

镍基耐蚀合金 028 平衡相的析出行为

孟凡国, 董建新, 张麦仓, 姚志浩

(北京科技大学 高温材料及应用研究室, 北京 100083)

摘 要: 为了给冶炼成分设计、热加工工艺和热处理制度提供理论依据, 利用扫描电镜(SEM)和热力学计算软件 Thermo-Calc 对 028 合金中析出相的特征进行观察和元素含量变化对其影响进行计算分析, 并给出主要元素的合理控制范围。结果表明: 不同状态的 028 合金晶内和晶界会析出 σ 相, 720 °C 时效 1 000 h 后会析出大量针状 σ 相; 028 合金的主要平衡相为 γ 、 $M_{23}C_6$ 、 σ 和 α -Cr 相; 碳含量的增加可以显著地提高 $M_{23}C_6$ 的析出量和析出温度, 碳含量应控制在 0.02%(质量分数)以内; 随着 Cr 和 Mo 含量的增加, σ 相的析出量增多, 析出温度升高, 由于 σ 相是有害相, Cr 和 Mo 的含量需分别控制在 26.5%和 3.5%以内; 初始 Cr 和 Mo 含量增加, 基体 γ 相固溶的 Cr 和 Mo 含量也增加, 初始 Cr 和 Mo 含量应分别控制在 26.5%~27.5%和 3.0%~4.0%之间。

关键词: 028 合金; 析出相; 热力学计算; 析出温度

中图分类号: TG142.71

Precipitation behavior of equilibrium phases in nickel-based corrosion resistant alloy 028

MENG Fan-guo, DONG Jian-xin, ZHANG Mai-cang, YAO Zhi-hao

(High Temperature Materials Research Laboratory, University of Science and Technology Beijing,
Beijing 100083, China)

Abstract: In order to provide theoretical guidance for smelting component design, hot working and heat treatment, precipitated phases in 028 alloy were observed by scanning electron microscopy (SEM) and the effects of element contents on them were studied by Thermo-Calc software, and the reasonable control ranges of the main elements were given. The results show that σ phase precipitates at intragranular and grain boundaries of 028 alloy in different states, a lot of spiculate σ phase precipitates after aging at 720 °C for 1 000 h; the main equilibrium precipitated phases of 028 alloy include γ , $M_{23}C_6$, σ and α -Cr phases, the increase in carbon content can significantly improve the precipitation amount and precipitation temperature of $M_{23}C_6$, the carbon content should be controlled within 0.02% (mass fraction); with the increase of Cr and Mo contents, the precipitation amount and precipitation temperature of σ phase increase, because the σ phase is harmful phase, Cr and Mo contents should be controlled within 26.5% and 3.5%, respectively; with the initial Cr and Mo content increasing, Cr and Mo contents solid-soluted in the matrix γ phase increase, and the initial Cr and Mo contents should be controlled between 26.5%~27.5% and 3.0%~4.0%, respectively.

Key words: 028 alloy; precipitated phase; thermodynamic calculation; precipitation temperature

镍基耐蚀合金 028 是一种含超低碳、高铬以及添加适量钼、铜的铁-镍-铬基耐蚀合金^[1]。该合金是为在强腐蚀介质中使用而开发的, 具有抗氯离子应力腐

蚀开裂、抗点蚀、抗缝隙腐蚀和许多腐蚀性溶液的能力^[2~5], 还具有良好的耐硫酸、耐磷酸性, 对各种酸液均有一定的耐蚀性。

基金项目: 国家高技术研究发展计划重点资助项目(2013AA031005)

收稿日期: 2013-06-17; **修订日期:** 2013-11-06

通信作者: 孟凡国, 博士研究生; 电话: 010-62332884; E-mail: mengfanguo85@163.com

028 合金广泛应用于化工设备、输油、输气管道、原油和天然气的冷却器、硫酸与磷酸的生产和处理设备、酸洗设备、热交换器及氟化物的生产设备^[6]。近年来,028 合金作为油井管材料在含硫的油气井中被广泛应用^[7-8]并获得好评。

油井管的制造可以分为以下流程:先冶炼浇注成铸锭,然后将铸锭均匀化后开坯锻造,将锻锭进行热挤压,再固溶退火、冷加工、固溶退火,最后冷加工到所需要的外径和壁厚。管材在热加工(包括锻造和热挤压)过程中都要经历较长的加热保温过程,通常在 700~1 000 °C 的温度区间内,028 合金易形成析出相,在晶界和晶内析出碳化物和 σ 相,使抗晶间腐蚀性能下降^[9]。通过选择合理的热加工和热处理工艺获得析出较少的组织,进而提高合金的使用性能,需要掌握平衡相的析出规律^[10-11]。高温合金中主要合金元素含量的变化对其显微组织、组织稳定性及最终性能有很重要的影响。

JUHLIN 等^[12]研究了 028 合金在酸性环境下的局部腐蚀行为,结果表明点蚀当量值从 39 增加到 42 时,028 合金在氯离子溶液中临界点蚀温度也相应增加,其抗点蚀性能增强。林毅等^[13]研究了 028 合金的点腐蚀和晶间腐蚀,研究得到析出相与腐蚀性能有密切的关系。鲜宁等^[14]研究了在 H_2S/CO_2 环境下析出相对 028 合金耐应力腐蚀开裂性能的影响,发现当析出相附近贫 Cr 区的 Cr 含量低于某个临界值时,该区域会由于不能形成有效的钝化膜而发生局部腐蚀,导致 028 合金应力腐蚀性能下降。国内外关于 028 合金的腐蚀性能的研究较多,但对其析出相的析出规律和合金元素含量对析出相的影响研究很少。

鉴于此,本文作者从热力学计算的角度研究不同合金元素与平衡相的析出量与析出温度的关系,从而为合金的成分设计、析出相的控制以及在后续的热加工工艺和热处理制度的制订方面提供重要的理论依据。主要通过冶金和材料热力学数据库计算软件 Thermo-Calc^[15-17]分析 028 合金中可能析出的平衡相及合金的化学成分对各相析出规律的影响,这对该合金在成分设计、析出相的控制以及后续热加工工艺和热处理制度的选择等方面具有重要的指导意义。

1 实验

在本研究中分别采用不同状态的 028 合金材料,其化学成分如表 1 所列。

表 1 028 合金的主要化学成分

Table 1 Main chemical composition of 028 alloy (mass fraction, %)

C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Cu	Fe
0.01	0.25	0.98	26.72	31.97	3.39	1.04	Bal.

