

长期时效对一种镍基合金的组织与性能影响

王 鲁¹, 杨 钢¹, 刘正东¹, 汪 力², 马龙腾¹, 杨志强¹

(1. 钢铁研究总院 特殊钢研究所, 北京 100081)

(2. 湖南人文科技学院, 湖南 娄底 417000)

摘 要: 研究了一种镍基合金 USC141 在 700 °C 长期时效过程中组织与性能的变化。结果表明, 随时效时间延长, 合金的室、高温强度一直保持在较高水平, 而晶界碳化物的长大粗化以及逐渐连续成链状, 会使得合金的塑性和韧性逐渐下降。时效过程中, 合金中 $M_{23}C_6$ 的析出量缓慢增加, 而合金中 M_6C 型碳化物的演变过程包括 3 个阶段: (1) $M_6C \rightarrow M_{12}C$ 转变阶段, 主要由 Mo 和 Ni 元素的扩散进入引起, 碳化物总量显著增加; (2) 碳化物稳定阶段, 碳化物类型以及析出量变化不大; (3) $M_{12}C$ 进一步析出、粗化阶段, 主要由 Mo 元素的扩散进入引起, 晶内新析出呈薄片状的 $M_{12}C$ 碳化物。合金中的 γ' 相的析出行为也包括 3 个阶段: (1) γ' 相快速析出长大阶段, 同时颗粒大小趋于均匀化; (2) γ' 相缓慢析出长大阶段, γ' 相的尺寸和析出量缓慢增加; (3) γ' 相粗化、融合阶段, 相邻较小尺寸的 γ' 颗粒接触后融合成较大尺寸 γ' 颗粒, 使得部分 γ' 相颗粒明显粗化以及总体颗粒尺寸的分布散度显著增加。

关键词: 镍基合金; USC141; γ' 相; 碳化物

中图分类号: TG146.1⁺5

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)03-0961-07

近年来, 为进一步将火发电机组的净效率提高到 50% 以上, 就必须将汽轮机蒸气温度提高到 700 °C 以上。发展高参数高效率的超超临界机组, 开发高性价比的耐热材料及合金是发展超超临界技术关键^[1,2]。为此, 欧洲、日本、美国等世界发达国家和地区制订了一系列的研究发展计划, 计划中均以镍基合金作为超超临界机组叶片材料^[3-5]。USC141 合金为日本 700 °C 超超临界火电机组研发计划中的备选叶片材料之一。它是由 Hitachi 和 Hitachi Metal 共同研发的一种用作叶片和螺栓的低膨胀系数合金, 最初用于 600~650 °C 蒸气参数的部件, 如叶片、铸件等^[6,7]。

在长期时效过程中镍基合金中的碳化物以及 γ' 相的析出会逐渐长大粗化, 影响合金性能^[8-10]。因此, 研究并分析了在 700 °C 时效过程中 USC141 合金的力学性能的变化趋势以及析出相的析出行为, 为 USC141 合金在 700 °C 及以上参数的超超临界机组中的应用提供理论依据。

1 实 验

合金材料采用 25 kg 真空感应炉熔炼, 锻成 $\Phi 18$ mm 圆棒。其化学成分列于表 1。试样采用文献^[6]中提到的 HTM1 热处理工艺作为标准热处理: 1150 °C/1

h, 油冷+1065 °C/4 h, 油冷+850 °C/4 h, 空冷+760 °C/16 h, 空冷。然后在 700 °C 条件下进行长期时效 100、500、1000、2000、5000 和 10 000 h, 对各时间节点的试样进行力学性能检测、金相组织观察以及析出相定性定量分析。

室、高温拉伸试验分别在 WE-300B 型拉伸试验机和 RS-2 型高温拉伸试验机上进行, 均采用 $d_0=5$ mm 的标准试样。冲击试验在 JBN-300B 型冲击试验机上进行, 采用标准 10 mm×10 mm×55 mm 的 V 形缺口试样。显微组织观察使用日立 S4300 扫描电镜。相分析首先用 XRD 方法定性测定试样中析出相种类, 然后用化学定量相分析方法确定各个相的含量和结构组成; 实验设备为 APD-10 型 X 射线衍射仪和德国 SPECTRO FLAME 双单道扫描型电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-AES)。

2 结果与分析

表 1 试验合金的化学成分

Table 1 Chemical composition of the tested alloy ($\omega/\%$)

C	Si	Cr	Al	Ti	Mo	Mn	Ni
0.026	0.36	19.89	1.18	1.60	10.05	0.4	Bal.

