

镍基耐蚀 925 合金均匀化及固溶过程组织演变规律

李景阳, 董建新, 姚志浩, 张麦仓

(北京科技大学, 北京 100083)

摘要: 为研究 925 合金在均匀化及固溶过程中组织演变规律, 利用金相显微镜、扫描电镜和能谱分析等对经真空感应熔炼 (VIM) 和保护气氛下电渣重熔 (ESR) 双联工艺冶炼的 925 合金的原始铸态、均匀化态、锻态和固溶态的组织析出相进行分析。结果表明: 铸态组织中含有 TiN、MC、 γ' 相、 σ 相以及 η 相; 1160 °C 退火 5 h 可使 γ' 相、 σ 相及 η 相回溶, 退火 20 h 偏析基本消除; 在 950~1070 °C 固溶过程中, 主要析出相 $M_{23}C_6$ 在晶界析出量逐渐减少, 高于 1040 °C 时晶粒急剧长大。

关键词: 高温合金; 925 合金; 固溶; 均匀化

中图分类号: TG146.1⁺5

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)07-2080-07

随着能源的日益短缺, 越来越多的含有 Cl⁻、H₂S、CO₂ 等酸性腐蚀环境得到开采。生产中耐腐蚀性较好的镍基合金常用于生产油气开采设备。目前国内外常用的镍基耐蚀合金主要有 G3、Inconel 690、Incoloy 825、Incoloy 925 以及 Incoloy 945 等合金^[1]。其中 Incoloy 925 (简称 925) 合金是一种时效强化的镍基耐蚀高温合金, 具有良好的耐氧化、耐氢气泡腐蚀、裂隙腐蚀、晶间腐蚀、应力腐蚀等特性, 主要用于含 H₂S 的石油、天然气矿井开采设备, 以及硫酸、磷酸制造业, 海洋业的环境中^[2-4]。该合金的典型成分为 (C<0.03、Cr 19.5~22.5、Mo 2.5~3.5、Fe>22、Al 0.1~0.5、Ti 1.9~2.4、Cu 1.5~3、Ni 42~46, 质量分数, %), 主要是通过时效热处理析出晶体结构为 L1₂ 的 Ni₃(Al, Ti)相 (γ') 为强化相, Ni₃(Al, Ti)相与 fcc 结构的基体 γ 相存在一定的晶格错配度以达到共格强化的效果^[5], 同时 γ 基体中固溶了 Cr、Mo 等元素以加强合金强度。925 合金是在 825 合金基础上改进而来^[6], 提高了 Al、Ti 含量, 使合金的抗拉强度得到提高, 但 Ti 元素在 Ni 基合金中属于易发生元素偏析的元素, 增加 Ti 元素含量会导致合金的元素偏析更加严重, 因此会影响材料的热加工塑性, 需要研究 925 合金的均匀化情况^[7]。近几年, 关于 925 合金的研究主要集中于其耐腐蚀性能及其工程应用中与其他材料的性能对比等方面^[8,9]。尽管 925 合金已经在腐蚀环境的一些机械部件有所使用, 但国内外对 925 合金组织的研究较少, 目前有对 925 合金时效过程中组织演变规律以及

925 合金热加工工艺的研究^[10,11], 但对 925 合金铸锭组织、均匀化组织、锻态以及固溶组织演变的研究报道不多。因此, 本工作研究了 925 合金偏析、析出相等情况以及不同热处理状态组织演变规律。

1 实验

实验材料为经真空感应熔炼 (VIM) 和保护气氛下电渣重熔 (ESR) 双联工艺冶炼的 925 合金, 合金的化学成分(质量分数, %)为: Cr 19.94、C 0.0085、Al 0.42、Ti 1.86、Fe 26.02、Mn 0.299、Si 0.001、Cu 1.89、Mo 3.14、Ni 余量。本研究在 925 合金电渣锭 1/2 半径处取样, 利用线切割加工成 10 mm×10 mm×10 mm 的方样, 并进行均匀化退火, 根据热力学计算选择退火温度为 1160 °C, 退火时间分别为 5、10 以及 20 h。加热速度为 10 °C/min, 温度偏差为 ±2 °C。此外在 925 合金锻材上取样用于固溶热处理, 利用线切割加工成 Φ 10 mm×10 mm 的圆柱样, 利用箱式热处理炉进行不同温度固溶退火处理, 固溶温度为 950~1070 °C, 退火时间 1 h, 冷却方式为水冷。