将锻态、热挤压态和冷轧态试样沿半径长线切割为 10 mm×9 mm×8 mm 的块状试样,试样的表面即为原始试样的横截面,将表面用金相砂纸 2000 号打磨并进行机械抛光,然后在 10%(质量分数)草酸溶液中进行电解浸蚀,电压为 5 V。经 720 °C 时效 1 000 h 处理后的冷轧态试样用 3%的草酸盐进行电解浸蚀,电压为 3 V。不同状态样品通过 Cambridge S-360 型扫描电子显微镜观察析出相,同时利用扫描电镜上配备的能谱分析仪对冷轧态和时效处理后的样品析出相成分进行分析。

使用冶金和材料热力学数据库计算软件 Thermo-Calc 与相应的镍基高温合金数据库进行热力学模拟计算。通过系统中各相热力学特征函数的严格热力学关系,建立热力学模型,将相图和各种热力学数据联系起来,从而计算出系统中所有热力学信息。将表 1 中 028 合金成分作为 Thermo-Calc 软件的输入条件,在改变一个元素含量时,其他元素含量均采用典型成分值。分析预测合金中可能析出的平衡相及合金化学成分的差异对各相析出规律的影响。

2 结果与讨论

2.1 028 合金析出相特征

图 1(a)~(c)所示分别为 028 合金锻态、热挤压态和冷轧态的析出相形貌和冷轧态成品管的析出相能谱。从图 1(a)和(b)可以看出,028 合金锻态析出相呈颗粒状,且数量多、尺寸较大;热挤压态的 028 合金析出相呈颗粒状,数量多,尺寸较小;由图 1(c)可以看出,028 合金冷轧态的成品管析出相数量最少,但是尺寸有所增大,析出相仍然呈颗粒状;由图 1(d)能谱可知,冷轧态析出相主要含有 Fe、Ni、Cr 和 Mo 元素,据文献[18-19],此析出相主要是 σ 相,在晶界和晶内析出的 σ 相会严重降低合金的抗腐蚀性能,大量 σ 相析出可使合金的冲击韧性下降。

图 2 所示为 028 合金冷轧管经过 720 °C 时效 1 000 h 后析出相的形貌、能谱和 XRD 谱。从图 2 可以看出,经时效处理后,028 合金的晶界出现块状析出相,晶内有较多的针状析出相,由能谱分析可知,析出相主

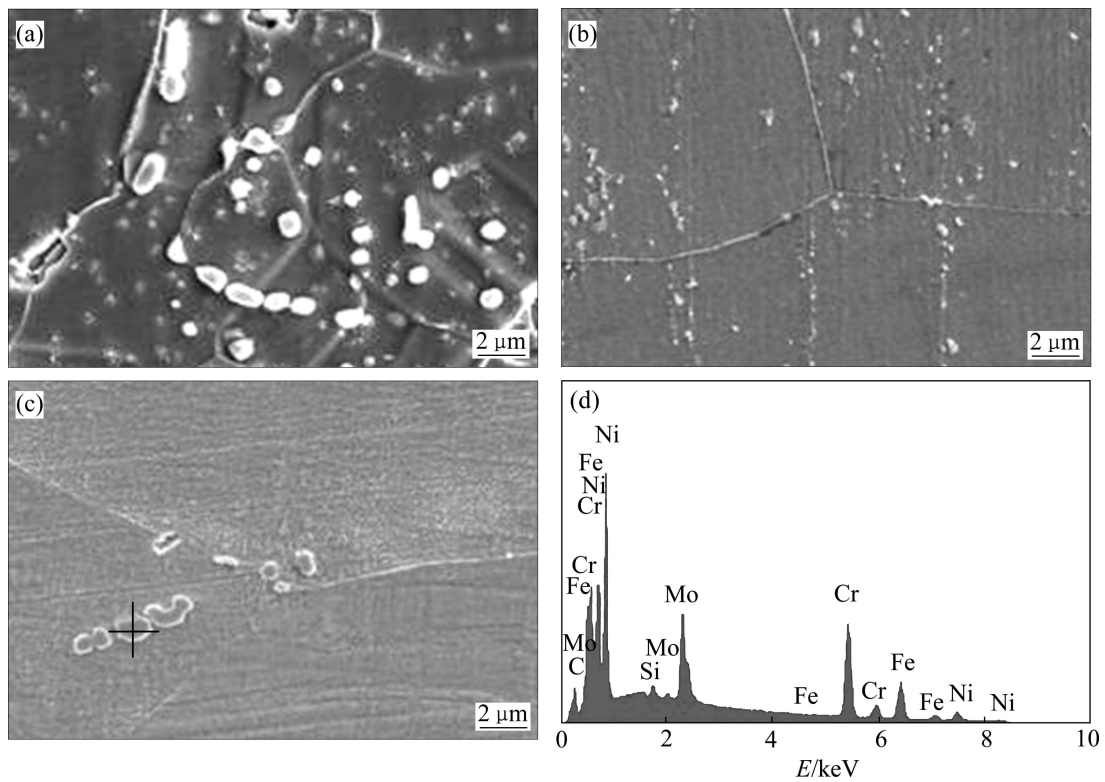


图 1 不同状态的析出相形貌和冷轧态能谱

Fig. 1 Morphologies of precipitated phase in different states and EDS analysis diagram of cold-rolled state: (a) Forging state; (b) Extrusion state; (c) Cold-rolled state; (d) EDS pattern of cold-rolled state

