

· 试验研究 ·

耐蚀合金 G3、G3-Z 和 825 热加工性的研究

包耀宗¹ 董瀚¹ 苏杰¹ 雍岐龙¹ 王黎辉² 李明志³

(1 钢铁研究总院结构材料研究所,北京 100081; 2 新兴铸管集团有限公司,邯郸 056000;
3 中原油田分公司采油工程技术研究院,濮阳 457001)

摘要 用 Thermomacmaster-Z 热模拟机和 TEM, SEM 研究了 G3 (% : 0.012C, 46.51Ni, 24.71Cr, 8.88Mo, 1.15W, 1.72Cu, 0.10Nb)、G3-Z (% : 0.014C, 46.53Ni, 24.05Cr, 6.89Mo, 1.09W, 1.70Cu) 和 825 耐蚀合金 (% : 0.006C, 43.77Ni, 22.10Cr, 3.24Mo, 1.90Cu, 0.86Ti) 1 030 ~ 1 300 °C、应变量 (ϵ) 0 ~ 0.8、应变速率 1 ~ 2.5 s⁻¹ 的应力-应变曲线和温度对合金最大应力和断面收缩率的影响,并分析了合金发生动态再结晶的影响因素。结果表明, G3、G3-Z、825 合金动态再结晶的晶粒大小随温度补偿系数 Z 的增大而减小; G3、G3-Z、825 合金适宜的热加工温度范围分别为 1 100 ~ 1 240 °C、1 130 ~ 1 220 °C 和 1 050 ~ 1 240 °C。

关键词 G3、G3-Z、825 耐蚀合金 应力-应变 热塑性

A Study on Hot Workability of Corrosion Resistance Alloy G3, G3-Z and 825

Bao Yaozong¹, Dong Han¹, Su Jie¹, Yong Qilong¹, Wang Lihui² and Li Mingzhi³

(1 Institute for Structure Materials, Central Iron and Steel Research Institute, Beijing 100081; 2 Xinxing Cast Pipe Group Co Ltd, Handan 056000; 3 Oil Production Engineering Technology Institute, Zhongyuan Oil-field Branch Co, Puyang 457001)

Abstract The stress-strain curves of corrosion resistant alloys G3 (% : 0.012C, 46.51Ni, 24.71Cr, 8.88Mo, 1.15W, 1.72Cu, 0.10Nb), G3-Z (% : 0.014C, 46.53Ni, 24.05Cr, 6.89Mo, 1.09W, 1.70Cu) and alloy 825 (% : 0.006C, 43.77Ni, 22.10Cr, 3.24Mo, 1.90Cu, 0.86Ti) with strain (ϵ) 0 ~ 0.8, strain rate 1 ~ 2.5 s⁻¹ at 1 030 ~ 1 300 °C and the effect of temperature on max stress and reduction of area of alloys have been studied by using Thermomacmaster-Z hot simulator, TEM and SEM, and the effect factors on dynamic recrystallization of alloys were analyzed. Results showed that with increasing temperature compensating factor Z, the grain size of dynamic-crystallizing of alloy G3, G3-Z and 825 decreased, and the available temperature range for hot-working was 1 100 ~ 1 240 °C for alloy G3, 1 130 ~ 1 220 °C for alloy G3-Z and 1 050 ~ 1 240 °C for alloy 825.

Material Index Corrosion Resistant Alloy G3, G3-Z, 825, Stress-Strain, Hot Ductility

由于高酸性、大产量气田极强的腐蚀性,使得以往常用的管材如抗 S 管、抗 CO₂ 管和超级 13Cr 及一些成熟的涂镀层防腐蚀技术措施直接应用已不再适用,需要寻求新的更加可靠的防腐蚀技术措施。试验对 G3、825 耐蚀合金在高温下进行压缩、拉伸及敏化试验,就其高温热塑性特性进行了探讨,对其机理进行了研究。

1 试样制备与试验方法

试验用 G3、G3-Z、825 耐蚀合金的化学成分见表 1。其中 G3、825 合金是在 50 kg 真空感应炉熔炼

后,铸锭、空冷到室温。经 1 200 °C × 3 h 固溶处理,再经 1 190 ~ 1 100 °C 内锻造,最终经 1 180 °C × 1 h 后水冷处理; G3-Z 是经 500 kg 非真空感应炉熔炼后,在惰性气体氩气保护下,采用离心浇铸方式进行浇铸后空冷到室温的铸坯。Thermomacmaster-Z 型试验机热压缩试验样的尺寸为 Φ8 mm × 12 mm; 热拉伸试验样尺寸为 Φ10 mm × 140 mm。

