



铸造镍基合金 CW12MW 与 CW6MC 平衡凝固 及析出热力学模拟

苏学虎

(江苏万恒铸业有限公司, 盐城 224000)

摘要: 利用 Thermo-Calc (TC) 热力学计算软件以及专业的 TCNI10 镍基数据库, 针对铸造镍基合金 CW12MW 与 CW6MC 平衡凝固与冷却过程的两相变路径以及两种材质的主要合金元素, 对各自平衡体系的垂直截面相图的影响分别展开计算分析。计算结果表明: 铸造镍基合金 CW12MW 平衡凝固及冷却过程的两相变路径依次为: $L \rightarrow L+\gamma \rightarrow L+\gamma+M_6C \rightarrow \gamma+M_6C \rightarrow \gamma+M_6C+\sigma \rightarrow \gamma+M_6C+\sigma+M_{23}C_6 \rightarrow \gamma+M_6C+\sigma+M_{23}C_6+\mu \rightarrow \gamma+\sigma+M_{23}C_6+\mu$, 其平衡转变过程中析出主要的金属间相为 σ 相与 μ 相, 最大相摩尔分数分别为 0.27 与 0.0037, Cr、Mo 及 W 元素主要促进 σ 及 μ 相的形成与稳定; 铸造镍基合金 CW6MC 平衡凝固及冷却过程的两相变路径依次为: $L \rightarrow L+\gamma \rightarrow L+\gamma+\gamma'-Ni_3(Al, Ti) \rightarrow \gamma+\gamma'-Ni_3(Al, Ti) \rightarrow \gamma+\gamma'-Ni_3(Al, Ti)+\sigma \rightarrow \gamma+\gamma'-Ni_3(Al, Ti)+\sigma+\delta-Ni_3Nb \rightarrow \gamma+\gamma'-Ni_3(Al, Ti)+\sigma+\delta-Ni_3Nb+M_{23}C_6 \rightarrow \gamma+\sigma+\delta-Ni_3Nb+M_{23}C_6 \rightarrow \gamma+\sigma+\delta-Ni_3Nb+P+M_{23}C_6 \rightarrow \gamma+\delta-Ni_3Nb+P+M_{23}C_6$, 其平衡转变过程中析出主要的金属间相为 σ 相与 P 相, 最大相摩尔分数分别为 0.17 和 0.25, Mo 含量的增加有利于 σ 相的形成与稳定, Nb 含量的增加主要促进 $\delta-Ni_3Nb$ 相的析出。理论计算与生产实践表明, 铸造镍基合金 CW12MW 与 CW6MC 适宜的固溶温度分别为 $(1230 \pm 14)^\circ C$ 和 $(1200 \pm 14)^\circ C$ 。

关键词: 铸造镍基合金; CW12MW; CW6MC; 热力学计算; 平衡凝固与相变; 析出相

DOI: 10.20057/j.1003-8620.2023-00063 **中图分类号:** TG133+.4; TG132.3+3

Thermodynamic Simulation of Equilibrium Solidification and Precipitation of CW12MW and CW6MC Cast Nickel-based Alloys

Su Xuehu

(Jiangsu Wanheng Casting Industry Co., Ltd., Yancheng 224000, China)

Abstract: Thermo-Calc (TC) thermodynamic calculation software and TCNI10 professional nickel-based alloy database were used to calculate and analyze the phase transition paths during the equilibrium solidification and cooling process of CW12MW and CW6MC cast nickel-based alloys, as well as the effects of the main alloy elements of these two alloys on the vertical section phase diagrams of equilibrium systems. The results indicate that the phase transition paths during the equilibrium solidification and cooling process of nickel-based alloy CW12MW are respectively: $Liquid \rightarrow Liquid + Austenite \rightarrow Liquid + Austenite + M_6C\text{-carbide} \rightarrow Austenite + M_6C\text{-carbide} \rightarrow Austenite + M_6C\text{-carbide} + \sigma \rightarrow Austenite + M_6C\text{-carbide} + \sigma + M_{23}C_6\text{-carbide} \rightarrow Austenite + M_6C\text{-carbide} + \sigma + M_{23}C_6\text{-carbide} + \mu\text{-phase} \rightarrow Austenite + \sigma + M_{23}C_6\text{-carbide} + \mu\text{-phase}$, the main intermetallic phases precipitated are Sigma phase and Mu phase during equilibrium transition process, and their maximum molar fractions are 0.27 and 0.0037, respectively, Cr, Mo and W elements mainly promote the formation and stability of Sigma phase and Mu phase. The phase transition paths during equilibrium solidification and cooling process of cast nickel-based alloy CW6MC are respectively: $Liquid \rightarrow Liquid + Austenite \rightarrow Liquid + Austenite + \gamma'-Ni_3(Al, Ti) \rightarrow Austenite + \gamma'-Ni_3(Al, Ti) \rightarrow Austenite + \gamma'-Ni_3(Al, Ti) + \sigma \rightarrow Austenite + \gamma'-Ni_3(Al, Ti) + \sigma + \delta-Ni_3Nb \rightarrow Austenite + \gamma'-Ni_3(Al, Ti) + \sigma + \delta-Ni_3Nb + M_{23}C_6\text{-carbide} \rightarrow Austenite + \sigma + \delta-Ni_3Nb + M_{23}C_6\text{-carbide} \rightarrow Austenite + \sigma + \delta-Ni_3Nb + M_{23}C_6\text{-carbide} + P\text{-phase} \rightarrow Austenite + \delta-Ni_3Nb + M_{23}C_6\text{-carbide} + P\text{-phase}$, the main precipitated intermetallic phases are Sigma phase and P phase during equilibrium transition process, and their maximum phase molar fractions are as high as 0.17 and 0.25, respectively. The increase of Mo content is beneficial to the formation and stability of Sigma phase, and the increase of Nb content mainly promotes the precipitation tendency of $\delta-Ni_3Nb$ phase. The results of theoretical calculation and production practice show that the optimum solution temperatures of casting nickel-based alloy CW12MW and CW6MC are $(1230 \pm 14)^\circ C$ and $(1200 \pm 14)^\circ C$, respectively.