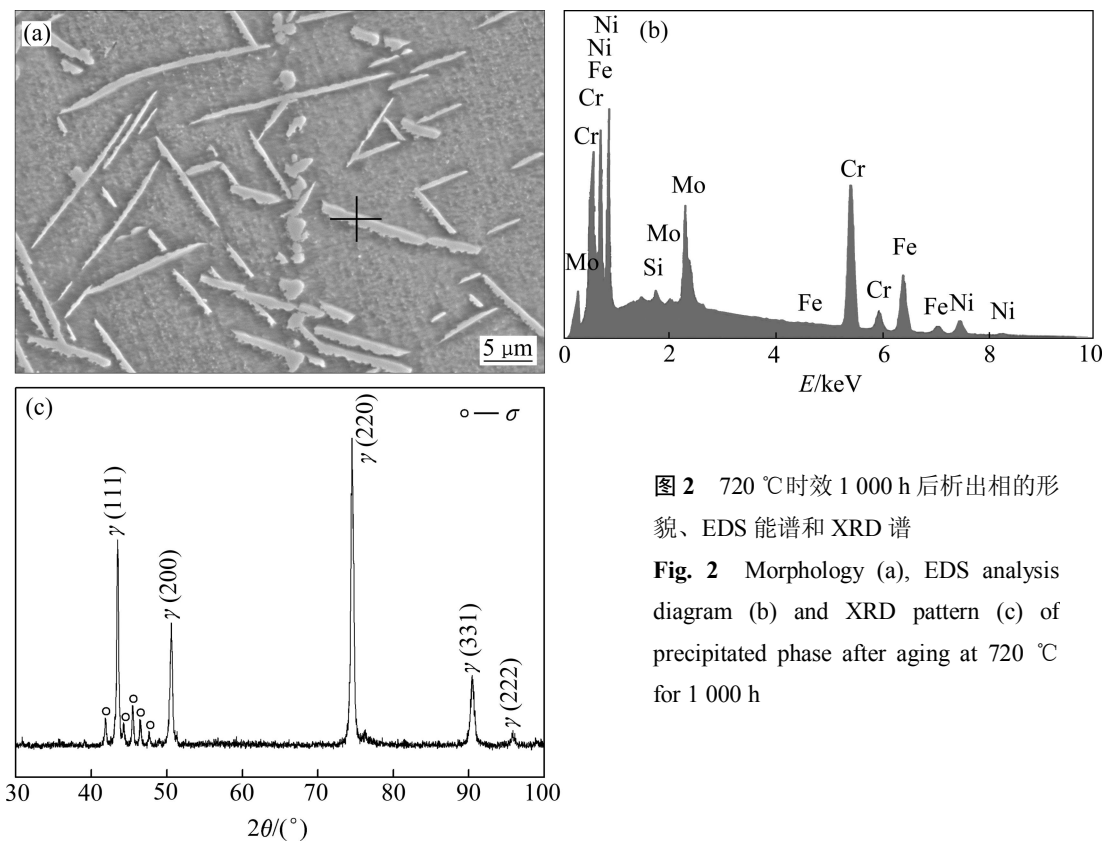


图 2 720 °C 时效 1 000 h 后析出相的形貌、EDS 能谱和 XRD 谱

Fig. 2 Morphology (a), EDS analysis diagram (b) and XRD pattern (c) of precipitated phase after aging at 720 °C for 1 000 h

要含 Fe、Ni、Cr、Mo 和 Si 元素(0.22%Si, 36.74%Cr, 31.68%Fe, 23.70%Ni, 7.67%Mo), 并且 Cr、Mo 元素含量相对基体增加, 而 Fe、Ni 元素含量相对基体减少。对 XRD 谱的进一步分析可知, 此析出相主要是 σ 相, 其晶体类型为体心四方结构, 晶格常数是 $a=b=0.880$ nm, $c=0.460$ nm, 这与文献[18–19]报道的结论一致。

从以上实验结果看, 析出相存在于 028 合金冶炼、锻造、挤压、冷轧的各个阶段, 因此为了更好地控制 028 合金的析出相, 需要从合金的设计和生产加工方面综合考虑, 而合金的设计就需要研究合金元素对平衡析出相的影响。因此, 研究合金元素对平衡析出相的影响具有重要意义。

2.2 028 合金的热力学平衡相

合金系的各组元按质量分数输入, 数据库为 Ni 基数据库。选取表 1 所列 028 试验合金的典型成分, 利用 Thermo-Calc 软件计算合金中可能存在的平衡态时的析出相及其析出、溶解温度及各相的质量分数。计算结果见图 3, 图 3(b)所示为图 3(a) 的局部放大图。

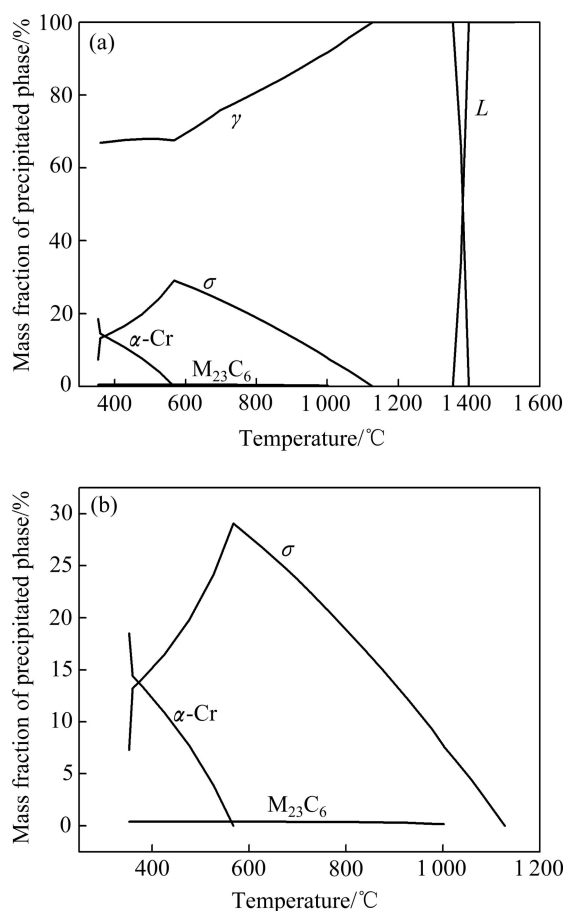


图3 028合金平衡相析出量与温度的关系及局部放大图

Fig. 3 Relationship between precipitation amount of 028 alloy equilibrium phases and temperatures (a) and its partial magnification (b)

由图 3 可知, 合金中的平衡相主要有基体 γ 相和 $M_{23}C_6$ 等碳化物, 此外还有 σ 相和 α -Cr 相。由计算结果可知, 该典型成分合金所对应的初熔温度和终熔温度分别为 1 356 °C 和 1 400 °C, 凝固温度范围只有 44 °C。1 127~1 355 °C 之间只有奥氏体基体相。因此, 固溶温度为 1 180 °C 的平衡态组织中只有 γ 相。平衡相中碳化物含量非常低, 基本在 10^{-3} 数量级以下, 其中 $M_{23}C_6$ 开始析出温度较高, 约为 1 001 °C。而 α -Cr 相的析出温度相对较低, 约为 567 °C。由于热力学计算结果为稳定的平衡相, 因此, σ 相可能在合金长期时效过程中逐渐析出。 σ 相的开始析出温度为 1 099 °C, 在 569 °C 时析出量最多。

表 2 给出了 700 °C 各平衡析出相的种类及其对应的化学成分。由表 2 可以看出, Fe、Ni 和 Cr 是 028 合金基体 γ 相的主要组成元素; 700 °C 时 Cr 和 Mo 在 $M_{23}C_6$ 中占有很大比例, 是其主要组成元素, 其中, Cr 元素含量是基体的 3 倍多, 所以, $M_{23}C_6$ 是富 Cr 相; 700 °C 时, σ 相中 Cr 和 Mo 含量相对基体中的 Cr 和 Mo 含量大幅增加, 而 Fe 和 Ni 的含量则相对基体有所降低, 同时 Si 元素的含量相对基体也略有降低, 说明 σ 相可能是富含 Fe、Cr、Mo、Ni 和 Si 元素的相。这对于研究 028 合金在时效过程中析出相的种类和化学成分及组成提供了重要的理论依据。

