



## N08120镍基合金厚板生产全流程Z相析出规律研究

刘煜, 徐文亮

(宝武特种冶金有限公司技术中心, 上海 200940)

**摘要:**针对N08120镍基合金厚板的生产全流程,利用金相显微镜、扫描电镜和Thermo-Calc软件,分析了各工序材料内部析出规律,结果表明,N08120镍基合金厚板中的主要析出类型为Z相,且伴有弥散的MX型析出相,二者沿轧制方向呈条带状分布。除此之外,在生产过程中,钢锭和锻坯中还分别发现有 $\sigma$ 相和 $M_{23}C_6$ 的析出,以及MX向Z相的过渡态。分析可知,模铸过程钢锭内部散热慢,有利于NbN向Z相的转变,钢锭表面在模冷过程中长期在中低温停留,发现有 $\sigma$ 相析出。而锻坯和钢板变形后均为空冷,主要析出相类型为Z相和MX相。在固溶热处理后,钢板内析出相种类和分布未发生明显变化,表明Z相和MX相析出速率快,热稳定性高。

**关键词:**N08120镍基合金; 热轧厚板; Z相; 析出规律

**DOI:**10. 20057/j. 1003-8620. 2023-00096 **中图分类号:**TF304; TG337. 1

## Investigation of the Law of Z Phase Precipitation Throughout the Thick Plate Production Process for N08120 Nickel-based Alloy

Liu Yu, Xu Wenliang

(Technical Center, Baowu Special Metallurgy Co., Ltd., Shanghai 200940, China)

**Abstract:** With regard to the whole production process of N08120 nickel-based thick plate, the precipitation law of material in each process was analyzed by using metallographic microscope, scanning electron microscope and Thermo-Calc software. The results indicate that the main precipitation type in N08120 nickel base alloy thick plate is Z phase, accompanied by dispersed MX precipitation phase, which are distributed in strips along the rolling direction. Besides,  $\sigma$  phase,  $M_{23}C_6$  precipitation and transition state from MX to Z phase are also found in ingots and forging billets during production. The analysis reveals that during the mould casting process, the internal heat dissipation of the ingot is slow, which is beneficial to the transformation of NbN to Z phase, and the ingot surface is found to have  $\sigma$  phase precipitation during the die cooling process when it stays at medium and low temperature for a long time. The forging billet and rolling plate are air-cooled after deformation, the main precipitation phase types are Z phase and MX phase. After solution treatment, the species and distribution of precipitated phases in plate have not changed obviously, indicating that Z phase and MX phase have rapid precipitation rate and high thermal stability.

**Key Words:** N08120 Nickel-based Alloy; Hot-rolled Thick Plate; Z Phase; Precipitation Law

在气候变化和能源危机的背景下,世界各国高度重视可持续发展,大力支持绿色低碳能源转型。为此,太阳能光伏行业得到迅猛发展,多晶硅作为太阳能光伏板的重要原料,产能需求迅速增长,2021年中国多晶硅产能达到62.3万t,同比增加36.3%,产量约50.6万t,同比增加27.8%。因此,行业内对多晶硅的核心生产装备冷氢化反应器的需求剧增,目前国内多采用N08810或N08120镍基合金作为制造该设备的原材料<sup>[1-2]</sup>。宝武特种冶金有限公司作为国内重要的特种冶金材料生产基地,具备这两种合金板材的稳定供货能力,近两年累计供货达12 000 t,助力镍基合金(特)厚板的开发与升

级,实现了材料的全面国产化替代<sup>[3]</sup>。相比N08810合金,N08120的合金比更高,并含有N、Mo、Nb等固溶强化元素,使其具有更加优异的高温强度和抗氧化能力<sup>[4-5]</sup>。然而,复杂的合金体系在材料的制造过程中势必发生复杂的相转变,镍基合金中常见的析出相有 $M_{23}C_6$ 、MX、 $M_2X$ 、Z相、 $\gamma'$ 相和 $\sigma$ 相等<sup>[6-7]</sup>。不同的析出相种类、形貌和分布会对材料的性能产生差异化的影响。对于含Nb、V和N的耐热钢而言,通常都会伴随Z相[Cr(V,Nb)N]的析出<sup>[8-9]</sup>,Z相的晶体结构为双层体心四方<sup>[10-11]</sup>,如图1所示。弥散细小的Z相对材料的强度和抗蠕变性能起到积极作用。重点探讨了N08120镍基合金的析出相类型,针

