

一种超超临界电站用镍铁基高温合金凝固和析出相的热力学评估

赵新宝, 尹宏飞, 党莹樱, 鲁金涛, 袁勇, 杨珍, 谷月峰

(西安热工研究院有限公司, 陕西 西安 710032)

摘要: 利用热力学计算软件 JMatPro 和镍铁基合金数据库, 计算分析了一种新型 γ' 相强化镍铁基高温合金的凝固特征温度和热力学平衡相的析出行为; 评估了调整 γ' 相形成元素 Al、Ti, 抗蚀元素 Cr 和 C 含量对合金凝固特征温度和相析出行为的影响。结果表明: 合金主要相组成为 γ 、 γ' 、MC 和 $M_{23}C_6$; 随着 Ti 和 Al 含量的提高, γ' 相的析出温度和含量增加, Ti 元素的影响更显著; Cr 含量的增加会降低合金液相线、固相线和 $M_{23}C_6$ 相的析出温度并致 $M_{23}C_6$ 相的析出含量先增加后减小; 增加 C 含量会减小合金的结晶温度间隔、提高 MC 和 $M_{23}C_6$ 相的析出温度和析出含量。本模拟研究结果将为合金的优化设计提供参考。

关键词: 镍铁基高温合金; 强化相元素; 析出相; 热力学计算

中图分类号: TG146.1*5

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)06-1515-06

目前我国燃煤火力发电占整个电网的 70% 左右, 以燃煤火力发电为主的格局在未来很长时间都难以改变。火力发电当前面临两个重要问题, 一方面是提高热能效率降低发电成本, 另一方面是减少 SO_x 、 NO_x 、 CO_2 等污染物的排放。高参数的超超临界蒸汽机组将是火力发电提高发电效率、节约一次能源、改善环境、降低发电成本的必然趋势。超超临界机组蒸汽温度和压力参数的提高对电站关键部件材料提出了更高的要求, 尤其是材料的高温持久寿命、抗高温腐蚀和抗氧化能力、加工性能等, 因此材料和制造技术成为发展先进机组的核心技术之一^[1,2]。

欧美计划的超超临界高效率锅炉蒸汽参数达到了 37.5 MPa/700 °C 以上, 关键部件要求材料在 750 °C/10⁵ h 的蠕变强度达到 100 MPa 以上, 同时具有良好的抗热腐蚀性能和低膨胀性等。目前 700 °C 超超临界电站锅炉和汽轮机部件的候选合金为镍基高温合金如 Inconel740H、CCA617 和镍铁基高温合金 GH2984、HR6W 等^[3-5]。这类材料通常以不高于体积分数为 25% 的 γ' ($Ni_3(Al,Ti)$) 相析出强化、固溶强化 (W、Mo、Nb) 和晶界析出 $M_{23}C_6$ 相来提高合金的性能。上述 Ni 基高温合金通常可以满足 700 °C 等级的超超临界发电系统所需的持久强度、抗蚀性和结构稳定性, 但冶炼和热加工技术要求高、价格昂贵、焊接性能有待评估。Ni-Fe 基合金易于加工、价格便

宜, 但热强度低、组织稳定性和抗蚀性还有待提高。通过进一步优化合金成分设计, 提高 Ni-Fe 基合金的性能, 增强析出相的稳定性使其满足超超临界系统服役要求是相关领域的研发热点。

本实验利用材料相图和性能模拟软件 JMatPro 和镍铁基合金数据库对一种新型 γ' 相强化镍铁基高温合金的凝固特征温度和平衡相析出规律进行了模拟计算; 对调整强化相形成元素 Ti、Al、耐蚀元素 Cr 和 C 含量对合金凝固特征和平衡相析出规律的影响进行了研究; 结果将为合金的优化设计提供参考。