表 2 700 °C 时 028 合金平衡相的种类及成分

Table 2 Type and composition of 028 alloy equilibrium phases at 700 °C

Phase	Mass fraction/%					
	C	Cr	Fe	Mo	Ni	Si
γ	Trace	21.48	37.85	1.03	39.03	0.60
$M_{23}C_6$	5.17	70.51	3.42	18.57	2.33	—
σ	—	45.74	29.84	11.97	12.31	0.14
α -Cr	Trace	77.81	19.06	1.58	1.45	0.10

2.3 028 合金凝固过程元素的再分配规律

为了研究 028 合金在凝固过程中的元素偏析情况, 利用 Thermo-Calc 软件中 Schell-Gulliver 模型, 模拟计算了 028 合金非平衡凝固过程中元素随温度和液相含量变化的再分配规律。从图 4 中可以看出, 随着液相质量分数的减小, Mo、C 和 Cr 元素在液相中的含量呈增加趋势, 并且当液相质量分数减小至 12% 时, 它们在液相中的含量增加的速度明显加快, 而随着液相质量分数的减小, Si 元素在液相中的含量先增加后逐渐降低, 并且当液相质量分数减小至 12% 时 Si

元素在液相中的含量达到最大值。因此, 通过理论计算可以认为, Mo、C 和 Cr 等元素在凝固的最后阶段含量最高, 可能偏聚于液相最后凝固区域, 即枝晶间; 相反地, Si 元素在凝固的最后阶段则可能偏聚于枝晶干。从图 4 中可以推断 Cr 和 Mo 的偏聚再分配程度比较严重, 因此在制定 028 合金均匀化和热处理制度时应重点考虑 Cr 和 Mo 的偏析问题, 如为减小合金元素偏聚的影响需进行均匀化扩散退火^[20]。

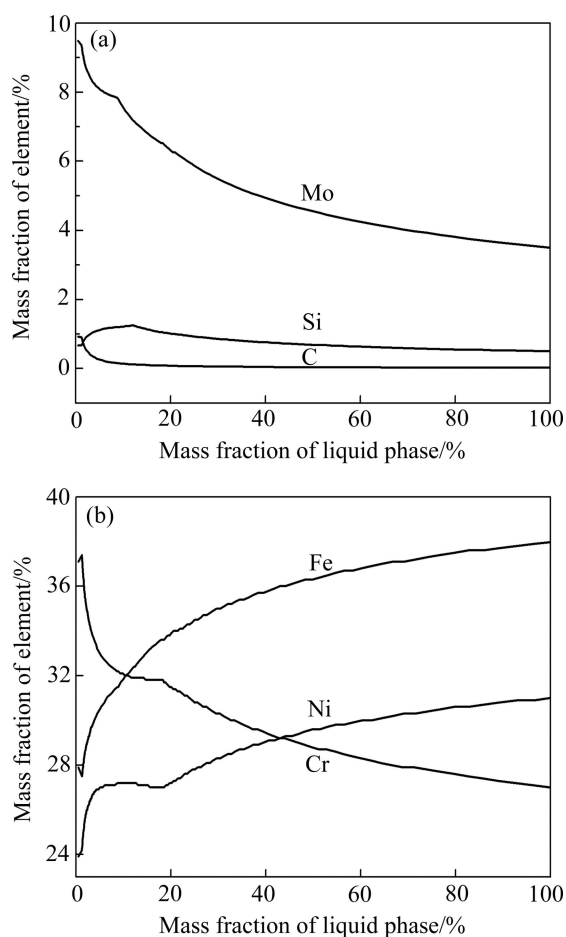


图 4 028 合金在凝固过程中元素的再分配规律

Fig. 4 Redistribution of elements in 028 alloy solidification process: (a) Elements C, Si and Mo; (b) Elements Cr, Ni and Fe

2.4 合金元素对平衡析出相的影响规律

在实际生产过程中, 每个炉次的 σ 相及碳化物主要形成元素含量会有所不同, 其析出量、析出和回溶温度也会产生变化^[21]。工艺的制定与合金元素的含量密切相关。若要精确控制 028 合金的组织 and 性能, 必须在合金的成分变化与相的析出行为变化规律方面积累丰富的理论数据。

028 合金中 C、Cr 和 Cr、Mo、Si 分别是碳化物 $M_{23}C_6$ 和 σ 析出相的主要形成元素, 因此, 研究这 4

种元素对析出相的影响具有重要意义。在这里将 028 合金的标准成分(见表 1)和温度参数作为 Thermo-Calc 软件的输入条件, 通过改变合金中主要析出相形成元素 C、Cr、Mo 和 Si 的含量, 得到可能的析出相, 并预测合金化学成分对析出相的影响, 揭示各相的析出规律。在改变一个元素含量时, 其他元素的含量均采用典型成分值。

2.4.1 C、Cr、Mo 和 Si 含量对 $M_{23}C_6$ 的影响

在 028 合金中碳化物主要是 $M_{23}C_6$ 相, $M_{23}C_6$ 相的主要元素为 Cr, 还含有一定量的 Mo, C 是 $M_{23}C_6$ 相的主要组成元素, 也是影响 $M_{23}C_6$ 相性能的主要元素。C 在镍基耐蚀合金中的标准含量只有 0.01% 左右, 但是对合金中的析出相, 特别是碳化物的影响十分明显, 而碳化物对于耐蚀合金的耐腐蚀性能是非常有害的。由计算结果可知, 随着 C 含量的增加, 028 合金中 $M_{23}C_6$ 的析出量和析出温度都有不同程度的提高。图 5 给出了 5 种不同 C 含量(0.01%, 0.02%, 0.03%, 0.04%, 0.05%, 质量分数)、Cr 含量(26.0%, 26.5%, 27.0%, 27.5%, 28.0%, 质量分数)、Mo 含量(2.5%, 3.0%, 3.5%, 4.0%, 4.5%, 质量分数)和 Si 含量(0.1%, 0.2%, 0.3%, 0.4%, 0.5%, 质量分数)对 028 合金中碳化物 $M_{23}C_6$ 的析出量与析出温度的影响。

