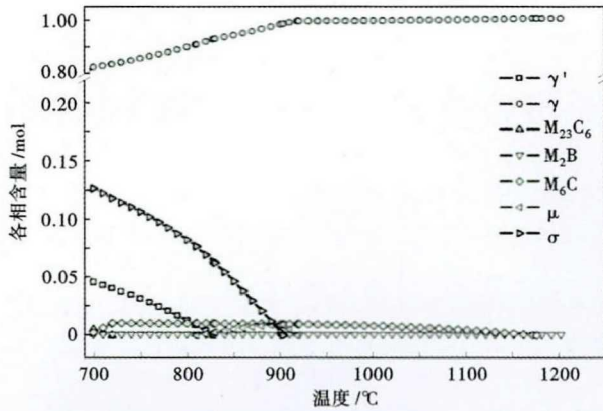


图 1 试验 L1 合金相图  
Fig. 1 Phase diagram of test L1 alloy

图 1 为热力学计算所得体系大小为 1 mol 的 L1 温度-相组成图。由图 1 可知,在镍基使用温度区间内,L1 的析出相主要由  $\gamma'$ 、 $M_6C$ 、 $M_{23}C_6$ 、 $M_3B$ 、 $\sigma$  和  $\mu$  相。其中, $M_2B$  作为晶界强化相,其化学组成为主要  $(WMoCr)_2B$ ,析出量较少,最高不超过  $8.5 \times 10^{-4}$  mol,且析出量随温度变化不发生明显变化;对于碳化物而言, $M_6C$  为初始碳化物,随着温度降低,析出量增加,在 730 °C 时, $M_6C$  析出量达到峰值,为

0.010 5 mol;随后, $M_6C$  退化为  $M_{23}C_6$ , $M_{23}C_6$  随着温度降低逐渐增加,直至  $M_6C$  消失。当温度低于 918 °C 时,有害析出相  $\mu$  开始析出。由于  $\mu$  颗粒较大,没有强化作用,破坏材料的韧性和强度;随着温度低于 903 °C, $\sigma$  开始析出,并随着温度降低而增加。

1.2 合金  $\mu$  相与  $\sigma$  相分析

图 2 是 L1 合金有害相组元含量随温度变化示意图。结合文献[13]报道可知, $\mu$  相主要化学组成为  $(NiCr)_3(WMo)_2$ , $\sigma$  相主要化学组成为  $NiCrMo$ 。从图 1 中 L1 温度-相组成图可知, $\mu$  相从 918 °C 开始析出,900 °C 左右为析出峰。随后, $\mu$  相随着温度降低析出量减少,当低于 810 °C 左右时  $\mu$  相消失,这一规律与文献[13]报道基本一致,表明该计算的可靠性。从图 2 发现,随着  $\mu$  相开始减少, $\sigma$  相逐渐增多,表明  $\mu$  相减少的原因是  $\mu$  相向  $\sigma$  相发生转换。由于 W、Cr、Mo 为  $\mu$  和  $\sigma$  相的主要组元,因此,对有害相的调整主要考虑以上 3 种元素。

图 3 和图 4 计算了 850 ~ 900 °C 下不同元素含量对  $\mu$  和  $\sigma$  相析的影响。从图 3(a)和图 3(b)可知,W,Mo 具有促进  $\mu$  相析出能力。例如在 900 °C