收稿日期: 2017-03-16

基金项目: 国家高技术研究发展计划 (“863”计划)(2012AA03A502)

作者简介: 王 鲁, 男, 1986 年生, 博士, 北京钢铁研究总院特殊钢研究所, 北京 100081, E-mail: wanglu861219@163.com

2.1 长期时效过程中力学性能变化

合金在 700 °C 下经不同时间时效后的力学性能如表 2 所示。由表 2 可见，随着时效时间的延长，USC141 合金的室温强度和 700 °C 高温强度均有所起伏，但变化幅度不大，总体室、高温强度和硬度呈增加趋势。可见，合金的室、高温强度和硬度在时效过程中一直保持在较高水平。而室、高温塑性和韧性随时效时间的延长总体呈下降趋势，时效 10 000h 后，合金的室温塑性和高温塑性均下降为热处理后的一半以下水平，而冲击吸收功从 36 J 下降到了 4 J。时效过程中合金冲击断口的沿晶断裂特征明显，见图 1。可知，晶界析出相的析出行为对材料的塑、韧性下降影响较大。

2.2 长期时效过程中显微组织变化

合金经 700 °C 时效过程中的组织形貌变化见图 2。可见，在时效过程中晶界有大量析出相析出，且随着时效时间延长，晶界析出相逐渐长大粗化，最终完全在晶界形成链状。可见，晶界碳化物的长大、粗化以及逐渐连续成链状是 USC141 合金的塑、韧性在时效过程中逐渐下降的主要原因。EDS 能谱分析可知其为富 Mo 的碳化物。文献[11]运用 Thermo-calc 软件对 USC141 合金进行了热力学模拟计算，发现合金中的

主要析出相为 γ' 相、 $M_{23}C_6$ 、 M_6C 和 P 相。由于 $M_{23}C_6$ 型碳化物为富 Cr 的碳化物，故可推断为合金晶界析出相主要为 M_6C 型碳化物。

由图 3a 所示的时效 10 000 h 时晶内的析出相形貌可见，合金的晶内组织中新出现了向晶内延伸的薄片状（位置 1）以及棒状或针状（位置 2 和 3）析出相。由图 3b 和 3c 能谱分析可知该析出相为碳化物，且合金元素差别不大，可以推断 2 种形貌的析出相为同一种碳化物析出相。并推断该析出相为片层状，2 种相貌是由于从不同方向截取薄片获得的不同的截面形貌，如图 3d 所示。当可观察面与薄片表面夹角 α ($0^\circ\sim 90^\circ$) 变化时，观察到的析出相形貌便会有所不同。当 $\alpha=90^\circ$ 时，可观察到图 3a 中位置 3 处的针状的薄片截面形貌。当 α 减小时，便可观察到图 3a 中位置 2 处的棒状析出形貌；当 α 继续减小时，便可观察到图 3a 中位置 1 处的向晶内延伸的薄片形貌。

合金在 700 °C 下经不同时间时效后的 γ' 相形貌变化如图 4 所示。可见，随着时效时间的延长， γ' 相逐渐长大并粗化，时效 10 000 h 时， γ' 相的大小颗粒尺寸差别较大，部分相邻的 γ' 相颗粒连接融合在一起呈现出粗大的长条状形貌。

表 2 合金在 700 °C 下经不同时间时效后的力学性能

Table 2 Mechanical properties of the tested alloy during thermal exposure at 700 °C

Aging time/h	Strength at RT/MPa	Plasticity at RT/%	Strength at HT/MPa	Plasticity at HT/%	Hardness, HB/MPa	Impact energy/J
	$R_m/R_{p0.2}$	A/Z	$R_m/R_{p0.2}$	A/Z		
0	1091/655	30/27	960/590	39/36	2970	36
100	1107/686	24/22	970/590	30/24.5	3040	20
500	1094/677	27.5/24	935/600	34.5/31	2942.5	24
1000	1104/705	22/22	995/625	31.5/32	3115	18
2000	1097/696	21.5/21	955/590	29.5/29	3205	16
5000	1107/691	21.5/19	950/610	29/25.5	3086	10
10000	1053/695	13/12	990/660	14/16	3657.5	4.0

* RT: room temperature; HT: high temperature (700 °C)