利用光学金相显微镜和扫描电子显微观察分析 925 合金原始铸态和均匀化态组织的枝晶及消除情况、析出相大小及分布情况以及锻态和固溶态显微组织和析出相的情况; 利用能谱 (EDS) 仪分析各析出相成分及元素的偏析情况; 利用示差扫描量热仪 (DSC) 测量 925 电渣锭不同位置的析出相情况。将原始铸态、均匀化以及固溶热处理后的样品用 20% 硫酸+80% 甲

收稿日期: 2017-07-12

基金项目: 国家自然科学基金 (51571012)

作者简介: 李景阳, 男, 1991 年生, 硕士, 北京科技大学, 北京 100083, 电话: 010-62332884, E-mail: laverde@live.cn

醇溶液电解抛光，然后用 150 mL 磷酸+10 mL 硫酸+15 g 铬酐溶液电解侵蚀（电压 5 V）5 s 左右。此外，固溶热处理后的试样经打磨、抛光后，采用草酸饱和溶液电解浸蚀（电压 5 V）5 s 左右，通过光学显微镜观察分析合金显微组织，并根据 GB/T6394-2002 采用直线截点法统计合金晶粒尺寸。

2 结果与讨论

2.1 铸态显微组织

利用 JMatPro 软件可以计算 925 合金中可能存在的相及各相析出温度、含量^[12]。计算得到的相图结果见图 1。典型成分下 925 合金初熔温度和终熔温度分别为 1315 和 1387 °C，合金主要平衡析出相以 γ 相为主体，同时还含有碳化物相 (MC , $M_{23}C_6$)， σ 相、 η 相、 α -Cr 相和 γ' 相。图 2 为铸态 925 合金枝晶偏析组织。

由于 925 合金铸锭凝固速度较快，组织中一些平衡相并不一定能得到，这意味着热力学计算的相不一定存在于 925 合金铸锭的最终组织中。根据 JMatPro 计算结果，可以得出各析出相化学成分，见表 1。从热力学计算结果可以看出，该合金 σ 和 η 相析出的倾向性很大，因此在该合金进行服役应用过程中，要注意这些 TCP 相，尤其是 σ 相析出的动力学行为。

通过观察 925 合金的铸态显微组织，实验中发现相较于中心和 1/2 半径处枝晶，边缘处枝晶不够规整，并且二次枝晶不发达。测量不同位置的二次枝晶间距得到中心和 1/2 半径处二次枝晶间距所差无几，在 60~100 μm 的范围内。图 2b 中白色区域为枝晶间，含有较多的析出相。通过对比发现边缘处枝晶间析出相较少，这是因为电渣铸锭凝固过程中边缘处过冷度较大，相较于中心部位组织凝固快，因此元素从固液界面偏聚到液相的含量较少，在完全凝固后边缘处枝晶间形成的析出相就相对较少。

根据 JMatPro 热力学软件计算得到的 925 合金凝固过程中元素在液相中随温度变化再分配情况，如图 3 所示。可以看出 Ti、Mo 2 种元素在液相中的含量随着凝固过程的进行增大，Cr、Fe 元素在液相中的含量随凝固过程而减少。在凝固后期，液相含量为 5% (质量分数) 左右时可以看出 Ti、Mo 等元素在液相中含量达到最大值后又发生了明显转折，可能是在 925 合金铸锭凝固后期发生了主要由这些元素构成的析出相的析出行为。结合凝固后期的计算相图可以得出：925 合金铸锭在凝固过程中析出了 MC 、 σ 相、 γ' 相以及 η 相，并且这些相均在枝晶间析出。表 2 为实验中 925 合金铸锭不同位置偏析情况，Al、Ti、Mo、Ni 为正偏析元素，Cr、Fe 负偏析，其中 Ti 元素的偏析最为严重，在均匀化中应着重消除 Ti 元素的偏析。

