

镍基耐蚀合金 C-276 平衡析出相的热力学计算

施爱娟 董建新 张麦仓 郑磊

(北京科技大学材料科学与工程学院,北京 100083)

摘要 采用 Thermo-Calc 热力学计算软件,对 C-276 合金($\% : \leq 0.01\text{C}, 14.5 \sim 16.5\text{Cr}, 15.0 \sim 17.0\text{Mo}, \leq 2.5\text{Co}, 3.0 \sim 4.5\text{W}, 4.0 \sim 7.0\text{Fe}$, 余 Ni)平衡析出相 $\gamma, \text{M}_6\text{C}, \text{P}, \mu$ 和非平衡凝固进行了模拟计算分析。结果表明,合金凝固过程中 Mo、Cr 偏析比较严重;随合金中 Cr 含量增加,基体 γ 相中 Cr 含量明显增加,而 γ 相中 Mo 含量明显降低;但合金中 Mo 含量的变化对 γ 相中 Mo、Cr 含量几乎没有影响,因合金初始 Cr、Mo 含量的提高增加了 P 相析出量,P 相中主要元素为 Mo,P 相的增加减少基体 γ 相中的 Mo 含量。

关键词 镍基合金 C-276 析出相 热力学计算

Thermodynamic Calculation on Equilibrium Precipitated Phases in Nickel Base Corrosion-Resistant Alloy C-276

Shi Aijuan, Dong Jianxin, Zhang Maicang and Zheng Lei

(School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology, Beijing 100083)

Abstract Simulated calculation and analysis on equilibrium precipitated phases $\gamma, \text{M}_6\text{C}, \text{P}, \mu$ and non-equilibrium solidification of alloy C-276 ($\% : \leq 0.01\text{C}, 14.5 \sim 16.5\text{Cr}, 15.0 \sim 17.0\text{Mo}, \leq 2.5\text{Co}, 4.0 \sim 7.0\text{Fe}$, balance Ni) have been carried by using Thermo-Calc thermodynamic calculation software. Results show that during solidification of alloy the segregation of Mo and Cr is serious; and with increasing Cr content in alloy, the Cr content in matrix γ phase increases obviously, while the Mo content in γ phase decreases markedly; but the change of Mo content in alloy nearly hasn't influence on Mo and Cr content in γ phase, because with increasing initial Cr and Mo, the precipitated amount of P phase increases, and the Mo is main element of P phase, with increasing the amount of P phase, the Mo content in matrix γ phase decreases.

Material Index Nickel Base Alloy C-276, Precipitated Phases, Thermodynamic Calculation

C-276 合金在 650 ~ 1 090 °C 范围内长时间时效后,会在晶界析出碳化物^[1-3],使抗晶间腐蚀性能下降^[4]。高温合金中主要合金元素的含量变化对显微组织、组织稳定性及最终性能有很大的影响^[5,6]。在实际生产过程中,不同批次的合金因为主要形成元素的含量不同其 γ 相和碳化物的析出量、析出和回溶的温度也会发生变化^[7]。因此后续热处理工艺的制定与合金元素的含量存在着密切的联系。

1 热力学模拟方法

采用 Thermo-Calc 相平衡和热力学评估软件^[8]与相应的镍基高温合金数据库进行热力学模拟计算。通过利用系统中各相的热力学特征函数严格的热力学关系,建立热力学模型,将相图和各种热力学数据联系起来,计算系统中的热力学信息。将 C-276 合金的标准成分($\% : \leq 0.01\text{C}, 14.5 \sim 16.5\text{Cr}, 15.0 \sim 17.0\text{Mo}, 3.0 \sim 4.5\text{W}, 4.0 \sim 7.0\text{Fe}, \leq 2.5\text{Co}$, 余 Ni)作为 Thermo-Calc 软件的输入条件,通过改变合金中主要析出相形成元素 C、Cr、Mo 的含量,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。

2 结果与讨论

2.1 C-276 合金的热力学平衡相

C-276 合金的典型化学成分($\%$)为 0.01C、16Cr、16Mo、0.2Co、3.5W、5.5Fe、余量 Ni,本文中没有任何特殊说明的合金成分均采用典型成分。经热力学平衡相计算,得出其化学成分为典型含量时各相析出量与温度的关系(图 1a)。C-276 合金的主要平衡相有 γ 相、 M_6C 碳化物及 P 相和 μ 相。由计算结果可知,该合金所对应的初熔和终熔温度分别为 1 360 °C 和 1 389 °C,凝固范围只有 29 °C。 M_6C 的开始析出温度为 1 239 °C;P 相在低于 1 075 °C 时就开始析出, μ 相的开始析出温度为 750 °C。各析出相对应的平衡成分见表 1。

