Cr 含量对镍基合金热变形行为的影响

胡少梅，宋志刚，郑文杰，丰　涵，朱玉亮
(钢铁研究总院特殊钢研究所，北京 100081)

摘　要：通过热压缩实验，研究了 Cr 含量为 7 %和 20 %的 2 种新型镍基合金在温度为 950~1200 ℃、应变速率为 0.01~10 s^{-1} 变形条件下的热变形行为，并建立了 2 种合金的热加工图。结果表明，Cr 含量的增加显著提高了合金在低温高应变速率条件下的热变形抗力，增大了合金的热变形激活能；通过对比合金的热加工图可以看出，Cr 含量的增加，使合金安全热加工范围缩小。

关键词：镍基合金；固溶强化；热变形；热加工图
中图法分类号：TG146.1^{+}5　　**文献标识码**：A　　**文章编号**：1002-185X(2018)07-2205-05

Ni-Cr-Mo 合金是核工业和航空航天领域常用的一种耐蚀合金，它不仅在常温下具有良好的耐氧化还原性能，而且在高温环境中依旧能保持良好的耐蚀性[1]，因而越来越多的被应用于高温腐蚀环境中[2]，如目前熔盐堆中应用较多的美国哈氏公司的 Hastelloy N 等系列合金。Ni-Cr-Mo 合金中的高 Ni 含量使其能够抵抗很多有机和无机组分的腐蚀，对氯离子和应力腐蚀几乎免疫；它的 Cr 元素使其能够抵抗含硫环境和高温氧化环境的腐蚀，Mo 元素的添加又提高了合金在还原性腐蚀介质中的耐蚀性[3]。

在目前广泛应用的镍基合金中，几乎都含有 10%~20%的 Cr 元素。Cr 元素可以在基体材料的表面形成抗氧化和抗腐蚀的 Cr_2O_3 保护层，同时它有较低的阳离子空位，能够阻止合金元素向外扩散并且阻止 O、N、S 及其它的有害元素向内扩散，防止材料的氧化和热腐蚀。但是 Cr 含量的提高会增大合金的高温强度，这给合金的热加工过程带来困难。而合金的热加工过程如轧制、锻造等是合金生产加工过程中的必经流程，也是调控合金微观组织，使合金获得良好最终性能的重要环节[4,5]。因此，有必要研究 Cr 含量对合金的热变形行为的影响，从而为设计合金成分和优化合金热变形参数提供理论依据。

本研究以 2 种不同 Cr 含量的新型镍基合金为研究对象，对合金进行等温恒应变速率热压缩实验。根据热压缩流变应力数据，绘制合金的应力-应变曲线并建立合金的热变形本构方程和热加工图，结合微观组织观察，分析 Cr 含量 Ni-Cr-Mo 合金热变形行为的影响。

1　实　验

实验材料为 2 种不同 Cr 含量的 Ni-Cr-Mo 合金，编号为 1#和 2#，其成分如表 1 所示。试验材料经真空冶炼得到，经锻造、轧制后得到 12 mm 厚钢板。为保证实验材料组织的均匀性，试验前将合金在 1120 ℃下固溶保温 40 min 后水冷至室温。固溶后 2 种合金均为均匀的等轴晶组织。将固溶处理后材料线切割加工成尺寸为 Φ8 mm×15 mm 圆柱形热压缩试样。

热压缩实验在 Gleeble-3800 试验机上进行，实验温度为 950、1000、1050、1100、1150、1200 ℃；应变速率为 0.01、0.1、1、10 s^{-1}，工程应变量为 60 %。试验前在试样两端喷洒氮化硼和石墨以减少试样与夹头之间的摩擦。所有试样均以 30 ℃/s 的加热速度加热至试验温度，保温 120 s 后开始热压缩，通过设备传感器记录热变形过程中的载荷-位移关系，试验结束后将试样直接水冷至室温以保留变形组织。将变形后试样沿对称轴纵向对剖，金相制样，并在 K_2MnO_4 溶液（1 g K_2MnO_4、7.5 mL H_2SO_4 和 92.5 mL H_2O）中加热至 50 ℃浸泡 4 h，以显示合金热变形晶粒组织，为光学显微镜下的组织观察做准备。

表 1　试验合金的化学成分

Table 1　Chemical composition of the investigated alloy (ω/%)

Sample No.	Fe	Cr	Si	C	Mo	Ni
1#	5	7	0.5	0.5	2.3	Bal.
2#	5	20	0.5	0.5	2.3	Bal.