对其主要的析出相Z相在全流程制造过程的析出规律进行研究。并将对材料制造过程析出相的调控和新产品开发起到一定的指导作用。

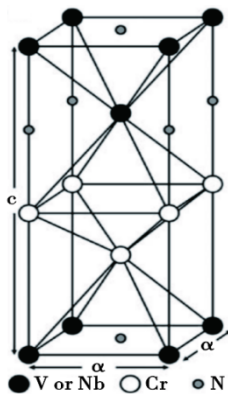


图 1 Z相的四方晶体结构<sup>[10-11]</sup>

Fig. 1 The tetragonal structure of Z phase<sup>[10-11]</sup>

### 1 实验材料及方法

N08120 镍基合金厚板的生产流程为,40 t 电弧炉(EF)→AOD→LF→模铸 20 t 扁锭→锻造开坯→初轧开坯→终轧成材。20 t 扁锭的规格尺寸为 800 mm×1 600 mm×2 150 mm,钢锭带冒口,总高度 2 700 mm,锻造规格为 340 mm×1 600 mm×L,锻造和轧制加热温度为(1 180±15) °C。实验材料取自 N08120 镍基合金厚板生产的全过程,包括了模铸钢锭、锻坯、热轧板(热轧态和固溶态)。合金的主要化学成分及 ASTM B409-06—2016 标准中规定的合金化学成分(质量分数)见表 1。

利用 Thermo-Calc 模拟软件对 N08120 合金平衡相图进行计算,计算不同温度下析出相的种类和含量,计算结果如图 2 所示。在合金凝固过程中, FCC\_L12(MX 型)逐渐析出,在 900 °C 左右发生一次明显的转变,即 MX 相向 Z 相转变,二者的摩尔分数均为 1% 左右。除此之外, HCP\_A3 结构的 M<sub>2</sub>X 会在 1 050 °C 以下开始析出,理论上, σ 相也会在中低温度范围内生成。图 3 是 500 °C 至 Z 相全溶温度的各组元质量分数, Nb、Cr、N 的比例基本保持一致,质量分数比为 58.6:32.8:8.6,对应原子比为 1:1:1。为

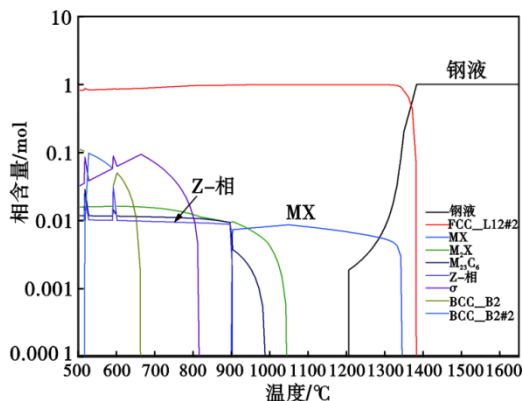


图 2 N08120 合金的平衡相图

Fig. 2 Equilibrium phase diagram of N08120 alloy

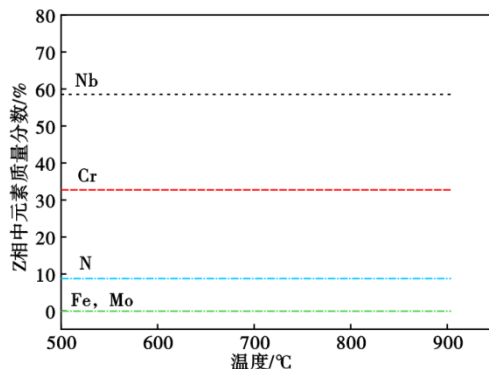


图 3 Z相中各组元的质量分数

Fig. 3 Mass fraction percent of each component in Z Phase

了研究 Z 相在整个制造过程中的析出和分布规律,在钢锭、锻坯和钢板上分别取样,利用金相显微镜(OM)对钢锭和锻坯厚度方向的表层、1/4 处和中心位置处的金相组织进行对比。同时,分别比较热轧态和固溶态钢板的金相组织。金相腐蚀试剂配比为盐酸:酒精=1:1,再加入几滴过氧化氢。此外,借助扫描电子显微镜(SEM)和能谱仪(EDS)对析出相成分进行确认。

### 2 实验结果与讨论

#### 2.1 铸锭内析出相

图 4 是铸锭表层的金相图片,由图 4 可知,晶粒内有大量析出相弥散分布,图 4(b)是 500 倍下的析出相形貌,析出相尺寸大小不一。利用 SEM 和 EDS 对析出相成分进行判定,图 5(a)是铸锭表层析出相

表 1 镍基耐蚀合金 N08120 的化学成分(质量分数)

Table 1 Chemical components of Ni-based corrosion resistant alloy N08120

项目	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Nb	N
N08120	0.044	0.21	0.69	0.018	0.001	37.43	24.62	0.65	0.71	0.25
ASTM B409-06—2016	0.02 ~ 0.10	≤1.00	≤1.50	≤0.040	≤0.030	35.0 ~ 39.0	23.0 ~ 27.0	≤2.50	0.40 ~ 0.90	0.15 ~ 0.30