1 实验

新型镍铁基合金的成分如表 1 所示。利用 JMatPro 热力学计算软件 (7.0 版) 和相应的 Ni-Fe 基数据库对合金典型成分的凝固特征温度和平衡相图进行了热力学模拟计算。同时在典型合金成分的基础上, 分别改变合金强化相 γ' 相形成元素 (Ti、Al) 及耐蚀和碳化物形成元素 (C、Cr) 的含量, 研究其含量变化对合金的凝固特征温度、相析出特点的影响规律。

2 结果与讨论

2.1 典型成分的热力学相图

图 1 给出了镍铁基高温合金典型成分的热力学平衡相图。由图可知, 合金的主要相组成为基体 γ 、

收稿日期: 2015-05-21

基金项目: 国家自然科学基金 (51301130, 51301131)

作者简介: 赵新宝, 男, 1982 年生, 博士, 高级工程师, 西安热工研究院有限公司, 陕西 西安 710032, 电话: 029-82102731, E-mail: zhaoxinbao@tpri.com.cn

γ' 、MC 和 $M_{23}C_6$ ，同时有少量的 σ 、Laves 相和 M_xB_y 相组成。合金的液相线为 1387 °C，固相线温度为 1285 °C。另外，在固液两相区已经有 MC 型碳化物析出，其析出温度为 1335 °C，该相在 806 °C 时开始向 $M_{23}C_6$ 相转变。 γ' 相在 984 °C 开始析出，随后其含量不断增加。低于 700 °C 时，合金中同时有少量的 Laves 和 σ 相析出。

对于 700 °C 级超超临界电站，锅炉管道和汽轮

机部件的使用温度在 700 °C 以上，因此本实验重点考察了合金在 700 °C 时平衡相及相的元素组成，如表 2 所示。基体 γ 相主要组成元素为 Ni 和 Fe，固溶一定量的 Cr、W、Mo；强化相 γ' 主要由 Ni、Al、Ti 组成； $M_{23}C_6$ 相主要由 Cr、Mo 和 C 组成；Laves 相与合金中 Fe、Mo 和 Cr 的含量密切相关。合金设计时一般要优化强化相的析出，限制和减少有害相的析出，首选途径是调整合金的成分。

表 1 镍铁基合金的典型成分

Table 1 Normal chemical composition of Ni-Fe based superalloys ($\omega/\%$)

Cr	Mo	W	Nb	Ti	Al	Si	Mn	Cu	Fe	B	C	Ni
16	1	1	0.8	2.4	1.8	0.15	0.5	0.15	25	0.003	0.06	Bal.

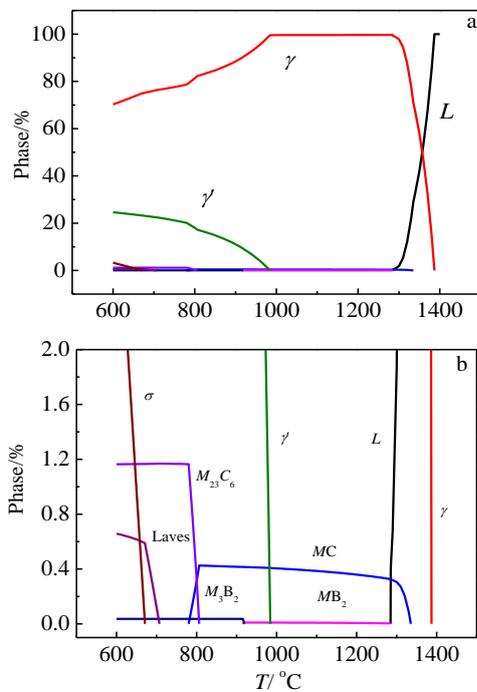


图 1 合金的平衡相图和局部放大图

Fig.1 Equilibrium phase diagram of Ni-Fe based superalloy (a) and its partial magnification (b)