收稿日期：2017-07-12
作者简介：胡少梅，女，1990 年生，硕士生，钢铁研究总院特殊钢研究所不锈钢及耐蚀合金研究部，北京 100081，电话：010-62182934，E-mail: husm0522@163.com

2 结果与讨论

2.1 应力-应变曲线

图 1 是 2 种合金在不同变形温度和不同应变速率下应力-应变曲线的对比。由图 1a 可以看出在低温(950 ℃)低应变速率（0.01、0.1 s^{-1}）变形的中间阶段，2#合金应力大于 1#合金，平稳一段时间后 2#合金的应力开始降低，逐渐小于 1#合金，1#合金的应力则几乎保持不变，直到变形结束；在低温 (950 ℃) 高应变速率（1、10 s^{-1}）下，2#合金的应力始终大于 1#合金。由图 1b 可以看出在高温(1200 ℃)高应变速率（0.1、1、10 s^{-1}）时，应力随应变的变化呈现出与合金在低温低应变速率条件下相同的情况。

出现这种现象的主要原因是 2#合金中 Cr 含量的增加在增强合金固溶强化作用的同时降低了合金的层错能[6]，使合金在热变形过程中容易产生层错，增大了位错攀移和交滑移的阻力，导致合金不易通过动态回复发生软化。因而，在变形初期 2#合金的加工硬化速率较 1#合金要大，流变应力也较高。然而，相比于层错能较高的 1#合金，2#合金更容易在在变形过程中局部积累足够高的位错密度，动态再结晶驱动力更大[7]。因此，在低温低应变速率的变形过程中，Cr 含量较高的 2#合金在热变形后期，出现随应变量增大流变应力小于 1#合金的现象。而在高温高应变速率时，由于变形时间短，1#合金来不及动态回复，2 种合金在变形过程中都能积累足够高的位错密度以激发动态再结晶。所以，合金含量较高的 2#合金由于较强的固溶强化作用，流变应力始终大于 1#合金。然而，在高温低应变速率时，合金不仅有充足的变形时间，而且在高温条件下原子扩散和晶界迁移能力都较强，合金都有足够高的热激活能发生动态再结晶，所以合金含量高的 2#合金在较强的固溶强化作用下应力始终大于 1#合金。但是，随着变形速率的提高，高温加上形变热效应使 1#合金在变形过程中出现再结晶晶粒的快速长大，使合金发生二次加工硬化，即图 1b 中流变应力在变形后期出现增大的现象，而 Cr 含量较高的 2#合金由于合金元素的钉扎晶界作用，其晶粒不容易长大，所以在高温高应变速率时，随应变量的增大 1#合金的流变软化作用小于 2#合金。图 2 为不同温度与应变速率下 1#和 2#合金峰值应力之间的对比曲线。由图 2 可知，合金的流变行为与温度、应变速率以及 Cr 元素含量都有密切关系。随着温度的下降、应变速率的增大和 Cr 含量的增加，合金的流变应力随之升高，说明在本实验温度和应变速率范围内，增加 Cr 含量提高了合金的变形抗力。