从图 5(a)中可以看出, 随着 C 含量的增加, $M_{23}C_6$ 的析出量也表现出线性递增规律, 其质量分数从 C 含量为 0.01% 时的 0.191% 上升到 C 含量为 0.05% 时的 0.964%; $M_{23}C_6$ 的析出温度也随 C 含量的增加有大幅度的提高, 在 0.01%C 时 $M_{23}C_6$ 的析出温度为 988 °C, 在 0.02%C 时 $M_{23}C_6$ 的析出温度为 1 068 °C, 碳含量从 0.01% 增加到 0.02%, $M_{23}C_6$ 的析出温度增加了 80 °C, 增加幅度最大, 当 C 含量增加到 0.05% 时, $M_{23}C_6$ 的析出温度上升到 1 157 °C, 已经高于基体 γ 相的固溶温度。 $M_{23}C_6$ 在晶界析出, 对合金性能的影响极大, 必须合理控制合金中 C 的含量, 综上所述, C 含量应该控制在 0.02% 以内, 允许的偏差为 $\pm 0.01\%$, 这将对实际成分控制有较大的理论指导意义。

Cr、Mo 和 Si 的含量变化对合金中的碳化物 $M_{23}C_6$ 含量影响不大, 它们主要对 028 合金中的碳化物析出温度产生一定的影响。从图 5(b)可以看出, 当 Cr 含量从 26.0% 增加到 28.0% 时, 028 合金中 $M_{23}C_6$ 含量逐渐降低, $M_{23}C_6$ 的析出量微降, $M_{23}C_6$ 的析出温度呈现上升趋势, $M_{23}C_6$ 的析出温度从 1 052.5 °C 上升到 1 058 °C。要使合金中碳化物含量较低而且析出温度又不会太高, 合金中 Cr 含量应该控制在 26.5%~27.0% 之间, 允许的偏差为 $\pm 0.15\%$ 。从图 5(c)可以看出, 当 Mo 含量从 2.5% 增加到 4.5% 时, $M_{23}C_6$ 含量逐

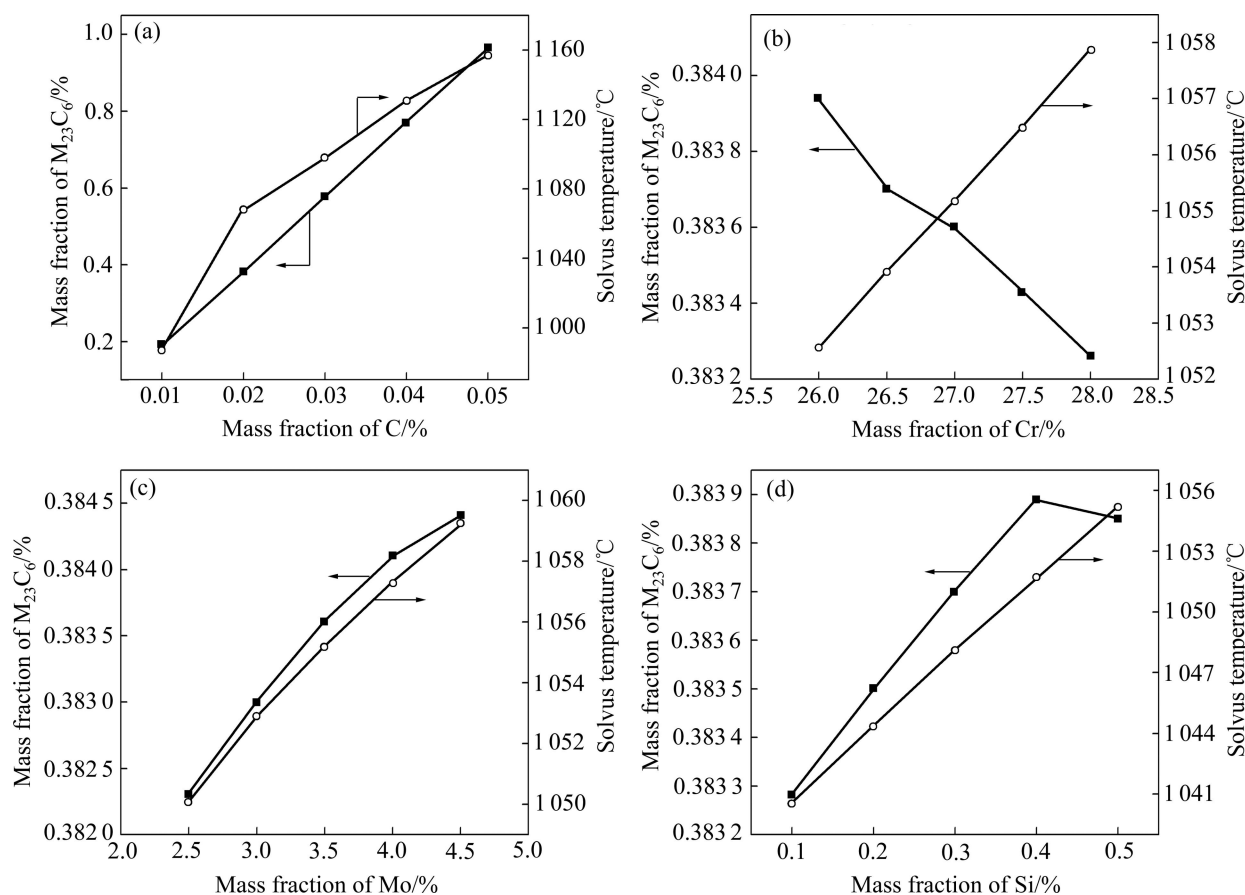


图5 C、Cr、Mo和Si含量对 $M_{23}C_6$ 析出量和析出温度的影响

Fig. 5 Effects of C(a), Cr(b), Mo(c) and Si(d) contents on precipitation amount and precipitation temperature of $M_{23}C_6$

渐增加, $M_{23}C_6$ 的析出量从 0.382 3% 微升到 0.384 4%; $M_{23}C_6$ 的析出温度呈现上升趋势, $M_{23}C_6$ 的析出温度从 1 050 °C 增加到 1 059 °C。考虑到 Cr 含量合理的析出温度为 1 053~1 055 °C 得出合金中 Mo 含量应该控制在 3.0%~3.5% 之间, 其允许偏差为 $\pm 0.05\%$ 。从图 5(d) 可以看出, 当 Si 含量从 0.1% 增加到 0.5% 时, $M_{23}C_6$ 含量先是逐渐增加后又减少, 当 Si 含量为 0.4% 时, $M_{23}C_6$ 的析出量达到最大值, $M_{23}C_6$ 的析出量从 0.383 3% 微升到 0.383 9% 后又降到 0.383 8%, $M_{23}C_6$ 的析出温度则呈现上升趋势, $M_{23}C_6$ 的析出温度从 1 040 °C 增加到 1 055 °C。因此, 可以得出合金中 Si 含量应该控制在 0.4% 以内, 允许偏差为 $\pm 0.02\%$ 。

随 Cr 和 Mo 含量增加而碳化物的最大析出量变化不大, 这主要是因为随着 Cr 和 Mo 含量的增加, 富 Cr 和富 Mo 的 σ 相的析出量显著增多, 这也说明 Cr 和 Mo 含量的变化对 σ 相的析出量和析出温度影响较大。

