

镍基耐蚀合金 N10276 开坯开裂原因分析和工艺改进

王鑫潮^{1,2} 王岩^{1,2} 李吉东^{1,2}

(1 太原钢铁(集团)有限公司先进不锈钢材料国家重点实验室,太原 030003;

2 山西太钢不锈钢股份有限公司技术中心,太原 030003)

摘要 采用 3 t VIM 真空冶炼+3 t 电渣重熔双联工艺生产的镍基耐蚀合金 N10276 在开坯过程中极易出现开裂缺陷。采用微观组织表征、能谱检测以及透射电镜标定等方式对缺陷进行了分析,并用热力学计算与差式扫描量热法确定析出相重新固溶条件,并通过热压缩模拟对改进措施进行了验证。结果表明,合金中析出的 μ 相是造成锻造开坯过程中开裂的直接原因;合金在 1 110 °C 以上长时间退火,可使析出相重新回溶;将均匀化处理工艺由 1 150 °C 24 h 改进为 1 190 °C 36 h 后,合金中析出相充分回溶,热压缩试验模拟开坯生产表明工艺改进后合金热加工性能明显提升,可避免开坯开裂发生。

关键词 N10276 合金 开坯开裂 析出相 均匀化

Analysis of Cogging Cracking and Process Improvement of Ni-Base Corrosion Resistant Alloy N10276

Wang Xinchao^{1,2}, Wang Yan^{1,2} and Li Jidong^{1,2}

(1 State Key Laboratory of Advanced Stainless Steel Materials, Taiyuan Iron & Steel (Group) Co Ltd, Taiyuan 030003;

2 Technology Center, Shanxi Taiyuan Stainless Steel Co Ltd, Taiyuan 030003)

Abstract The cracking defects of the Ni-base corrosion-resistant alloy N10276 produced by duplex process of 3 t vacuum induction melting furnace + 3 t electroslag remelting ingot are greatly easy to appear in the process of cogging. The defects are analyzed by means of microstructure characterization, energy spectrum detection and transmission electron microscope calibration. The re-dissolved conditions of precipitates are determined by thermodynamic calculation and differential scanning calorimetry. The improvement measures are verified by thermal compression simulation. The results show that the μ phase precipitated in the alloy is the direct reason for cracking in the process of forging cogging. When the alloy is annealed above 1 110 °C for a long time, the precipitates can be redissolved. After the homogenization process is improved from 1 150 °C for 24 h to 1 190 °C for 36 h, the precipitates in the alloy are fully dissolved. The simulation of the hot compression test exhibits that the hot workability of the alloy is improved obviously after process improvement, and the cogging cracking can be avoided.

Material Index N10276 Alloy, Cogging Cracking, Precipitates, Homogenization

镍基耐蚀合金 N10276 是一种固溶强化型合金,其中添加了大量的 Cr、Mo、W 等元素,在氧化性介质与还原性介质中均具备极高抗腐蚀能力,且同时拥有优良的高温强度和高温韧性,主要应用于制造石油、化工、环保以及核能等领域苛刻环境中服役的关键设备零部件^[1]。加入强化元素不可避免的增加了合金的热加工难度,在实际开坯过程中极易出现开裂缺陷。目前对镍基合金的研究主要集中在冶炼生产^[2]以及热轧成型^[3-4]、热挤压制管^[5-6]等二次热加工过程中的变形行为。

1 试验材料及方法

采用 3 t 真空感应炉冶炼(VIM)+3 t 电渣重熔(ESR)双联工艺生产的尺寸为 $\Phi 350$ mm \times 3 000 mm 镍基耐蚀合金 N10276 铸锭,其主要合金

化学成分如表 1 所示,经均匀化处理后在锻造开坯过程中极易出现开裂缺陷。本次研究分别在锻造开坯前铸锭以及开坯后缺陷位置进行取样,经研磨抛光后,使用光学显微镜(OM)以及扫描电镜(SEM)表征组织形貌,采用能谱分析仪(EDS)测定析出相成分,并通过透射电镜(TEM)标定析出相结构,从而最终确定析出相类型。

使用 Thermo-Calc 热力学软件计算 N10276 合金热力学平衡相图,采用差式扫描量热法(DSC)检测铸锭在熔化过程中的相变情况,最后将工艺改进

表 1 镍基耐蚀合金 N10276 化学成分/%

Table 1 Chemical components of Ni-base corrosion resistant alloy N10276/%

C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	W	Fe	O
0.007	0.04	0.52	0.008	0.002	15.22	15.56	3.35	6.24	0.0010