Key Words: Casting Nickel-based Alloy; CW12MW; CW6MC; Thermodynamic Calculation; Equilibrium Solidification and Phase Transition; Precipitated Phase

镍基合金一般为 $w[\text{Ni}] \geq 50\%$ (最低不小于 30%)、以奥氏体为基体的合金, 由于其在极端苛刻的强腐蚀性酸(尤其含有 Cl^- 的酸)介质中表现出优异的耐局部腐蚀(点蚀、缝隙腐蚀)以及优异的高温抗蠕变与抗氧化能力而被广泛地应用于石油化工、航空航天、核电军工与海洋能源等行业^[1-2]。

铸造镍基合金 CW12MW 的通用名称是 C 合金, 即 Hastelloy C-276, 国内学者蒋尧生^[3]通过金相技术对 CW12MW 哈氏合金阀门铸件的微观组织与裂纹进行分析, 发现沿着奥氏体晶界扩展的裂纹是铸件在砂型凝固过程中, 由于 Mo、W 等元素偏析而形成未完全凝固的枝晶间网状共晶 Laves 相所造成的; 铸造镍基合金 CW6MC 的通用名称为 625 合金, 即 Inconel 625 合金, 牛卫杰^[4]等讨论了三种固溶处理工艺对 CW6MC 合金焊缝组织及接头性能的影响, 结果表明, 焊接接头经过 $1\ 180\ ^\circ\text{C} \times 1\ \text{h}$ 水淬固溶处理后, 经渗透检测无裂纹缺陷, 并且由于第二相等部分溶解回基体而降低了接头的抗拉强度及硬度。然而利用相图计算(CALculation of PHase Diagram, 简称 CALPHAD)技术研究铸造镍基合金 CW12MW 与 CW6MC 的平衡凝固及冷却过程相变及析出方向的文献非常少, 随着材料热力学理论与计算机技术的不断应用与发展, 利用 CALPHAD 方法研究镍基合金凝固与相变理论成为可能。本文利用 Thermo-Calc 热力学计算软件及专业的 TCNI10 镍基数据库, 对铸造镍基合金 CW12MW 与 CW6MC 的平衡凝固及冷却过程相变、主要合金元素对各自热力学系统相平衡的影响规律分别进行理论计算与分析, 为掌握此类 Ni-Cr-Mo-W 及 Ni-Cr-Mo-Nb 型铸造镍基合金合理的生产工艺提供理论依据。

1 计算方案与研究方法

依据 ASTM A494/A494M—22 《Standard Specification for Castings, Nickel and Nickel Alloy》规范要求, 铸造镍基合金 CW12MW 与 CW6MC 经过中频感应电炉(底吹氩)熔炼钢液并浇注, 其化学成分分别见表 1、表 2。对于材料热力学而言, CALPHAD 方法是迄今为止世界上较为成熟的材料设计方法之一, Thermo-Calc 热力学计算软件内所有的热力学数据库均是按照 CALPHAD 方法开发的, 根据热力学系统中各相的晶体学结构特征, 每个相均基于适当的热力学模型, 如液相与无序固溶体相使用替换溶体模型、金属间化合物相使用亚点阵模型等。吉布斯自由能 G 作为 CALPHAD 最基本的输出方式, 系统可以进行评估与优化体系内所有可用的相平衡和热力学信息, 通过热力学模型联结为自洽的整体。基于多元多相平衡合金体系的化学势与吉布斯自由能全域最小化原理, 在数学和热力学上能够保证特定体系当中热力学数据的内在一致性和多组元系统过程热力学计算的高效性。

利用 Thermo-Calc 热力学计算软件内的 POLY 与 POST 模块以及专业用于计算镍基合金的 TCNI10 镍基数据库, 条件设置初始钢液的总物质的量为 $1\ \text{mol}$ 、目标合金体系中各组元成分按质量分数进行输入, 设置压力为一个标准大气压 ($101.325\ \text{kPa}$), 在平衡条件下, 对数据库中存在的任意平衡相的相组成类型不加任何条件的限制, 以保证计算结果收敛, 计算温度范围为 $1\ 600 \sim 500\ ^\circ\text{C}$ 、温度步长为 $10\ ^\circ\text{C}$, 分别针对表 1 和表 2 中铸造镍基合金的实际化学成分值进行全平衡计算。值得一提的是, 对于镍基合金 CW6MC, 在全平衡计算中, 考虑了杂质元素 Al、Ti 对系统相

表 1 铸造镍基合金 CW12MW 的化学成分(质量分数)

Table 1 Chemical composition of cast nickel-based alloy CW12MW

项目	C	Si	Mn	S	P	Cr	Fe	Mo	Nb	V	W	Ni
标准	≤ 0.12	≤ 1.00	≤ 1.00	≤ 0.020	≤ 0.030	15.5 ~ 17.5	4.5 ~ 7.5	16.0 ~ 18.0	-	0.20 ~ 0.40	3.75 ~ 5.25	Bal.
实测	0.046 8	0.512	0.794	0.009	0.007	16.74	5.46	17.01	0.132	0.28	4.61	Bal.

表 2 铸造镍基合金 CW6MC 的化学成分(质量分数)

Table 2 Chemical composition of cast nickel-based alloy CW6MC

项目	C	Si	Mn	S	P	Cr	Fe	Mo	Nb	V	W	Ni
标准	≤ 0.06	≤ 1.00	≤ 1.00	≤ 0.015	≤ 0.015	20.0 ~ 23.0	≤ 5.0	8.0 ~ 10.0	3.15 ~ 4.50	-	-	Bal.
实测	0.035 7	0.967	0.749	0.008	0.010	21.37	2.92	8.85	3.88	0.025	0.11	Bal.