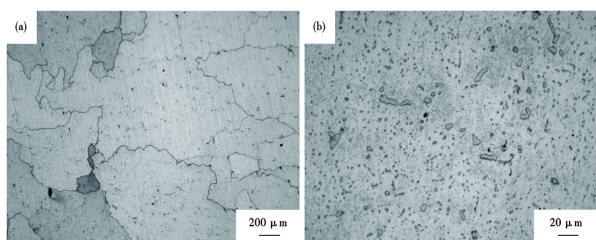


图 4 铸锭表层金相图片:(a) 50倍,(b) 500倍  
Fig. 4 Metallographic images of ingot surface : (a) 50× , (b) 500×

的电子显微图片,图 5(b)显示了选定的面扫描区域以及叠加了元素分布,图 5(c~h)分别是 Cr、N、Fe、C、Ni 和 Nb 的元素分布图。大部分析出相的区域都有 Nb 和 N 的富集,Cr 元素在整个选定区域没有明显的偏聚,而 Fe、Ni 元素在 Nb 的富集区出现了贫化。而选定区域内有部分析出相与其他析出相存在明显成分差异,利用点扫描对两种析出成分进行半定量的判定。表 2 是图 5(a)中对应的点扫描结果,谱图 1(Spectrum1)主要包含 Cr、Fe、Ni、Nb 元素,谱图 2(Spectrum2)以 Nb 的氮化物为主,另外含有 15.10% 的 Cr 元素。结合理论计算结果,推测谱图 1 对应析出物为  $\sigma$  相。 $\sigma$  相是一种富含 Fe、Cr、成分可变的金属间相,可在 50 多种过渡合金中形成,具有宽泛的形成温度区间。在此, $\sigma$  相的析出满足两个条件,一是模铸过程钢液凝固速率低,浇注结束后模冷 10 h 以上进行脱模,钢锭可在  $\sigma$  相析出温度区间长时间停留,张玉祥等人<sup>[12]</sup>发现 23Cr-14Ni 高氮奥氏体不锈钢在 1 030 °C 保温 1 min 已经有  $\sigma$  相开始析出,当保温 60 min 时,会有显著析出;二是成分因素,合金中的 C、N 元素能够抑制  $\sigma$  相析出, $\sigma$  相不溶解 N,

表 2 图 5 中对应点扫描结果(质量分数)

Table 2 EDS results of corresponding points in Figure 5 %

Spectrum	N	Ti	V	Cr	Fe	Ni	Nb	Total
Spectrum 1	-	-	-	26.42	31.61	34.76	7.22	100.00
Spectrum 2	10.73	5.96	1.02	15.10	7.08	5.70	54.41	100.00

而 Mo 和 Nb 的存在会促进  $\sigma$  相析出,其中 Nb 对  $\sigma$  相析出的影响体现在两个方面,一方面 Nb 可以直接参与  $\sigma$  相析出,另一方面作为稳定化元素,Nb 可以和 C 结合,减弱 C 对  $\sigma$  相析出的抑制作用<sup>[13]</sup>。图 6 是铸锭 1/4 厚度处的金相图片,较钢锭表层的晶粒尺寸有明显增长,特别是具有明显的柱状晶生长方向,但析出相的形貌和尺寸分布与钢锭表层类似。图 7 是铸锭心部的金相图片,心部的组织为粗大等轴晶,值得注意的是,析出相的尺寸和分布具有明显特征,析出集中在枝晶间和晶界附近,特别是大尺寸析出相,主要分布在枝晶间。利用 SEM 和 EDS 对铸锭心部的析出相成分进行检测,电子显微图如图 8 所示,表 3 是图 8 中对应的点扫描结果。谱图 1(Spectrum1)和谱图 2(Spectrum2)的成分以 Nb、Cr 和 N 元素为主,原子比接近 1:1:1,判断其为 Z 相。谱图 3 的成分以 Nb 和 N 为主,原子比接近 1:1,判断其为 NbN(MX 型)。除了大尺寸析出相,还对晶界周围的小尺寸析出相进行成分标定,如谱图 4,同样包含 Nb、Cr、N 元素,Fe 和 Ni 的存在是由于析出相尺寸较小,结果受到镍基合金基体成分的干扰,因此,判断小尺寸析出相也是 Z 相。