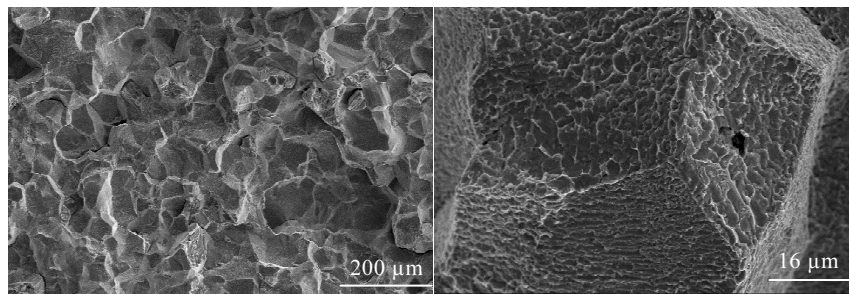


图 1 时效 10 000 h 合金的冲击断口形貌

Fig.1 Impact fracture morphologies of alloy after 10 000 h aging

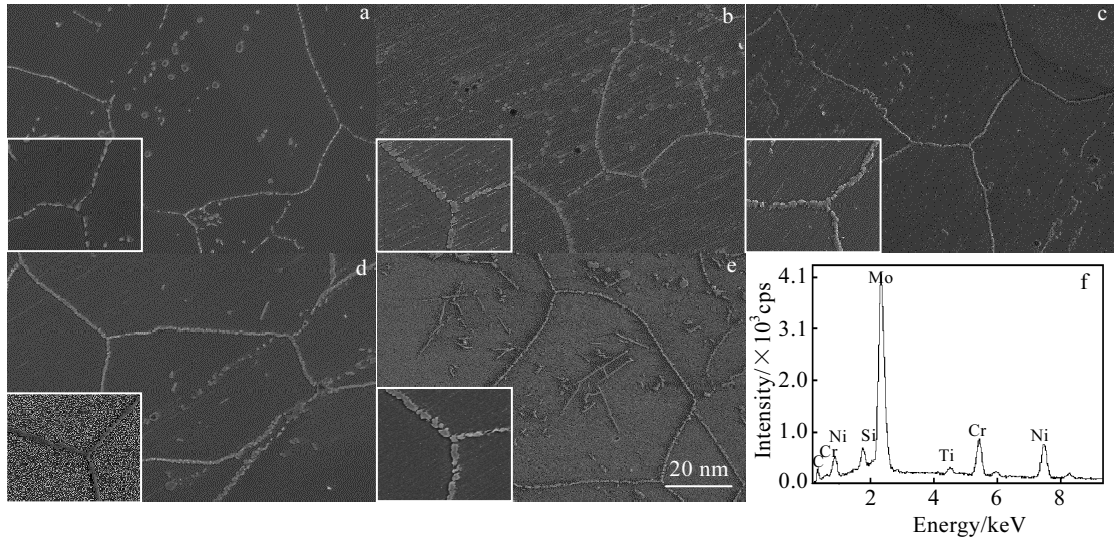


图 2 时效过程中合金的显微组织形貌

Fig.2 Microstructures of alloy during thermal exposure: (a) 100 h, (b) 500 h, (c) 2000 h, (d) 5000 h, and (e) 10 000 h; (f) EDS spectrum of carbides on grain boundary