热压缩应变量 $\epsilon = 0.8$ 、变形温度 1 030 ~ 1 300 °C、变形速率 1 × 10⁰、5 × 10⁰、1 × 10¹、1.25 × 10¹、2 × 10¹、2.5 × 10¹/s。在非真空条件下,将试样以 10

表 1 耐蚀合金的化学成分/%
Table 1 Chemical composition of corrosion resistant alloys /%

合金	Ni	Cr	Mo	W	Mn	C	Cu	S	P	Nb	Ti
G3	46.51	24.71	8.88	1.15	0.51	0.012	1.72	0.002	<0.005	0.10	-
G3-Z	46.53	24.05	6.89	1.09	0.59	0.014	1.70	0.003	0.005	-	-
825	43.77	22.10	3.24	-	0.53	0.006	1.90	0.003	<0.005	-	0.86

℃/s速度加热到预定温度后保温 300 s,随即进行热压缩,变形后立即通氦气,以速度为 50 ℃/s进行冷却。

拉伸温度 1 000 ~ 1 300 ℃;行程 50 mm;拉伸速率 100、200 mm/s;在非真空条件下,以 10 ℃/s速度加热到预定变形温度后保温 300 s,热拉伸后立即用氦气以 50 ℃/s进行冷却。为了研究和解析 G3 合金热塑性的机理,采用(试样尺寸为 10 mm × 10 mm × 10 mm)与热压缩及热拉伸的相同的加热方式及温度范围,热处理后试样进行研磨,用 10% 铬酸电解腐蚀,采用电压 4 V 电解 10 ~ 15 s 后,在日立 S-4300 冷场发射扫描电子显微镜(SEM)观察析出相量的衍变及形貌,同时用 EDAXGenesis6.0 能谱分析仪分析析出相中化学成分的变化。另外,采用定性相分析方法根据电解残渣或分离残渣中第二相的 X 射线衍射(XRD)的结果确定第二相组成。

为了进一步确定析出相种类,将部分敏化处理

的试样制成 TEM 试样,用 H-800 透射电子显微镜观察析出物的形貌并进行电子衍射分析进行衍射花样标定,确定析出相的类型和结构,再利用 Thermo-Calc 软件计算合金在平衡态时可能的析出相,及其析出、溶解温度及各相的质量百分含量。

2 试验结果与分析

2.1 应力-应变曲线

图 1(a)是在相同应变速率 5/s,不同温度对 G3 和 825 合金的压缩应力应变曲线的影响。两种合金的变化规律相同。对 G3、G3-Z、825 合金取最大应变速率 $2.5 \times 10^1/s$ 试验条件,取其应力-应变曲线中的最大值,得到图 1(b)最大变形抗力随温度的变化规律,在同一温度下其变形抗力由大到小排列顺序是 G3、G3-Z、825 合金。