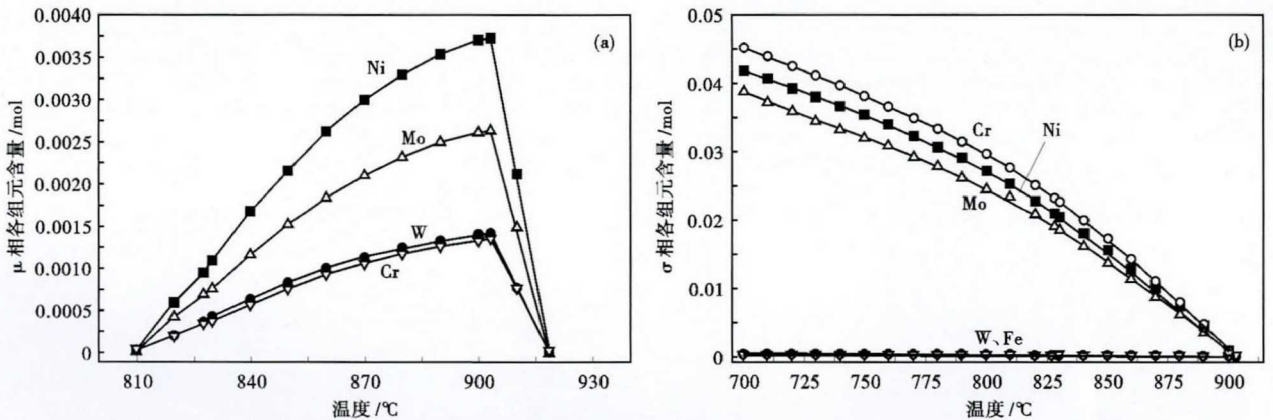


图 2 L1 合金有害  $\mu$  相(a)和  $\sigma$  相(b)的成分  
Fig. 2 Composition of deleterious phase  $\mu$  (a) and  $\sigma$  (b) in L1 alloy

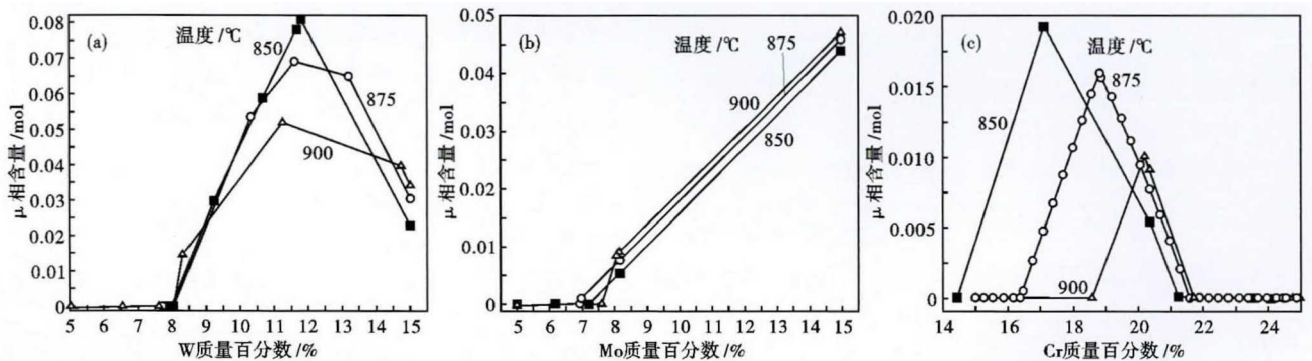


图 3 L1 合金温度及(a)W;(b)Mo;(c)Cr 含量对  $\mu$  相析出量影响  
Fig. 3 Effect of temperature and W (a), Mo (b), Cr (c) content in L1 alloy on  $\mu$  phase precipitated amount

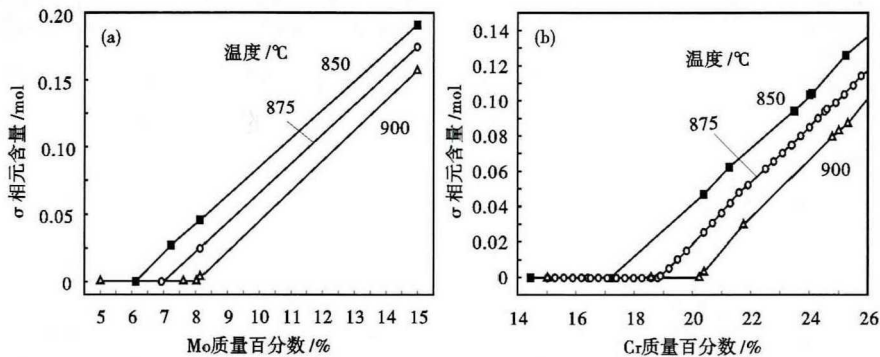


图 4 L1 合金温度及 (a)Mo; (b)Cr 含量对  $\sigma$  相析出量影响

Fig. 4 Effect of temperature and Mo (a), Cr (b) content in L1 alloy on  $\sigma$  phase precipitated amount