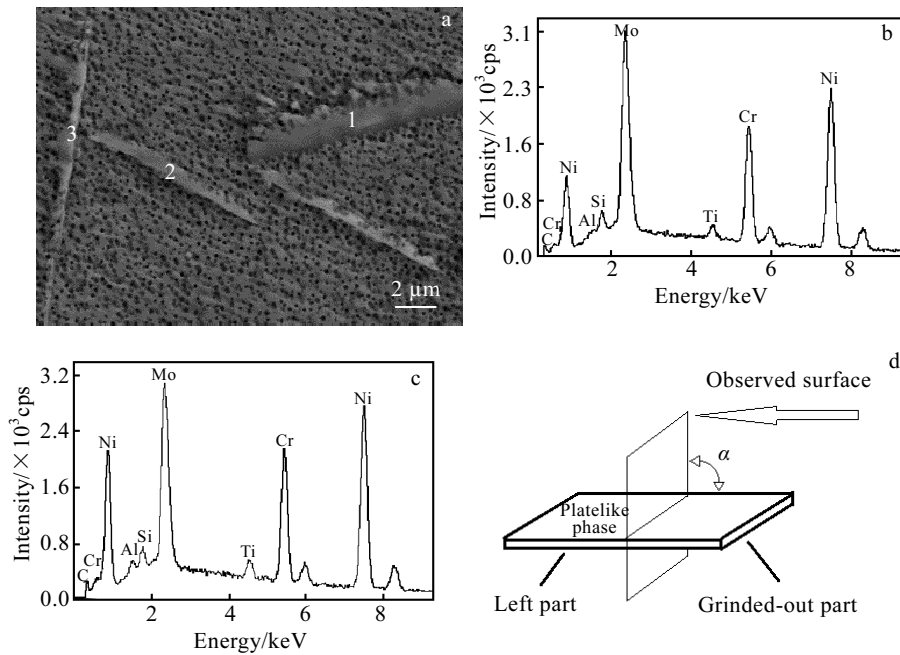


图 3 晶内析出相微观形貌以及 EDS 分析

Fig.3 Microstructure (a) and EDS analysis (b, c) of intercrystalline precipitated phase: (b) position 1 in Fig.3a; (c) position 2 in Fig.3a; (d) sketch of morphology observation of lamellar precipitate phase

2.3 长期时效过程中碳化物的定性与定量分析

图 5 为长期时效过程中合金中主要碳化物的 XRD 图谱。可见，时效过程中的合金中主要碳化物类型为 M_6C , $M_{23}C_6$ 和 $M_{12}C$ 。其中 $M_{12}C$ 为高温合金中一种与 M_6C 有相同点阵和空间群以及相同的金属原子分布的

碳化物，碳原子数量较 M_6C 少一半，是长期保温产物^[12]，通常将点阵常数 $a < 1.094$ nm 的立方碳化物标记为 $M_{12}C$ ^[13]。长期时效过程中 M_6C 和 $M_{12}C$ 的晶格常数的变化见表 3。

由图 5 可见，随时效时间的延长，合金中的 M_6C

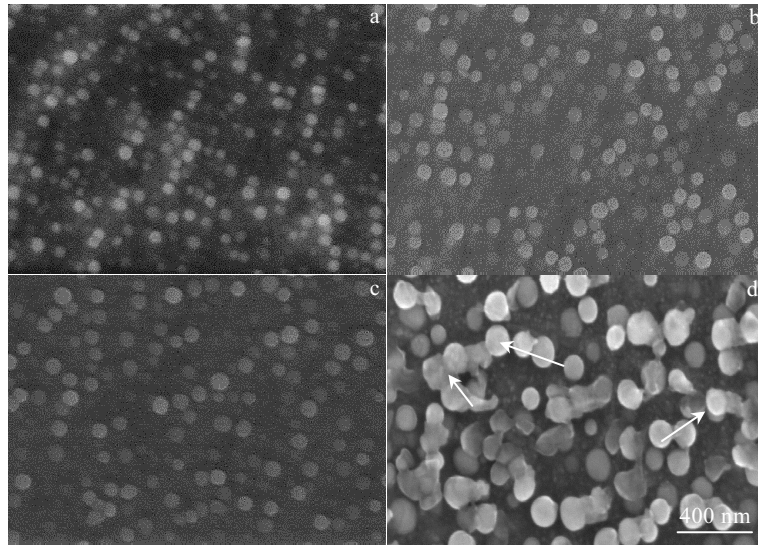


图 4 时效过程中 γ' 相形貌变化

Fig.4 Microstructures of γ' phase during thermal exposure: (a) 100 h, (b) 2000 h, (c) 5000 h, and (d) 10 000 h