2.2 成分调整对合金凝固特征温度和组织的影响

凝固过程中合金的结晶温度间隔越大，合金的枝晶偏析越严重；减小合金结晶温度间隔是减轻凝固偏析的有效途径，有助于抑制由微观偏析导致的凝固缺陷的形成。同时，合金在凝固过程中，溶质元素在固液界面前沿存有分凝，较小的结晶温度间隔将使合金结晶时偏析时间短、结晶的成分均匀化程度高，后续均匀化处理所需时间可相对减少。

Al、Ti 元素含量变化与合金凝固特征温度的关系如图 2 所示。随着 Al 含量的增加（图 2a），合金的液相线温度不断降低，固相线温度有所升高，合金的结晶温度间隔减小。图 2b 给出了 Ti 含量与合金凝固特征温度的关系，可以发现随着 Ti 含量的增加，合金的固相线和液相线均有所下降，合金的结晶温度间隔变化不大。因此，在优化合金设计时，可考虑适当提高 Al 含量以获得较小的结晶温度间隔。另外，在保持合金性能条件下，也可考虑添加微量元素 C、B、Zr、Hf 等晶界强化元素，提高合金的初熔温度来控制合金的结晶温度间隔^[6]。

镍铁基高温合金中通常含有较高的 Cr 含量以利于在合金表面形成氧化层来提高合金的抗氧化性和耐腐蚀性，同时 Cr 和 C 元素也可在晶界形成碳化物

表 2 计算的平衡相的元素组成

Table 2 Elements constitution of calculated precipitated phases ($\omega/\%$)

Phase	Ni	Al	Cr	Cu	Fe	Mn	Mo	Nb	Si	Ti	W	B	C
γ	44.71	0.88	19.66	0.18	31.62	0.62	0.98	0.05	0.13	0.16	1.03	Trace	Trace
γ'	75.60	5.00	0.89	0.05	3.95	0.12	0.05	3.38	0.23	10.06	0.65	-	-
$M_{23}C_6$	2.34	-	70.37	-	2.89	0.06	17.49	Trace	-	Trace	1.71	Trace	5.13
Laves	2.88	-	15.78	-	22.94	0.007	14.33	0.43	0.47	0.06	43.10	2.88	-

