

镍铜合金 NCu30 薄板是如何炼成的？——高耐蚀材料生产工艺解析

Study on Production Process of Ni-Cu Alloy NCu30 Sheet

供稿|孙宏伟, 程伟, 杨哲, 丁五洲 / SUN Hongwei, CHENG Wei, YANG Zhe, DING Wuzhou

内容导读

镍铜合金 NCu30 (美标牌号 Monel400) 是一种耐高温、抗腐蚀的“金属铠甲”，广泛应用于化工设备、海洋工程及航空航天领域。传统生产工艺存在成分不均、表面缺陷多等问题，导致我国长期依赖进口。本研究通过创新工艺，成功实现了国产 NCu30 薄板的高质量科研生产。采用“真空熔炼+电渣重熔”双重精炼技术，精准调控合金成分，大幅降低杂质含量；通过锻造、热轧和冷轧多道工序，细化晶粒结构，提升材料强度；结合优化的热处理工艺（860℃固溶，保温 1.5 h，水冷+630℃时效，保温 3 h），最终制备出厚度仅 0.76 mm、表面光洁如镜的薄板，其抗拉强度达 516 MPa，性能全面超越国家标准。这项技术不仅打破了国外垄断，还为我国高端耐蚀材料的自主生产提供了关键支撑。

NCu30 合金（美标牌号为 Monel400），是一种典型的镍铜二元合金。镍的熔点为 1453℃，具有面心立方结构，故而可与 Cu 以任意比例混合，形成无限互溶的单相固溶体。固溶强化元素铁、锰、硅的加入使其同时具有耐高温、抗氧化、耐蚀的优异性能。我国的 NCu30 合金研究较晚，截至 2023 年初，国内使用的镍铜合金大多为进口材料，随着我国工业规模的不断增大，该产品的需求量日益剧增。本文开展的工艺研究是以宝钛集团有限公司镍基合金的相关生产工艺及经验为理论依据，结合小批量的科研试验，设计开发出的 NCu30 合金试制工

艺路线。区别于传统生产的真空感应、热轧、热处理工艺路线，本工艺路线以真空感应熔炼（VIM）+电渣重熔（ESR）两步法冶炼工艺，结合锻造、轧制及热处理等工艺过程，研制出化学成分符合 GB/T 2054—2013（撰写本文时该标准为当前最新标准）及 ASTM B127—19 双重标准且板材表面质量良好的 NCu30 合金薄板。

实验方法

本实验设计最终为厚度 0.7 mm 的镍合金薄板，为避免在后续加工过程中出现不同程度的分层、起

皮以及内部夹杂等缺陷,放弃了传统的真空感应直接浇注方坯的工艺路线,采用真空感应熔炼(VIM)+电渣重熔(ESR)两步法冶炼工艺。同时,为了有效提高板材力学性能,电渣重熔铸锭采取锻造的方式来破碎铸锭铸态组织,细化晶粒,提高铸锭的热加工性。后续设计单道次大变形的热轧轧制工艺路线,再次碾压、破碎板坯内部晶粒,使晶粒得到充分细化,提升了板材的综合力学性能。为提高板材精度以及版型平整,设计了冷轧工艺路线。经真空热处理后,最终生产出厚度为0.7 mm的镍铜合金薄板,如图1所示,图2所示为传统工艺路线生产的厚度为3.4 mm板材表面。