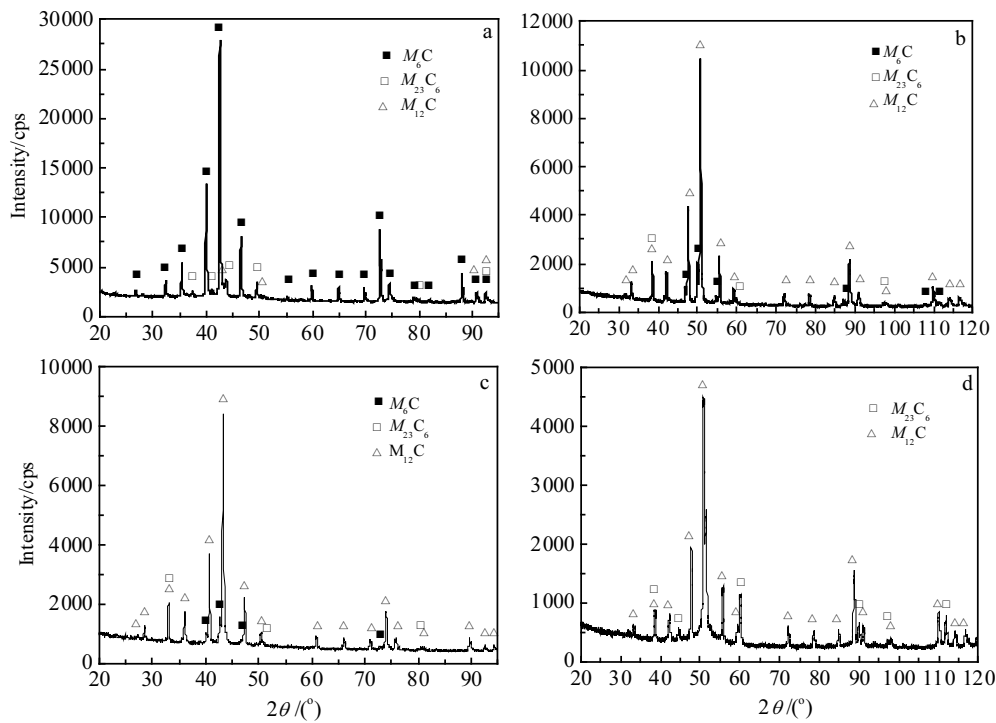


图 5 长期时效过程中碳化物 XRD 图谱

Fig.5 XRD patterns of carbides during long-term aging: (a) 0 h, (b) 2000 h, (c) 5000 h, and (d) 10 000 h

表 3 长期时效过程中 M_6C 和 $M_{12}C$ 的晶格常数变化

Table 3 Changes of the lattice constants M_6C and $M_{12}C$ in the process of long-term aging (nm)

Aging time/h	$a (M_6C)$	$a (M_{12}C)$
0	1.104~1.106	1.084~1.086
2000	1.100~1.102	1.084~1.086
5000	1.100~1.102	1.084~1.086
10000	—	1.080~1.082

逐渐会演变为 $M_{12}C$ ，当时效 10 000 h 后， $M_{12}C$ 已完全取代了 M_6C 。而随 700℃ 时效时间延长， $M_{23}C_6$ 的衍射峰越来越强，说明 $M_{23}C_6$ 的析出量逐渐增多。在 700℃ 时效过程中未检测到其他析出相类型，因此可知在时效 10 000 h 时晶内出现的薄片状析出相均为 $M_{12}C$ 。经热处理后（0 h）可检测到微量的 $M_{12}C$ ，说明此时已有微量的 M_6C 转化为了 $M_{12}C$ 。

图 6 为 700 °C 长期时效过程中碳化物化学定量分析。由图 6 可知, 随时效时间的延长, 碳化物的总质量分数先从 0.88% 急剧增加到 1.57%; 在时效 2000~5000 h 时间范围内, 碳化物总析出量变化不大; 当时 10 000 h 时, 合金中的碳化物的析出量开始继续增加。时效 10 000 h 时, 碳化物的总质量分数为 1.85%, 其中 $M_{23}C_6$ 的质量分数只有 0.04% 左右, $M_{12}C$ 的质量分数为 1.81%。可见, $M_{23}C_6$ 对合金中碳化物总析出量的贡献不大, 因而合金中的碳化物析出类型和析出量的变化主要是由 M_6C 和 $M_{12}C$ 引起的。

而且可以看出, USC141 合金在 700 °C 时效过程中的碳化物演变过程为 3 个阶段:

(1) $M_6C \rightarrow M_{12}C$ 转变阶段。时效 2000 h 时已基本完成该转化过程, 碳化物析出总量显著增加。

(2) 碳化物稳定阶段。碳化物稳定阶段, 碳化物总量、碳化物类型以及合金元素质量分数变化不大, 时效 2000~5000 h 属于该阶段。

(3) $M_{12}C$ 进一步析出、长大以及粗化阶段, 晶内新析出呈薄片状的 $M_{12}C$ 碳化物, 碳化物析出总量逐渐增加。

由图 6 所示的时效过程中碳化物中主要合金元素变化趋势可知, 第 1 阶段, $M_6C \rightarrow M_{12}C$ 的转变过程中, Mo 和 Ni 元素的含量显著增加, 可推断 $M_6C \rightarrow M_{12}C$ 的转变主要是由 Mo 和 Ni 元素的扩散引起; 而第 3 阶段, $M_{12}C$ 的进一步析出、长大以及粗化主要由 Mo 元素的扩散引起。