2.4.2 Cr、Mo 和 Si 含量对 σ 相的影响

Cr 和 Mo 是耐蚀合金中最重要的合金元素, 一般

含量较高, Cr 通常在合金表面形成 Cr_2O_3 氧化膜, 使其获得抗氧化能力; 而 Mo 在合金中能够阻止阴离子 (如 Cl^-) 透过氧化膜向基体扩散, 提高了合金的抗还原性酸和抗局部腐蚀的能力^[22-23]。Si 的作用主要是促进金属间化合物的强化相形成并促使碳化物的形成, 使合金达到多重强化的目的。同时, Si 还是抗高温氧化和腐蚀的有益元素。

耐蚀合金中除了碳化物外, σ 相的析出也对合金的耐腐蚀性造成严重影响。这些相分布在晶界和特定晶面位置, 容易导致基体合金元素的贫化 (如贫 Cr 区), 造成微观组织电化学性质的不稳定, 使合金的耐蚀性降低。图 6 给出了 5 种不同 Cr 含量 (26.0%, 26.5%, 27.0%, 27.5%, 28.0%)、Mo 含量 (2.5%, 3.0%, 3.5%, 4.0%, 4.5%) 和 Si 含量 (0.1%, 0.2%, 0.3%, 0.4%, 0.5%) 对 028 合金中 σ 相析出量及析出温度的影响。

从图 6(a) 可以看出, 随 Cr 含量的增加, σ 相的析出量和析出温度均呈线性增加。当 Cr 含量从 26.0% 增加到 28.0% 时, 028 合金中 σ 相的析出量从 19.63% 增加到 25.12%, σ 相的析出温度从 1 079 °C 上升到

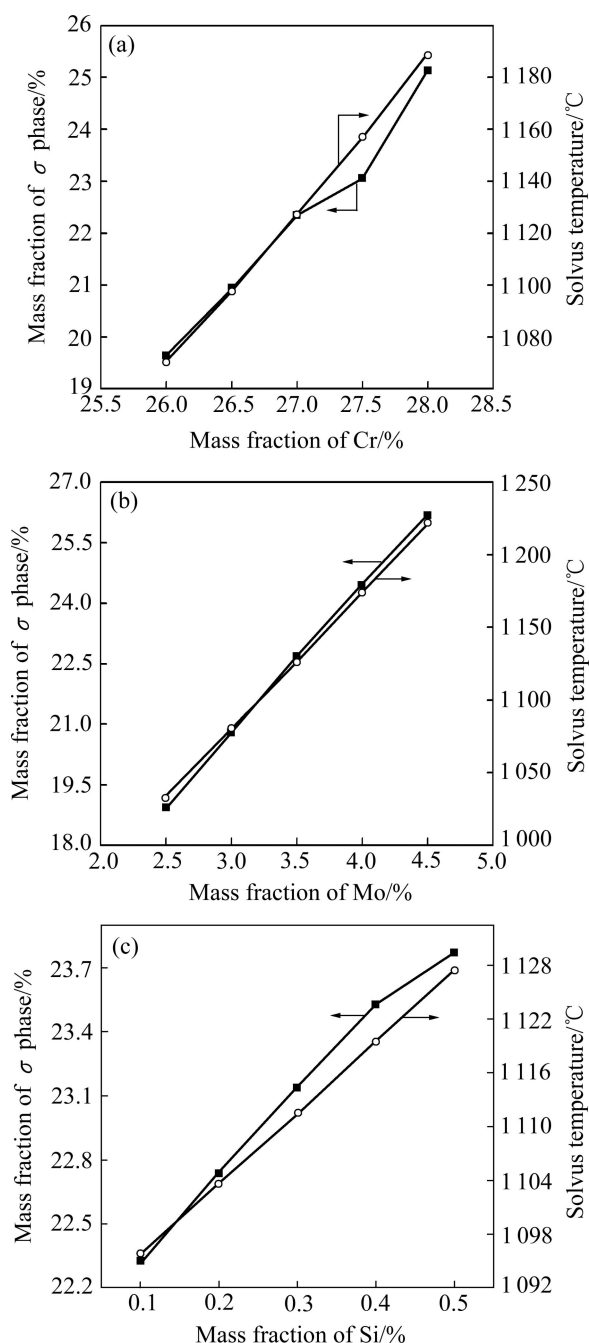


图6 Cr、Mo和Si含量对 σ 相析出量和析出温度的影响

Fig. 6 Effect of Cr(a), Mo(b) and Si(c) contents on precipitation amount and precipitation temperature of σ phase

1 180 °C。当Mo含量从2.5%增加到4.5%时, σ 相的析出量从18.94%增加到26.16%, σ 相的析出温度从1 032 °C上升到1 222 °C,如图6(b)所示。当Si含量从0.1%增加到0.5%时,028合金中 σ 相的析出量从22.33%增加到23.77%, σ 相的析出温度从1 095 °C上升到1 127 °C,如图6(c)所示。由于Cr和Mo是 σ 相的主要元素,Si元素可能会促进 σ 相的形成,随着Cr、Mo和Si含量的提高, σ 相的最大析出量也不断增加,

并且其析出温度也不断上升。可以得出Cr和Mo元素对 σ 相的影响非常显著。所以,要减少 σ 相的析出,应着重考虑Cr和Mo元素含量的控制。 σ 相的析出会导致耐蚀合金的抗晶间腐蚀性能的明显下降,是耐蚀合金的有害相,因此,在合金的设计及后续热处理时,应尽量使Cr和Mo较多地固溶在基体 γ 相中,Si元素的含量也不应太高,这样可以减少 σ 相等有害相的析出。综合考虑得到,Cr和Mo元素含量应分别控制在26.5%和3.5%以内,允许偏差分别为 $\pm 0.15\%$ 和 $\pm 0.05\%$,Si元素含量应该控制在0.3%以内,允许偏差为 $\pm 0.015\%$ 。

由于镍基耐蚀合金028的交货状态是冷轧态,为了提高合金的抗腐蚀性能,028合金的组织控制非常关键,需要特别注意析出相尤其是 σ 相的控制。一方面利用相分计算来控制平均电子空位数($\bar{N}_v$)值,减少合金 σ 相析出^[24]。

