TRANSACTIONS OF MATERIALS AND HEAT TREATMENT

# 新型 Ni-Cr-Mo 高强耐蚀合金中的析出相及其析出动力学

# 曾燕屏 , 寇立忠 , 谢锡善

(北京科技大学材料科学与工程学院,北京 100083)

摘 要:采用热力学计算、扫描电镜观察和化学相分析等手段,对一种新型 Ni-Cr-Mo 高强耐蚀合金中的析出相及其析出动力学 行为进行了研究。结果表明:标准热处理态下试验合金中的析出相主要为聚集分布的颗粒状 μ 和 Mo<sub>6</sub>C 相 ,1120 ℃ ×1 h 固溶处 理后,合金中的所有析出相全部回溶进入基体。将固溶态的试验合金在 600 ~ 1050 ℃的温度范围内等温时效,其晶界和晶内将 析出 Mo<sub>6</sub>C 相。随着时效温度的升高,Mo<sub>6</sub>C 相的析出速度加快,在 800 ~ 1050 ℃的温度区间,时效仅 6 min,Mo<sub>6</sub>C 相即可析出。 关键词: Ni-Cr-Mo 合金; 析出相; 析出动力学

中图分类号: TG133.4 文献标志码: A 文章编号: 1009-6264(2013)11-0119-06

Precipitates and precipitation kinetics in a newly developed Ni-Cr-Mo alloy

ZENG Yan-ping , KOU Li-zhong , XIE Xi-shan

(School of Materials Science and Engineering , University of Science and Technology Beijing , Beijing 100083 , China) Abstract: The precipitates and precipitation kinetics in a new corrosion-resistant Ni-Cr-Mo alloy with high strength were investigated by means of thermodynamic calculation , SEM observation and chemical phase analysis. The results show that the main precipitates in this alloy under standard heat treatment condition are  $\mu$  and Mo<sub>6</sub>C phases and they are dissolved into the matrix after solution treatment at 1120 °C for 1 h. The Mo<sub>6</sub>C phase precipitates again not only at grain boundaries but also in grains during aging at 600 – 1050 °C and its time-temperature-transformation diagram is presented based on the microstructure analysis.

Key words: Ni-Cr-Mo alloy; precipitate; precipitation kinetics

Hastelloy C型 Ni-Cr-Mo 合金不仅具有优异的耐 氧化-还原复合介质腐蚀的性能 而且还具有良好的耐 高温性能,因而在耐蚀和耐热方面得到了广泛的应 用<sup>[14]</sup>。但是 绝大多数 Hastelloy C 型合金只具有中等 强度 不能用于制造强度要求较高的轴、叶片、轮毂等 零 部 件。为 此 ,美 国 海 因 斯 国 际 公 司 ( Haynes International Inc., USA) 在 Hastelloy C-22(以下简称 C-22) 合金<sup>[5]</sup> 成分的基础上发展了一种新的时效强化型 耐蚀合金 Hastelloy C-22HS(以下简称 C-22HS)<sup>[6]</sup>。这 种合金不仅保持了 C 型合金优异的耐蚀性能 而且还 具有比 C-22 合金高近 1 倍的屈服强度和优异的塑  $t^{[7]}$ 。然而 在 Hastellov C 型合金的焊接热影响区 碳 化物及其它析出相易沿晶界析出<sup>[8]</sup> 这不仅会降低合 金的塑性和韧性<sup>[940]</sup>而且还会加速合金的腐蚀<sup>[11]</sup>故 研究此类合金中析出相的析出动力学至关重要。本文 采用热力学计算、微观组织观察及化学相分析等手段 对 C-22HS 合金中的析出相及其析出动力学进行研究, 为这种合金的应用奠定基础。

# 1 试验材料及方法

试验材料 C-22HS 合金由美国海因斯国际公司提 供 其化学成分如表 1 所示,为了比较,表 1 中同时列 出了 C-22 合金的化学成分。从表 1 中可以看出,为了 减少碳化物的析出,两种合金中碳和硅的含量均很低。 与 C-22 合金相比,C-22HS 合金中不含 V、Mn 和 Co 元 素,W 和 Fe 元素的含量也比 C-22 合金低(目的是减少 有害的  $\mu$  相的析出),但 Mo 元素的含量却比 C-22 合 金高,由 C-22 合金中的 13% 提高到了 17%。这一方面 是为了得到强化相 Ni<sub>2</sub>(Cr, Mo)<sup>[12]</sup>,另一方面是为了 进一步提高合金的耐蚀性能。合金采用电弧炉熔炼、 氩氧脱碳精炼和电渣重熔,然后轧制成为  $\phi$ 19 mm 的 圆棒。其标准热处理制度为:先在 1080 °C 固溶处理 1 h、水淬,然后在 705 °C 时效 16 h 后炉冷到 605 °C 时 效 32 h、空冷,以便得到所需要的强化相。