## 2.2 锻坯内析出相

N08120 合金扁锭的锻造开坯通常需要 3~6 个火次,钢锭的加热温度为(1 180±15) °C,每火次之间

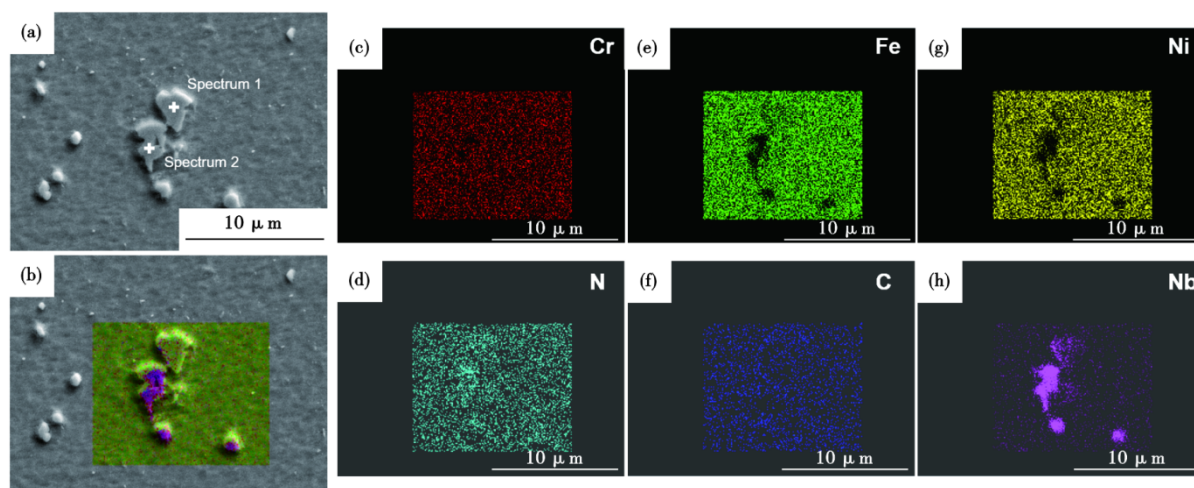


图 5 铸锭表层析出相成分能谱面扫描图

Fig. 5 EDS scanning diagram of precipitation composition from the surface of ingot

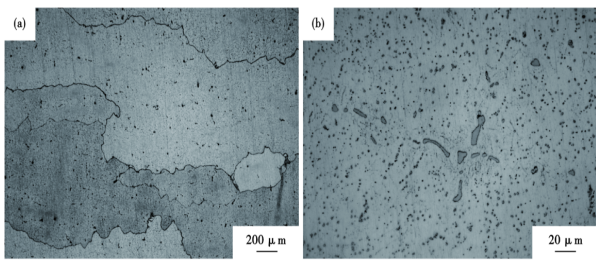


图6 铸锭 1/4 厚度处的金相图片: (a) 50 倍, (b) 500 倍  
Fig. 6 Metallographic images at 1/4 thickness of ingot: (a) 50×, (b) 500×

的保温时间大于 180 min, 锻后空冷。图 9 至图 11 分别是锻坯厚度方向的表层、1/4 处及心部的金相图片。锻坯表层由于变形量大和变形温度低等因素,

其组织特点为细小等轴晶, 而锻坯 1/4 厚度处和心部的变形量小且变形不均匀, 粗大晶粒的破碎不充分。锻坯内析出相的密度相比铸锭内有明显的降低, 但与铸锭内析出相类似的是, 析出相的尺寸同样具有明显差异。图 12 是锻坯表层和中心析出相的电子显微图, 对析出相的成分进行标定, 对应结果详见表 4。析出相种类大致分为三类, 一是以基体 (如 Fe、Cr) 为主的碳化物析出 ( $M_{23}C_6$ ), 二是以 Nb、Cr 和 N 为主的 Z 相, 三是弥散细小的 MX 型碳化物 (NbC)。

### 2.3 轧板内析出相

图 13 是 N08120 镍基合金厚板的金相图片, 其中图 13(a,b) 是热轧态组织, 图 13(c,d) 是固溶态组

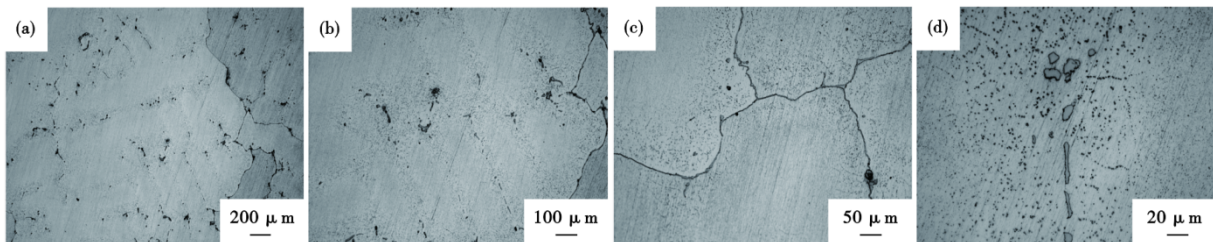


图7 铸锭心部的金相图片: (a) 50 倍, (b) 100 倍, (c) 200 倍, (d) 500 倍  
Fig. 7 Metallographic images of ingot center: (a) 50×, (b) 100×, (c) 200×, (d) 500×