平衡的影响,即 11 元目标平衡合金体系: Ni-0.035 7C-0.967Si-0.749Mn-21.37Cr-2.92Fe-8.85Mo-0.11W-3.88Nb-0.017 8Al-0.040 1Ti。与此同时,分别计算分析了主要合金元素 Cr、Mo 及 W 在 A494—22 标准范围内变化且其它各组元含量按表 1 的实测成分值保持不变时,对 CW12MW 合金体系垂直截面相图的影响;主要合金元素 Mo、Nb 在 A494—22 标准范围内变化且其它各组元含量按表 2 内的实测成分值保持不变时,对 CW6MC 合金体系垂直截面相图的影响。

2 计算结果与分析讨论

2.1 镍基耐蚀合金 CW12MW 的平衡转变与 Cr、Mo 及 W 元素对体系垂直截面相图的影响

ASTM A494—22 CW12MW 合金,美国 UNS (UNIFIED NUMBERING SYSTEM) 统一编号为 N30002,是一种含有极低的 C、Si,以 Mo、W 为主要强化元素的固溶强化型铸造镍基耐腐蚀合金^[5],主要应用于耐腐蚀环境,并不具有 γ/γ' 或 γ/γ'' 的微观结构且不常应用于高温抗蠕变环境。由于镍基合金含有较高的钼含量,因此,提高了合金抗氯化物应力腐蚀能力;与钼一起,钨作为固溶强化元素可以显著地提高合金强度。铬含量高于 20% 时能够在镍基合金的表面形成致密的保护性氧化膜层而提高其高温抗氧化能力。由于高 Mo、W 的成分特点,镍基合金 CW12MW 在实际的铸造凝固及中高温段长期时效过程中,容易析出各类 TCP 相 (Topologically Close-Packed phase) 和硬质碳化物,从而加剧合金发生晶间腐蚀与晶界脆化的倾向^[6]。施爱娟^[7]及朱冠妮等^[8]研究了镍基耐蚀合金 C-276 基于 Scheil-Gulliver 理论凝固模型的非平衡凝固过程中

合金元素的再分配规律,得出的结论一致,即 Cr、Mo 易富集于凝固末期残余液相最后结晶的枝晶叉, Fe、W 等易偏聚于枝晶干,其中 Mo 的正偏析最为严重,合金液在实际的凝固过程中会产生严重的枝晶偏析,并且沿着奥氏体晶界或枝晶叉析出大量脆性第二相;此外,由于铸造镍基合金的溶碳能力远低于钢,即使含碳量控制得很低,仍然会有大量的未溶碳原子以各种碳化物形式沿晶界析出。

铸造镍基合金 CW12MW 经过 1 190 °C×4 h、水淬固溶处理后的组织形貌如图 1 所示,网状枝晶发生溶解,沿奥氏体晶界或枝晶叉附近存在块状、膜状 $MC((Mo, W, V)C)$ 、 $M_6C(Ni, Mo/W)_6C$ 碳化物以及 Laves 相, Laves 相片层共晶逐渐溶解呈圆形,基体内远离晶界析出细小分散的 Laves 相^[3],可见即使经过 1 190 °C×4 h 的固溶处理,也难以彻底消除枝晶状组织,共晶碳化物 MC 、 M_6C 在高温依然能够稳定存在。铸造镍基合金 CW12MW 平衡转变性质图如图 2 所示,平衡条件下的热力学稳定相有 L、 γ 、 σ 、 μ 、 M_6C 与 $M_{23}C_6$, 主要的 TCP 相为 σ 、 μ 相。高温液相在 1 351.9 °C 开始凝固析出奥氏体,1 304.3 °C 完全凝固; M_6C 碳化物在略高于液相线温度附近析出,最大相摩尔分数为 0.017,541.4 °C 又完全溶解回基体;脆性 σ 相在 1 113.9 °C 从奥氏体基体内析出,且随着温度的持续下降而不断增加,500 °C 时的最大相摩尔分数高达 0.27;平衡体系中, $M_{23}C_6$ 碳化物与 μ 相分别在 590.2 °C 及 565.3 °C 从奥氏体基体析出,其最大相摩尔分数分别为 0.01 和 0.003 7。以上分析可知,铸造镍基合金 CW12MW 完整的平衡凝固及冷却过程相变路径,结果如图 3 所示,依次为: $L \rightarrow L + \gamma \rightarrow L + \gamma + M_6C \rightarrow \gamma + M_6C \rightarrow \gamma + M_6C + \sigma \rightarrow \gamma + M_6C + \sigma + M_{23}C_6 \rightarrow \gamma + M_6C + \sigma + M_{23}C_6 + \mu \rightarrow \gamma + \sigma + M_{23}C_6 + \mu$ 。

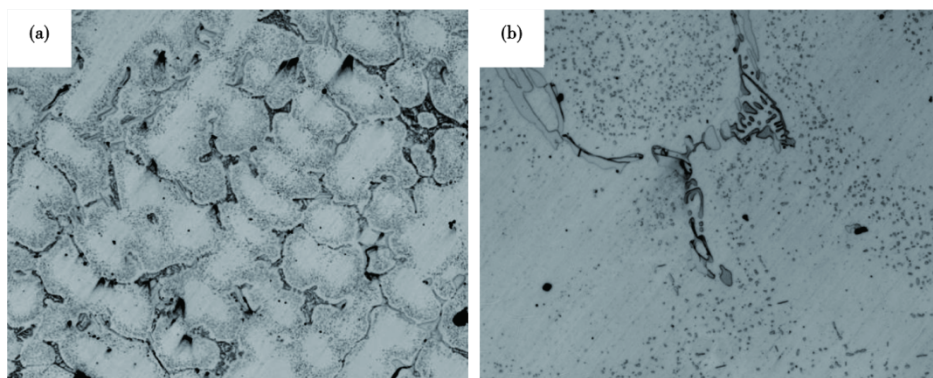


图 1 镍基合金 CW12MW 经过 1 190 °C×4 h、水淬,固溶处理后的组织形貌:(a)100×,(b)500×

Fig. 1 Microstructure morphology of nickel-based alloy CW12MW after 1 190 °C×4 h, water quenching, solid solution treatment : (a) 100×, (b) 500×