2.2 断面收缩率

图 1(c)是 G3、G3-Z、825 合金在高温条件下以

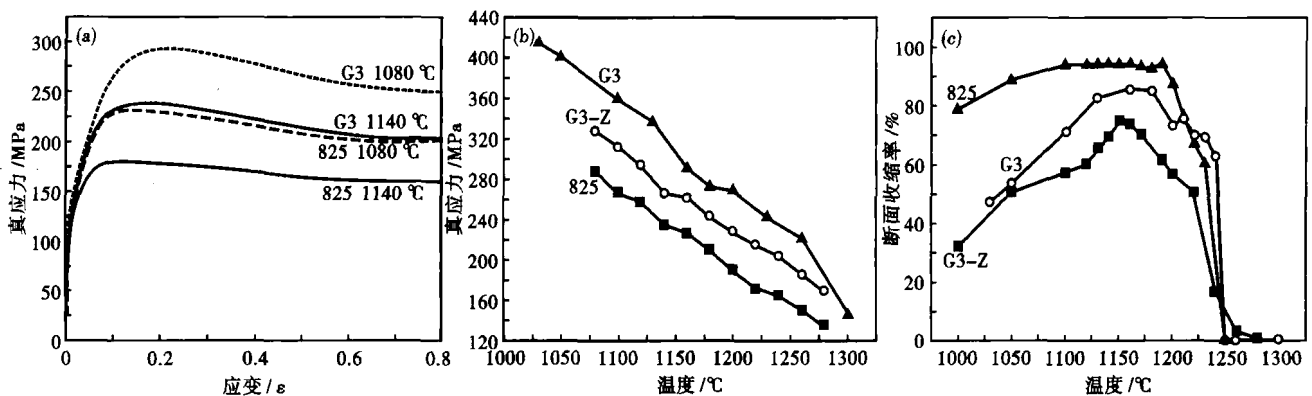


图 1 (a)G3 和 825 合金的应力-应变曲线,应变速率 $5 s^{-1}$;温度对 G3、G3-Z 和 825 合金的最大应力(b)和断面收缩率(c)的影响

Fig. 1 (a) Stress-strain curves of alloy G3 and 825, strain rate $5 s^{-1}$; Effect of temperature on max stress (b) and reduction of area (c) of alloy G3, G3-Z and 825

相同速率 200 mm/s 拉伸,得到温度与断面收缩率(%)的关系曲线,可见拉伸温度在 $\leq 1 000$ ℃ 时 3 种合金的断面收缩率差值较大,但随着温度的升高而有不同程度的增加,各自达到最大值后又开始降低,超过其临界温度值(T_c)后急剧降低。另外,相同温度下 825 合金的断面收缩率高于 G3 合金,G3-Z 的断面收缩率最低。实际生产中一般要求断面收缩率 $\geq 50\%$ 为其热塑性临界值,所以 G3 和 825 合金的热加工临界温度值为 $T_c = 1 240$ ℃,G3-Z 合金的热加工临界温度值为 $T_c = 1 220$ ℃。

825 合金在高应变速率条件下的热加工区间为 $1 050$ ℃ $\leq T < 1 240$ ℃ 为宜,G3-Z 合金的热加工区

间为 $1 130$ ℃ $\leq T < 1 220$ ℃ 为宜^[1];G3 合金的热加工区间为 $1 100$ ℃ $\leq T < 1 240$ ℃ 为宜。如图 1(b)所示,在 1 200 ℃ 时 825 的应力值为 190 MPa,而 G3 是 270 MPa,在成型过程中对 825 所需施加的应力明显减少了 40%;如图 1(c)所示,825 的热加工温度区间明显比 G3 和 G3-Z 的宽。

2.3 热力学计算结果

利用 Thermo-Calc 软件计算合金在平衡态时可能析出相及其析出、溶解温度及各相的质量百分含量,如图 2 所示,合金以面心立方的 γ 奥氏体为基体,在 500 ℃ 以上,合金中稳定存在的平衡相有 σ 、 $M_{23}C_6$ 、 M_6C 相,500 ~ 821 ℃ 为 σ 、 $M_{23}C_6$ 两相共存,到

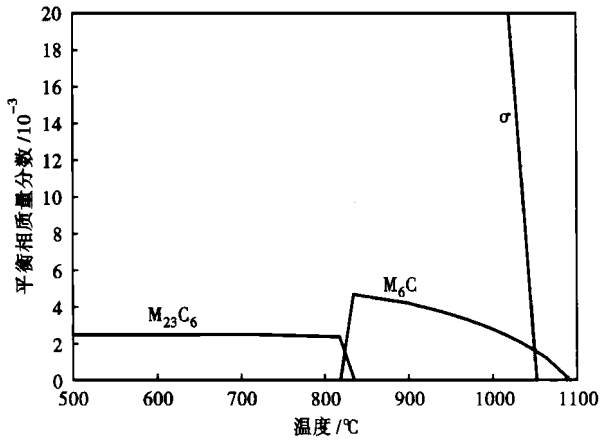


图 2 G3 合金中的热力学平衡相及其含量

Fig. 2 Thermodynamic equilibrium phases and their content in alloy G3

821 °C 又有 M_6C 相析出,随着温度升高, $M_{23}C_6$ 、 σ 先后消失,到 1 093 °C 时所有析出相溶解。

3 讨论

3.1 变形抗力

在相同的高温下,G3 和 G3-Z 合金的变形抗力高于 825 合金,主要是因为 G3 和 G3-Z 合金中 Cr、Mo 和 W 含量比 825 合金高。因锻态合金经过固溶处理后具有成分均匀、组织致密缺陷少、晶粒也比较小等特性,因此,G3 合金比 G3-Z 铸态合金的变形抗力大。