下,随着 W 和 Mo 含量分别超过 8% 和 7.6%,  $\mu$  相的析出倾向明显增加,当 W 含量在 11% ~ 12% 时,  $\mu$  相析出量可达到峰值;同时,随着温度升高,合金对  $\mu$  相的固溶能力也有所提高;图 3 (c) 表明,在 850 °C 时,当增加 Cr 含量时,虽然开始  $\mu$  相析出量随着 Cr 含量增加而升高,但 Cr 添加至 17%,  $\mu$  相析出量开始下降,经热力学计算发现,这是由于 Cr 含量升高至一定程度时,诱导  $\mu$  相转变为  $\sigma$  相造成的,并且,当温度逐渐升高,由  $\mu$  相析出峰所对应的 Cr 含量有所提高。

图 4 同样表明,Mo、Cr 含量增加具有促进  $\sigma$  相析出能力。例如在 900 °C 下,当 Mo、Cr 含量分别超过 8% 和 20% 时, $\sigma$  相的析出倾向明显增加。综合以上热力学计算,W、Mo、Cr 三个元素宜分别在 8%、7.6% 和 20% 左右,经初步评价后,优化 L2 合金化学成分见表 2。图 5 为 L2 合金温度-相组成图。经过成分初步调整后, $\sigma$  相析出温度由之前 903 °C 降至 897 °C,而  $\mu$  则完全不析出,其他析出相的含量及种类基本维持不变。

### 1.3 合金碳化物相分析

从图 6 能谱结果可知,  $M_6C$  中 M 主要由 Ni、Mo、W 和 Cr 等元素构成,这与 L2 合金  $M_6C$  和  $M_{23}C_6$  碳化物成分计算结果基本吻合。将 W、Mo、Cr 元素降低后, $M_6C$  退化为  $M_{23}C_6$  的转变温度由 720 °C 升至 750 °C,但二者析出量并未发生改变。

通过计算,在 850 °C,随着 C 含量增加,  $M_6C$  逐

渐增加,而  $\sigma$  含量逐渐降低,当 C 增加至 0.2%,  $M_6C$  增至 0.068 mol,  $\sigma$  则不再析出;当 C 继续增加,  $M_6C$  析出量析出趋势变缓,但此时  $M_{23}C_6$  开始析出,当 C 含量增至 0.7% 时,  $M_{23}C_6$  含量为 0.106 mol。同时,随着 C 含量增加,导致基体固溶元素 (W、Mo、Cr) 贫化,  $\gamma$  相析出量有所降低,但 C 含量低于 0.02% 时,在该温度下会促使合金析出  $\mu$  相。