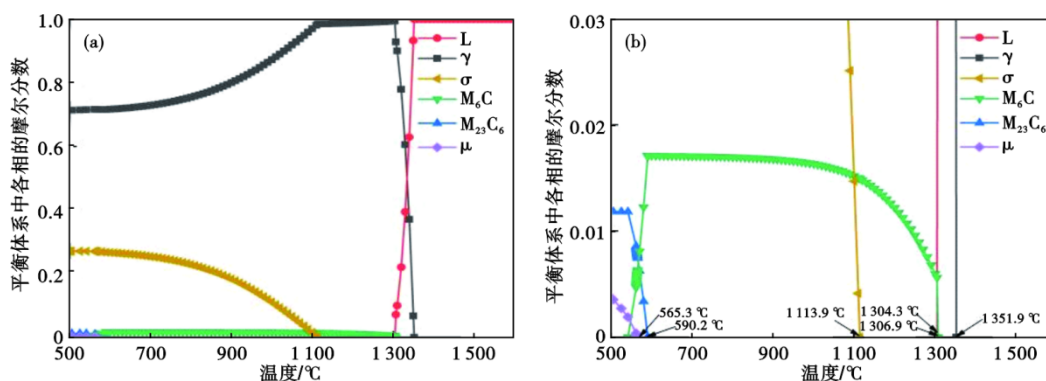


图 2 镍基合金 CW12MW 平衡条件下各相含量随温度的变化关系：(a)性质图，(b)局部放大图

Fig. 2 Variation relationship of phase content with temperature in nickel-based alloy CW12MW under equilibrium condition : (a) property diagram , (b) drawing of partial enlargement

Ni-0.0468C-0.512Si-0.794Mn-16.74Cr-5.46Fe-17.01Mo-4.61W-0.132Nb 镍基合金 CW12MW 平衡凝固及冷却过程相变路径图 (T:1 600~500 °C)

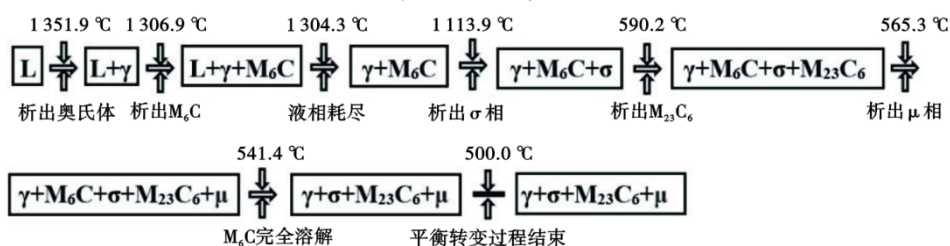


图 3 镍基合金 CW12MW 的平衡凝固及冷却过程相变路径图

Fig. 3 Phase transition path diagram during equilibrium solidification and cooling process of nickel-based alloy CW12MW

热力学平衡相图是研究合金体系相变历程的重要理论基础,然而,非常复杂的多元多相平衡相图却无法直观地表达。通过垂直截面相图可以抽象地分析各组元含量在标准范围内变化,而其它组元成分均保持不变时,对系统相平衡及析出行为的影响。镍基固溶型合金是利用熔炼过程中加入的某些合金元素(如 W、Mo、V、Cr、Co 等)造成奥氏体基体晶格畸变而阻碍晶体内位错运动来提高强度,其中,铬除了强化镍基体外,也能提高镍基合金的高温抗氧化性。CW12MW 合金中加入 15.5%~17.5%Cr 引起系统相平衡的变化如图 4 所示,随着 Cr 含量的增加会提高脆性 σ 、 μ 相及 $M_{23}C_6$ 碳化物的开始析出温度,结果分别增加了 37.9、44.6、44.6 °C,同时也扩大了 M_6C 碳化物的完全溶解温度范围;镍基合金中添加一定含量的 Mo,将显著地提高其在苛刻强腐蚀性酸中的耐点蚀和抗缝隙腐蚀能力,尤其能够增强其在非氧化介质中的耐蚀性与热强性, CW12MW 合金中加入 16.0%~18.0%Mo 引起系统相平衡的变化如图 5 所示,当 Mo 含量从 16.0% 增至 18.0% 过程中,将明显扩大 σ 相的存在温度范围, σ 相开始析出温度上升了 53.6 °C,但是却降低了 $M_{23}C_6$

与 M_6C 碳化物的开始析出温度及完全溶解温度;W 能增强镍基合金在还原性酸中的抵抗局部腐蚀的能力,并能有效地提高合金强度与硬度, CW12MW 合金中加入 3.75%~5.25%W 引起系统相平衡的变化如图 6 所示,可以看出脆性 σ 、 μ 相的开始析出温度分别提高了 16.7 °C 和 55.8 °C, W 将与 Mo 一起阻碍 $M_{23}C_6$ 碳化物的析出、延缓 M_6C 碳化物的溶解,可见, W 主要促进 σ 、 μ 相的形成与稳定。与 GH3128 合金类似^[9],由于 Cr、Mo、W 作为 σ 与 μ 相的主要形成元素,故 CW12MW 合金需要适当地控制 Cr、Mo、W 含量,对于有害脆性金属间相的析出至关重要。