2.4 长期时效过程中 γ' 相的定性与定量分析

表 4 为时效过程中合金中 γ' 相的分析结果。可知, 随时效时间延长, USC141 合金中的尺寸有明显粗化趋势, 平均粒径 D 和中位径 d 分别由 100 h 时的 37.8 和 39.7 nm 增加到 10 000 h 时的 101.1 和 82.1 nm; 但是在 700 °C 时效过程中, 合金中的 γ' 相的析出量虽有逐渐增加趋势, 但增加速度缓慢; 时效 2000 h 时 γ' 相的析出量较时效 100 h 时的增幅约为 7%, 而时效 2000~5000 h 期间, γ' 相的析出量增幅为约 0.052%, 时效 5000~10 000 h 时 γ' 相的析出量的增幅约 0.025%。由时效过程中各时间点的 γ' 相的结构式变化可知, 在

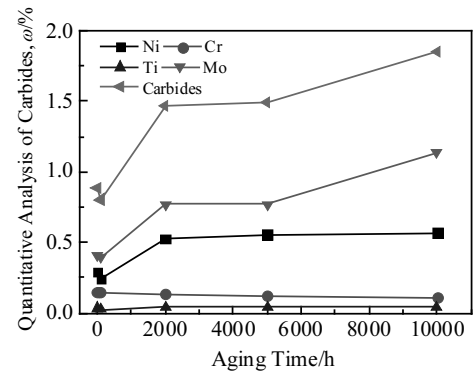


图 6 700 °C 长期时效过程中碳化物化学定量分析

Fig.6 Quantitative analysis of carbides during long-term aging at 700 °C

时效 2000 h 时, γ' 相中的 Cr 含量明显较 100 h 时有所增加, 随后继续时效, γ' 相的结构式变化不大。

由粒度分析和定量分析的结果可知, 在 700 °C 时效 10 000 h 过程中, γ' 相的析出行为也分 3 个阶段:

(1) γ' 相快速析出长大阶段, γ' 相结构式中显示 Cr 含量有所增加, 说明该过程主要由 Cr 元素的扩散引起; 而且该阶段 γ' 相的析出量和尺寸均有所增加, 应为小颗粒的 γ' 相正常长大过程; 同时该阶段 γ' 相的尺寸分布散度 B 减小, 说明 γ' 相颗粒大小趋于均匀化。

(2) γ' 相缓慢析出长大阶段, 该阶段 γ' 相的尺寸和析出量缓慢增加, 但形貌、分布以及结构式均变化不大, 时效 2000~5000 h 一直处于该阶段。

(3) γ' 相的粗化阶段, 该阶段 γ' 相明显粗化, 但析出量以及化学结构式变化都不大。尽管时效 10 000 h 时的 γ' 相平均粒径 D 以及中位径 d 均较时效 5 000 h 时粗化了 2 倍以上, 但其析出量的增加很小, 而且 γ' 相的颗粒尺寸分布散度也很大。对比时效 5000 和 10 000 h 的 γ' 相的粒度分布, 如图 7 所示。可见, 经 5000 h 时效后 γ' 相粒度主要分布在 60 nm 以下, 而经 5000 h 时效后 γ' 相粒度主要分布在 140 nm 以下, 同时也出现了大量 140 nm 以上的大尺寸 γ' 相颗粒, 最大尺寸甚至超过了 600 nm。而且 10 000 h 的 γ' 相的粒度分布不符

表 4 时效过程中 γ' 相的粒度分析和化学定量分析结果

Table 4 Results of γ' phase particle size and chemical quantitative analysis in the process of aging