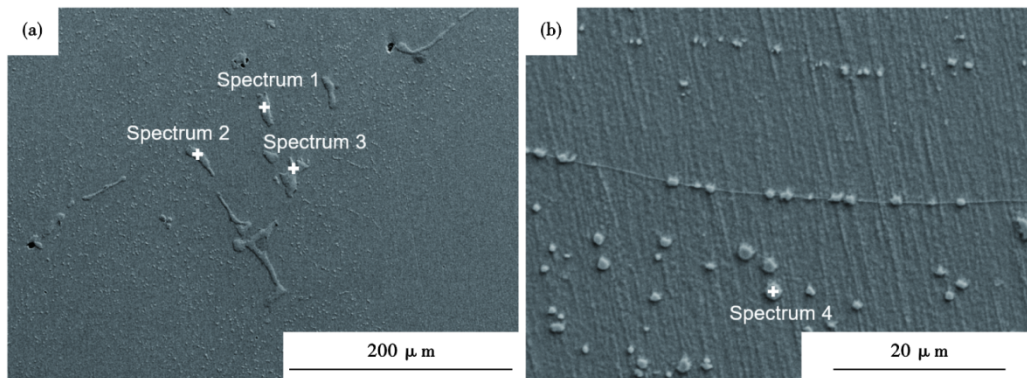


图8 铸锭心部析出相能谱点扫描: (a) 大尺寸析出相, (b) 小尺寸析出相

Fig. 8 Point identification of precipitations from the sample in the center of ingot: (a) large-size precipitations, (b) small-size precipitations

表 3 图 8 中对应点扫描结果 (质量分数)

Spectrum	N	Ti	V	Cr	Fe	Ni	Nb	Total
Spectrum 1	6.41	-	-	30.26	2.37	1.57	59.39	100.00
Spectrum 2	8.46	-	-	31.08	2.79	-	57.67	100.00
Spectrum 3	10.34	3.35	1.18	6.81	-	-	78.32	100.00
Spectrum 4	3.24	-	-	26.58	29.51	29.91	10.76	100.00

织。经过热轧, 钢板内部晶粒通过动态再结晶获得了均匀的等轴晶组织。通过固溶处理可对晶粒尺寸进行调控, 获得符合产品标准的晶粒尺寸 (按 ASTM B409-06—2016, 应粗于 5 级晶粒度)。但两者共同的特点是析出相沿轧向形成条带状分布, 如图 13(b,d) 所示。图 14 是固溶态热轧钢板的电子显微图, 对析出相的成分进行标定, 表 5 是图 14 中谱图的成分信息, 谱图 1 和谱图 2 主要成分为 Nb、Cr、

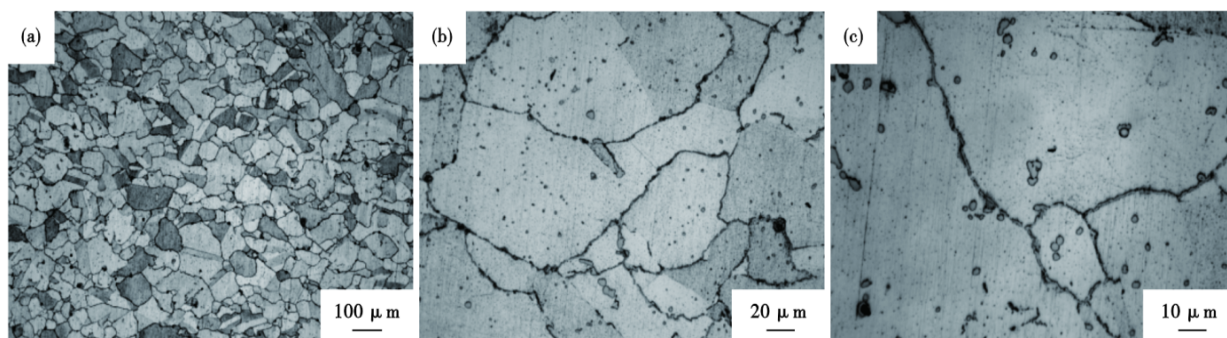


图9 锻坯表层的金相图片:(a) 100倍,(b) 500倍,(c) 1 000倍  
 Fig. 9 Metallographic images of forging billet surface : (a) 100× , (b) 500× , (c) 1 000×

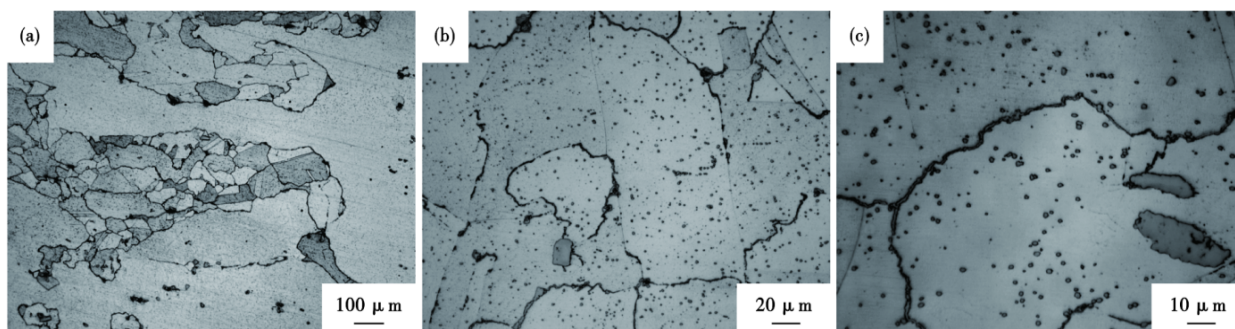


图10 锻坯1/4厚度处的金相图片:(a) 100倍,(b) 500倍,(c) 1 000倍  
 Fig. 10 Metallographic images at 1/4 thickness of forging billet : (a) 100× , (b) 500× , (c) 1 000×