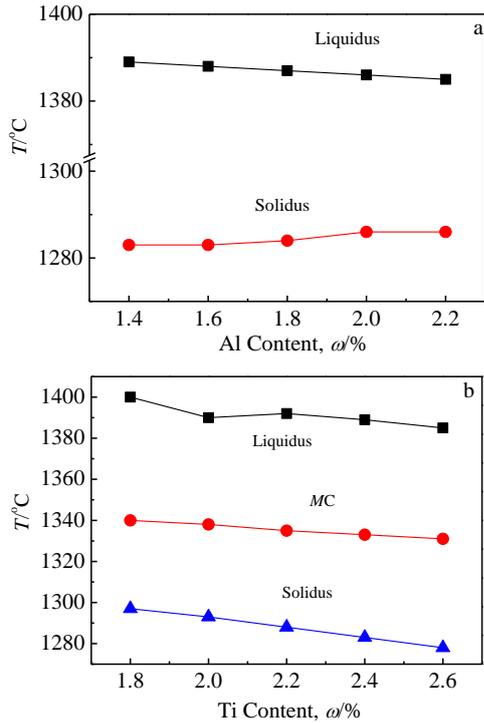


图 2 Al、Ti 含量与合金凝固特征温度的关系

Fig.2 Effect of Al (a) and Ti (b) content on liquidus and solidus temperature

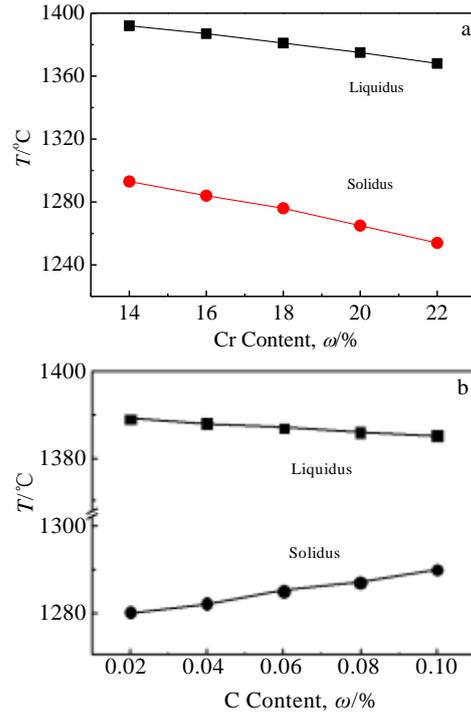


图 3 Cr 和 C 对凝固特征温度的影响

Fig.3 Influence of Cr (a) and C (b) content on solidification temperature

强化晶界。图 3 给出改变 Cr 和 C 元素对合金液相线和固相线的影响：随 Cr 含量从 14% 提高到 22%，合金的液相线和固相线温度均下降；但 C 含量由 0.02% 增加到 0.1% 时，会升高合金的固相线温度，但降低液相线温度。因此，增加 C 含量会减小合金的结晶温度间隔，有利于减小合金偏析。Al-Jarba^[7]等也发现当含碳量大于 0.05% 时，镍基高温合金的液相线温度随着碳含量的增加而下降，下降幅度为 6~8 °C，其它相变温度没有明显变化规律。

图 4 给出了合金凝固过程中主要合金元素在不同固相体积分数条件下的分凝规律。随凝固过程中固相体积分数的增加，液相中的 Fe、Cr 等元素含量不断减少；Ti、Nb、Mo 等元素的含量不断增加；Al 和 W 只在凝固的末期有所降低。由于研究合金中 Fe 和 Cr 是负偏析元素，主要存在于枝晶中；而 Ti、Nb 和 Mo 是正偏析元素，凝固最后阶段主要存在于枝晶间。王珏等人^[8]发现对于 GH2984 合金，凝固过程中 Nb、Mo、Ti 发生正偏析，Cr 和 Fe 发生负偏析，与本研究合金的元素分凝规律相似。通常情况下，镍基高温合金中的 Al 是强烈的负偏析元素，而在本研究镍铁基高温合金中，Al 的分凝特征不明显，这可能与合金的 Al 含量和其它主要成分差异有关。同时，

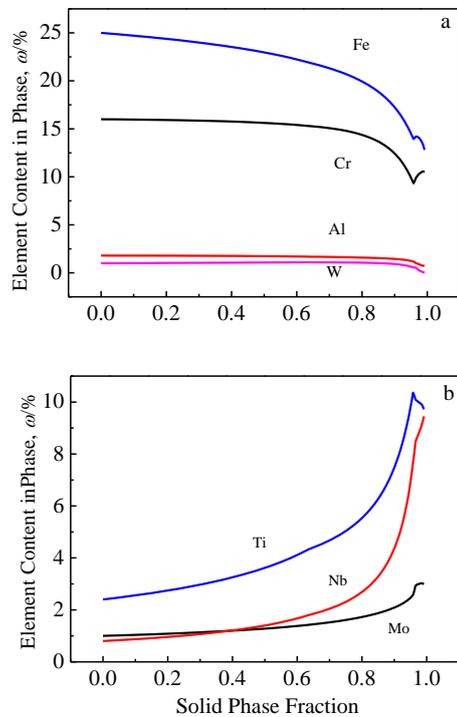


图 4 凝固过程合金元素的分凝规律

Fig.4 Distribution features of elements during solidification process: (a) Fe, Cr, Al, W and (b) Ti, Nb, Mo

在进行本研究合金的热处理时，应重点考虑 Cr、Ti、Nb 等元素的均匀化过程。

2.3 Ti、Al 对强化相析出的影响

γ' 相是镍基和镍铁基高温合金中的主要强化相，其数量、尺寸和形态的改变必然会引起界面位错运动和位错网结构的改变，因而对合金的性能影响较大。Al、Ti 是 γ' 相的主要形成元素，为此本实验研究了 Al、Ti 含量变化对合金组织和析出相的影响。