图1 厚度0.7 mm的成品NCu30板材

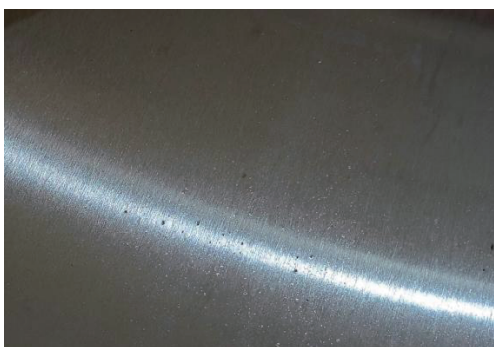


图2 传统工艺路线生产厚度3.4 mm板材

结果与分析

熔炼工艺

镍铜合金在熔炼过程中极易出现氧化甚至吸气等现象,降低了铸锭内部质量,同时,原料中夹杂的S、P等有害元素对该合金的综合性能也会产生较

大影响^[1]。NCu30在真空感应熔炼中,大量的铜元素会吸附在坩埚壁上,从而减少了基体中的铜含量。镍铜合金中Cu的质量占比达到了30%以上,熔点1083.4℃;基体Ni质量占比超过了64%,熔点为1453℃,两者熔点相差较大,在铸锭凝固过程中会产生不同程度的Cu偏析,致使化学成分更加难以控制。查阅Ni-Cu二元相图,在Ni质量分数为60%~100%时存在2个相(组成成分不同的气态溶液和液态溶液)的分层区;在Ni质量分数为0~60%时该分层区非常狭小,近似于一条直线^[2]。本实验为了有效减少Cu偏析,在真空感应熔炼期设计了2种不同的物料添加方式。方案1先添加全部的电解镍,待镍全部化清后再加入全部的电解铜;方案2先熔炼镍、铜质量分数分别为55%和45%的中间合金,每根合金的重量在50~60 kg,以中间合金的形式在熔炼期加入。金属锰、金属硅以中间合金的形式在真空感应熔炼前加入。为了有效降低溶液中O、N含量,在熔炼后期分别加入一定量的脱氧剂硅钙,可以使气体元素O、N的质量分数≤0.003%。冷却后对铸锭截面进行3点取样分析,其主要成分如表1所示。从表1中可以看出,方案二极大的降低了铸锭不同位置铜元素的偏析程度。

表1 2种方案熔炼的NCu30合金截面主要成分(质量分数)%

项目	位置	Cu	Fe	Mn	Si
标准*		28~34	≤2.5	≤2.0	≤0.5
方案1	边部	32.88	2.03	1.44	0.30
	1/2R	32.13	2.12	1.44	0.28
	中心	32.16	2.08	1.46	0.30
方案2	边部	31.74	2.08	1.44	0.31
	1/2R	31.51	2.15	1.46	0.32
	中心	31.44	2.13	1.46	0.32

注: *参考标准ASTM B127—19, R为铸锭半径。

由于NCu30合金具有收缩性大、流动性差和易吸气等缺点,直接浇注铸锭会产生较多的缩孔和皮下气孔,且铸锭内部非金属夹杂较多,会对薄板的生产造成重大质量影响。通过二次电渣重熔技术^[3],可以很好的解决上述问题,从而得到组织均匀、无气孔、无缩孔和内部质量良好的铸锭,并提高了铸锭成品率。但在非真空环境中重熔,会导致气体元

素(O、N)含量有所上升。本实验通过调整电渣重熔渣系、并在熔炼过程中加入适当脱氧剂将O、N含量控制在较低水平。此外,严格把控原料成份

以及添加剂的加入方式,可以得到更接近标准的合金成分。真空感应熔炼及电渣重熔后得到NCu30铸锭化学成分如表2所示。

表2 NCu30合金成分(质量分数)

%

项目	Ni+Co	Cu	Si	Mn	C	S	Fe	P	O	N
标准*	≥63	28~34	≤0.5	≤2.0	≤0.3	≤0.024	≤2.5	≤0.005		
VIM	余量	31.51	0.35	1.46	0.031	0.010	2.15	0.005	0.0026	0.0018
ESR	余量	31.46	0.32	1.40	0.030	0.005	2.10	<0.005	0.0011	0.0005

注: *参考标准ASTM B127—19。

加工工艺

利用两步法得到的铸锭组织较均匀,具有较好的可锻性。通过制定合理的锻造工艺,可以达到改善铸态组织和破碎晶粒的目的,使镍铜合金的热加工性能进一步得到改善。经查阅相关资料,镍铜合金NCu30锻造温度区域为1000~1150℃^[4],锻造时合理分配火次形变量及道次压下量如下:单火次形变量控制在45%~50%,两火次总形变量达到65%~70%,最大压下量不允许超过40mm。

为降低带材不同位置铜元素偏析,真空感应熔炼方式采用方案二,本实验对采用真空感应熔炼方案二的两步熔炼后铸锭,采取电阻炉加热、阶梯型升温的方式。铸锭在装炉前涂覆防氧化涂层后自然阴干,在室温下进行装炉,加热至1000℃保温4.5h,之后升温至1080℃保温2h,出炉锻造。锻造成品厚度≥150mm,终锻温度不得低于950℃。查阅相关资料,电渣重熔技术可以很好地形成自下而上顺序结晶的铸态组织^[5],同时电渣重熔的特点使得凝固过程中铸锭表面和水冷结晶器之间存在一层渣皮,渣皮具有隔热作用,主要的散热方向来自于结晶器底部的水箱,致使晶粒生长方向向上。实际锻造过程中,采用两种锻造工艺方式,第一种铸锭经两墩两拔后,最终两火锻至目标尺寸,加工过程稳定无肉眼可见裂纹等缺陷;第二种铸锭先沿长边压扁,然后展方,最终三火锻至目标尺寸,此工艺得到的方坯边部有轻微裂纹。先墩后拔的工艺路线,有效地破碎了铸锭内部晶粒,提高了铸锭的可锻性。先压扁再展方的工艺使得铸锭内部晶粒被不断压长,增加了晶粒内部热应力,同等温度下,表现出较大变形抗力,提高了终锻温度,致使锻造后期边部出