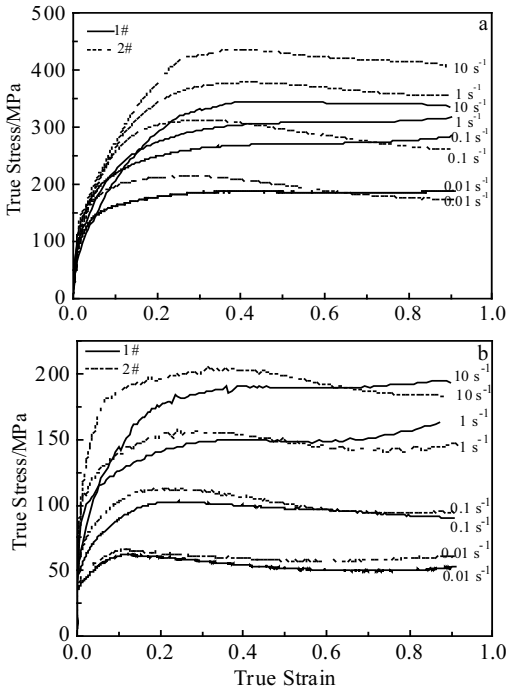

图 1　不同条件下应力-应变曲线的对比

Fig.1　Stress-strain curves of the alloys under different conditions: (a) 950 ℃ and (b) 1200 ℃

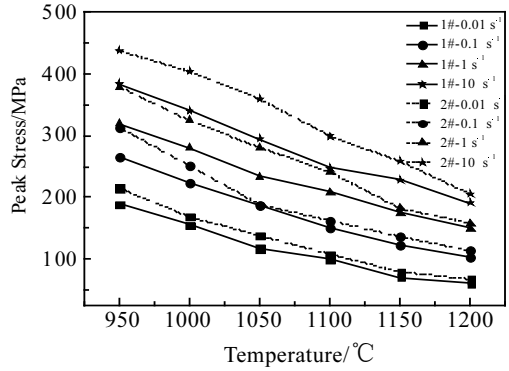

图 2　不同温度与应变速率条件下合金峰值应力的比较

Fig.2　Comparison of the peak stress of the alloy at various deformation temperatures and strain rates

为了进一步阐述 Cr 含量与合金高温热变形行为之间的关系，引入热变形本构方程。由 Zener-Hollomon 参数和 Arrihenius 双曲线方程构成的热变形本构方程可以很好的描述热变形参数与流变应力之间的关系。

$$Z = \dot{\varepsilon}\exp\left(Q/RT\right) = f\left(\sigma_{\mathrm{P}}\right) \quad (1)$$

$$\dot{\varepsilon}\exp\left(Q/RT\right) = A_1\sigma_{\mathrm{P}}^{n_1} \quad (2)$$

$$\dot{\varepsilon}\exp\left(Q/RT\right) = A_2\exp\left(\beta\sigma_{\mathrm{P}}\right) \quad (3)$$

$$\dot{\varepsilon}\exp\left(Q/RT\right) = A\left[\sinh\left(\alpha\sigma_{\mathrm{P}}\right)\right]^n \quad (4)$$

式中：R 是气体常数，A、A_1、A_2、β、α (=β/n)为材料

常数，n、n_1 为应力指数，σ_p 为峰值应力，Q 为表观热变形激活能。

通过对公式（2）、（3）求解可以求出 β、n_1，从而求出 α，将 α 带入公式(4)可以求出 $\ln\dot{\varepsilon}$ -ln[sinh($\alpha\sigma$)] 以及 ln[sinh($\alpha\sigma$)]-T 之间的关系如图 3 所示。从图中可以看出 $\ln\dot{\varepsilon}$ -ln[sinh($\alpha\sigma$)]和 ln[sinh($\alpha\sigma$)]-T 线性关系良好，从而可以通过公式（5）求出 1#合金的热激活能 Q_1=371.1 kJ/mol，再将 Q 带入公式（1）可以解出合金的热变形本构方程。利用本构方程求出合金在不同变形条件下的 Z 参数并与合金热变形的实验值作图对比可知，实验值与预测值之间符合线性关系，如图 4 所示，说明 1#合金的热变形行为可以通过热变形本构方程来预测。

$$Q = R\left\{\frac{\partial \ln\dot{\varepsilon}}{\partial \ln\left[\sinh\left(\alpha\sigma_{\mathrm{P}}\right)\right]}\right\}_T \left\{\frac{\partial \ln\left[\sinh\left(\alpha\sigma_{\mathrm{P}}\right)\right]}{\partial\left(1/T\right)}\right\}_{\dot{\varepsilon}} \quad (5)$$