减少合金的 C 含量可有

效地抑制碳化物析出,但 C 含量过低,容易导致有害相  $\mu$  相和  $\sigma$  相析出。因此合金 C 含量仍维持在 0.03% 为宜。

### 1.4 $\gamma'$ 相分析

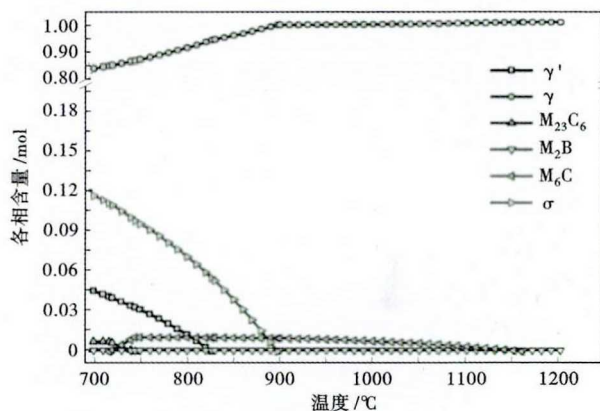


图 5 试验 L2 合金相图

Fig. 5 Phase diagram of test L2 alloy

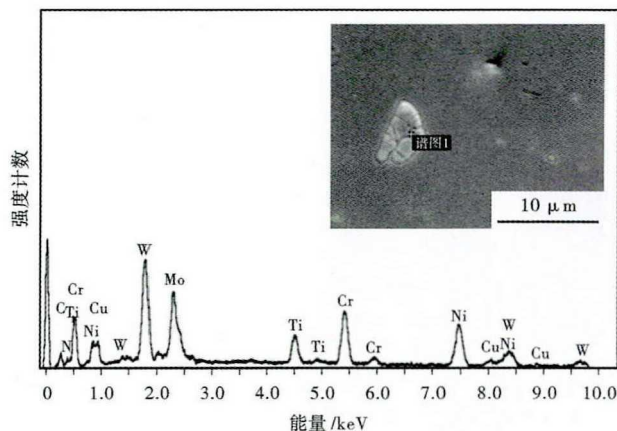


图 6 GH3128 合金  $M_6C$  能谱分析 (1 140 °C 固溶处理)

Fig. 6 Energy spectrum analysis of  $M_6C$  in alloy GH3128, solid solution treated at 1 140 °C

表 2 初步优化 L2 合金化学成分 / %

Table 2 Chemical composition of primary optimized L2 alloy / %

C	Cr	W	Mo	Al	Ti	Fe	B	Zr	Ce	Mn	Si
0.03	20.08	7.9	7.5	0.65	0.57	0.26	0.005	0.06	0.05	0.26	0.22

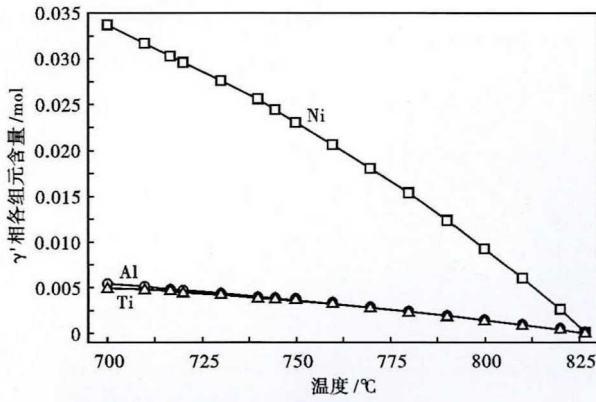


图 7  $\gamma'$  的成分组成  
Fig. 7 Ingredient of composition of  $\gamma'$  phase

$\gamma'$ 相为面心立方有序结构,其本身具有较高强度和一定塑性,导致 $\gamma'$ 相成为最主要的强化相。由图7可知,当L2合金温度低于825℃时, $\gamma'$ 相开始析出,并随着温度降低析出量逐渐增加。因 $\gamma'$ 相化学式为 $Ni_3(Al, Ti)$ ,所以可通过调整Al、Ti含量改变 $\gamma'$ 相的析出量。

同样在温度825℃时,随着Al、Ti含量增加,虽然 $\gamma'$ 相析出量增加,但同样促进了 $\sigma$ 相的析出。此外,当Al含量增加至1%时,则 $\sigma$ 相从0.083 mol升至0.096 mol;当Ti含量增加至1%时, $\sigma$ 相从0.081 mol升至0.104 mol。