C-276 合金经过标准热处理(1 160 °C 固溶处理 + 快速淬冷)后晶界上没有碳化物析出(图 1b),经过 800 °C/30 min 短期时效处理后,晶界有少量的

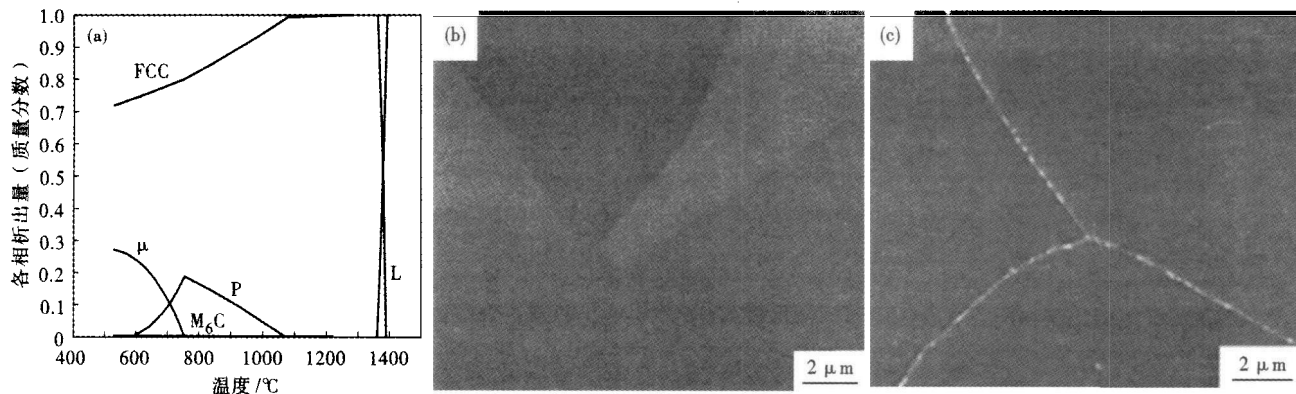


图 1 (a) 温度对 C-276 合金各相析出量的影响; (b) 1160 °C 固溶, 淬火和 (c) 800 °C × 30 min 时效的 C-276 合金晶界形貌, SEM
Fig. 1 (a) Effect of temperature on mass fraction of precipitated phases in C-276 alloy; Morphology of grain boundary of alloy C-276, SEM; (b) solid solution at 1160 °C, quenching; (c) aging at 800 °C for 30 min

表 1 C-276 合金平衡析出相 (400 °C) 的计算成分/%
Table 1 Calculated composition of equilibrium precipitated phases in alloy C-276 at 400 °C / %

析出相	Cr	Mo	Co	C	W	Fe	Ni
γ	15.09	2.30	0.26	-	1.01	8.03	73.25
M ₆ C	4.91	66.00	0.12	2.42	3.20	8.47	14.89
P	18.00	43.06	-	-	8.55	0.33	29.98
μ	12.61	39.32	0.94	-	12.60	0.43	34.10

M₆C 析出 (图 1c)。

利用 Thermo-Calc 软件中 Schell-Gulliver 模型, 模拟计算 C-276 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。Mo、C 元素随着液相体积的减少, 它们在液相中的含量呈增加趋势 (图 2), 同时 C 元素易于扩散均匀, Mo 元素在凝固的最后阶段含量最高, 偏聚于液相最后凝固的枝晶间; W、Fe 等元素则偏聚于枝晶干, 在制定 C-276 均匀化和热处理制度时应重点考虑 Mo 元素偏析问题。

2.2 平衡析出相影响规律

2.2.1 M₆C 的影响

C-276 合金中 Cr/Mo 之比约为 1:1, 通常形成

Cr₂O₃ 氧化膜获得其抗氧化能力, Cr 含量增加对 M₆C 的析出量和析出温度影响较小 (图 3a)。随 Mo 含量的增加, M₆C 的开始析出温度升高, 析出量基本不变 (图 3b)。

由于碳化物 M₆C 的析出对合金 C-276 的耐蚀性能有很大的影响, 如果在较高温度析出的 M₆C 其回溶温度必然也高, 结合图 3(b) 分析 Mo 含量的变化对 M₆C 的析出温度的影响较大, 析出量变化主要是由于 C 含量的变化。

2.2.2 P 相的影响

从表 1 可以看出, P 相的主要元素为 Mo、Cr、Ni, 化学结构式为 (Ni_{0.191} Fe_{0.008})₂ (Mo_{0.111} Cr_{0.076} W_{0.014})₃。