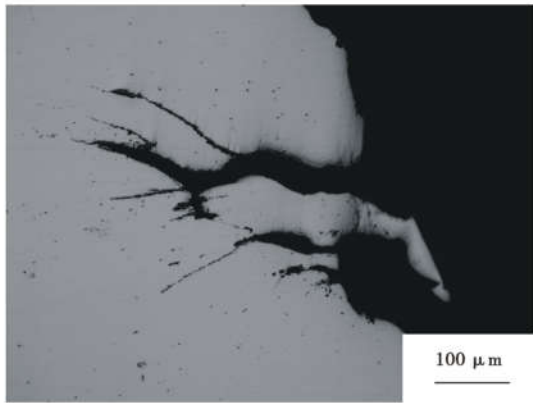


图 1 N10276 合金锻造开坯裂纹形貌

Fig. 1 Crack morphology of N10276 alloy breakdown forged billet

后的试样加工成 $\Phi 10 \text{ mm} \times 15 \text{ mm}$ 的圆柱试样,使用 Gleeble3800 热模拟试验机进行恒温压缩试验模拟锻造开坯生产,变形温度为 $1150 \text{ }^\circ\text{C}$,变形量为 30%,应变速率为 0.1 s^{-1} ,以验证改进效果^[7]。

2 试验结果与讨论

2.1 锻造开坯开裂缺陷分析

图 1 所示为缺陷形貌,合金开裂严重,裂纹由表面向内部延伸,最大宽度可达 $100 \text{ } \mu\text{m}$,深度为 $2 \sim 3 \text{ mm}$,已无法满足后续加工生产要求。

使用扫描电镜二次电子成像观察 N10276 合金裂纹根部形貌,使用能谱分析仪对裂纹附近区域进行成分分析,如图 2 所示。裂纹根部附近发现大量氧化区域,能谱分析发现含有较高的 Cr、O 元素,可推断出裂纹在开坯轧制前期已经形成,在后续的热加工及冷却过程中,氧化性气氛通过裂纹不断渗入合金基体,并与其中的 Cr 元素发生反应,从而在裂纹附近形成大面积的氧化区域^[8],这将对后续的生产加工造成不利影响。

为研究 N10276 合金析出相形貌,使用扫描电镜背散射成像进行缺陷表征,使用能谱仪测定析出相成分,结果如图 3 所示。可以看到合金中析出相成间断线状分布,最长可达 $10 \text{ } \mu\text{m}$ 左右,且在析出相两端发现大量细裂纹;能谱显示析出相中 Mo 含量高达 57%,W 含量为 8.25%,均明显高于基体含量。为研究合金中析出相具体类型,使用投射电镜选区电子衍射对其进行标定,如图 4 所示。衍射斑点表明析出相是一种拓扑密排相(TCP),具备菱形晶体结构,结合其成分组成判断其为 μ 相,其是一种脆性相难以变形,在热加工过程中极易成为裂纹源,造成合金高温塑性急剧下降^[9]。以上研究表明

N10276 合金中大量析出的 μ 相是造成合金锻造开坯过程中开裂的直接原因。

2.2 N10276 合金组织特征

使用热力学计算软件 Thermol-Calc 对 N10276 合金进行计算,得到了热力学平衡相图,如图 5 所示。结果表明,N10276 合金由液相凝固获得单相奥氏体组织 γ 相;当温度降至 $1110 \text{ }^\circ\text{C}$ 左右时,奥氏体基体中首先析出 M_6C 相, M_6C 相随温度的降低虽然增加但始终保持在 0.4% 以下,因含量较少难以检测;在 $1030 \text{ }^\circ\text{C}$ 以下时从奥氏体组织中析出大量 μ 相,含量随着温度的降低而不断增加,在 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 时,