由图8可知,当Al、Ti皆为下限0.4%时, $\gamma'$ 和 $\sigma$ 析出量分别为0.0142 mol和0.1087 mol;随着Al、Ti增长, $\gamma'$ 和 $\sigma$ 的析出量虽有增加,但 $\gamma'$ 的增长率明显大于 $\sigma$ 的增长率,且Ti对 $\gamma'$ 析出量影响略大于Al;图8亦可见,当Al、Ti皆达到上限0.8%时, $\gamma'$ 析出量可明显增至0.0744 mol,而 $\sigma$ 的析出量仅增加了0.013 mol。若提高GH3128合金的低温性能,

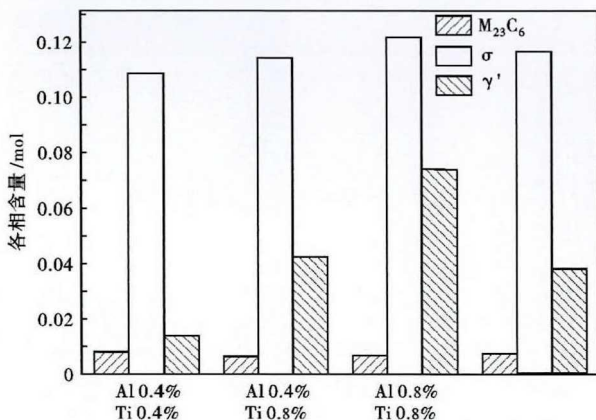


图 8 750℃ Al、Ti 含量对 L2 合金析出相影响  
Fig. 8 Effect of Al and Ti content on precipitated phases in alloy L2 at 750 °C

表 3 进一步优化 L3 合金化学成分 / %  
Table 3 Chemical composition of further optimized alloy L3 / %

C	Cr	W	Mo	Al	Ti	Fe	B	Zr	Ce	Mn	Si
0.03	20.08	7.9	7.5	0.51	0.73	0.26	0.005	0.06	0.05	0.26	0.22

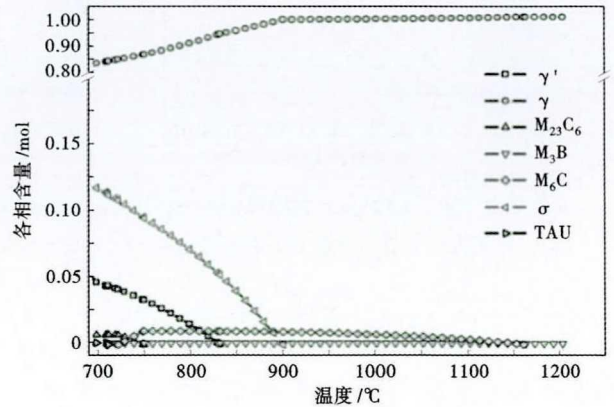


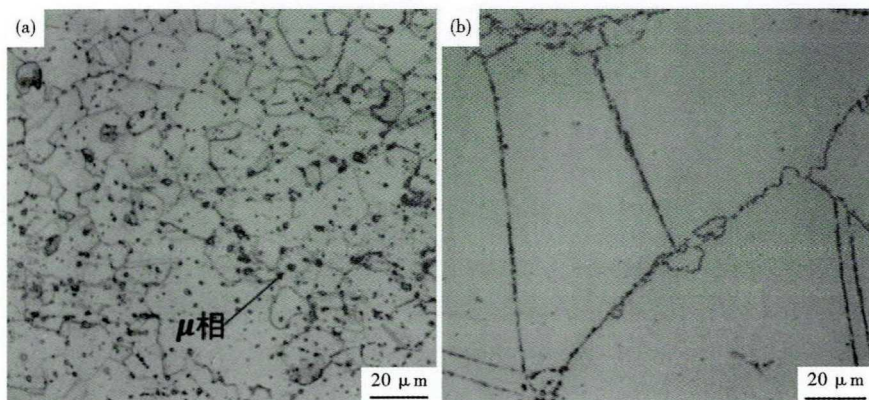
图 9 试验 L3 合金相图  
Fig. 9 Phase diagram of test L3 alloy