表1 试验合金的化学成分 (质量分数,%)

Table 1	Co	ompo	sitic	on of	the	tested	alloy	( mass	fraction	,%)
Allov	Cr	Mo	W	Fe	Co	V	Mn	Si	С	Ni

,										
C-22HS	21	17	$1^*$	$2^*$	_	_	_	$0.08^{*}$	0.01*	Bal
C-22	22	13	3	3	2.5*	0.35*	$0.50^*$	$0.08^*$	0.01*	Bal

\* Maximum content

采用瑞典皇家工学院开发的热力学计算软件 Thermo-Calc 和 Thermo-Tech 公司研制的 Ni 基合金数

收稿日期: 2012-09-03; 修订日期: 2012-12-26

作者简介: 曾燕屏(1963—), 女 博士 副教授, 主要研究高性能金属 材料, 发表文章 70 余篇, E-mail: zengyanping@ mater. ustb. edu. cn。

据库计算了 C-22HS 合金中可能出现的平衡相。为 了研究该合金中析出相的析出动力学,首先将轧态试 验合金在 1060~1200 °C(间隔为 20 °C)的温度范围 内固溶处理 0.5 h,以确定合金中所有析出相全部回 溶到基体中的温度,对不同温度固溶处理的合金进行 显微组织观察,结果表明,1120 °C 固溶处理0.5 h 后, 合金晶界和晶内不再有析出相存在。故选择 1120 °C 为固溶处理温度;为确保析出相能够全部溶解到基体 中,将固溶处理时间延长至1 h,即轧态试验合金的固 溶处理制度为:1120 °C 固溶处理1 h 后水淬。将固溶 处理后的试样在 600~1050 °C 的广阔温度范围内等 温时效 0.1~96 h,等温时效制度如表 2 所示。此外, 还利用 JMatPro-demo 软件和相应的 Ni 基合金数据 库,计算了 C-22HS 合金中析出相的析出动力学曲 线,以便与试验结果进行比较。

表 2 经 1120 ℃×1 h 固溶处理后 C-22HS 合金等温时效工艺 Table 2 Isothermal aging heat treatment processes of C-22HS alloy after solution treatment at 1120 ℃ for 1 h

Tama anatum /9C	Time/min										
Temperature/ C	6	10	15	20	35	40	1320	1920	5760		
1050											
1000	$\checkmark$	$\checkmark$									
950		$\checkmark$									
900	$\checkmark$	$\checkmark$							$\sim$		
850		$\checkmark$									
800		$\checkmark$	$\checkmark$						$\checkmark$		
750				$\sim$	$\sim$						
700						$\checkmark$			$\checkmark$		
650									$\checkmark$		
600											

采用扫描电镜和化学相分析等手段对标准热处 理态及时效后的 C-22HS 合金进行观察与分析。析 出相的萃取采用 3.6% ZnCl<sub>2</sub> + 5% HCl + 1% 柠檬酸 甲醇溶液为电解液,电解电流为 0.05 ~ 0.08 A/cm<sup>2</sup>, 电解温度为 – 5 ~ – 10 °C。扫描电镜观察用试样的 制备方法为:将直径为  $\phi$ 19 mm 的棒材线切割为 15 mm长的圆柱,分别用不同型号的金相砂纸研磨并 机械抛光,然后放入 95 mL 盐酸 + 5 g 草酸溶液中电 解侵蚀,电压为 5 V。

## 2 试验结果及讨论

#### 2.1 热力学计算结果

图 1 为利用 Thermo-Calc 软件和相应的 Ni 基数 据库计算出的试验合金中可能出现的平衡相及其含 量随温度变化的情况,可以看出 除基体 γ 外 合金中 还可能析出 P、 $\mu$ 、M<sub>6</sub>C 和 M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>相。P 相从 1092 ℃ 开始析出,随着温度的降低其析出量逐渐增加,在 835 ℃达到峰值,然后迅速转变为 $\mu$ 相,在 791 ℃时 P 相全部转变成 $\mu$ 相。此后,随着温度的降低, $\mu$ 相 的析出量进一步增加,其增加速度与 P 相析出量的增 加速度相同。另外 M<sub>6</sub>C 和 M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>相也有类似的析出 规律: M<sub>6</sub>C 相从 1197 ℃开始析出 在 662 ℃时达到峰 值,然后迅速全部转变成 M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>相。从热力学计算结 果看,试验合金在标准热处理状态下可能含有的析出 相为 $\mu$ 、M<sub>6</sub>C 和 M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>相。