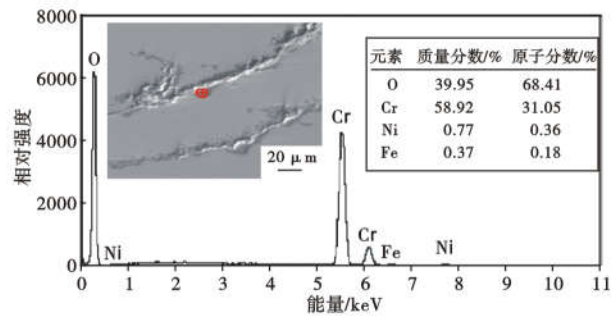


图 2 N10276 合金裂纹区域形貌及 EDS 分析结果

Fig. 2 Morphology and EDS analysis of crack zone in N10276 alloy

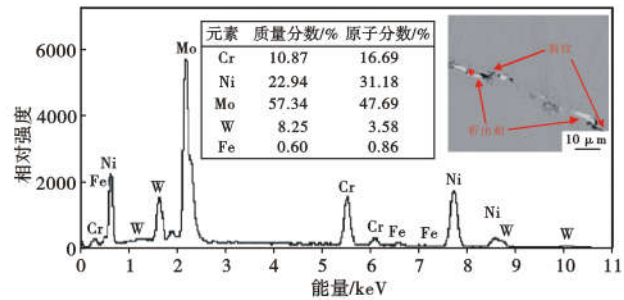


图 3 N10276 合金晶间析出相形貌及 EDS 分析结果

Fig. 3 Morphology and EDS analysis of precipitated phase in N10276 alloy

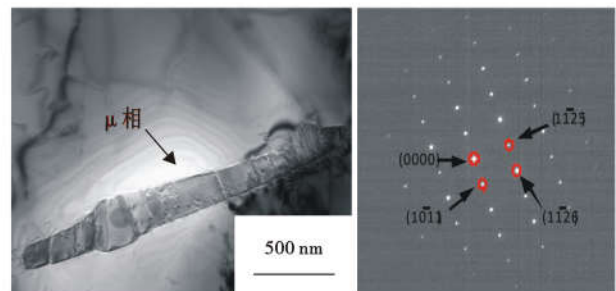


图 4 N10276 合金中析出相 TEM 像及选区电子衍射斑
Fig. 4 TEM images and selected area electron diffraction patterns of precipitates in N10276 alloy

μ 相平衡含量可达 25% 以上,是 N10276 合金最主要的析出相^[10]。实际生产时虽不满足热力学平衡条件,但铸锭中不可避免存在大量 μ 相。

在 N10276 合金铸锭取样,利用差式扫描量热法(DSC)测定合金熔化过程中的主要相变温度,获得 DSC 曲线如图 6 所示。可以看出随着温度的升高,曲线在 1 000 °C 左右出现一个明显的放热峰,组织发生了相变,结合热力学相图可知,此时发生了 μ 相的溶解;随着温度的继续增加,曲线在 1 371 ~ 1 421 °C 出现吸热峰,合金在此温度区间发生熔化,与热力学计算结果相符。

合金中的析出相将严重破坏组织连续性,对合金加工性能、耐腐蚀性能以及焊接性能等产生不利影响。减少 N10276 合金中析出相是生产制造过程中的关键因素,为此需要将合金加热至 1 110 °C 以上并长时间保存,确保析出相重新溶解至基体。

2.3 改进措施及效果验证

虽然镍基合金的超纯冶炼一直是研究热点^[11],

但凝固偏析造成析出相仍无法避免,因此热加工前减少甚至消除析出相至关重要。均匀化是进行高温扩散热处理,以消除合金中各种析出相,使合金元素分布均匀^[12]。

均匀化处理的本质是热激活作用下的原子扩散,合金元素扩散系数随温度的变化规律如式(1)所示,均匀化效果随时间的变化如式(2)所示,表明延长保温时间将降低残余偏析指数,提升均匀化效果^[13]。

$$D = D_0 \exp\left(\frac{Q}{RT}\right) \tag{1}$$

$$\delta = \exp\left(-\frac{4\pi^2}{L^2}Dt\right) \tag{2}$$

上式中: D - 元素扩散系数, D_0 - 扩散常数, Q - 元素扩散激活能, R - 气体常数, T - 热力学温度,可以看出升高温度会增加合金中元素扩散系数。 δ - 均匀化 t 时间后的残余偏析指数, L - 枝晶间距。

因此,减少 N10276 合金铸锭中析出相的改进措施主要从提升退火温度和延长保温时间两方面入手,

具体工艺改进参数如表 2 所示。将均匀化温度由 1 150 °C 提升至 1 190 °C,增强各原子扩散能力,并将保温时间由 24 h 延长至 36 h,使合金中析出相充分溶解。图 7 所示为均匀化工艺改进前后合金微观组织形貌,可见改进后合金中析出相完全溶解,晶界清晰组织均匀,改进效果明显。

采用恒温压缩实验对均匀化改进工艺进行验证,将 $\Phi 10 \text{ mm} \times 15 \text{ mm}$ 标准试样热压缩至 10.5 mm (30% 变形量),如图 8 所示,压缩后试样表面良好无裂纹,将试样沿轴向刨开后研磨抛光并侵蚀后原始晶界处发现许多新形核的细小晶粒,呈现“项链”状形貌,这是动态再结晶晶粒的典型形貌,说明试样在热压缩过程中发生动态再结晶^[14]。镍基合金是一类典型的低层错能材料,动态再结晶是其热加工