Aging time/h	Mean size, D /nm	Median size, d /nm	Distribution spread, B /nm	Precipitated amount, ω /%	Chemical formula
100	37.8	39.7	13.0	11.138	$(Ni_{0.963}Cr_{0.037})_3(Cr_{0.111}Ti_{0.405}Mo_{0.054}Al_{0.430})$
2000	42.3	43.8	9.7	11.838	$(Ni_{0.953}Cr_{0.047})_3(Cr_{0.140}Ti_{0.382}Mo_{0.053}Al_{0.425})$
5000	42.7	43.6	14.4	11.890	$(Ni_{0.952}Cr_{0.048})_3(Cr_{0.144}Ti_{0.377}Mo_{0.052}Al_{0.426})$
10000	101.1	82.1	78.7	11.915	$(Ni_{0.952}Cr_{0.048})_3(Cr_{0.143}Ti_{0.378}Mo_{0.051}Al_{0.428})$

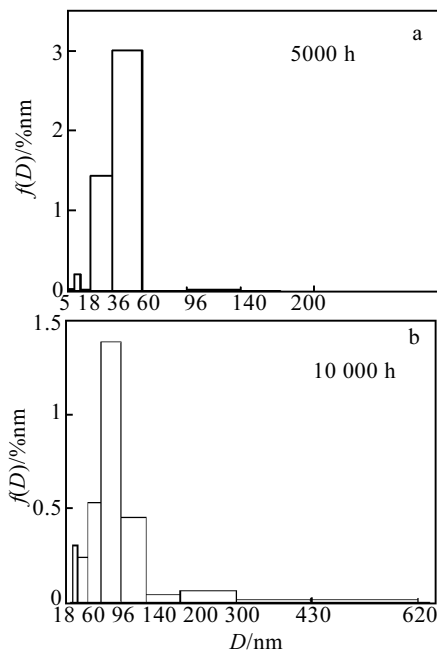


图 7 长期时效过程中 γ' 相的粒度分布变化

Fig.7 Change of particle size distribution of γ' phase in the process of long-term aging: (a) 5000 h and (b) 10 000 h

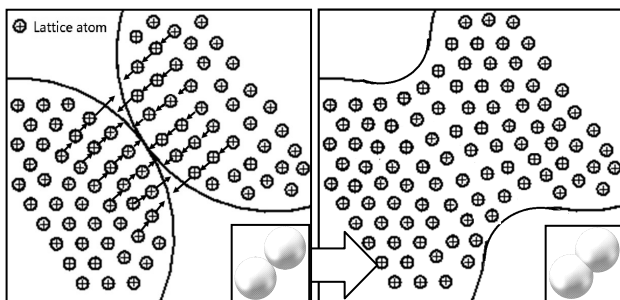


图 8 相邻 γ' 颗粒的融合粗化模型

Fig.8 Model of coarsening of adjacent γ' particles by coalescence way

合连续长大的正态分布规律。因此可知，在时效 5000~10 000 h 区间， γ' 相的粗化不是一个连续长大过程。结合图 4d 箭头位置的两相邻 γ' 颗粒的融合过程形貌可以判断，USC141 合金中的 γ' 相的粗化阶段其实主要是相邻 γ' 颗粒接触并融合形成较大尺寸 γ' 颗粒的过程，相邻 γ' 颗粒的融合粗化模型见图 8 所示。

3 结论

1) 合金的室、高温强度在时效过程中一直保持在较高水平，而晶界 M_6C 型碳化物的长大、粗化以及逐

渐连续成链状会导致合金的室、高温塑性和韧性随时效时间延长总体呈下降趋势。

2) 时效过程中，合金中的 $M_{23}C_6$ 的析出量缓慢增加，而 M_6C 型碳化物的演变过程包括 3 个阶段：(1) $M_6C \rightarrow M_{12}C$ 转变阶段，主要由 Mo 和 Ni 元素的扩散进入引起，碳化物析出总量显著增加；(2) 碳化物稳定阶段，碳化物类型以及析出量变化不大；(3) $M_{12}C$ 进一步析出、粗化阶段，主要由 Mo 元素的扩散进入引起，晶内新析出呈薄片状的 $M_{12}C$ 碳化物，碳化物析出总量逐渐增加。

3) 时效过程中合金中的 γ' 相的析出行为也包括 3 个阶段：(1) γ' 相快速析出长大阶段，同时颗粒大小趋于均匀化；(2) γ' 相缓慢析出长大阶段， γ' 相的尺寸和析出量缓慢增加；(3) γ' 相粗化、融合阶段，相邻较小尺寸的 γ' 颗粒接触后融合成较大尺寸 γ' 颗粒，使得部分 γ' 相颗粒明显粗化以及总体颗粒尺寸的分布散度显著增加。