图 5 给出了不同 Al、Ti 含量与强化相 γ' 析出温度和含量的关系。可以发现，当 Al 含量由 1.4% 增加为 2.2% 时， γ' 相的析出温度不断升高，同时其析出含量也不断增加。Ti 含量由 1.8% 增加为 2.6% 时，同样会造成 γ' 相析出温度和数量的增加，且影响较 Al 更为显著。

高温合金中 Ti/Al 比一般对合金的强度有较大影响，是合金组织稳定性的一个重要特征。为了进一步研究 Al、Ti 含量耦合变化对合金强化相的影响，本实验在固定 Al 含量时模拟计算了合金具有不同 Ti/Al 时强化相的析出规律，如图 6 所示。在 Al 含量为 1.4% 时，随 Ti/Al 比的增加， γ' 相析出温度和含量呈线性增加；在 Al 含量为 2.0% 时，随着 Ti/Al 的增加， γ' 相的析出温度和含量也有一定的增加，但是增长速率有所减小。这说明在 Al 含量较高时，Ti 含量对形成 γ'

相的作用贡献减弱。利用大直径的 Ti 原子代替 Al 原子，或者增大 Ti/Al 比值可以一定程度增加强化相的强化效果；刘丽荣^[9]等通过改变 Ti/Al，改变了合金元素在 γ 相和 γ' 相中的分配，提高了合金的持久寿命。但较高的 Ti 含量和 Ti/Al 比会降低 γ' 相的热稳定性，导致合金在长期时效或服役过程中析出 η (Ni₃Ti)相。Inconel740 合金的相模拟计算和实验研究结果表明：适量降低 Ti 的含量并提高 Al 的含量可以减少 η 相在合金中的析出^[10]，并由此优化得到组织稳定性较高的 Inconel740H 合金。

2.4 C 和 Cr 含量对析出的影响

本研究合金中最主要的碳化物是 MC 和 M₂₃C₆。图 7 给出了 C 含量与合金中 MC 和 M₂₃C₆ 碳化物析出温度和析出含量的关系：随 C 含量的增多，合金中 MC 型碳化物和 M₂₃C₆ 的析出温度和含量都不断增加。当 C 由 0.02% 增加到 0.1%，MC 的含量由 0.15% 变为 0.69%，其析出温度提高了 36 °C；M₂₃C₆ 的含量增加到 1.95%。

图 8 给出了典型合金液固相变和固态相变过程中 MC 碳化物组成元素的变化，MC 型碳化物主要为 NbC 和 TiC。随温度的降低，MC 型碳化物中 Ti 元素含量不断降低，Nb 含量不断增加，W 和 C 所占的比例略有下降，含有的微量的 Cr 和 Mo 这里没有给出。

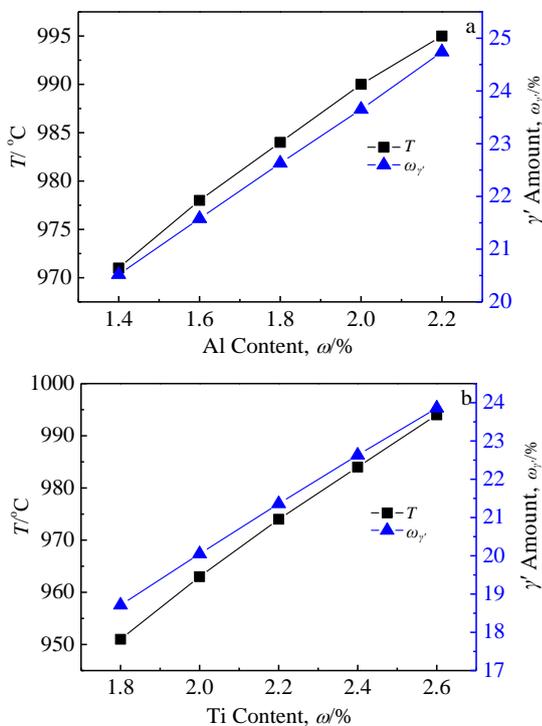


图 5 Al、Ti 含量与 γ' 相析出温度和含量的关系

Fig.5 Influence of Al (a) and Ti (b) content on precipitated temperature and amount of γ'