图 1 试验合金中平衡相的量随温度变化的热力学计算结果(a) 热力学计算结果; (b) 图(a) 的局部放大

Fig. 1 Curves of the amount of precipitation in the C-22HS alloy vs. temperature by thermodynanic calculation

(a) thermodynamicly calculated curve;
(b) local magnification of (a)

## 2.2 标准热处理态下 C-22HS 合金中的析出相

标准热处理态下 C-22HS 合金由大小不均匀的 等轴晶组成,其平均晶粒尺寸约为 50 µm,一些晶粒 内有孪晶存在。合金某些晶界和晶内聚集分布着一 些颗粒状的析出相,如图 2(a)所示,其大小在 100 nm 到 2 µm 之间,晶界上的析出相通常比晶内的大。 EDS 能谱(见图 2b 和 2c)分析表明,这些析出相中 Mo 的含量明显高于基体,这表明它们为富 Mo 相。

图 3 是标准热处理态的 C-22HS 合金电解萃取物的 X 射线衍射谱,对该谱中所有衍射峰进行标定,





Fig. 2 Scanning electron micrograph and EDS spectrum of precipitated phases in the C-22HS alloy at standard heat treatment condition (a) precipitated phases; (b) EDS spectrum of the precipitated phase; (c) EDS spectrum of the matrix



图 3 标准热处理态下 C-22HS 合金的 X 射线衍射谱 Fig. 3 XRD spectrum of the C-22HS alloy at standard heat-treatment condition

结果表明:标准热处理态下 C-22HS 合金中除基体  $\gamma$ 外,还存在  $\mu$  和 M<sub>6</sub>C 相,从衍射峰的强度可以看出, 萃取物中  $\mu$  相较多。这与热力学计算结果基本一 致,只是化学相分析没有检测到 M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> 相。这可能是 由于 M<sub>6</sub>C 相主要是 Mo 或 W 的碳化物,而 M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> 相 则主要是 Cr 的碳化物,Mo 或 W 是中强碳化物形成 元素,其与碳的亲和力要比 Cr 强得多,故合金中的碳 首先与 Mo 形成 Mo<sub>6</sub>C。由于 C-22HS 合金中的碳含 量很低,绝大部分的碳与 Mo 形成了 Mo<sub>6</sub>C,故合金中 M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> 相的量很少,化学相分析时难以检测到,故标 准热处理态下 C-22HS 合金中的颗粒状析出相主要 为  $\mu$  和 Mo<sub>6</sub>C 相。

μ 相是一种存在于 Fe-Mo 或 Fe-W 二元合金系 中的金属间化合物 在 Fe-Mo 二元合金系中其化学式 为 Fe<sub>7</sub>Mo<sub>6</sub>。虽然在 Ni-Mo 二元合金系中不存在 Ni<sub>7</sub>Mo<sub>6</sub>相 ,但 Ni 原子能大量取代 μ 相中的 Fe 原子 , 从而使 μ 相也可以在镍基合金中形成<sup>[13]</sup>。在本文所 研究的合金中 ,虽然铁元素的含量不超过 2 mass% , 但其中仍然出现了 μ 相 ,这表明 ,μ 相可以在铁含量 极低的 Ni-Cr-Mo 三元合金系中形成。

#### 2.3 C-22HS 合金中析出相的析出动力学行为

将轧态的 C-22HS 合金在 1120 ℃ 固溶处理 1 h 后再在 600 ~ 1050 ℃ 的温度范围内等温时效不同时 间 结果表明,在 600 和 650 ℃ 时效 32 h 后,合金晶 界和晶内均未出现任何析出相,时效 96 h 后,晶界上 出现了极少量细小的颗粒状或条状析出相。图 4(a) 为 650 ℃ 时效 96 h 后 C-22HS 合金的显微组织。

700 ℃时效时,时效 32 h 后 C-22HS 合金晶界上 就已出现许多细小的颗粒状或条状析出相,而且在其 晶内也有颗粒状析出相存在(见图 4b),当时效时间 延长至 96 h 后,颗粒状析出相的尺寸明显增大,并且 晶界上还出现了连续的细条状析出相。

750 ℃时效时 时效 35 min 后 C-22HS 合金晶界 上就已有细小的颗粒状或条状析出相出现 ,而且在其 晶内也有颗粒状析出相存在(见图 4e),当时效时间 延长至 32 h 后 ,晶界上析出相的数量明显增多 ,整个 晶界密布着颗粒状或连续的细条状析出相(见图 4d)。对这些析出相进行 EDS 能谱分析 ,结果表明 , 晶界析出相中 Mo 的含量明显高于基体(见图 4e 和 4f) 这表明这些析出相为富 Mo 相。