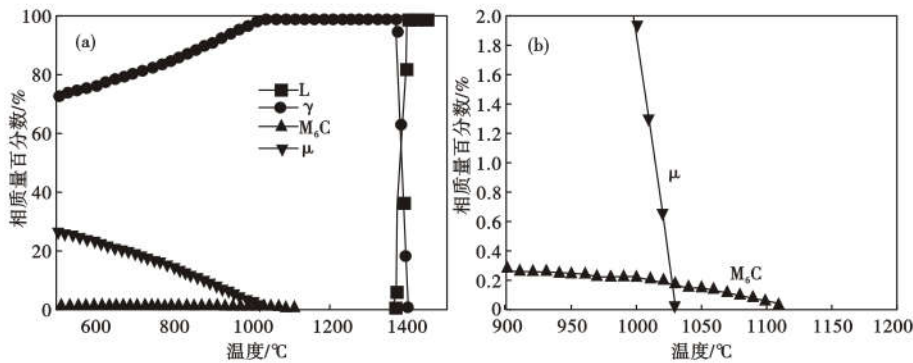


图 5 N10276 合金热力学相图(a)原图(b)局部放大图

Fig. 5 Thermodynamic phase diagram of N10276 alloy (a) original diagram (b) partial enlarged diagram

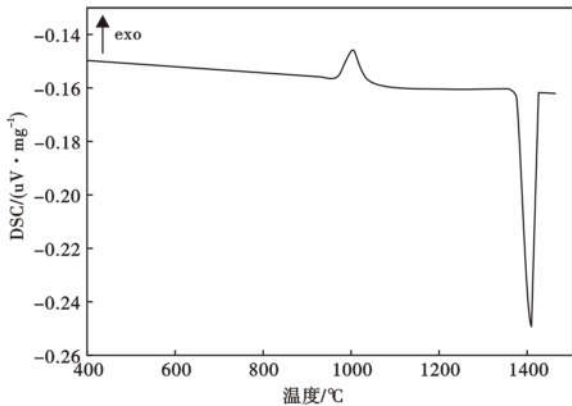


图 6 N10276 合金 DSC(差式扫描热量)曲线

Fig. 6 DSC (differential scanning calorimetry) curve of Alloy N10276

表 2 工艺改进前后 N10276 合金均匀化参数

Table 2 Homogenization parameters for Alloy N10276 before and after improvement process

工艺	均匀化温度/°C	均匀化时间/h
改进前	1 150	24
改进后	1 190	36

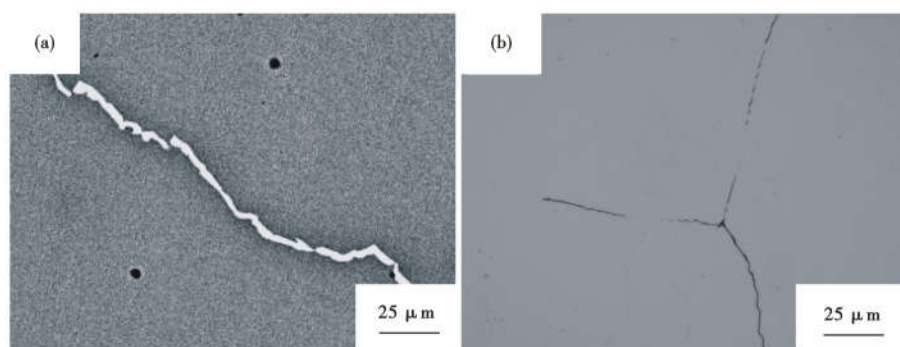


图7 改进前(a)与改进后(b)N10276合金微观组织形貌

Fig.7 Morphology of microstructure of N10276 alloy before (a) and after (b) improvement

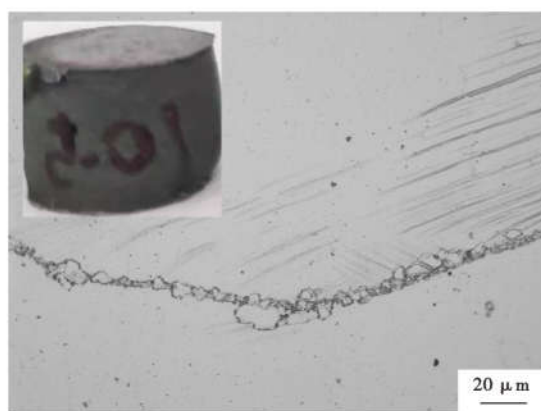


图8 热压缩试样形貌及金相组织

Fig.8 Morphology and microstructure of hot compression specimen

过程中主要的软化方式,不仅可以有效降低热加工过程中变形抗力,提高合金高温塑性,还可以获得细小的等轴晶粒组织^[15]。

3 结论

(1)通过对镍基耐蚀合金 N10276 锻造开裂处进行微观组织表征、能谱检测以及透射电镜标定等方法综合分析,确定了合金中析出的 μ 相是造成锻造开坯过程中

开裂的直接原因。

(2)利用热力学计算以及差式扫描量热法等方法确定了 N10276 合金中析出相的回溶温度,将合金在1 110 °C 以上长时间退火,可使合金中析出相重新回溶至基体中。