从我国生产的镍基耐蚀合金来看,只要合金的 $\bar{N}_v > 2.45$,就有可能出现 σ 相。但是,对于铸造镍基合金,其临界 $\bar{N}_v$ 值小于变形镍基合金的临界 $\bar{N}_v$ 值。 $\bar{N}_v > 2.32$ 时可能在使用过程中析出 σ 相。这主要是铸造偏析造成的,许多合金的元素偏析在枝晶间区域,是枝晶间区域的 $\bar{N}_v$ 大于合金的平均 $\bar{N}_v$ 值。由于Cr和Mo元素是 σ 相的重要组成元素,Cr和Mo元素的摩尔分数和电子空位数对合金的平均电子空位数影响很大,要使028耐蚀合金不出现 σ 相,应使 $\bar{N}_v < 2.45$,经过计算,Cr和Mo元素含量应分别控制在27.0%和3.0%以内,允许偏差分别为 $\pm 0.15\%$ 和 $\pm 0.05\%$ 。

另一方面,利用 σ 相的溶解规律来消除 σ 相。冷轧态或时效态析出不同量的 σ 相,需经过退火处理来将 σ 相溶解,退火温度应在 σ 相的析出温度(1 100 °C)以上,一般采用退火温度为1 160 °C、退火时间为2 h,可以使 σ 相基本溶解,从而使合金的组织满足标准要求。

2.4.3 Cr和Mo含量对基体 γ 相中Cr和Mo含量的影响

耐蚀合金要保持足够的耐腐蚀性必须在基体 γ 相固溶足够的Cr和Mo,因此,合金基体 γ 相中Cr和Mo的含量对耐蚀性能有重要影响。图7给出了初始Cr和Mo含量对基体 γ 相中固溶的Cr和Mo含量的影响。由图7(a)可知,基体 γ 相中的Cr含量随初始Cr含量的增加而增加;而基体 γ 相中的Mo含量随初始Cr含量的增加而降低。当初始Cr含量从26.0%增加到28.0%时,基体 γ 相中的Cr含量从21.00%增加到21.36%;而基体 γ 相中的Mo含量则由1.13%降低到0.97%。从图7(b)中可以看出,初始Mo含量对基

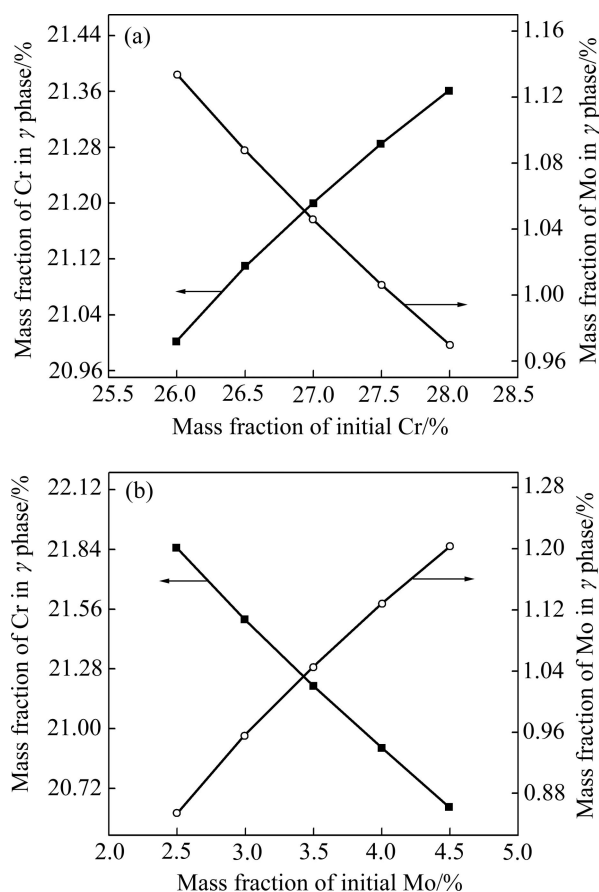


图7 基体 γ 相中Cr和Mo含量随初始Cr和Mo含量的变化

Fig. 7 Cr and Mo contents in matrix γ phase changing with initial Cr(a) and Mo(b) contents

体 γ 相中的Cr和Mo含量的影响与初始Cr含量的影响相反,基体 γ 相中的Mo含量与初始Mo含量的变化一致;而基体 γ 相中的Cr含量随初始Mo含量的增加而降低。当初始Mo含量从2.5%增加到4.5%时,基体 γ 相中Mo含量从0.85%增加到1.20%, γ 相中Cr含量则由21.85%降低到20.63%。

初始Cr和Mo含量的增加使 σ 相的析出量增多,在 σ 相中Cr和Mo是主要元素,Cr含量增加时能够补偿由于 σ 相的析出增加而导致基体 γ 相中Cr含量的降低,因此,基体 γ 相中Cr含量仅略有增加。随着 σ 相析出的增多,基体 γ 相中Mo含量呈降低趋势。同理,初始Mo含量的提高使得 σ 相析出增加,因此,基体 γ 相中Cr含量降低,但是由于初始Mo含量的提高弥补了因 σ 相析出增加而导致基体 γ 相中Mo的损失,故基体 γ 相中Mo含量略有提高。根据以上分析得出初始Cr和Mo含量应分别控制在26.5%~27.5%和3.0%~4.0%之间,允许偏差分别为 $\pm 0.15\%$ 和 $\pm 0.05\%$ 。

3 结论

1) 028合金在锻造、热挤压、冷轧以及长期时效过程中存在不同程度的析出相,主要成分是 σ 相, σ 相呈颗粒状和针状分布,它的存在将使合金的抗腐蚀性能显著降低。因此,需要注意严格控制Cr和Mo元素含量,尽量减少和防止 σ 相的析出。

2) $M_{23}C_6$ 的析出量和析出温度分别随C含量的增加而增多和升高,C含量应控制在0.02%以内;Cr、Mo和Si的含量变化对合金中的碳化物 $M_{23}C_6$ 含量影响较小,Cr、Mo和Si含量应分别控制在26.5%~27.0%、3.0%~3.5%和0.4%以内。

3) Cr和Mo是 σ 相的主要元素,Si元素能促进 σ 相的形成,随着Cr、Mo和Si含量的提高, σ 相的析出量也不断增多,并且其析出温度也不断上升。通过计算分析得到Cr、Mo和Si元素含量应分别控制在26.5%、3.5%和0.3%以内。 σ 相的有害影响可以通过退火温度为1 160 $^{\circ}\text{C}$ 、退火时间为2 h的热处理来消除。

4) 在基体 γ 相固溶足量的Cr和Mo元素对耐蚀合金的抗腐蚀性能有重要影响。基体 γ 相中Cr含量随初始Cr含量的增加而增加;而基体 γ 相中的Mo含量随初始Cr含量的增加而降低。初始Cr和Mo含量应分别控制在26.5%~27.5%和3.0%~4.0%之间。