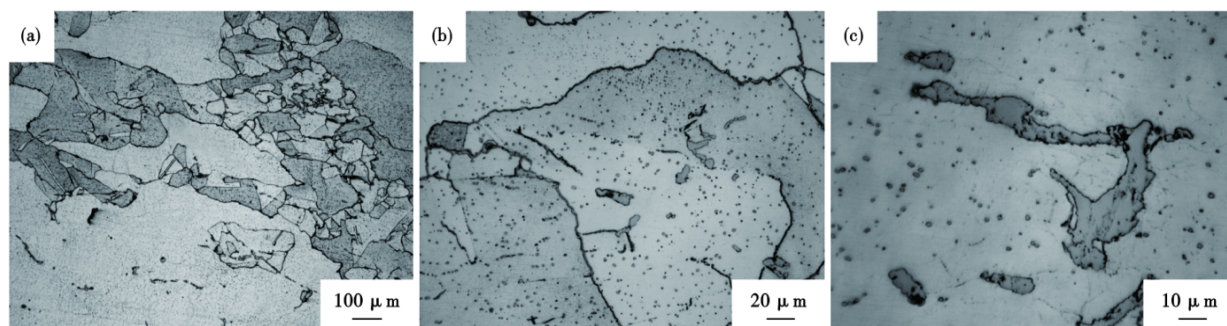


图11 锻坯心部的金相图片:(a) 100倍,(b) 500倍,(c) 1 000倍  
 Fig. 11 Metallographic images of forging billet center : (a) 100× , (b) 500× , (c) 1 000×

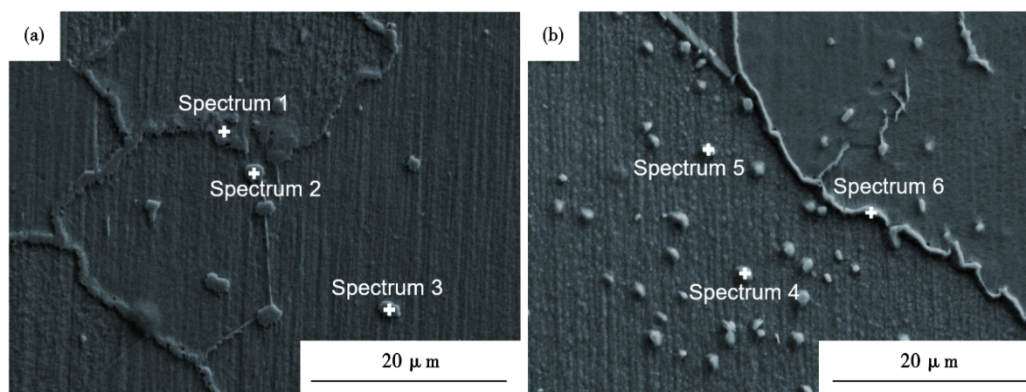


图12 锻坯内析出相能谱点扫描:(a)锻坯表层,(b)锻坯中心  
 Fig. 12 Point identification of precipitations from : (a) surface and (b) center of forging billet

表 4 图 12 中对应点扫描结果(质量分数)

Spectrum	C	N	Cr	Fe	Ni	Nb	Total
Spectrum 1	3.93	-	26.16	33.59	36.32	-	100.00
Spectrum 2	-	5.85	31.21	14.17	11.28	37.49	100.00
Spectrum 3	-	7.71	31.90	8.10	4.54	47.75	100.00
Spectrum 4	9.16	-	30.43	19.74	15.47	25.20	100.00
Spectrum 5	5.23	-	26.88	26.95	26.59	14.35	100.00
Spectrum 6	8.30	-	36.81	25.94	28.95	-	100.00

表 5 图 14 中对应点扫描结果(质量分数)

Spectrum	C	N	V	Cr	Fe	Ni	Nb	Total
Spectrum 1	-	7.32	0.88	31.13	5.27	2.46	52.94	100.00
Spectrum 2	-	7.99	0.99	33.30	2.87	-	55.75	100.00
Spectrum 3	5.26	2.96	-	27.00	23.01	24.35	17.42	100.00