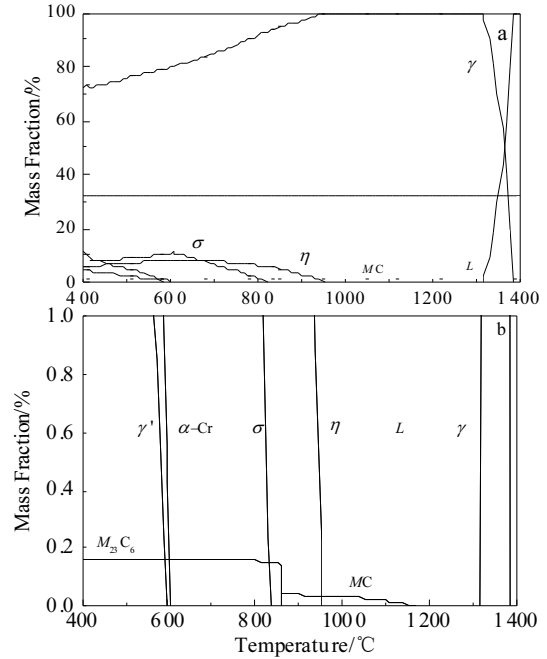


图 1 925 合金平衡相图及其局部放大图

Fig.1 Phase diagram calculated by JMatPro software of 925 alloy(a) and its partial magnification (b)

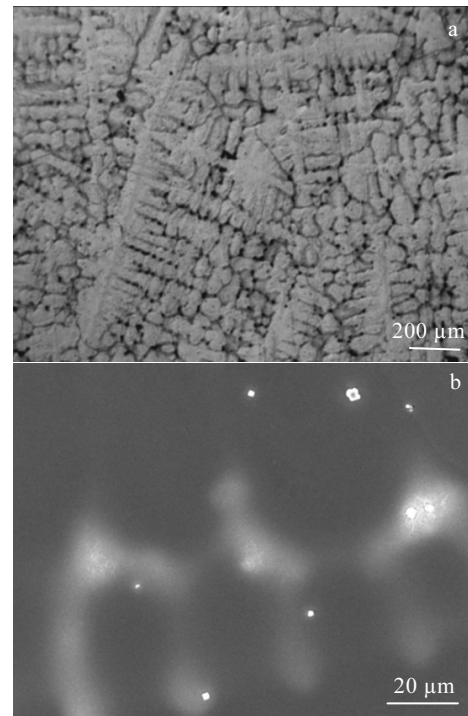


图 2 铸态 925 合金枝晶偏析组织

Fig.2 Microstructures of interdendritic segregation of as-cast 925 alloy: (a) OM image and (b) SEM image

表 1 析出相的化学成分

Table 1 Composition of precipitation phases

Phases	Mass fraction, ω/%							Redissolution temperature/°C
	C	Cr	Ni	Fe	Ti	Mo	Al	
$M_{23}C_6$	5.15	71.16	2.00	2.00	Trace	19.72		862.7
MC	18.55	Trace	-	-	80.70	Trace		1168
σ	-	44.45	13.63	23.26	-	18.65		870
η	-	Trace	77.44	0.91	20.93	-		959.4
γ'	-	Trace	80.36	0.84	12.43	Trace	5.01	467.6

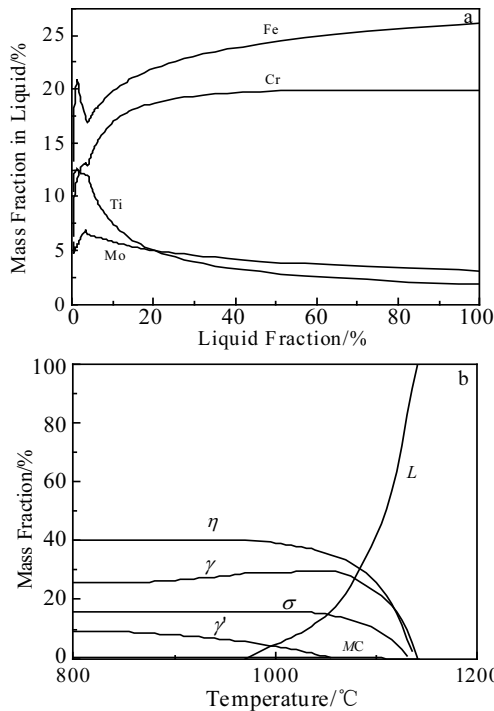


图 3 925 合金凝固过程中元素再分配计算曲线及凝固中液相分数为 5% 时计算相图

Fig.3 Calculated curves of element redistribution of 925 alloy during solidification (a); calculated dependences of precipitation phases when liquid fraction is 5% in solidification (b)