现细微裂纹。

根据刨铣现场实际反馈,第二种锻造方式因增加了1火次,致使方坯表面氧化皮厚度增加,增加了刨铣量。图3所示为电炉加热采用第一种锻造方式锻造后的NCu30方坯。



图3 电炉加热锻造状态下的NCu30方坯

采用第一种锻造工艺锻造的方坯在去除氧化皮后,经过多道次的辊轧使晶粒再次沿轧制方向延伸、破碎,组织变的更加致密,表现出良好的高温延展性^[3],其微观组织如图4所示。相关资料显示,镍基合金在700~900℃,随着温度的升高,碳原子开始在晶界析出并伴随着氧元素的扩散,在晶界处易形成尖晶石等混合物^[6],使合金不易于变形。在

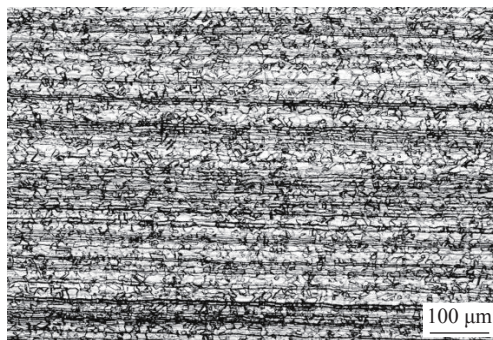


图4 轧制退火后微观组织(采用第二种真空熔炼+第一种锻造方案)

950~1050 °C, 镍铜合金的变形抗力最小, 但表面易氧化。本实验轧制温度选择 1050 °C。在轧制过程中, 为了防止镍铜合金因变形过大导致开裂, 且在热加工后期产生加工硬化和残余应力, 终轧温度定在 900 °C, 每道次变形量不得大于 25%, 多火次轧制最终轧至厚度 3.4 mm。

为防止轧制过程中过度氧化和生成金属夹杂, 在加热之前必须涂抹防氧化涂层并清洗轧辊。室温装炉, 升至指定温度后开始保温, 通过轧机多火次轧制, 轧至 3.4 mm。轧制过程中未出现较大抗力, 且板坯轧制效果良好, 无裂纹、折叠、起皮等缺陷。图 5 为退火状态下砂带砂光后半成品板材照片。



图 5 退火状态下砂带砂光后, 厚度 3.4 mm 的 NCU30 薄板

此次实验成品目标厚度 0.76 mm, 由于设备限制, 后期对厚度为 3.4 mm 的 NCU30 薄板宽度中分, 进行冷轧, 此次冷轧总体形变在 80% 左右。考虑到后续版型问题, 在冷轧至中间厚度 1.5 mm 时进行退火处理, 消除加工硬化组织, 最终 2 次冷轧至厚度为 0.76 mm。

热处理

合金的综合性能主要取决于组织构成, 而热处理工艺决定了其组织。冷轧后的板材内部产生大量残余应力以及晶格畸变, 残余应力为合金在没有外

力作用下内部自相平衡的应力, 对板材在外力情况下的性能有较大影响, 如对变形、稳定性、抗疲劳等方面可能产生不利的影响。合适的热处理工艺在改变相组成的同时还会消除板坯内残余应力。无特殊要求的情况下, 镍铜合金的热处理主要包括固溶处理和时效处理。固溶处理一般是为了使合金的固溶程度达到最大, 同时也可有效减少杂质元素的偏析和聚集, 使合金的强化相效果达到最佳。时效处理是为了便于在过饱和固溶体中得到更多细小的第二相粒子, 以便提高合金的综合性能。相关资料表示^[7], 镍铜合金主要通过第二相来达到强化的作用, 第二相组织从基体中析出, 弥散分布在晶界和晶粒中, 从而大大提高了合金的强度和硬度。在 800~950 °C 达到最佳固溶效果。镍铜合金主要的强化相 γ' 相在时效初期迅速形核, 形核速率在 1 h 后达到峰值并逐渐放缓, 趋于稳定。此外经过锻造、热轧、冷轧等会产生大变形量的工艺路线, 极大程度地破碎了铸锭内部大尺寸晶粒, 达到细晶强化的效果, 提高了板材的综合性能。检测数据显示, 电渣铸锭底部位置晶粒度 2.5 级, 冷轧退火后晶粒尺寸最高可达到 9.0 级, 表明此工艺路线细化晶粒效果明显。