虽可将Al、Ti含量添加至0.8%,但会导致 $\sigma$ 温度提高至913℃,该区间属于GH3128的工作区间,为保证在工作温度尽量不析出 $\sigma$ 且低温下有足够的 $\gamma'$ 相析出,对L2合金成分作了进一步调整后的新合金成分如表3所示。

图9可知,经过优化后合金L3的 $\sigma$ 相析出温度由之前903℃(图1)降至897℃;在700℃时, $\mu$ 相析出量从0.13 mol略降至0.118 mol,而 $\gamma'$ 析出量基本保持不变,但析出温度从820℃升至830℃;在工作温度900℃以上,优化后的合金无有害相析出;因未改变C元素含量,L3合金碳化物析出量并无改变,但 $M_{23}C_6$ 析出温度从原来720℃升至750℃,基本达到设计的预期目的。

## 2 工业验证

为验证计算的合理性,同时进行了工业验证。在熔炼阶段采用VIM(真空感应)+ESR(电渣重熔)双联工艺,其中VIM装入量1.2 t,电渣重熔炉型号T19A2,结晶器内径为 $\Phi 360$  mm。合金冶炼后,使用1800T精锻机在室温下将铸锭锻造成 $\Phi 250$  mm的圆棒并取样。在冶炼过程中,通过控制W、Mo投入量,从改进前W、Mo含量8.46%和8.08%降至改进后二者含量皆低于8.1%,具体成分见表4。考虑到 $\mu$ 相析出峰为900℃左右,故将加热炉调至930℃,将样品放置加热炉10 h后取出,并立刻水淬使其保持高温组织,将试样金相制备后腐蚀(图10)。由图10(a)可知,改进前试样经高温时效过



相有所减少,但基体强化相也同时减少,不利于合金的机械性能的改善。

### 3 结论

(1) GH3128 合金的主要有害相为  $\mu$  相和  $\sigma$  相,其化学组分别为  $(\text{NiCr})_3(\text{WMo})_2$  和  $\text{NiCrMo}$ ,在  $900\text{ }^\circ\text{C}$  左右为  $\mu$  相的析出析出峰,随后, $\mu$  相随着温度降低导致  $\mu$  相向  $\sigma$  相转换。

(2) W、Mo 和 Cr 含量为固溶强化成分,但同样会促进有害相析出,为保证在  $900\text{ }^\circ\text{C}$  以上无有害相,W、Mo、Cr 含量应

分别在 8%、7.6% 和 20% 左右。

(3) W、Mo、Cr 含量减少可提高  $\text{M}_6\text{C}$  的退化温度,但决定碳化物析出量是 C 含量。随着 C 含量增加,基体固溶元素贫化,导致  $\mu$  相析出量降低,但 C 含量低于 0.02% 时,会促使合金析出  $\mu$  相,因此,合金 C 含量仍维持在 0.03% 为宜。

(4) GH3128 合金在低于  $825\text{ }^\circ\text{C}$ ,会有  $\gamma'$  相析出,随着 Al、Ti 含量增加,虽然  $\gamma'$  相析出量增加,但同样促进了  $\sigma$  相的析出,因此,不宜盲目用增加 Al、Ti 含量的方法来提高  $\gamma'$  相析出量。

(5) 通过对 GH3128 合金成分优化,可使合金工作温度  $900\text{ }^\circ\text{C}$  以上无有害相析出,在  $800\text{ }^\circ\text{C}$  以下保证有一定的  $\gamma'$  析出量,有害相  $\sigma$  析出量则有所降低,并通过工业试验证明优化后合金质量达到了预期目的。

图 10 改进前(a)后(b)GH3128 合金析出  $\mu$  相  $500\times$  (时效温度  $930\text{ }^\circ\text{C}$ , 10 h)

Fig. 10 Precipitated  $\mu$  phase in alloy GH3128 before (a) and after (b) improvement, aged at  $930\text{ }^\circ\text{C}$  for 10 h,  $\times 500$