图 4 为 925 合金铸锭 1/2R 处枝晶间析出相，图 4a 中白色亮点为 TiN 相，在枝晶间处观察到长针状 η 相 (Ni_3Ti) 和方块状 MC 相 (TiC)；图 4b 中存在长针状 η 相、块状 σ 相 (富含 Mo、Cr)，此外图 4a、图 4b 中白色细小的颗粒状 γ' 相形貌如图 4c 所示。凝固过程中 Ti、Mo 元素偏聚到枝晶间溶液中而浓度增加，因此易形成富 Ti 的析出相 TiN、MC、 η 相和 γ' 相以及富 Mo 的 σ 相。

为了进一步研究 925 合金相转变规律，利用差示扫描量热法 (DSC) 测定 925 合金铸锭不同部位焓变随温度变化情况。由于降温过程受过冷度影响，为此图 5 给出了升温过程合金中析出相回溶的 DSC 曲线^[13]。

表 2 925 合金电渣锭不同位置偏析系数

Table 2 Segregation coefficients of different positions in as-cast 925 alloy

Region	Al	Ti	Cr	Fe	Ni	Mo
Center	1.28	3.37	0.90	0.81	1.08	1.33
1/2R	1.08	2.90	0.91	0.84	1.06	1.23
Edge	1.11	2.30	0.94	0.88	1.04	1.28

结合图 3 可知，在凝固后期 1100 °C 附近析出相以 η 相为主，因此图 5 中 3 条曲线 1100 °C 附近的吸收峰代表 η 相，可以看出铸锭边缘处 η 相峰最为平直，表明此处 η 相含量最少。这是因为凝固过程中边缘处冷速较快，中心处冷速慢，并处于凝固后期，相较于边缘处，Ti 元素在枝晶间溶液中偏析严重，容易生成更多的 η 相。在 1190 °C 附近有个小峰，结合合金相图，对应为 MC 相。

通过对经真空感应熔炼和保护气氛下电渣重熔双联工艺冶炼的 925 合金原始铸态组织观察可知，925 合金铸态组织中 Ti、Fe、Mo 元素偏析较为严重，其中 Ti、Mo 元素主要富集在枝晶间。同时铸态组织中相析出以晶间析出的方式为主，包括 TiN、MC、 σ 相、 γ' 相以及 η 相。通过 DSC 测试以及 JMatPro 计算均表明枝晶间 η 相熔点约为 1070 °C，DSC 测试结果还表明铸锭枝晶间 η 相含量从铸锭中心至边缘逐渐减少。

2.2 均匀化态显微组织

由于镍基耐蚀合金合金化程度高，因此对铸锭进行均匀化退火热处理对后续开坯工序尤为重要，利用扫描电子显微镜对不同均匀化工艺的样品进行微观组织观察并利用能谱分析仪测量不同条件下的偏析情况。

如图 6 所示，在背散电子射模式观察到 1160 °C 退火 5 h 后仍存在枝晶痕迹，退火 10 h 后二次枝晶痕迹已不明显，退火 20 h 后枝晶痕迹基本消除。这表明 925 合金铸锭经 1160 °C 退火 20 h 后，元素偏析情况得到了很大的改善。图 6 左上角为 1160 °C 退火 5 h 的显微组织。可以发现除 TiN 和少部分 MC 相夹杂外，其它析出相得到消除。根据表 1 可知， σ 相、 γ' 相以及 η 相在

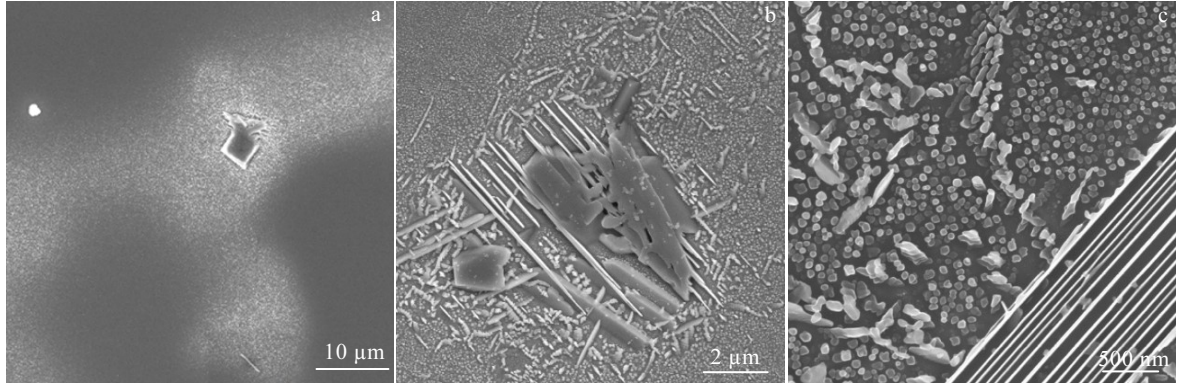


图 4 925 合金铸锭 1/2R 处枝晶间析出相

Fig.4 Interdendritic precipitated phases of as-cast 925 alloy at the center: (a) η and MC phase; (b) η and σ phase; (c) γ' phase