参考文献 References

[1] Xu Jiong(徐 炯), Zhou Yigong(周一工). *Sino-Global Energy* (中外能源)[J], 2012, 17(6): 13

[2] Yang Gensheng(杨根盛), Li Zhong(李 忠), Yang Dinghua(杨定华) et al. *Boiler Manufacturing*(锅炉制造)[J], 2013(4): 1

[3] Zhang Yanping(张燕平), Cai Xiaoyan(蔡小燕), Huang Shuhong(黄树红). *Electric Power*(中国电力)[J], 2012, 45(2): 16

[4] Wright I G, Maziasz P J, Ellis F V et al. *Proceedings of the 29th International Conference on Coal Utilization and Fuel Systems*[C]. Florida: TMS, 2004

[5] Agarwal D C, Gehrman B. *The 5th International Conference in Materials Technology for Fossil Power Plants*[C]. Florida: TMS, 2007

[6] Blum R. *2009 Symposium on Advanced Power Plant Heat Resistant Steels and Alloys*[C]. Shanghai: CSM, 2009

[7] Bugge J, Kjær S, Blum R. *Energy*[J], 2006, 31(10): 1437

[8] Xia Pengcheng(夏鹏成), Yu Wenfang(禹文芳), Yu Jinjiang(于金江) et al. *Journal of Materials Engineering* (材料工程)[J], 2007(12): 8

[9] Zhou Jianbo(周建波), Li Dianguo(李殿国), Cui Chunxiang(崔春翔). *Journal of Materials Engineering* (材料工程)[J], 2006(S1): 196

[10] Baither Dietmar, Krol Thorsten, Nembach Eckhard. *Philosophical Magazine*[J], 2003, 83(35): 4011

[11] Wang Lu(王 鲁), Yang Gang(杨 钢), Qian Tiancai(钱天才) et al. *Journal of Iron and Steel Research* (钢铁研究学报)[J],

2014, 26(2): 41

[12] Guo Kexin(郭可信). *Acta Metallurgica Sinica* (金属学报)[J],

1978, 14(1): 73

[13] Lu Jinsheng(陆金生), Wang Biao(王 彪), Yao Yingcheng(姚

影澄). *X-rays Identification Manual on Phase in Steel and*

Alloy (钢和合金中常见相 X-射线鉴定手册)[M]. Beijing:

Central Iron and Steel Research Institute, 1990: 16

Effects of Long-term Aging on Microstructure and Mechanical Properties of a Nickel-base Alloy

Wang Lu¹, Yang Gang¹, Liu Zhengdong¹, Wang Li², Ma Longteng¹, Yang Zhiqiang¹

(1. Institute for Special Steels, Central Iron and Steel Research Institute, Beijing 100081, China)

(2. Hunan University of Humanities, Science and Technology, Loudi 417000, China)

Abstract: Microstructure and mechanical properties evolution were investigated for a superalloy USC 141 under aging for 10 000 h at 700 °C. The results show that both of the strengths of the alloy tested at room temperature and 700 °C are maintained at high level during long-term aging; while the coarsening behavior of carbides along grain boundary, which transforms in a shape of chain gradually, decreases plasticity and toughness of the alloy. During the process of long-term aging, the precipitation of $M_{23}C_6$ presents a trend of slow increasing. Whereas the evolution of M_6C type carbide in this alloy consists of three stages. The first stage could be marked as the continuum transformation of M_6C to $M_{12}C$, which is induced by the diffusion of Mo and Ni. At the second stage, the type and precipitations of carbides change little. At the third stage, $M_{12}C$ carbides further coarsen afterwards by the diffusion of Mo, and $M_{12}C$ inside grains present a shape of plate. The microstructure evolution of γ' precipitates could be divided into three stages as well. The formation and initial fast growth of γ' result from the diffusion of Cr, and the γ' particles are distributed finely during the first stage. At the second stage, the mean size and precipitation of γ' increase slowly. The last stage is marked by the coarsening behavior of γ' , mainly resulting from the coalescence of adjacent γ' particles, and finally exhibits higher dispersion level of particle size distribution.

Key words: nickel-base alloy; tungsten; γ' phase; carbides

Corresponding author: Yang Gang, Ph. D., Professor, Institute for Special Steels, Central Iron and Steel Research Institute, Beijing 100081, P. R. China, Tel: 0086-10-62182795, E-mail: yanggang@nercast.com