同理可以求出 2#合金的表观热激活能 Q_2=401.6 kJ/mol。由此可知，在设计的实验合金元素含量范围内 Cr 元素含量的增加增大了合金的热激活能。又因为热激活能可以间接的反映材料热变形的难易程度，热激活能的增大意味着合金热变形过程中变形抗力的增大[8]，即合金热变形的难度加大。

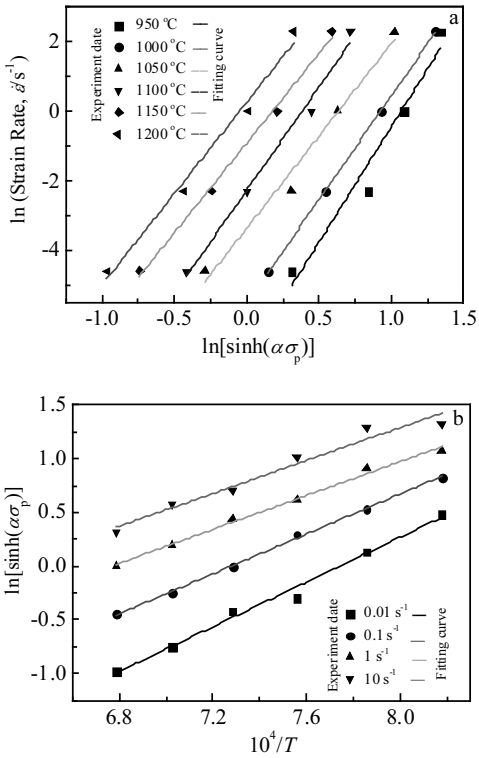

图 3　1#合金热变形峰值应力、应变速率及温度之间的关系

Fig.3　Relationship between peak stress, strain rate and temperature: (a) $\ln\dot{\varepsilon}$ -ln[sinh($\alpha\sigma_p$)] and (b) ln[sinh($\alpha\sigma_p$)]-$10^4\ T^{-1}$

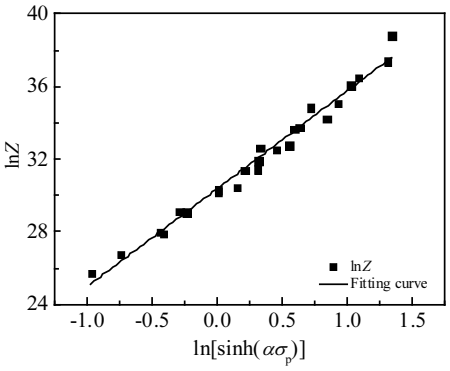

图 4　1#合金热变形 Z 参数与流变应力之间的关系

Fig.4　Relationship between Z parameter and peak stress of the alloy

2.2　热加工图

由 N. K. Park 和 Y. Prasad 等提出的动态材料模型构造的热加工图[9,10]，可以反映材料在不同条件下内部微观组织的变形机制的同时对其可加工性进行评估。Prasad 和 Gegel 等认为输入系统的能量 P 可以分为 2 部分，用于塑形变形的能量耗散（G）和用于微观组织演变的能量耗散（J），其中 G 大部分以热量的形式散失。P 的数学表达式为：

$$P = \sigma\dot{\varepsilon} = \int_0^{\dot{\varepsilon}} \sigma \mathrm{d}\dot{\varepsilon} + \int_0^{\sigma} \dot{\varepsilon}\mathrm{d}\sigma = G + J \quad (6)$$

在温度和应变速率给定的条件下，G、J 和应变速率敏感性因子 m 之间可以用如下关系来表示：

$$m = \frac{\mathrm{d}J}{\mathrm{d}G} = \left|\frac{\partial\left(\log\sigma\right)}{\partial\left(\log\dot{\varepsilon}\right)}\right|_{\dot{\varepsilon},T} \quad (7)$$