3.2 热塑性特性

G3、G3-Z 合金经敏化处理水冷后,随着温度的增加,晶界和晶内大量链状析出物(脆性相)逐渐减少,这些析出物随着温度增加,因其固溶度增加而逐渐减少,到 1 150 °C 全部溶解而且以固溶态存在^[1]。通常这些析出物为碳化物 $M_{23}C_6$ 、 M_6C 、MC 和 Laves 相 (Fe_2Mo),以及金属间化合物 Z 相^[2]。这些链状的碳化物严重影响耐蚀合金热塑性。G3 合金经敏化处理,在晶界有碳化物和 σ 相析出(图 3)。

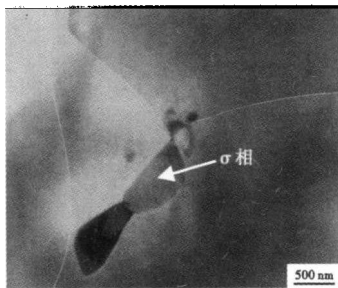


图 3 1 000 °C 300 s 敏化处理 G3 合金的组织形貌,TEM

Fig. 3 Morphology of structure of alloy G3 sensitizing treated at 1 000 °C for 300 s, TEM

由于这些析出相集中分布于晶界和特定惯析晶面等敏感位置,并导致晶界附近基体金属中合金

元素的贫化,当沿晶析出相呈细小的不连续颗粒状时,主要对材料的抗腐蚀性能有不利影响。沿晶析出相一旦形成连续封闭的晶界结构,则会大大降低材料的冲击韧度和高温塑性。

在实际锻造变形过程中,试样在中心区域造成应力及应变集中,中心区域的应变量大于平均量,试样中心部位造成的升温大于平均升温 ($\Delta T = 50$ °C)^[3],推测在 1 240 °C 加热的 G3 合金心部实际温度有可能处于或接近 G3 合金的软化温度(非真空条件下 1 330 °C),变形升温造成了晶界软化甚至熔化,使断面收缩率急剧下降。同理,825 合金在 1 240 °C 热加工时造成的升温接近其软化温度 1 310 °C,从而使断面收缩率急剧下降。另外,热压力加工锻坯越大、合金元素含量越高,变形升温所造成的影响越要引起高度重视,特别是生产内外表面质量要求高的无缝管材时,在满足使用的工矿条件下,为确保产品质量并提高成材率和降低成本,实际热加工温度尽可能低于上限温度 30 ~ 50 °C 为宜。

元素的贫化,当沿晶析出相呈细小的不连续颗粒状时,主要对材料的抗腐蚀性能有不利影响。沿晶析出相一旦形成连续封闭的晶界结构,则会大大降低材料的冲击韧度和高温塑性。

4 结论

(1) G3、G3-Z、825 合金热成形区间窄,825 合金高温变形抗力低于 G3 及 G3-Z,而热塑性优于 G3 及 G3-Z 合金。825 合金适宜的热加工温度范围是 $1 050$ °C $\leq T < 1 240$ °C。

(2) 锻态 G3 合金高温变形抗力大于铸态 G3-Z 合金,而高温热塑性优于 G3-Z。G3 适宜的热加工温度范围是 $1 100$ °C $\leq T < 1 240$ °C。G3-Z 合金适宜的热加工温度范围是 $1 130$ °C $\leq T < 1 220$ °C。

(3) G3 合金 950 °C 附近有 σ 相与 $M_{23}C_6$ 共存;温度高于 980 °C 时,合金中只有 M_6C 和 σ 相。

(4) 合金显微组织为奥氏体 + 析出相,其中析出相主要为碳化物 $M_{23}C_6$ 、 M_6C 及 σ 相。1 150 °C 以上基体以单一奥氏体形态存在。

参考文献

- 1 苏玉华,包耀宗,董瀚,等.镍基耐蚀合金 GH536B(G3)的高温变形特性.特殊钢,2008,29(1):31
- 2 陆世英,康喜范.镍基及铁镍基耐蚀合金.北京:化学工业出版社,1989
- 3 Niikura M, Takahashi K, Ouchi C. Trans Iron Steel Inst Jpn, 1987, 27:485

包耀宗(1961-),男,工学博士,高级工程师,耐蚀合金、特殊钢研究。

收稿日期:2009-03-11