(3)将均匀化处理工艺由1 150 °C 24 h改进为1 190 °C 36 h后,合金中析出相充分回溶,采用热压缩试验模拟开坯生产表明合金发生动态再结晶,热加工性能明显提升,从而避免了开坯开裂的发生。

基金项目:山西省关键核心技术和共性技术研发攻关专项(20201102017)、山西省应用基础研究计划(201901D111460)。

参考文献

- [1] Pu E X, Zheng W J, SONG Z G, et al. Effects of Temperature and Strain Rate on Tensile Deformation Behavior of Superalloy UNS N10276 [J]. *Materials Science & Engineering A*, 2017, 699 (24): 88-98.
- [2] 王岩,李亮,曾莉,等. GH4700 镍基高温合金 TiN 析出行为研究[J]. *稀有金属材料与工程*, 2013, 42 (S2): 344-348.
- [3] 何英杰,展鑫,孙晓瑜,等. 锻态 C-276 镍基合金热变形行为及热加工图[J]. *中国有色金属学报*, 2020, 30 (3): 550-558.
- [4] 张晓宇,李德富,郭胜利,等. 小变形高温退火对 Hastelloy C-276 合金晶界特征分布和晶界平面分布的影响[J]. *稀有金属材料与工程*, 2016, 45 (7): 1866-1870.
- [5] 孟凡国,董建新,吴剑涛,等. 镍基合金热挤压工艺参数的影响规律分析[J]. *钢铁研究学报*, 2017 (10): 838-843.
- [6] 王宝顺,杨洪斌,杨伟良,等. C-276 镍基耐蚀合金无缝管的组织与性能[J]. *热加工工艺*, 2017 (7): 161-163.
- [7] 王珏,吴赞,董建新,等. 700 °C 超超临界锅炉材料 GH4700 合金铸态组织及均匀化工艺[J]. *稀有金属材料与工程*, 2013, 42 (9): 1908-1914.
- [8] 庄迎,王贵平. 316L 不锈钢冷轧板表面缺陷分析和工艺改进[J]. *特殊钢*, 2017, 38 (2): 26-29.
- [9] Simonetti M, Caron P. Role and Behaviour of μ Phase During Deformation of a Nickel-based Single Crystal Superalloy [J]. *Materials Science & Engineering A*, 1998, 254 (1-2): 1-12.
- [10] Pu E X, Zheng W J, Song Z G, et al. Effect of Precipitation on Hot Deformation Behavior and Processing Maps of Nickel-Base UNS N10276 Alloy [J]. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, 2017, 11 (30): 89-104.
- [11] 王岩,曾莉,苗华军,等. 700 °C 超超临界锅炉材料 GH4700 镍基合金 $Al_2O_3 + TiN$ 复合析出行为研究[J]. *材料科学与工艺*, 2013, 21 (3): 122-128.
- [12] 崔毅,张云飞,吕达,等. 高温扩散热处理对 Ni-24Fe-14Cr-8Mo 镍基合金显微组织的影响[J]. *特殊钢*, 2020, 41 (6): 72-76.
- [13] 江河,董建新,张麦仓,等. 700 °C 超超临界锅炉材料 617B 合金铸态组织及均匀化工艺[J]. *北京科技大学学报*, 2014, 36 (6): 795-802.
- [14] 王岩,徐芳泓,曾莉,等. 700 °C (A-USC) 锅炉材料 617B 镍基高温合金热变形及持久行为[J]. *材料工程*, 2018, 46 (7): 100-105.
- [15] Wang J, Dong J X, Zhang M C, et al. Hot Working Characteristics of Nickel-base Superalloy 740H During Compression [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2013, 566 (2): 61-70.

王鑫潮(1989-),男,硕士(北京科技大学),工程师,北京科技大学(本科)毕业,奥氏体不锈钢与镍基合金材料的组织及性能研究。E-mail: wangxinchao1989@126.com

收稿日期:2021-07-16