N,且原子比接近 1:1:1,可以判断其为 Z 相,由于谱图 3 的颗粒物较小,因此,受到基体成分的干扰,但该析出相内含有 C、N、Nb,可以判断其为 Nb(C,N)。关于钢板内析出相的分布,有研究表明,在其他耐热钢体系中,应力作用会加速 Z 相的析出与粗化<sup>[14-16]</sup>。而在变形中,即便宏观上材料的变形是均匀的,但是在变形中由于组织的不均匀性,容易在内部产生细观尺度的应变集中<sup>[17-18]</sup>,推测钢板在轧制过程中引起了沿轧向的应变集中条带,在此作用下,促进了 Z 相沿条带析出。

2.4 分析与讨论

以上对 N08120 镍基合金厚板生产全过程的析出相展开了研究,总体而言,该合金体系内的析出相较为复杂。在铸锭内,主要存在的析出相类型有

MX(NbN)、 $\sigma$ 相和 Z 相,由于模铸过程温度下降缓慢,钢锭在中低温度下停留的时间久,有利于  $\sigma$ 相和 Z 相的析出。有研究表明,Z 相的形成可以通过基体中 Cr 元素向 MX 扩散而实现相转变,即在凝固过程中首先析出 NbN,随着材料缓慢降温,Cr 元素逐渐向 NbN 扩散,形成 Z 相<sup>[19-20]</sup>。图 5(a)中的谱图 2 所在的析出相成分介于 NbN 和 Z 相之间,这是因为浇注起始阶段锭模吸收热量,使钢锭表层的温度下降速率较钢锭内部快,NbN 向 Z 相的转变不够充分。同时,内部钢液逐渐凝固放热,使钢锭表层温度在  $\sigma$ 相最容易析出的温度区间停留(根据相图为 660 °C 左右),导致有  $\sigma$ 相析出。而钢锭心部的冷却速率低,在高温区间停留的时间久,例如在 900 °C 可以完成平衡相转变,即实现了 NbN 向 Z 相的转变。不过,也存在部分大尺寸 NbN 颗粒无法完成相转变,

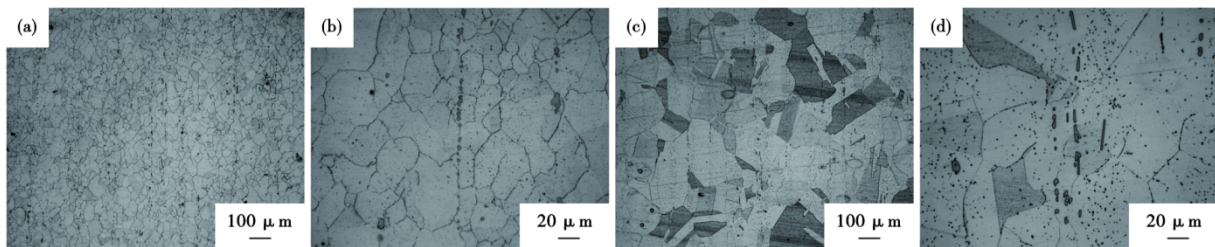


图 13 热轧厚板的金相图片:(a,b)热轧态,(c,d)固溶态  
Fig. 13 Metallographic images of hot-rolled plate : (a,b) as-rolled , (c,d) solution-treated

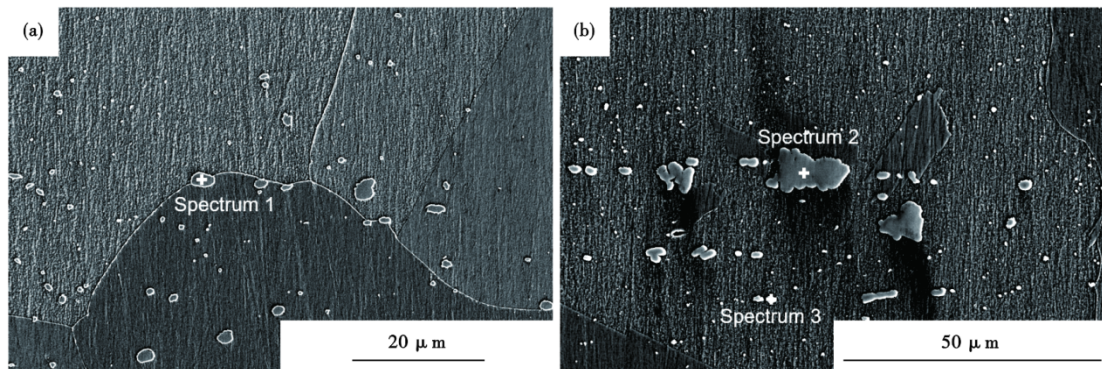


图 14 固溶态钢板内析出相的能谱点扫描  
Fig. 14 Point identification of precipitations in solution-treated steel plate

如图8(a)中的谱图3。锻坯和钢板中,主要存在的析出相类型有MX(Nb(C,N))和Z相,即使经过固溶处理,钢板内的析出相依然保持初始的分布特征,说明在固溶温度下析出相是稳定存在的。