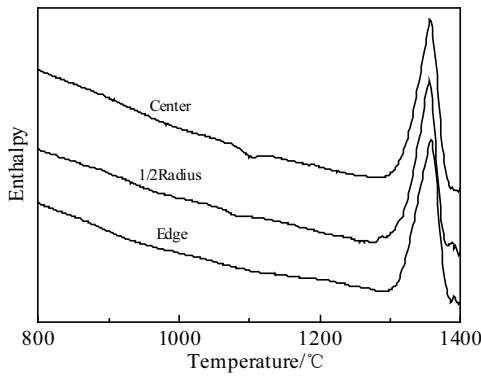


图 5 925 合金铸锭不同位置 DSC 测量结果

Fig.5 DSC measurements of different positions in 925 alloy ingot

平衡相图中的回溶温度较低，在 1160 °C 退火 5 h 的条件下，枝晶间 σ 相、 γ' 相以及 η 相均已完全回溶，基体组织中主要剩余 TiN 和少量 MC 相夹杂。

利用能谱分析仪测定了退火后在枝晶干、枝晶间的 Ti、Cr、Co、Al、Mo 等元素的含量并且计算了残余偏析指数，原始偏析较大的 Ti、Fe 元素残余偏析指数结果如图 7 所示。一般残余偏析指数降到 0.2 可认为基本消除偏析^[14]。根据图 7a 可以看出，尽管 Ti 元素偏析情况最为严重，但 1160 °C 退火 5 h 基本可以认为消除了其偏析；根据图 7b 可以看出，按照 Fe 元素来看消除偏析至少需要退火 10 h，这可能与 Fe 含量在合金中所占比例较大有关。

尽管在 1160 °C 退火 5 h 的条件下，原枝晶间 σ 相、 γ' 相以及 η 相均已完全回溶，退火 10 h 可以使偏析元素的残余偏析指数降到 0.2 以下，但结合均匀化后枝晶形貌图 6 判断，1160 °C 保温 20 h 对枝晶偏析的消除效果更好。

2.3 固溶处理组织

固溶热处理是沉淀硬化型镍基耐蚀合金在锻造成型之后需要进行的重要工序，一方面固溶过程可以使组织中析出相回溶到基体中，以便在时效过程析出足够多强化相；另一方面固溶过程可以改变合金晶粒度，对合金性能产生影响。因此，对 925 合金不同固溶制度下微观组织进行了观察。

如图 8a 所示，925 合金原始锻态的 SEM 照片中，较大的析出相为 TiN 相，尺寸为数微米，呈圆形或六边形，锻态组织中还存在一些 MC (TiC) 相。原始锻态组织中晶界干净，无明显析出相。图 8b 中在晶界处析出了很多尺寸在 500 nm 以下的析出相，根据 EDS 结果，这些细小析出相成分为 5.6 C、21.0 Cr、5.9 Mo、24.4 Fe、2.0 Ti、41.0 Ni (质量分数，%)。因此结合 JMatPro 计算结果可以确定同时富集 Mo 和 C 元素析出相为 $M_{23}C_6$ 相。此外，在图 8b 中还观测到晶界存在不连续析出细小方形 MC 相，文献[15]指出在固溶处理时，由于扩散的不均匀性，导致晶界内 C 含量高于晶粒而在晶界上容易弥散析出 MC 相，有利于钉扎晶界；如图 8c 所示，当固溶温度升高到 1020 °C，晶界上析出相相对图 8b 中晶界析出相明显减少，尺寸变小；从图 8d 中可以观察到，固溶温度升高到 1040 °C 后，晶界上不存在明显析出相。