2.2 镍基高温合金 CW6MC 的平衡转变与 Mo、Nb 元素对体系垂直截面相图的影响

ASTM A494-22 CW6MC 合金,美国 UNS 统一编号为 N26625,是一种超低 C,含 W 且以 Mo、Nb 为主要强化元素的固溶强化与时效沉淀硬化(γ/γ')型铸造镍基高温耐蚀合金。通过对比表 1、表 2,铸造镍基合金 CW6MC 在 CW12MW 的基础上进一步降低 S、P 杂质含量,减少 C、Mo 及 Fe 含量而增加 Cr 含量,采用以 Nb 代替 W,不含 Al、Ti 的成分设计,使得镍基合金 CW6MC 耐晶间腐蚀性性能进一步改善,减

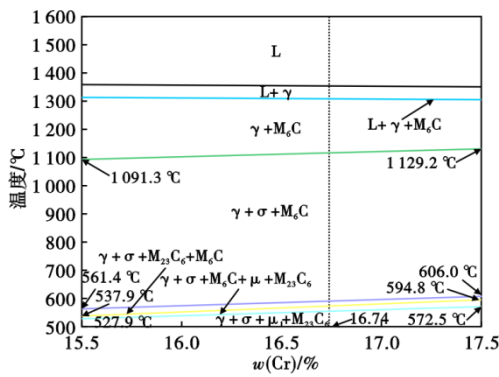


图 4 Cr 含量变化对 CW12MW 合金的平衡体系垂直截面相图的影响

Fig. 4 Effect of Cr content variation on vertical section phase diagram of equilibrium system of CW12MW alloy

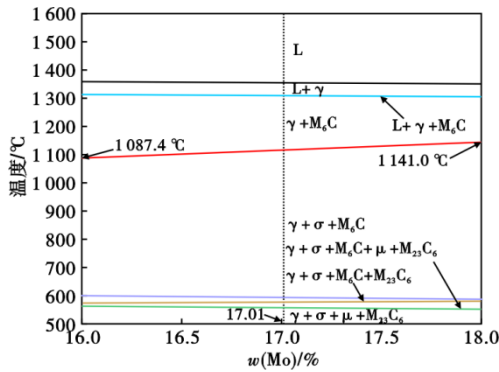


图 5 Mo 含量变化对 CW12MW 合金的平衡体系垂直截面相图的影响

Fig. 5 Effect of Mo content variation on vertical section phase diagram of equilibrium system of CW12MW alloy

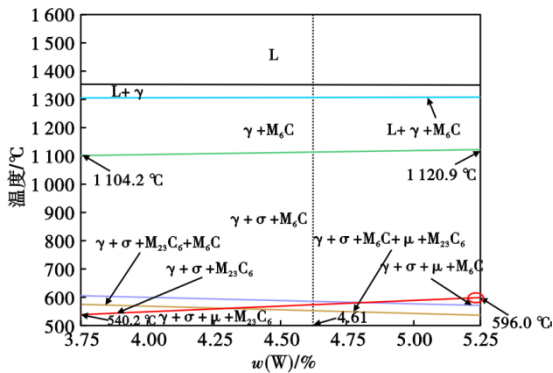


图 6 W 含量变化对 CW12MW 合金的平衡体系垂直截面相图的影响

Fig. 6 Effect of W content variation on vertical section phase diagram of equilibrium system of CW12MW alloy

少因各类 TCP 相的大量析出而产生的材料脆化问题。研究表明^[10], 镍基合金在高温长期时效过程会出现亚稳 GCP 相(Geometric Close-Packed phase)- γ'' 相失稳现象, 并逐渐向与基体非共格的 δ -Ni₃Nb 相

(正交晶系)转变而失去强化效应^[11]。

镍基高温合金 CW6MC 由于加入了 3.15% ~ 4.50%Nb, 实际高温服役过程中, 能够依靠 γ/γ'' 强烈的共格强化效应进一步提高其高温抗氧化能力和潜变强度。铸造高温合金在实际凝固过程均存在类似特性, 即 γ 固溶体对比 Ni 原子半径大的 Al、Ti、Mo、W、Nb 等元素具有排斥作用, 因其原子错配度均大于零而自发向枝晶叉或晶界聚拢, 导致先凝固的枝晶干内 Nb、Mo 等含量较低, 后凝固的枝晶间 Nb、Mo 等含量较高, 造成严重的 Nb、Mo 偏析, 最终以各类难溶碳化物和金属间相的形式存在^[12], 其中 Nb 偏聚行为对含 Nb 型高温镍基合金的性能有着重要的影响, Nb 在枝晶间偏聚程度将显著影响随后的固溶处理及热加工参数的确定^[13]。CW6MC 合金作为 A494-22 标准中为数不多的高 Nb 型铸造镍基合金, 其经过 1 180 °C×3 h、水淬, 固溶处理后的组织形貌如图 7 所示, 可以看出网状枝晶溶解, 白色枝干为奥氏体基体, 黑色密集分布的岛块状物为枝晶间或晶界附近富 Nb 的共晶 Laves 相 (Ni, Cr, Fe)₂ (Nb, Mo, Ti), 可见即使经 1 180 °C×3 h 固溶处理也未能彻底地消除枝晶结构及有害共晶 Laves 相及碳化物等。

铸造镍基合金 CW6MC 的平衡转变性质图如图 8 所示, 平衡条件下主要的析出相有 γ 、 γ' -Ni₃(Al, Ti)、 σ 、P、 δ -Ni₃Nb 及 M₂₃C₆ 相, 其中 TCP 相有 σ 、P 相, GCP 相为 γ' -Ni₃(Al, Ti)、 δ -Ni₃Nb 相, 碳化物为 M₂₃C₆, 这与文献[14]中所报道的 Inconel 625 合金平衡条件下的析出相类型基本一致。由图 8 可知, 高温液相在 1 329.8 °C 开始凝固析出奥氏体, 1 261.0 °C 开始形成 ($\gamma+\gamma'$) 共晶相, 直至 1 228.9 °C 完全凝固, 之后的 γ' 相均由 γ 固溶体平衡析出; 当温度下降至 1 008.3 °C, 奥氏体内开始析出脆性 σ 相, 紧接着 993.2 °C 析出 δ -Ni₃Nb 相, 且最大相摩尔分数分别高达 0.17 与 0.10, 在 572.8 °C 发生 σ 相的完全溶解; 766.4 °C 开始形成 M₂₃C₆ 碳化物, 几乎同时 γ' 相发生了完全溶解; 随着平衡冷却过程的继续进行, 温度下降到 603.9 °C, 在 γ 固溶体内析出大量的脆性 P 相并快速增加, 其最大相摩尔分数高达 0.25。