在 800~1000 ℃范围内时效时,时效 6 min 后 C-22HS 合金晶界上就已析出细小的颗粒状或条状析出 相,而且在其晶内也有颗粒状析出相出现。随着时效 时间的延长,析出相的数量增多,尺寸增大,并逐渐连 接成连续的条带状布满整个晶界,如图 5(a)~5(c) 所示。此外,在 950 和 1000 ℃时效时,C-22HS 合金 晶内不但有颗粒状析出相析出,而且还有针状析出相 析出,如图 5(d)所示。分别对这两种形态的析出相 进行 EDS 能谱分析,其结果如图 5(e)~5(g)所示。 从图可以看出,这两种形态的析出相中 Mo 的含量都 明显高于基体,这表明它们均为富 Mo 相。

在 1050 ℃时效时 时效 6 min 后 C-22 HS 合金晶





Fig. 4 Scanning electron micrographs of the C-22HS alloy aged at different temperatures (a) 650 °C × 96 h; (b) 700 °C × 32 h; (c) 750 °C × 35 min; (d) 750 °C × 32 h; (e) EDS spectrum of the precipitated phase at grain boundaries; (f) EDS spectrum of the matrix



图 5 在 800~1000 ℃ 时效后 C-22HS 合金的显微组织

Fig. 5 Scanning electron micrographs of the C-22HS alloy aged at 800-1000 ℃ (a) 800 ℃ ×6 min; (b) 1000 ℃ ×6 min;
(c) 1000 ℃ ×22 h; (d) 1000 ℃ ×22 h; (e) EDS spectrum of the granular precipitated phase; (f) EDS spectrum of the needle-like precipitated phase; (g) EDS spectrum of the matrix

界上就已有细小的颗粒状或条状析出相析出(见图 6a),而且在其晶内也有颗粒状析出相出现。随着时 效时间的延长,析出相的尺寸显著增大,但数量却逐 渐减少,时效32 h 后,晶界上就只有少量的大块析出 相存在了(见图6b),由此可见,在1050 ℃时效时,随 着时效时间的延长,析出相有回溶的趋势。对晶界大 块析出相进行 EDS 能谱分析,结果表明,这些大块析 出相中 Mo 的含量明显高于基体(见图6c 和6d),表 明它们仍为富 Mo 相。 如前所述,在 C-22HS 合金中可能出现的富 Mo 相有  $\mu$  和 M<sub>6</sub>C 相,故在 600 ~ 1050 ℃ 的温度范围内 等温时效,合金晶界和晶内出现的析出相应为  $\mu$  或 M<sub>6</sub>C 相。根据以上试验结果,可做出其析出动力学曲 线,如图 7(a)所示。

图 7(b) 为利用 JMatPro-demo 软件模拟计算的 C-22HS 合金中可能存在的析出相的析出动力学曲 线 从图可以看出 C-22HS 合金中 M<sub>6</sub>C 相在 1150 ℃ 以下析出 其析出峰在 1050~1100 ℃之间 在此温度



图 6 1050 ℃ 时效后 C-22HS 合金的显微组织

Fig. 6 Scanning electron micrographs of the C-22HS alloy aged at 1050 ℃ (a) 1050 ℃ ×6 min; (b) 1050 ℃ ×32 h;
(c) EDS spectrum of the block-like precipitated phase; (d) EDS spectrum of the matrix







范围内时效 3 min  $M_6$ C 相即可析出。µ相在 1050 °C 以下析出,其析出峰在 950~1000 °C 之间,在此温度 范围内时效 100 min µ 相即可析出。 $M_{23}$  C<sub>6</sub> 相在 920 °C 以下析出,其析出峰在 850~900 °C 之间,在此 温度范围内时效 100 min  $M_{23}$  C<sub>6</sub> 相即可析出。在 850 °C 以上,  $M_6$ C 相的析出速度明显快于µ和  $M_{23}$  C<sub>6</sub> 相。由此可见,试验所得的析出动力学曲线应为  $M_6$ C 相的析出动力学曲线,它与计算所得的曲线存在一定 的差异,主要表现在:  $M_6$ C 相的实际析出温度比计算 值低,在 1120 °C 以下;其析出峰存在的温度范围也比 计算的宽,在 800~1100 °C 之间。出现这些差异的原 因主要是:  $M_6$ C 相的析出动力学行为受很多因素的影 响,包括合金元素的交互作用,这种交互作用非常复