图 9 为合金不同固溶温度条件下的金相显微组织。925 合金原始锻态组织晶粒细小，测量得出其平均直径为 24 μm ，晶粒度在 7.5 级左右，金相组织中存在孪晶。当固溶温度为 980 °C 时，合金晶粒尺寸较小；当固溶温度为 1020 °C 时，部分晶粒开始长大，并出现混晶组织；当固溶温度升到 1040 °C 时，晶粒进一步长大。

对 925 合金在不同温度固溶处理的晶粒度统计如图 10 所示。结果表明，在温度低于 1020 °C 固溶处理

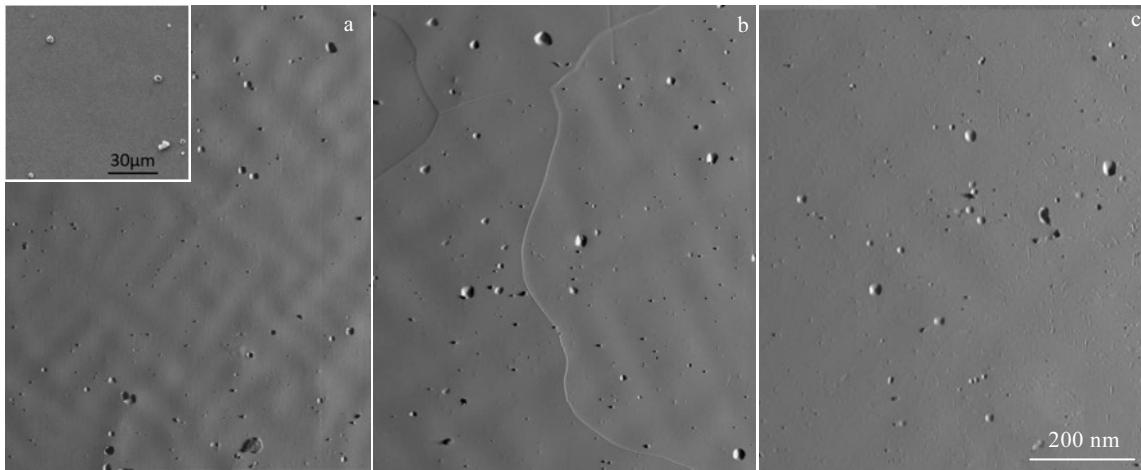


图 6 1160 °C 退火不同时间后枝晶形貌以及析出相情况

Fig.6 Interdendritic segregation of homogenized 925 alloy annealed at 1160 °C for different time: (a) 5 h, (b) 10 h, and (c) 20 h