对于镍基合金这类非线性耗散单元，可以引入能量耗散率 η 来表示微观组织变化引起的能量耗散与热变形过程中消耗总能量之间的关系，由公式（6）、（7）可以推导出 η 的表达式如下：

$$\eta = \frac{J}{J_{\max}} = \frac{2m}{m+1} \quad (8)$$

式中，$J_{\max}$ 是材料为理想耗散单元（m=1）时 J 的取值。

通过公式（8）可以求出能量耗散率 η，η 为无量纲参数，用 η 和应变速率、变形温度在 $\dot{\varepsilon}$-T 平面上作图，得到能量耗散图。

$$\xi\left(\dot{\varepsilon}\right) = \frac{\partial \ln\left(\dfrac{m}{m+1}\right)}{\partial \ln\dot{\varepsilon}} + m < 0 \quad (9)$$

通过公式（9）求出的流变不稳定值 $\xi(\dot{\varepsilon})$ 是材料发生失稳的条件，$\xi(\dot{\varepsilon})$ 越负，表明发生不稳定流变的可能性越大，即输入的大部分塑性变形能量转化成了热量，随变形过程中材料温度的升高而消失的越多[11]。将满足该条件的

值在能量耗散图上标出就得到了想要的热加工图。

热加工图上的不同区域与微观组织演变相关[12]，在热变形过程中晶粒的溶解和长大都会影响热加工图的分布。根据加工图理论，从加工图可以得到合金加工的安全区、危险区和失稳区。一般情况下功率耗散值与合金变形的状态和合金的高温变形机理密切相关，功率耗散值为 20%~30%时为动态回复区，功率耗散值为 30%~50%时为动态再结晶区，在低于 20%和高于 50 %时主要为失稳区和开裂区。不同变形条件得到不同的变形组织，表现为热加工图中不同区域 η 值的不同，所以要得到准确的热变形参数与热变形行为之间的关系，要在热加工图的基础上结合变形试样的微观组织分析来进一步确认。

鉴于大应变量变形可以获得更高的耗散效率，选取应变为 0.9 时的热加工图来分析合金的安全加工范围和热加工参数。通过公式（6）~（9）计算得到 1#合金和 2#合金的热加工图，如图 5 所示，图中等值线上的数字代表能量耗散率 η 值，阴影部分为流变不稳定区。

从图 5 可以看出 1#合金的变形不稳定区有 2 部分，区域Ⅰ（温度 950～1000 ℃，应变速率 0.1～10 s^{-1}）和区域Ⅱ（温度 1050～1150 ℃，应变速率 0.32～10 s^{-1}）；2#合金的失稳区有 3 部分，区域①（温度 950～1100 ℃，应变速率 0.1～10 s^{-1}），②（温度 1150～1200 ℃，应变速率 0.32～3.2s^{-1}）以及③（温度 1025～1075 ℃，应变速率 0.01～0.018 s^{-1}）。对比 1#合金和 2#合金的热加工图可以看出 Cr 含量的增加，变形不稳定区域明显扩大，由低温向高温扩展。

结合合金的微观组织（图 6、图 7）可以看出，在 950 ℃时，1#合金和 2#合金均已出现部分再结晶组织，2#合金的再结晶区域大于 1#合金，与图 1 的应力-应变曲线以及图 5 热加工图上的能量耗散率 η 值的差异相对应。在低温高应变速率变形条件（950 ℃/10 s^{-1}）下，1#和 2#合金出现明显的绝热剪切带和形变孪晶（图 6b、图 7b），即热加工图中的失稳区Ⅰ和①，热加工过程应避免在这样的区域加工[13]。其中 1#合金在中温高速（1100 ℃/10 s^{-1}）变形时，η 值较低（图 5a 中的区域Ⅱ），微观组织（图 6a）中可以看到大晶粒和小晶粒共存的混晶组织，当在此条件下进行热加工时，由于微观组织结构的不均匀容易产生一些冶金缺陷甚至形成微观裂纹，即上面说到的危险区，热加工过程应该避开这样的区域。2#合金在热加工图中的区域③η 值偏低，呈现出失稳现象，但是通过观察相对应的微观组织（图 7c）和应力-应变曲线均未发现异常，其具体原因有待考证。在高温高应变速率时 1#合金和 2#合金均表现出一定的异常现象：合金在流变应力曲线（图 1b）上表现出了二次加工硬化现象，这是因为在高温和较低变形速度下，合金长时间暴露在高温下，发生了晶粒的异常长大；2#合金虽然金相组织上没有观察到异样，但是从合金流变应力曲线（图 1b）可以看出 2#合金在热变形过程中发生了动态应变时效，而且图 5b 的区域②也有失稳区的出现，这种现象的出现主要是因为在该变形温度和变形速率下，合金中的溶质原子与位错不断发生钉