以上分析可知, 铸造镍基合金 CW6MC 完整的平衡凝固及冷却过程的相变路径, 如图 9 所示, 依次为: $L \rightarrow L+\gamma \rightarrow L+\gamma+\gamma' \rightarrow \gamma+\gamma' \rightarrow \gamma+\gamma'+\sigma \rightarrow \gamma+\gamma'+\sigma+\delta \rightarrow \gamma+\gamma'+\sigma+\delta+M_{23}C_6 \rightarrow \gamma+\sigma+\delta+M_{23}C_6 \rightarrow \gamma+\sigma+\delta+P+M_{23}C_6 \rightarrow \gamma+\delta+P+M_{23}C_6$ 。

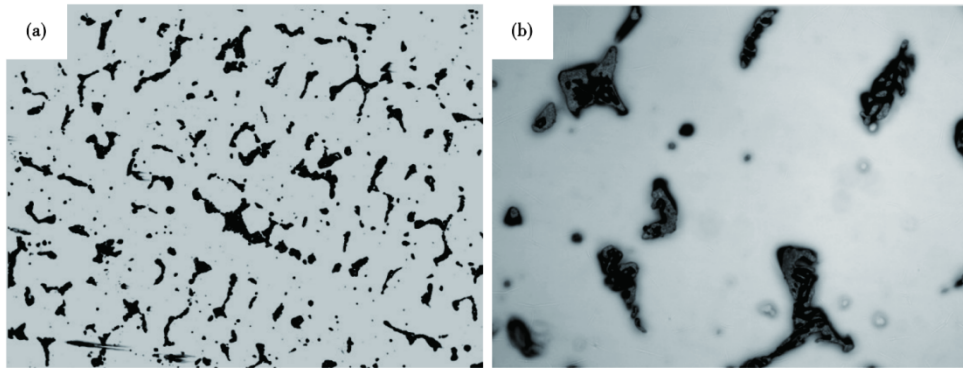


图 7 镍基合金 CW6MC 经过 1 180 °C×3 h、水淬、固溶处理后的组织形貌：(a)100 ×，(b)500 ×

Fig. 7 Microstructure morphology of nickel-based alloy CW6MC after 1 180 °C×3 h, water quenching, solid solution treatment : (a) 100 × , (b) 500 ×

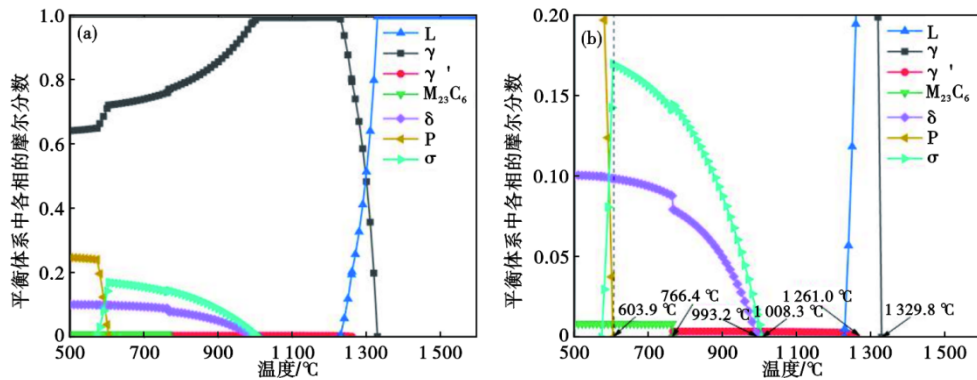


图 8 镍基合金 CW6MC 在平衡条件下各相含量随温度的变化关系：(a)性质图，(b)局部放大图

Fig. 8 Variation of each phase content with temperature in cast nickel-based alloy CW6MC under equilibrium condition : (a) property diagram , (b) drawing of partial enlargement

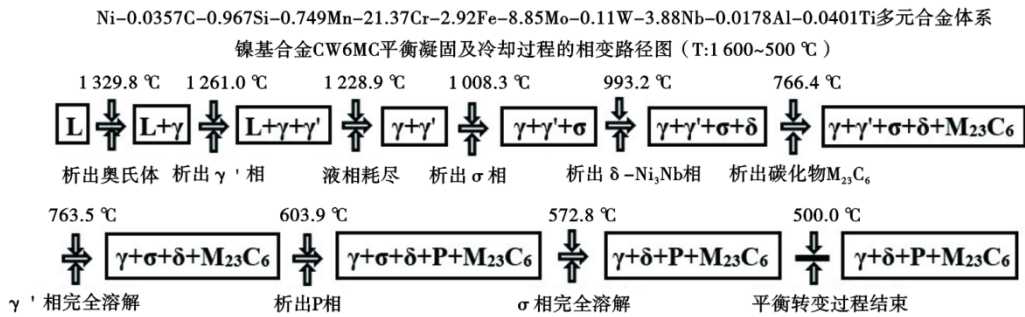


图 9 镍基合金 CW6MC 的平衡凝固及冷却过程相变路径图

Fig. 9 Phase transition path diagram during equilibrium solidification and cooling process of nickel-based alloy CW6MC