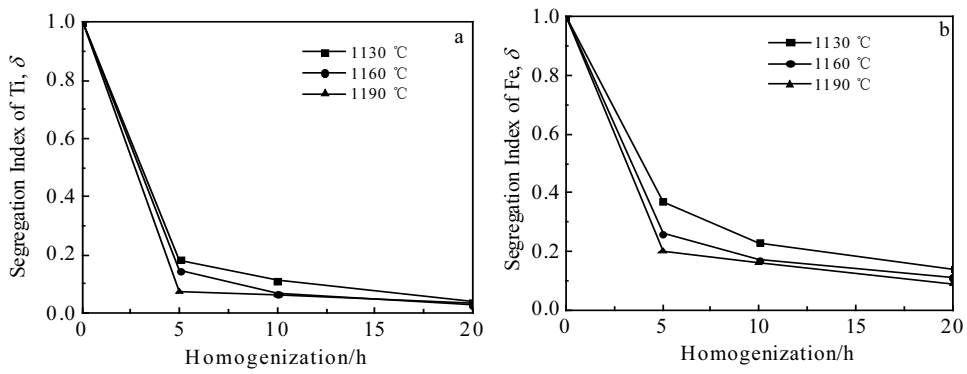


图 7 925 合金均匀化后 Ti 和 Fe 残余偏析指数

Fig.7 Ti (a) and Fe (b) segregation indices of 925 alloy after homogenization

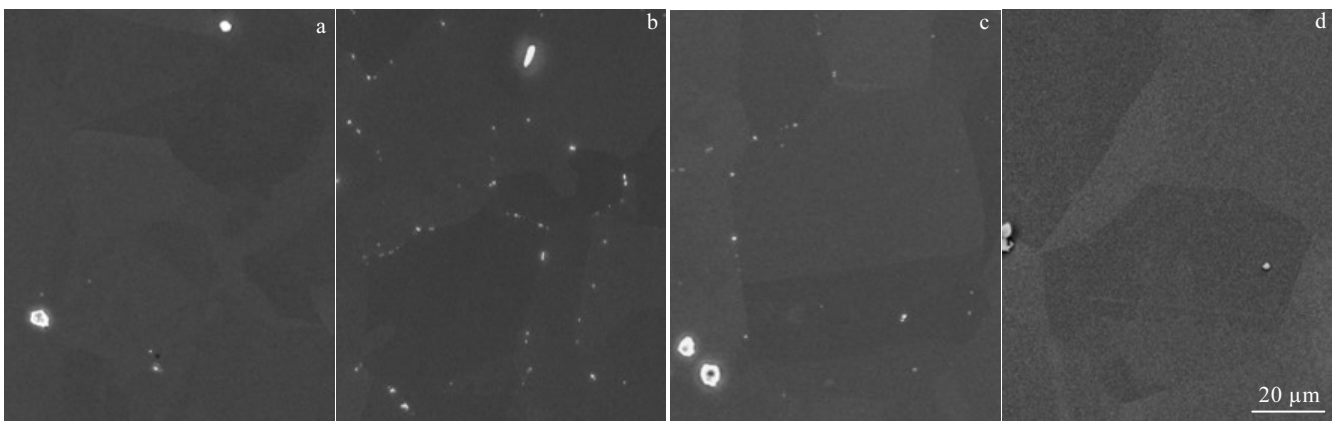


图 8 925 合金锻态及不同温度固溶 1 h 的 FSEM 显微组织

Fig.8 FSEM images of as-forged 925 alloy (a) and 925 alloy with 1 h solution treatment at different temperatures: (b) 980 °C, (c) 1020 °C, and (d) 1040 °C

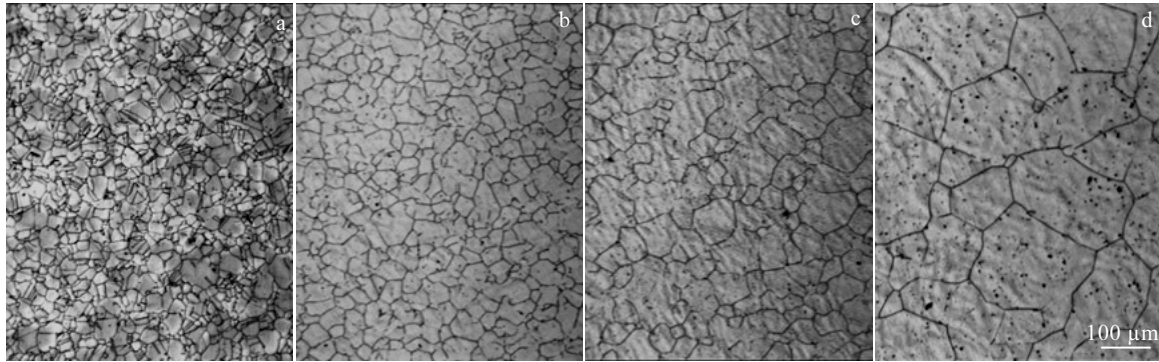


图9 925 合金锻态及不同温度固溶 1 h 的 OM 照片

Fig.9 OM images of as-forged 925 alloy (a) and 925 alloy with 1 h solution treatment at different temperatures: (b) 980 °C, (c) 1020 °C, and (d) 1040 °C

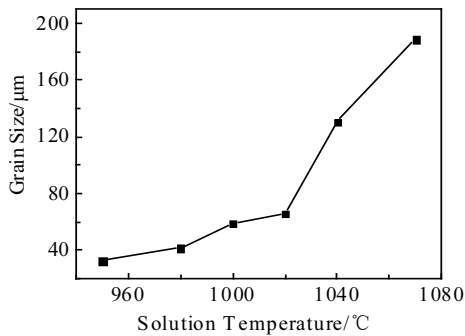


图10 不同固溶处理温度下晶粒尺寸

Fig.10 Effect of solid solution temperature on grain size

时, 晶粒尺寸以较低速率增长, 当固溶温度大于 1040 °C, 晶粒尺寸增长加快。晶粒长大过程中的晶界迁移是一个热激活过程, 因此, 温度升高会促进晶粒长大。晶界处的溶质杂质和析出相可以降低晶界迁移速率。在 950~1070 °C 范围内, 随着固溶温度的升高, 在晶界处细小析出相逐渐减少, 析出相对晶界迁移的抑制作用减小, 导致晶粒长大, 尤其在固溶温度大于 1040 °C 时, 晶界上析出相基本回溶, 晶粒迅速长大。