杂 在模拟软件中很难完全反映出来。Mo<sub>6</sub>C 相沿 C-22HS 合金晶界析出,将使合金的塑性和韧性显著降低<sup>[940,14]</sup>,故如何减少甚至避免 Hastelloy C 型合金中析出相沿晶界析出仍是 C 型合金发展过程中的一个急待解决的问题。

## 3 结论

 标准热处理态下 C-22HS 合金由大小不均匀 的等轴晶组成,其平均晶粒尺寸约为 50 μm。合金 中除基体 γ 外,还聚集分布着一些颗粒状的 μ 和 Mo<sub>6</sub>C相,其大小在 100 nm 到 2 μm 之间。1120 ℃ ×1 h 固溶处理后,合金中所有析出相全部回溶到 基体中; 2) 固溶态的 C-22HS 合金在 600 ~ 1050 ℃ 的温 度范围内等温时效时,其晶界和晶内将析出 Mo<sub>6</sub>C 相。随着时效温度的升高,Mo<sub>6</sub>C 相的析出速度加快, 在 800 ~ 1050 ℃ 的温度区间,时效仅 6 min,Mo<sub>6</sub>C 相 即可析出。Mo<sub>6</sub>C 相沿 C-22HS 合金晶界析出,将使 合金的塑性和韧性显著降低。

致谢:感谢美国海因斯国际公司(Haynes International Inc., USA)为本研究提供试验材料和经费支持。

参考文献

- [1] Agarwal D C ,Herda W R. The "C" family of Ni-Cr-Mo alloys' partnership with the chemical process industry: the last 70 years [J]. Materials and Corrosion ,1997 48(8):542 - 548.
- [2] Dymek S ,Wrobel M ,Stepniowska E ,et al. Microstructure stability and mechanical properties of an age-hardenable Ni-Mo-Cr alloy subjected to long-term exposure to elevated temperature [J]. Materials Characterization 2010 61(8):769-777.
- [3] Basuki W W ,Kraft O ,Aktaa J. Optimization of solid-state diffusion bonding of Hastelloy C 22 for micro heat exchanger applications by coupling of experiments and simulations [J]. Materials Science and Engineering A 2012 538(3): 340 - 348.
- [4] Zhang Q Jang R Jin K J et al. Corrosion behavior of Hastelloy C-276 in supercritical water [J]. Corrosion Science 2009 51(9): 2092 2097.
- $\label{eq:c-22} \ensuremath{\left[ \begin{array}{c} 5 \end{array} \right]} \quad Haynes \ Online \ Literature: HASTELLOY {\ensuremath{\circledast}} \quad C-22 \ alloy \ filename: H-2019F. \ pdf. \ < www. \ haynesintl. \ com > . \ (5 \ model a) \ (5 \ mo$
- [6] Haynes Online Literature: HASTELLOY® C-22HSTM alloy filename: H-2122. pdf. < www. haynesintl. com > .
- [7] Pike L M ,Klarstrom D L. A New Corrosion-resistant Ni-Cr-Mo alloy with high strength [C]//Corrosion 2004. NACE International , Houston , USA , 2004: 239.
- [8] Li X B, Xie Y Q, Zhu Y X. An ultra-sulfur Hastelloy alloy C-4 [J]. Materials and Corrosion, 2005, 56(9):636-638.
- [9] Dymek S, Dollar M, Farooqi M. Optimization of mechanical properties of a Ni-Mo-Cr alloy by structural modifications induced by changes in heat treatment [J]. Materials Science and Engineering A, 2001, 319 - 321(12): 284 - 289.
- [10] Akhter J I, Shaikh M A, Ahmad M, et al. Effect of aging on the Hardness and impact properties of Hastelloy C-276 [J]. Journal of Materials Science Letters, 2001, 20(4): 333 – 335.
- [11] Tawancy H M. Long-term ageing characteristics of some commercial nickel-chromium-molybdenum alloys [J]. Journal of Materials Science ,1981 ,16 (10): 2883 - 2889.
- [12] Lu Y L Pike L M Brooks C R et al. Strengthening domains in a Ni-21Cr-17Mo alloy [J]. Scripta Materialia 2007 56(2): 121 124.
- [13] Raghavan M ,Berkowitz B J ,Scanlon J C. Electron microscopic analysis of heterogeneous precipitates in Hastelloy C-276 [J]. Metallurgical Transactions A ,1982 ,13(6):979-984.
- [14] Kumar M ,Vasudevan V K. Mechanical properties and strengthing of a Ni-25Mo-8Cr alloy containing Ni<sub>2</sub>(Mo ,Cr) precipitates [J]. Acta Materialia , 1996 44(12):4865-4880.