REFERENCES

- [1] 陆世英. 镍基及铁镍基耐蚀合金[M]. 北京: 化学工业出版社, 1989: 84~86.
LU Shi-ying. Nickel based and iron-nickel based corrosion resistant alloy[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1989: 84~86.
- [2] ROMERO N. Experiences in the design of eras for erosion/corrosion control the production facilities of Eastern Venezuela oil fields[J]. Corrosion, 1997, 20(4): 13~16.
- [3] HAUSLER R H. Laboratory investigation of the CO_2 corrosion mechanism as applied to hot deep gas wells[C]// GODDARD H P. Corrosion. Houston: NACE International, 1984: 72~85.
- [4] 杨武, 顾浚祥, 肖京先. 金属局部腐蚀[M]. 北京: 化学工业出版社, 1995: 44~46.
YANG Wu, GU Jun-xiang, XIAO Jing-xian. Local corrosion of the metal[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1995: 44~46.
- [5] VIDEM K. The anodic behavior of iron and steel in aqueous solutions with CO_2 , HCO_3^- , CO_3^{2-} and Cl^- [C]// HAUSLER R H, GODDARD H P. Advances in Corrosion. Houston: NACE

- International, 2000: 39–41.
- [6] 沈琛, 张忠铎, 张春霞. 高酸性腐蚀气田用 BG2250–125 镍基合金油管开发[J]. 中国工程科学, 2010, 12(10): 35–38.
SHEN Chen, ZHANG Zhong-hua, ZHANG Chun-xia. The development of BG2250–125 Ni based alloy tubing used in severe sour oil field[J]. China Engineering Science, 2010, 12(10): 35–38.
- [7] 谢锡善, 董建新, 胡尧和. 铁镍基高温耐蚀合金的研究与发展[J]. 世界钢铁, 2009, 9(1): 50–55.
XIE Xi-shan, DONG Jian-xin, HU Yao-he. Research and development of iron-nickel-based superalloy corrosion resistant alloy[J]. World Steel, 2009, 9(1): 50–55.
- [8] NICE P, KOPLIKU A, SCOPPIO L. Material selection testing for the Asgard field well tubulars[J]. Corrosion, 1997, 19(2): 59–62.
- [9] 陈世英. 不锈钢[M]. 北京: 原子能出版社, 1995: 137–139.
CHEN Shi-ying. Stainless steel[M]. Beijing: Atomic Energy Press, 1995: 137–139.
- [10] 刘建强, 曾燕萍, 谢锡善. 新型镍基高温合金中析出相的热力学模拟计算[J]. 材料导报, 2007, 21(9): 119–122.
LIU Jian-qiang, ZENG Yan-ping, XIE Xi-shan. Thermodynamic simulation calculation of precipitation phase in a Ni based superalloy[J]. Materials Review, 2007, 21(9): 119–122.
- [11] 郑文杰, 宋志刚, 丰涵, 郭志鹏. 00Cr25Ni35AlTi 的析出相研究[J]. 特钢技术, 2008, 29(4): 13–15.
ZHENG Wen-jie, SONG Zhi-gang, FENG Han, GUO Zhi-peng. Research on precipitation of 00Cr25Ni35AlTi[J]. Special Steel Technology, 2008, 29(4): 13–15.
- [12] JUHLIN A, LEANDER D, KIVISÄKK U, GOMES E, ARTBERGER P. Modified alloy 28 with increased resistance to localized corrosion in sour environments[C]// FRANKEL G S. Corrosion. Houston: NACE International, 2007: 311–315.
- [13] 林毅, 张春霞, 单爱党, 宋洪伟. 敏化处理对 Incoloy028 合金析出相和耐晶间腐蚀性能的影响[J]. 热加工工艺, 2012, 41(12): 166–169.
LIN Yi, ZHANG Chun-xia, SHAN Ai-dang, SONG Hong-wei. Effects of sensitizing heat treatment on precipitated phases intergranular corrosion resistance of Incoloy028[J]. Hot Working Technology, 2012, 41(12): 166–169.
- [14] 鲜宁, 姜放, 赵华莱, 施岱艳, 曹晓燕. H₂S/CO₂ 环境下析出相对 28 合金耐 SCC 性能的影响[J]. 天然气工业, 2010, 30(4): 111–115.
XIAN Ning, JIANG Fang, ZHAO Hua-lai, SHI Dai-yan, CAO Xiao-yan. Effect of precipitates on SCC resistance of the Ni-based alloy 28 in H₂S and CO₂ service conditions[J]. Natural Gas Industry, 2010, 30(4): 111–115.
- [15] ANDERSSON J O, THOMAS H, LARS H, SHI P F, SUNDMAN B. Thermo-calc & DICTRA, computational tools for materials sciences[J]. Calphad, 2002, 26(2): 273–274.
- [16] TURCHI P E, KAUFMAN L, LIU Z K. Modeling of Ni-Cr-Mo based alloys[J]. Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry, 2007, 31(13): 237–239.
- [17] YANG Shu-yu, JIANG Min, LI Hong-xiao, WANG Lei. Thermodynamic assessment of Co-Cr-W ternary system[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2011, 21(10): 2270–2275.
- [18] PAN Yong, QIU Cai-an. Phase diagrams and σ -phase precipitation in some stainless steels[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 1995, 5(2): 76–80.
- [19] HCRTZMAN S. High alloying stainless steels[J]. Scandinavian Journal of Metallurgy, 1996, 15(4): 140–142.
- [20] 李元山, 陈振华, 雷小娟. 快速冷却和扩散退火对 Sn-Bi-X 焊料的影响[J]. 中国有色金属学报, 2007, 17(8): 1319–1324.
LI Yuan-shan, CHEN Zhen-hua, LEI Xiao-juan. Influence of rapid cooling and diffusion annealing on Sn-Bi-X solder[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2007, 17(8): 1319–1324.
- [21] BERNHARD C S, HORST H C. Design of improved heat resistant materials by use of computational thermodynamics[J]. Calphad, 2001, 25(2): 241–243.
- [22] 董允, 林晓娉, 姜晓霞. 铬、钼对不锈钢腐蚀与腐蚀磨损性能的影响[J]. 机械工程材料, 1997, 21(6): 29–31.
DONG Yun, LIN Xiao-ping, JIANG Xiao-xia. Effect of Cr, Mo resistance to the corrosion and corrosion wear of stainless steels[J]. Materials for Mechanical Engineering, 1997, 21(6): 29–31.
- [23] SAHLAOU H, SIDHOM H, PHILIBERT J. Prediction of chromium depleted-zone evolution during aging of Ni-Cr-Fe alloys[J]. Acta Materialia, 2002, 50(6): 1383–1392.
- [24] 蔡玉林, 郑运荣. 高温合金的金相研究[M]. 北京: 国防工业出版社, 1986: 128–129.
CAI Yu-lin, ZHENG Yun-rong. Metallographic studies of superalloy[M]. Beijing: National Defence Industry Press, 1986: 128–129.

(编辑 陈卫萍)