Cr 和 Mo 都是 P 相的主要形成元素, 图 4(a, b) 显示其析出量和析出温度受 Cr 和 Mo 的影响规律。从图 4(a, b) 中可以看出, 随 Cr 和 Mo 含量的增加, P 相析出温度和析出量均明显增加。

2.2.3 基体 γ 的影响

γ 基体中 Cr 和 Mo 的含量高低影响单相奥氏体的稳定性, 决定合金的耐蚀性能。

图 4(c) 上部曲线显示 Cr 含量变化影响基体 γ 相 Cr 含量, 从初始 Cr 含量 14.5% 增加到 17% 的 17.26%, 与初始 Cr 含量的变化一致, 而图 4(c) 下部曲线显示的是合金基体 γ 相 Mo 含量与初始的 Cr 含量的关系, 从初始 Cr 含量 14.5% 时 γ 相中 Mo 含量为 11.35% 到 Cr 含量 17% 时 γ 相中 Mo 含量为 9.87%, 这主要是由于初始 Cr、

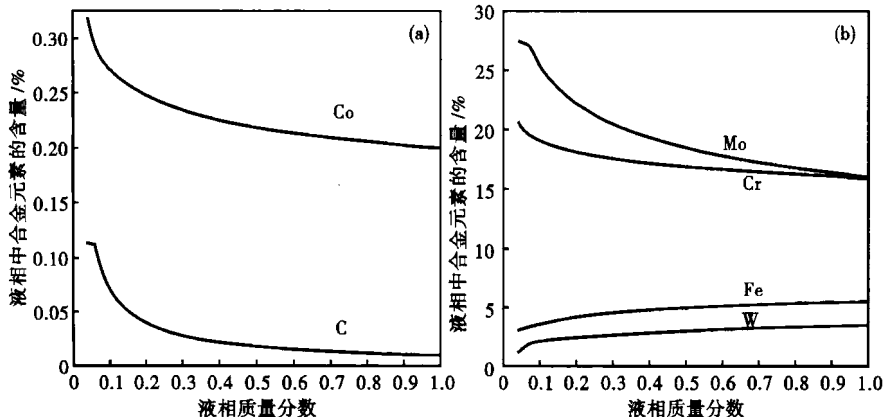


图 2 C-276 合金凝固过程中液相体积变化对液相中合金元素含量的影响

Fig. 2 Effect of liquid phase volume change on alloy elements content in liquid phase during solidification of alloy C-276

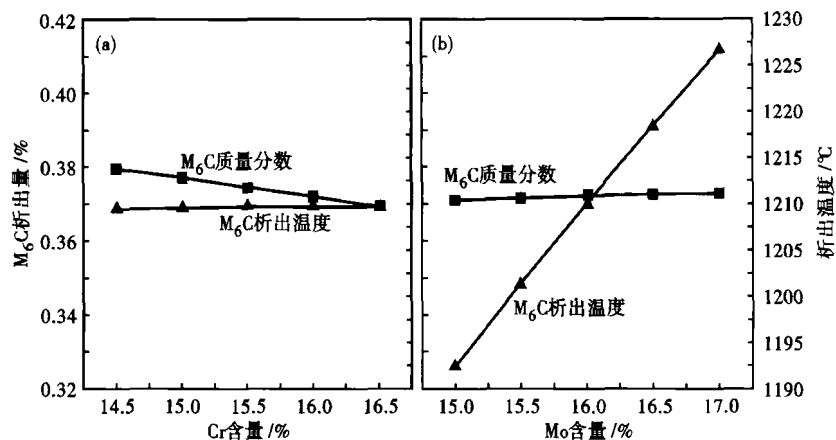


图3 C-276合金中Cr含量(a)和Mo含量(b)对M₆C析出量和析出温度的影响
Fig.3 Effect of Cr content (a) and Mo content (b) in alloy C-276 on precipitated amount and precipitated temperature of carbide M₆C