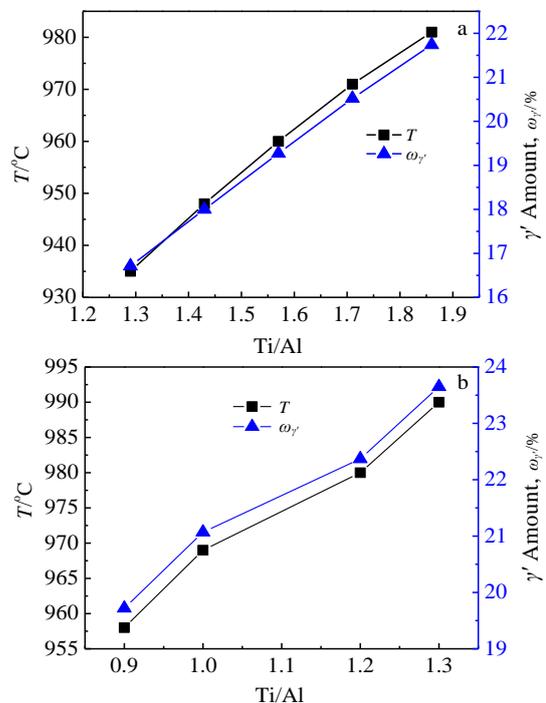


图 6 不同 Al 含量条件下，Ti/Al 与 γ' 相析出温度和含量的关系

Fig.6 Influence of Ti/Al ratio on amount and precipitated temperature of γ' with different contents of Al: (a) 1.4% Al and (b) 2.0% Al

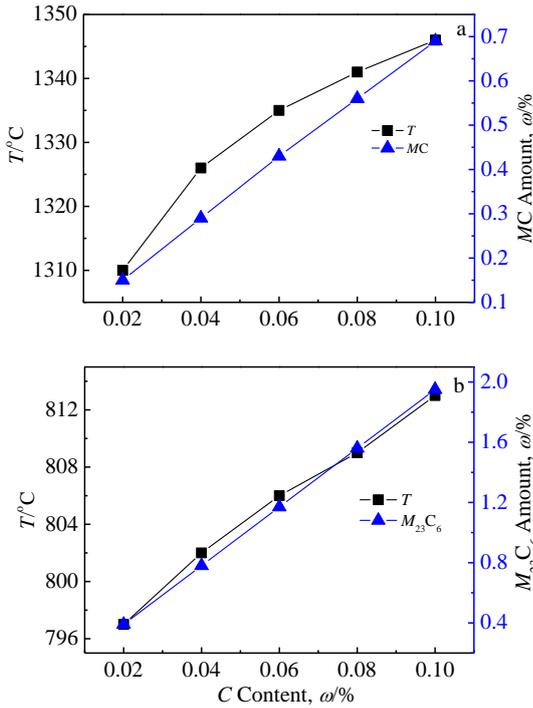


图 7 C 与 MC 和 M₂₃C₆ 相析出温度和析出含量的关系

Fig.7 Influence of C content on amount and precipitated temperature of phases: (a) MC and (b) M₂₃C₆