故本次热处理试验样品所采用的生产工艺路线为真空感应熔炼 (方案 2) + 电渣重熔 + 锻造 (方案 1) 热轧 + 2 次冷轧。

为了让更多的强化相充分融入基体, 进行如下热处理: 选择一定的固溶温度 (820、860、900 °C), 保温 1.5 h 后水冷, 然后 630 °C 时效, 保温 3 h。图 6 所示为热处理后微观组织, 热处理加工后板坯的性能如表 3 所示。从表 3 可以看出, 820 和 860 °C 合金力学性能均达到了标准要求, 但 820 °C 时板材力学性能更接近于 GB/T 2054—2013 中规定的 Y2 态 (半硬消除应力态), 同时, 图 6 中固溶温度



图 6 经不同固溶温度下合金的微观组织: (a) 820 °C; (b) 860 °C; (c) 900 °C

表3 经不同热处理工艺后板坯的力学性能

固溶温度	抗拉强度, R_m /MPa	屈服强度, $R_{p0.2}$ /MPa	伸长率, A_{50} /%	晶粒度等级
国家标准*	≥ 485	≥ 195	≥ 35	
820 °C	552	236	44	9.0
860 °C	516	201	48	7.0
900 °C	489	187	45	5.0

注: *参考标准GB/T 2054—2013标准

820 °C 下的微观组织中再结晶程度也低于 860 °C 的合金, 故而最终选择固溶温度为 860 °C 保温 1.5 h 后水冷, 然后 630 °C 时效, 保温 3 h 的热处理工艺路线。

结束语

本次实验采用两步法炼制的 NCu30 镍铜合金, 通过改变真空感应熔炼过程中物料添加方式并制定 2 种不同的锻造方式和多种热处理工艺路线, 对比得出了最佳热处理工艺。经过最佳热处理工艺加工得到了化学成分、力学性能均符合 GB/T 2054—2013 要求的板坯, 能满足一般民用领域对此合金的要求。

(1) 采用真空感应熔炼+电渣重熔两步法熔炼工艺, 以及中间合金、微量元素的调质处理, 可以更好地控制合金化学成分、减少铸锭成分偏析, 使有害元素 (S、P)、气体元素 (O、N) 等杂质含量大幅度的降低, 板材表面无肉眼可见起皮夹杂等缺陷, 极大的提高了板材表面质量。

(2) 铸锭经过先镦后拔的锻造工艺可充分破碎晶粒, 达到细化晶粒的效果, 使得该合金获得很好的热加工性能。

(3) 热处理制度选择固溶温度 860 °C, 保温 1.5 h, 水冷。时效温度 630 °C, 保温 3 h, 合金力学性能达到最佳。

(4) 锻造、热轧、冷轧的工艺路线充分破碎了铸锭内部晶粒, 提高了材料综合力学性能。

参考文献

- [1] 洪波. 含硅蒙乃尔合金的制备及组织的研究 [学位论文]. 西安: 西安理工大学, 2008
- [2] 梁基谢夫. 金属二元系相图手册. 郭青蔚译. 北京: 化学工业出版社, 2009
- [3] 程伟, 杨哲, 杨晗, 等. 高品质 Inconel625 焊丝生产工艺探究. 金属世界, 2020(4): 68
- [4] 王富. 含铝 Monel 合金的制备及组织的研究 [学位论文]. 西安: 西安理工大学, 2008
- [5] 李正邦. 电渣冶金理论与实践. 北京: 冶金工业出版社, 2010
- [6] 袁超, 杨洪才, 王志兴, 等. 一种高强耐蚀镍铜合金的沉淀相与时效硬化. 东北大学学报 (自然科学版), 1997, 18(1): 82
- [7] 李德, 徐久全. 时效对蒙耐尔 (MONEL) 合金组织及硬度的影响. 辽宁工学院学报, 1997(2): 54

作者简介: 孙宏伟 (1995—), 男, 汉族, 甘肃省平凉人, 2019 年本科毕业于兰州理工大学, 材料成型及控制工程专业, 从事镍及镍金工艺研究工作。通信地址: 陕西省宝鸡市渭滨区钛城路 1 号; E-mail: 1773802080@qq.com。