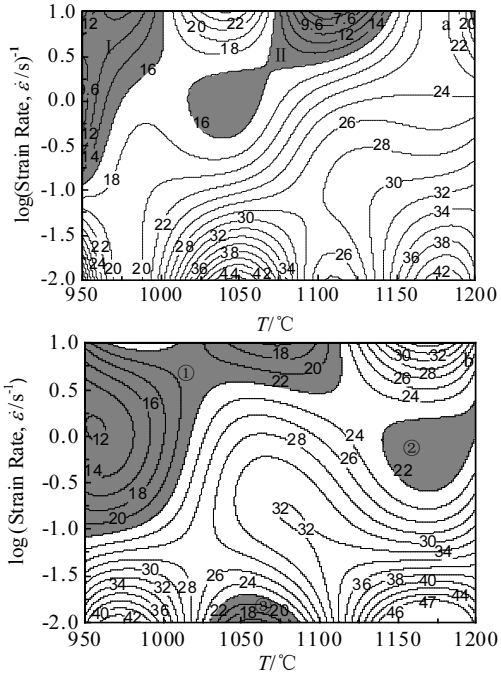

图 5　合金的热加工图

Fig.5　Process map of the alloy: (a) 1# and (b) 2#

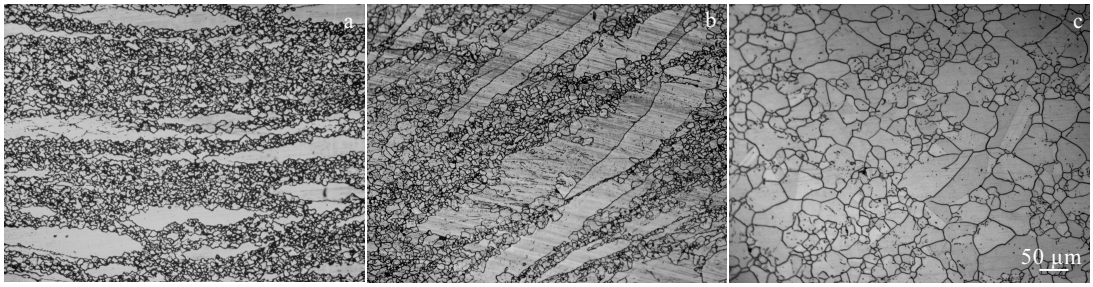

图 6　1#合金典型变形组织

Fig.6　Typical hot-deformation microstructures of 1# alloy: (a) 950 ℃/0.01 s^{-1}; (b) 950 ℃/10 s^{-1}; (c) 1100 ℃/10 s^{-1}

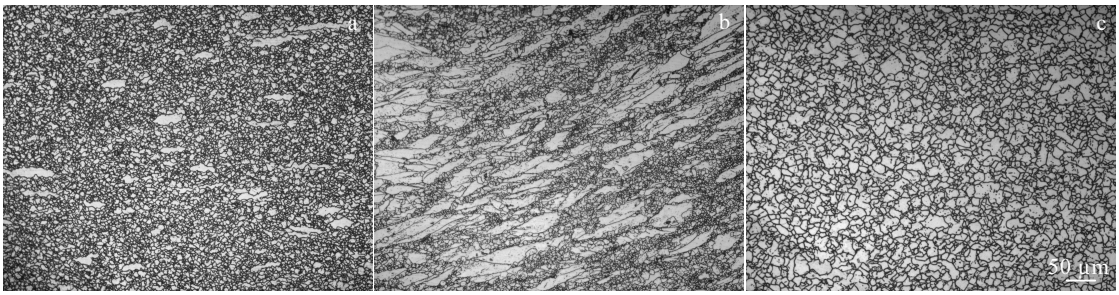

图 7　2#合金典型变形组织

Fig.7　Typical hot-deformation microstructures of 2# alloy: (a) 950 ℃/0.01 s^{-1}; (b) 950 ℃/10 s^{-1}; (c) 1050 ℃/0.01 s^{-1}