### 3 结论

N08120是含Nb、Mo和N强化的镍基合金,Cr、Ni等合金比高,在整个制造过程中,材料内部有大量复杂的析出相,对材料的高温力学性能产生至关重要的影响。在N08120镍基合金厚板中,主要的析

出相类型为Z相,且伴有弥散的MX型析出相,二者沿轧制方向呈条带状分布。除此之外,在生产过程中,钢锭和锻坯中还分别发现有 $\sigma$ 相、 $M_{23}C_6$ 的析出,以及MX向Z相的过渡态。综合厚板的全流程生产工序,模铸过程钢锭内部散热慢,有利于NbN向Z相的转变,且钢锭表面在模冷过程中长期在中低温停留,发现有 $\sigma$ 相析出。而锻坯和钢板变形后均为空冷,主要析出相类型为Z相和MX相。在固溶热处理后,钢板内析出相种类和分布未发生明显变化,表明Z相和MX相热稳定性高,析出速率快。

### 参考文献

- [1] 杨浩,王方军,李采,等. 镍基高温合金的熔炼工艺研究进展[J]. 特殊钢, 2023, 44(3): 1-9.
- [2] 李莎,赵振铎,王贵平. N08800铁镍基合金热变形行为及组织演变[J]. 特殊钢, 2021, 42(5): 16-20.
- [3] 马骏,郑宏光,黄坚,等. N08810耐蚀合金200 mm厚连铸板坯纵向裂纹形成机理的分析[J]. 特殊钢, 2012, 33(3): 61-64.
- [4] 孙延永. HAYNES HR120合金的性能分析[J]. 机械制造与自动化, 2005, 34(2): 21-22.
- [5] 刘益民,张利祥,李俊. 哈氏合金HR-120制造800℃高温风机的试验研究[J]. 宝钢技术, 2017(6): 49-52.
- [6] 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.
- [7] 郝文慧,武敏,罗刚,等. Al, Ti, Nb, Mo含量对新型Ni-25Cr-20Co镍基合金中 $\gamma'$ 和 $\eta$ 析出相的影响[J]. 特殊钢, 2013, 34(2): 1-3.
- [8] Sawada K, Kushima H, Kimura K, et al. TTP diagrams of Z phase in 9 - 12% Cr heat-resistant steels[J]. ISIJ International, 2007, 47(5): 733-739.
- [9] Danielsen H K, Hald J. On the nucleation and dissolution process of Z-phase Cr(V, Nb)N in martensitic 12%Cr steels[J]. Materials Science and Engineering: A, 2009, 505(1-2): 169-177.
- [10] Cipolla L, Danielsen H K, Venditti D, et al. Conversion of MX nitrides to Z-phase in a martensitic 12% Cr steel[J]. Acta Materialia, 2010, 58(2): 669-679.
- [11] Danielsen H K, Hald J, Grumsen F B, et al. On the crystal structure of Z-phase Cr(V, Nb)N[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2006, 37(9): 2633-2640.
- [12] 张玉祥,王任甫,张由景,等. 23Cr-14Ni高氮奥氏体不锈钢 $\sigma$ 相析出行为[J]. 材料工程, 2022, 50(11): 135-144.
- [13] 孙威. 电站锅炉奥氏体耐热钢管接头中的 $\sigma$ 相[J]. 电焊机, 2020, 50(6): 16-25+132.
- [14] Kim M Y, Hong S M, Lee K H, et al. Mechanism for Z-phase formation in 11CrMoVNbN martensitic heat-resistant steel[J]. Materials Characterization, 2017, 129: 40-45.
- [15] Lee K H, Hong S M, Shim J H, et al. Effect of Nb addition on Z-phase formation and creep strength in high-Cr martensitic heat-resistant steels[J]. Materials Characterization, 2015, 102: 79-84.
- [16] 唐波,朱丽慧. 高温和应力作用下国产S30432钢中Z相的析出行为[J]. 机械工程材料, 2015, 39(5): 19-22.
- [17] Jin Xiao, Zhang Guodong, Xue Fei, et al. DIC/EBSD coupling analysis of microstructure evolution and strain localization during bending of Al-Li alloy[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2019, 48(3): 0716-0720.
- [18] 刘畅,邓彩艳,龚宝明,等. 组织不均匀性对TA15钛合金电子束焊接接头热影响区应变集中的影响[J]. 焊接学报, 2019, 40(9): 49-52+81.
- [19] Danielsen H K, di Nunzio P E, Hald J. Kinetics of Z-phase precipitation in 9 to 12 pct Cr steels[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2013, 44(5): 2445-2452.
- [20] Danielsen H K, Hald J. On the nucleation and dissolution process of Z-phase Cr(V, Nb)N in martensitic 12%Cr steels[J]. Materials Science and Engineering: A, 2009, 505(1-2): 169-177.