表 4 工业生产改进后 GH3128 镍基合金化学成分 / %

Table 4 Chemical composition of commercial production improved Ni-based alloy GH3128 / %

C	Cr	W	Mo	Al	Ti	Fe	B	Zr	Ce	Mn	Si
0.032	20.10	8.02	7.92	0.72	0.62	0.30	0.005	0.06	0.05	0.35	0.43

后,大量块状  $\mu$  相弥散晶内和晶界,部分  $\mu$  相尺寸可达到  $10\text{ }\mu\text{m}$  左右,从而导致材料机械性能恶化;而图 10(b)通过降低 W、Mo 含量后, $\mu$  相析出量大量减少,晶内几乎无  $\mu$  相出现,表明通过热力学计算结果来设计合金成分,可有效地降低 GH3128 合金有害相的析出。

当 W 和 Mo 含量分别位于 7.94% 和 7.77% 附近时,其蠕变性能和冷热疲劳性能最佳<sup>[1]</sup>,该结论与上述热力学计算的合理 W、Mo 含量相一致。当 W、Mo 含量过高,会析出大量  $\mu$  相和  $\text{M}_6\text{C}$ ,从而导致合金机械性能降低;但 W、Mo 含量过低,虽然有害

### 参考文献

- [1] 傅宏镇,陈玉平,魏育环,等. 碳、钨、钼和铁对 GH128 合金显微组织和性能的影响[J]. 钢铁研究学报,1985,1(5):75-82.
- [2] 吴常钧,金哲学. 长期时效和晶粒度对 GH333 和 GH128 合金热疲劳的影响[J]. 钢铁研究学报,1986,6(2):38-46.
- [3] 原 鲲,赵 熹,叶 萍,等. 确定 GH3128 高温拉伸性能设计许用值的方法[J]. 清华大学学报(自然科学版),2014,54(9):1236-1239.
- [4] 赵 熹,原 鲲,周 羽. GH3128 高温拉伸强度设计方法的优化[J]. 清华大学学报:自然科学版,2015,55(9):998-1002.
- [5] 王哲仁,张红英. 不同固溶处理对 GH128 晶粒度和显微组织的影响[J]. 机械工程材料,1994,18(4):26-28.
- [6] 冯贞伟,高腾飞,邵天威,等. C/C 复合材料与镍基高温合金 GH3128 钎焊[J]. 焊接学报,2015,36(12):105-108.
- [7] Liu Z K. First-Principles Calculations and CALPHAD Modeling of Thermodynamics[J]. Journal of Phase Equilibria and Diffusion, 2009,30(5):517-534.
- [8] Schmidfetter, Rainer and Gröbner, et al. Focused Development of Magnesium Alloys Using the Calphad Approach[J]. Advanced Engineering Materials,2010,3(12):947-961.
- [9] Zhu J Z, Liu Z K and Vaithyanathan V, et al. Linking Phase-Field Model to CALPHAD: Application to Precipitate Shape Evolution in Ni-Base Alloys[J]. Scripta Materialia,2002,46(5):401-406.
- [10] 王 鲁,杨 钢,刘正东,等. 基于 Thermo-Calc 和 JMatPro 模拟计算的新型镍基合金设计[J]. 材料热处理学报,2017,38(4):193-199.
- [11] Andersson J O, Helander T and Höglund L, et al. Thermo-Calc & DICTRA, Computational Tools for Materials Science[J]. Calphad-computer Coupling of Phase Diagrams & Thermochemistry, 2002, 26(2):273-312.
- [12] 《高温合金手册》编写组. 高温合金手册[M]. 北京:冶金工业出版社,1972.
- [13] 傅宏镇,张旭瑶,吴长钧,等. GH128 合金的析出相及其对力学性能的影响[J]. 钢铁研究学报,1985,5(4):307-404.

刘庭耀(1988-),男,博士(北京科技大学),高级工程师,2011年江西理工大学(本科)毕业,金属冶炼工艺研究。  
E-mail:liutingyao8211371@163.com

收稿日期:2019-07-12