扎和解钉扎过程，同样为合金的失稳区，热加工过程应该避开这样的区域。

3 结　论

1) 通过对合金本构方程的求解，得到两种合金的热激活能，Q_1=371.1 kJ/mol，Q_2=401.6 kJ/mol。Cr 含量的增加增大了合金热激活能，提高了合金热变形抗力。

2) 在给定的实验温度和应变速率范围内合金都发生了明显的动态再结晶行为，Cr 含量的增加使合金在低温高应变速率条件下更易发生动态再结晶，而在高温变形条件下能有效抑制再结晶晶粒的长大。

3) Cr 含量的增加，增大了合金热加工图中的不稳定范围，缩小了合金的安全加工范围。

参考文献　　References

[1] Zeng Yanping(曾燕屏), Kou Lizhong(寇立忠), Xie Xishan(谢锡善). *Transactions of Materials and Heat Treatment*（材料热处理学报[J], 2013, 34(11): 119

[2] Xu Yaxin(徐雅欣), Zeng Chaoliu(曾潮流). *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*(中国腐蚀与防护学报)[J], 2014, 34(3): 211

[3] Salinas-Solano G, Porcayo-Calderon J, Gonzalez-Rodriguez J G *et al. Advances in Materials Science and Engineering*[J], 2014, 2014: 1

[4] Yang Liang(杨　亮), 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], 2012, 41(4): 727

[5] Wang L, Liu F, Cheng J J *et al. Journal of Alloys and Compounds* [J], 2015, 623: 69

[6] Guo Jianting(郭建亭). *Materials Science and Engineering for Superalloys*(高温合金材料学)[M]. Beijing: Science Press, 2008: 83

[7] Pu E X, Zheng W J, Xiang J Z *et al. Acta Metallurgica Sinica*[J], 2014, 27(2): 313

[8] Pu E X, Zheng W J, Song Z G *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 694: 617

[9] Park N K, Yeom J T, Na Y S. *Journal of Materials Processing Technology*[J], 2002, 130: 540

[10] Prasad Y, Seshacharyulu T. *Materials Science and Engineering A*[J], 1998, 243(1): 82

[11] Ning Y, Yao Z, Li H *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2010, 527(4): 961

[12] Medeiros S C, Prasad Y V R K, Frazier W G *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2000, 293(1): 198

[13] Kong Y H, Chang P P, Li Q *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2015, 622: 738

Effect of Cr on Hot Deformation Behavior of Nickel Based Alloys

Hu Shaomei, Song Zhigang, Zheng Wenjie, Feng Han, Zhu Yuliang

(Special Steel Institute, Central Iron and Steel Research Institute, Beijing 100081, China)

Abstract: Hot compression tests were carried out to study hot deformation behavior of new Ni-based alloys with different contents of Cr (7 % and 20 %) in the temperature range from 950 °C to 1200 °C and the strain rate range from 0.01 s^{-1} to 10 s^{-1}, and processing maps for both alloys were established. The results show that increasing Cr content significantly enhances the hot deformation resistance at low temperature and high strain rate, and also increases the apparent activation energy. Comparison of the processing maps of two alloys indicates that the safe hot processing range is narrowed with the increase of Cr content.

Key words: Ni-based alloy; solid solution strengthening; hot deformation; processing map

Corresponding author: Song Zhigang, Ph. D., Professor, Special Steel Institute, Central Iron and Steel Research Institute, Beijing 100081, P. R. China, Tel: 0086-10-62182934, E-mail: songzhigang@nercast.com