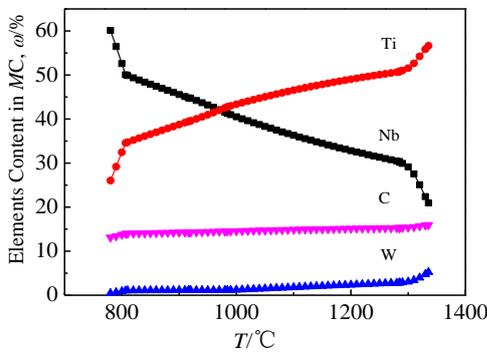


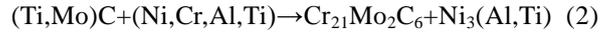
图 8 MC 碳化物结构组成与温度的关系

Fig.8 Relationship between temperature and constitution of MC

由此可以看出，合金中 Nb 和 Ti 的含量与 MC 碳化物密切相关。合金元素的分凝偏聚，能引起合金初熔点的变化，直接影响合金均匀化处理的温度。另外由图 2 可以看出，Ti 的含量增加会导致液相线和固相线的降低，使液相中 MC 碳化物的析出温度略有降低。通常 MC 碳化物在合金中颗粒过大，不能对位错直接产生显著的影响，因而对合金的强化效果不明显，但对合金的疲劳性能不利；另外，必须注意 MC 碳化物开始析出温度与合金的初熔点，这对选定合适的均匀化

热处理工艺很重要。

MC 型碳化物在中温可向 M₂₃C₆ 型碳化物发生转变：



但是 MC 并不会完全转化为 M₂₃C₆ 型，在实际的金相组织中仍可以看到一定含量的 MC 碳化物^[11]。

在本研究 Ni-Fe 基合金中，Cr 和 C 是形成 M₂₃C₆ 型碳化物的重要元素，其含量变化可以造成晶界强化相数量和形态的改变，从而影响合金的持久强度和抗拉强度。图 9 是当 C 含量为 0.06%，调整 Cr 含量对 M₂₃C₆ 碳化物析出温度和析出含量的影响。Cr 含量由 14% 升高至 22% 时，合金中 M₂₃C₆ 碳化物的析出含量随 Cr 含量的增加先提高后降低，在 Cr 含量达到 20% 时 M₂₃C₆ 碳化物的析出含量达峰值 1.17%。同时，M₂₃C₆ 碳化物的析出温度随 Cr 含量的增加由 825 °C 降低为 788 °C。因此，为了获得较高的晶界强度和综合性能，M₂₃C₆ 碳化物主要形成元素 Cr 的含量不是越多越好：一方面，过高的 Cr 会降低 M₂₃C₆ 析出温度，降低形成的碳化物在长期时效和服役过程中的稳定性；另一方面，过高的 Cr 可能导致合金在长期时效和服役过程中形成脆性相 α-Cr，降低合金的综合性能^[12,13]。

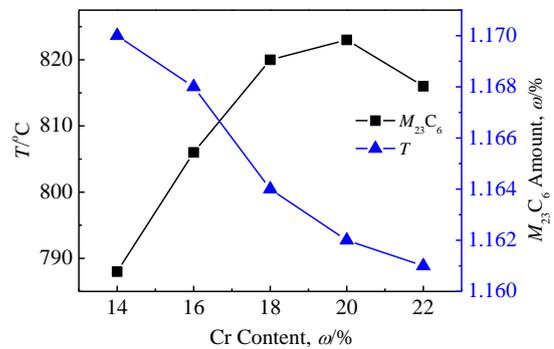


图 9 Cr 对 M₂₃C₆ 的析出温度和含量的影响

Fig.9 Influence of Cr content on amount and precipitated temperature of M₂₃C₆ phase

3 结 论

1) 该镍铁基高温合金的主要相组成为基体奥氏体 γ、γ'、MC、M₂₃C₆；合金中 Fe 和 Cr 是负偏析元素，主要存在于枝晶中，而 Ti、Nb 和 Mo 是正偏析元素，主要存在于枝晶间。

2) Ti 和 Al 是形成合金强化相 γ' 的主要元素，随着其含量的提高，γ' 相的析出温度和含量显著增加；在 Al 含量较高时，Ti 含量变化对形成 γ' 相的影响作