3 结 论

1) 925 合金铸态组织中, Al、Ti、Mo 等元素富集在枝晶间, Cr、Fe 等元素主要富集在枝晶干, 主要析出相在枝晶间析出, 包括 TiN、MC、 σ 相、 γ' 相以及 η 相。

2) 1160 °C 均匀化退火 5 h 可以使铸态低熔点有害相 σ 相、 η 相以及 γ' 相完全回溶, 但初熔相 TiN、MC 仍存在。1160 °C 均匀化退火 20 h 可基本消除枝晶元素偏析。

3) 925 合金在 950~1070 °C 固溶过程中, 晶界上

弥散析出 $M_{23}C_6$ 相以及细小 MC 相, 阻碍晶粒长大, 当固溶温度大于 1040 °C, 晶界析出相基本回溶, 晶粒尺寸急剧长大。

参考文献 References

- [1] McCoy S A, Hereford U K, Puckett B C. *Balance*[J], 2002, 14(5): 16
- [2] Zhang Yubi(张玉碧), Yang Xiaoliang(杨晓亮), Gao Xiaoli(高小丽) *et al. Journal of Functional Materials (功能材料)*[J], 2017, 48(4): 4168
- [3] Haeberle T, Kovach P. *Spe Production Engineering*[J], 1988, 3(4): 574
- [4] Francis E M, Grant B M B, da Fonseca J Q *et al. Acta Materialia*[J], 2014, 74(4): 18
- [5] Amiri A, Bruschi S, Sadeghi M H *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2013, 562: 77
- [6] Haeberle T, Kovach P. *SPE Production Engineering*[J], 1988, 3(4): 574
- [7] Dong Jianxin(董建新), Li Linhan(李林翰), Li Haoyu(李浩宇) *et al. Acta Metallurgica Sinica(金属学报)*[J], 2015, 51(10): 1207
- [8] Pound B G, Becker C H. *Journal of the Electrochemical Society*[J], 1991, 138(3): 696
- [9] Wang Chunguang(王春光), Wang Dongzhe(王东哲), Liu Wei(刘微). *Materials Review(材料导报)*[J], 2014, 28(14): 121
- [10] Ganesan P, Clatworthy E F, Harris J A. *Corrosion*[J], 1988, 44(11): 827
- [11] Shi Z, Yan X, Duan C. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2015, 652: 30
- [12] Yu Qiuying(于秋颖), Dong Jianxin(董建新), Zhang Maicang(张麦仓). *Rare Metal Materials and Engineering (稀有金属)*

- 材料与工程[J], 2010, 39(5): 857
- [13] Fang Jiao(方 姣), Liu Chenze(刘琛仄), Liu Jun(刘 军) *et al.* *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2015, 25(12): 3352
- [14] Wang Jue(王 珏), Wu Mao(吴 贲), Dong Jianxin(董建新). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(9): 1908
- [15] Yao Zhihao(姚志浩), Dong Jianxin(董建新), Zhang Maicang(张麦仓). *Transactions of Materials and Heat Treatment* (材料热处理学报)[J], 2011, 32(7): 44

Microstructure Evolution of 925 Alloy During Homogenization and Solution Treatment

Li Jingyang, Dong Jianxin, Yao Zhihao, Zhang Maicang
(University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: In order to investigate the microstructure evolution of 925 alloy during homogenization and solution treatment, nickel-based 925 alloy ingots were prepared by vacuum-induction-melting and electroslag-remelting and homogenization and solution tests were carried out. The microstructure and precipitations of the samples were studied by optical microscopy, scanning electron microscopy, and energy dispersive spectroscopy. The results show that there are phases including TiN, MC, σ phase, γ' phase and η phase in the ingots, and σ phase, γ' phase and η phase can be remelted at 1160 °C for 5 h. After homogenization at 1160 °C for 20 h, this segregation can be almost eliminated. In solution treatment temperature range from 950 °C to 1070 °C, the amount of grain boundary precipitation $M_{23}C_6$ decreases gradually, and the grain size increases quickly.

Key words: superalloy; 925 alloy; solution treatment; homogenization

Corresponding author: Li Jingyang, Master, School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, P. R. China, Tel: 0086-10-62332884, E-mail: laverde@live.cn