由于 Mo 熔点高，其高温下的自扩散系数小，故添加适量的 Mo 有利于提高镍基合金的高温稳定性，依据 A494—22 标准规定，CW6MC 合金中加入 8.0% ~ 10.0% Mo 引起系统相平衡的变化如图 10 所示，从图 10 中可知， σ 相开始析出温度由 984.7 °C 上升至 1 040.5 °C，提高了 55.8 °C，故增加 Mo 含量有利于 σ 相析出与稳定；Nb 是高温镍基合金主要的沉淀强化元素，较高的 Nb 含量将明显提高合金中 γ'' 与 δ

相的体积分数，从而影响合金的高温服役性能，CW6MC 合金中加入 3.15% ~ 4.50% Nb 引起系统相平衡的变化如图 11 所示，从图 11 中可知， σ 相开始形成温度由 997.0 °C 上升至 1 019.3 °C， δ 相的开始形成温度由 955.6 °C 上升至 1 018.2 °C，分别提高了 22.3 °C 和 62.6 °C，故增加 Nb 含量主要将促进 δ -Ni₃Nb 相的形成。

铸造镍基合金 CW12MW 与 CW6MC 阀门铸件

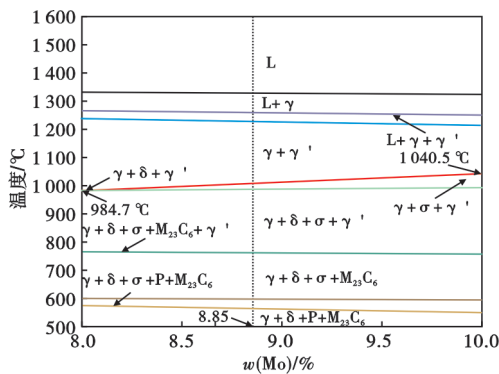


图 10 Mo 含量变化对 CW6MC 合金的平衡体系垂直截面相图的影响

Fig. 10 Effect of Mo content variation on vertical section phase diagram of equilibrium system of CW6MC alloy

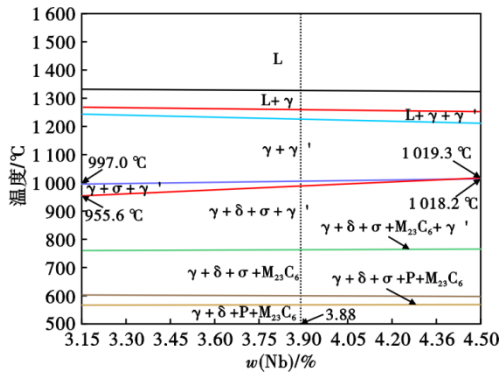


图 11 Nb 含量变化对 CW6MC 合金的平衡体系垂直截面相图的影响

Fig. 11 Effect of Nb content variation on vertical section phase diagram of equilibrium system of CW6MC alloy

的缩孔、疏松率较高,因此,工艺设计需要尽可能的使铸件实现顺序凝固,保证合金液的充分补缩;镍基合金的吸气倾向极大且对铸型要求严格,碱酚醛树脂自硬砂工艺造型制芯,涂刷型面的涂料不应含硫(非微量硫),砂型必须彻底干燥配合热型浇注,砂箱和铸型应留有充足的气道,以便于合金液在浇注过程中型腔及砂型材料内的气体能够顺畅地逸出,炉料必须清洁并经过高温去氢处理,熔炼全过程需要严防合金液吸气,故采用炉前吹氩保护、底吹氩净化合金液。

依据热力学计算结果: CW12MW 合金中 Cr、Mo 及 W 会引起 σ 和 μ 相的形成温度上移,结合成分内控要求, $w[\text{Cr}]$ 宜取标准中上限即 16.5% ~ 17.5%, $w[\text{Mo}]$ 、 $w[\text{W}]$ 宜取中下限,分别为 16.0% ~ 17.0%、3.75% ~ 4.85%; CW6MC 合金中 Mo 有利于 σ 相析出, Nb 促进 $\delta\text{-Ni}_3\text{Nb}$ 相形成,结合成分内控要求, $w[\text{Mo}]$ 宜取标准中下限即 8.0% ~ 9.0%, $w[\text{Nb}]$ 宜取中上限即

3.5% ~ 4.5%。根据 A494—22 标准可知,镍基合金 CW12MW 与 CW6MC 能够使其机械性能完全合格的最低固溶温度为 1 175 °C,结合图 3、图 9, CW12MW 与 CW6MC 合金平衡凝固及冷却过程的相变路径,保证液相不初熔前提下可以避免有害脆性相析出,然而,图 1、图 7 显示 CW12MW 与 CW6MC 合金虽然分别经过 1 190 °C×4 h 和 1 180 °C×3 h 的高温固溶处理,也未能彻底地溶解枝晶及晶界的 Laves 共晶、块状 MC 等难溶碳化物,值得一提的是,文献[3]中指出 CW12MW 合金经过 1 200 ~ 1 250 °C 固溶并保温很长时间后,铸态残余枝晶组织消除,同时奥氏体晶界消失。鉴于工业热处理高温电阻炉的炉温均匀性较差、大滞后等特点,故铸造镍基合金固溶处理的升温速率宜控制 ≤ 80 °C/h,另外,遵循 API 6A AnnexM、ASTM A991 对热处理炉炉温校准的严格要求, CW12MW 合金的固溶温度宜采取 (1230 ± 14) °C,按照此方法, CW6MC 合金的固溶温度宜采取 (1200 ± 14) °C,铸件保温时间一般以有效最大厚度 (δ_{max})/(10 mm/h)+2 h 计算,在实际生产过程中进行适当地延长,使得偏析程度减轻,有害脆性第二相等重新溶解,保温结束后立即淬入水中冷却。实践表明,按照此化学成分及固溶化温度的合理控制,明显地提高了镍基合金 CW12MW 与 CW6MC 的性能水平与铸件质量。