用减弱; 提高 Al 含量可以获得较小的结晶温度间隔。

3) Cr 含量的增加会降低合金液相线、固相线和形成 $M_{23}C_6$ 的温度; Cr 含量达到 20% 时 $M_{23}C_6$ 碳化物的析出含量会出现峰值。

4) C 含量的增加将提高合金固相线温度而减小结晶温度间隔, 增加 MC 和 $M_{23}C_6$ 相的析出温度和析出含量。

参考文献 References

- [1] Viswanathan R, Coleman K, Rao U. *International Journal of Pressure Vessels and Piping*[J], 2006, 83(8): 778
- [2] Zhao Shuangqun(赵双群), Zhang Maicang(张麦仓), Dong Jianxin(董建新) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2003, 32(12): 991
- [3] Zhao S Q, Xie X S, Smith G D. *Materials Science and Engineering A*[J], 2003, 355(1): 96
- [4] Wu Q Y, Song H, Swindeman R W *et al. Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2008, 39(1): 2569
- [5] Cheng Shichang(程世长), Liu Zhengdong(刘正东), Bao Hansheng(包汉生). *The 9th Conference of Power Plants Metal*(第九届电站金属材料学术年会)[C]. Chengdu: Eptchina. CN., 2011: 273
- [6] Liu L R, Jin T, Zhao N R *et al. Materials Letters*[J], 2004, 58(17): 2290
- [7] Al-Jarba K A. *Thesis for Doctorate*[D]. Gainesville: University of Florida, 2003: 43
- [8] Wang Yu(王 珏), Dong Jianxin(董建新), Zhang Maicang(张麦仓) *et al. Journal of University of Science and Technology Beijing*(北京科技大学学报)[J], 2012, 34(7): 799
- [9] Liu Lirong(刘丽荣), Jin Tao(金 涛), Chen Haijun(陈海军) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(4): 612
- [10] Lin Fusheng(林富生), Xie Xishan(谢锡善), Zhao Shuangqun(赵双群) *et al. Journal of Chinese Society of Power Engineering*(动力工程学报)[J], 2011, 31(12): 960
- [11] Yu Zhuhuan(余竹焕), Liu Lin(刘 林), Zhao Xinbao(赵新宝) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(8): 1407
- [12] Radavich J F, Loria E A eds. *Superalloy 718, 625 and Various Derivatives*[C]. Warrendale: TMS, 1997: 409
- [13] Dong Jianxin(董建新), Zhang Maicang(张麦仓), Xie Xishan(谢锡善). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2004, 33(11): 115

Thermodynamic Calculations of Solidification and Phases Precipitation Behavior of Ni-Fe Based Superalloys for Ultra-supercritical Power Plants

Zhao Xinbao, Yin Hongfei, Dang Yingying, Lu Jintao, Yuan Yong, Yang Zhen, Gu Yuefeng
(Xi'an Thermal Power Research Institute Co. Ltd, Xi'an 710032, China)

Abstract: Thermodynamic calculation software JMatPro and Ni-based alloy database were used to analyze the solidification and equilibrium phase precipitation of a new Ni-Fe based superalloy. The effect of Al, Ti, Cr and C additions on the precipitation behaviors of strengthening phases was calculated. The results show that the main constitution phases are γ , γ' , MC and $M_{23}C_6$. The precipitated temperature and amount of γ' increase with the increasing Ti and Al contents. With the increase of Cr content, the solidus and liquidus temperatures decrease and the amount of $M_{23}C_6$ increases firstly and then decreases. The additions of C content can reduce the freezing range and promote the amount and precipitated temperature of MC and $M_{23}C_6$. These results are beneficial to the superalloys design and development.

Key words: Ni-Fe based superalloys; strengthening elements; phases; thermodynamic calculation

Corresponding author: Zhao Xinbao, Ph. D., Senior Engineer, Xi'an Thermal Power Research Institute Co. Ltd, Xi'an 710032, P. R. China, Tel: 0086-29-82102731, E-mail: zhaoxinbao@tpri.com.cn