Mo含量的提高增加了P相的析出量,在P相中Mo是主要元素(表1),P相的增加减少了基体γ相中的Mo含量,因此Mo含量的变化对γ相中Mo、Cr含量几乎没有影响。

2.2.4 Co、Fe和W元素含量的影响

C、Cr和Mo都是γ、M₆C和P相的主要形成元素。Co、Fe和W元素主要分配于基体中,起到固溶强化的作用。Co元素对C-276合金的P相、

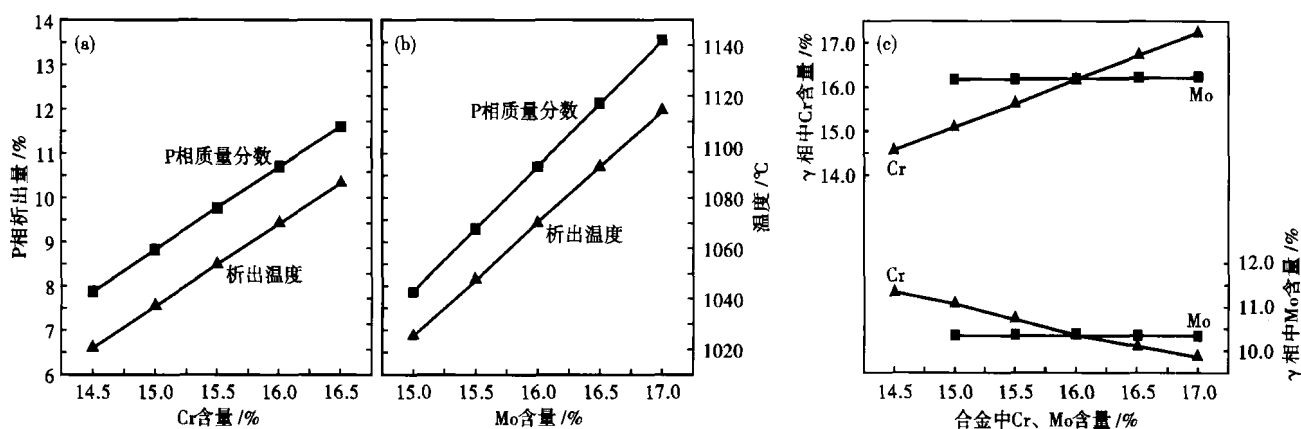


图4 C-276合金中Cr含量(a)和Mo含量(b)对P相析出量和析出温度的影响;(c)C-276合金Cr和Mo含量对γ相中Cr含量和Mo含量的影响
Fig.4 Effect of Cr content (a) and Mo content (b) in alloy C-276 on precipitated amount and precipitated temperature of P phase; (c) Effect of Cr and Mo content in alloy C-276 on Cr content and Mo content in γ phase

M₆C的析出温度和析出相含量没有影响,Co元素含量的提高使合金的初熔和终熔温度稍有降低;而Fe元素含量的增加对合金的P相、M₆C的析出温度和析出相含量以及合金的初熔和终熔温度均没有影响。W元素是P相的主要元素,对M₆C和合金的初熔和终熔温度没有影响,但是使P相的析出量增加;同时析出温度提高。

3 结论

(1)镍基耐蚀合金C-276凝固过程中,Mo、C偏析比较严重。

(2)基体γ相中的Cr含量的变化随Cr含量的增加而明显升高,但是随Mo含量的增加而降低;基体γ相中的Mo含量对Cr、Mo变化不敏感,本研究同时给出了其对基体γ和P相的析出温度和析出量的定量计算结果。

参考文献

- 1 Akhter J I, Shaikh M A. Effect of Aging on the Hardness and Impact Properties of Hastelloy C-276. *Journal of Materials Science Letters*, 2001, 20: 333
- 2 吴嘉伟,董建新,曾燕萍,等.粉末高温合金平衡析出行为的热力学对比. *北京科技大学学报*, 2005, 27(5): 571
- 3 Turchi P E A, Kaufman L, Liu Zi-kui. Modeling of Ni-Cr-Mo Based Alloys; Part II - Kinetics. *Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, 2007, 31: 237
- 4 秦紫瑞,李隆盛. Hastelloy C型铸造镍基合金的析出相及其对合金腐蚀行为的影响. *材料工程*, 1995(9): 18
- 5 马文有,韩雅芳,李树素,等. Mo含量对一种镍基单晶高温合金显微组织和持久性能的影响. *金属学报*, 2006, 42(11): 1191
- 6 Zhao S Q, Xie X S, Smith G D, et al. Microstructural Stability and Mechanical Properties of a New Nickel-based Superalloy. *Mater Sciences and Engineering A*, 2003, 335: 96
- 7 Hashimoto K, Asami K. The Role of Corrosion-resistant Alloying Elements in Passivity. *Corrosion Science*, 2007, 49: 42
- 8 Andersson J-O, Thomas Helander, Lars Hdghmd, et al. Thermo-calc & Dietra. *Computational Tools for Materials Sciences. Calphad*, 2002, 26(2): 273

施爱娟(1982-),女,北京科技大学,硕士研究生,镍基耐蚀合金组织研究。

收稿日期:2009-03-24