3 结论

(1) 铸造镍基合金 CW12MW 的平衡凝固及冷却过程相变路径依次为: $L \rightarrow L+\gamma \rightarrow L+\gamma+M_6C \rightarrow \gamma+M_6C \rightarrow \gamma+M_6C+\sigma \rightarrow \gamma+M_6C+\sigma+M_{23}C_6 \rightarrow \gamma+M_6C+\sigma+M_{23}C_6+\mu \rightarrow \gamma+\sigma+M_{23}C_6+\mu$, 平衡转变过程析出的金属间相为 σ 及 μ 相,最大相摩尔分数分别为 0.27 和 0.003 7, Cr、Mo 及 W 促进 σ 与 μ 相的形成与稳定。

(2) 铸造镍基合金 CW6MC 的平衡凝固及冷却过程相变路径依次为: $L \rightarrow L+\gamma \rightarrow L+\gamma+\gamma'-Ni_3(Al, Ti) \rightarrow \gamma+\gamma'-Ni_3(Al, Ti) \rightarrow \gamma+\gamma'-Ni_3(Al, Ti)+\sigma \rightarrow \gamma+\gamma'-Ni_3(Al, Ti)+\sigma+\delta-Ni_3Nb \rightarrow \gamma+\gamma'-Ni_3(Al, Ti)+\sigma+\delta-Ni_3Nb+M_{23}C_6 \rightarrow \gamma+\sigma+\delta-Ni_3Nb+M_{23}C_6 \rightarrow \gamma+\sigma+\delta-Ni_3Nb+P+M_{23}C_6 \rightarrow \gamma+\delta-Ni_3Nb+P+M_{23}C_6$, 平衡转变过程析出的金属间相为 σ 及 P 相,其最大相摩尔分数分别为 0.17 和 0.25, Mo 有利于 σ 相析出、Nb 促进 $\delta\text{-Ni}_3\text{Nb}$ 相形成。

(3) 理论计算和生产实践表明,铸造镍基合金 CW12MW 与 CW6MC 适宜的固溶温度分别为 (1230 ± 14) °C 和 (1200 ± 14) °C。

参考文献

[1] 乐精华. 耐蚀阀门用哈氏合金[J]. 阀门, 2003(1): 34-36.

[2] 秦紫瑞, 郭 宁. 耐蚀阀门用新型不锈钢的组织及其腐蚀行为[J]. 阀门, 1997(4): 11-15.

[3] Jiang Yaosheng. CW12MW Hastelloy Alloy Valve Casting Solidification and Cracks Analysis Via Metallographic Inspection [DB/OL]. <http://www.docin.com/kevinjys>, 2017-11-14.

[4] 牛卫杰, 钟 凯, 燕振君, 等. 固溶处理对 CW6MC 铸造合金焊缝组织及接头性能的影响[C]//安徽省机械工程学会. 安徽省机械工程学会成立 50 周年论文集. 合肥工业大学出版社(Hefei University of Technology Press), 2014: 4.

[5] 孔永华, 石慧婕, 周江龙, 等. 高温长期时效对 Hastelloy C-276 合金组织和力学性能的影响[J]. 热加工工艺, 2018, 47(18): 183-186+189.

[6] 李隆盛, 秦紫瑞, 姚 曼, 等. Ni-Cr-Mo 型铸造镍基合金中析出相的形成规律及其对合金耐蚀性能的影响[J]. 大连工学院学报, 1987, 27(1): 37-45.

[7] 施爱娟, 董建新, 张麦仓, 等. 镍基耐蚀合金 C-276 平衡析出相的热力学计算[J]. 特殊钢, 2009, 30(5): 7-9.

[8] 朱冠妮, 毕中南, 董建新, 等. 镍基耐蚀合金 C-276 铸锭元素偏析和均匀化工艺[J]. 北京科技大学学报, 2010, 32(5): 628-633+656.

[9] 刘庭耀, 张 健, 赖 宇, 等. 基于 CALPHAD 方法对 GH3128 合金析出相的热力学模拟计算和应用[J]. 特殊钢, 2020, 41(1): 1-5.

[10] 王 恺, 王 俊, 康茂东, 等. 合金化元素对 K4169 高温合金组织稳定性影响的研究现状[J]. 材料导报, 2013, 27(9): 122-126+136.

[11] 孙昊昉, 田素贵, 刘丽荣, 等. 镍基高温合金中 γ' 和 δ 相的热力学性质与相变判定[J]. 沈阳工业大学学报, 2021, 43(5): 529-536.

[12] 李爱兰, 汤 鑫, 盖其东, 等. 热处理工艺对 K4169 合金微观组织的影响[J]. 航空材料学报, 2006, 26(3): 311-312.

[13] 董建新, 张麦仓, 曾燕屏. 含铌高温合金液相中铌偏聚行为[J]. 北京科技大学学报, 2005, 27(2): 197-201.

[14] 高钰璧, 丁雨田, 孟 斌, 等. Inconel 625 合金中析出相演变研究进展[J]. 材料工程, 2020, 48(5): 13-22.



下 期 要 目

高温均匀化对 GH4710 镍基合金组织及性能的影响	高首磊等
谐波减速器服役过程中柔轮断裂失效原因分	张朝磊等
锅炉扁钢用免退火 12Cr1MoV 盘条控轧控冷工艺优化	朱 帅等
8.8 级非调紧固件用 10B21 盘条研究与开发	孔祥伟等
N 含量对 S32750 双相不锈钢中二次奥氏体析出行为的影响	吴晓涵等
硫含量对 18CrNiMo7-6 齿轮钢中夹杂物和疲劳性能的影响	尉文超等
中间包涂料对 GCr15 轴承钢洁净度的影响	姜亚清等
时效对超级双相不锈钢析出相演变的影响研究	骆仁智等
镍基高温合金 U720Li 在 750 °C 不同氧化阶段的恒温氧化行为	秦墨周等
20CrMnTi 连续冷却相变预测模型	杨 婷等
基于多元线性回归的转炉石灰加入量计算模型	陈 君等