

长时时效对汽轮机叶片用 GY200 镍基合金组织和性能的影响

龚志华^{1,2}, 杨 钢², 包汉生², 殷会芳²

(1. 内蒙古科技大学, 内蒙古 包头 014010)

(2. 钢铁研究总院, 北京 100081)

摘 要: 利用 Thermal-calc 热力学软件对 GY200 平衡条件下的析出相进行了计算, 并结合金相、扫描、化学相分析等手段研究了 700、750 °C 不同时效时间下先进超超临界电站叶片用 GY200 镍基合金的组织、性能、碳化物及沉淀强化相的演变。结果表明, GY200 镍基合金在 700、750 °C 时效后的强度明显增加, 冲击性能稍有下降, 在 10 000 h 时效时间内合金的各项性能没有明显变化。长时时效后的碳化物主要由 $M_{23}C_6$ 和 MC 相组成, 和热力学软件模拟结果一致, 利用 2% 的 W 替代 Waspaloy 中 1% 的 Mo, 合金中没有 M_6C 析出。随着时效时间增加 $M_{23}C_6$ 相含量增加, 并呈链状和片状析出在晶界, 750 °C 时效 $M_{23}C_6$ 粗化更加明显; MC 相数量在时效 3000 h 后开始下降。700 °C 时效 3000 h 后, γ' 相数量开始增加, 5000~10 000 h 趋于稳定, 750 °C 时效 γ' 相数量基本不变。 γ' 相在 700 °C 时效稳定性较好, 粗化速率较低; 750 °C 时效 γ' 相粗化速率较高, 5000 h 时效后 γ' 相平均尺寸约 100 nm。

关键词: 先进超超临界; GY200 镍基合金; 叶片; γ' 相; 粗化速率

中图分类号: TG146.1⁺5

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2019)04-1281-07

燃煤发电在未来很长时间内仍将作为我国主要电力供应方式, CO₂ 及污染物排放所带来的环境压力越来越大, 节能减排、提高蒸汽温度、增加热效率是未来火电发展的方向^[1-3]。进入 21 世纪, 欧美、日本相继提出了新一代先进超超临界电站建设规划, 2010 年我国 700 °C 先进超超临界电站的建设提上日程^[4,5]。先进超超临界电站的蒸汽参数达到 35 MPa, 温度 700 °C 以上。当蒸汽参数达到 700 °C, 传统铁基耐热材料不能满足关键电站设备部件制造的性能要求, 需要开发新的镍基合金^[6]。自 20 世纪 50 年代以来, Waspaloy 合金由于具有优异的高温强度及耐腐蚀性, 在军用和民用飞机制造中大量应用^[7]。Waspaloy 是一种沉淀硬化型镍基合金, 该合金已用于 1600 °F (871 °C) 温度下的燃气涡轮发动机等部件, 由于其良好的加工及焊接性能, 被各国选为先进超超临界电站用叶片候选材料^[8,9]。我国科研学者^[10]对 Waspaloy 合金的成分进行优化, 形成 GH738 合金, 应用在 650 °C 烟气轮机上超过 10 年, 但在 700 °C 温度下没有应用案例。Waspaloy 合金中有大量的 Mo, 会促进 M_6C 等不稳定相的析出, 影响合金的高温持久强度, 作者所在课题组利用 W 元

素替代 Waspaloy 合金中的 Mo 来进行强化, 开发了具有自主知识产权的新型镍基合金 GY200 系列, 并研究 700 °C/750 °C 长时时效过程中, 合金组织和性能的变化, 以及碳化物、 γ' 相在长时时效过程中的演变规律。

1 实 验

试验材料采用 25 kg 真空感应炉进行冶炼, 合金锭锻造温度 1150 °C, 终锻温度 ≥ 950 °C, 冷却方式为堆冷, 锻成 $\Phi 16$ mm 的圆棒, 成分如表 1 所示。长时时效及性能测试前进行标准热处理, 工艺为: 1080 °C/4 h (OC)+ 845 °C/24 h (AC)+760 °C/16 h (AC)。长时时效工艺为 700 °C (1000/3000/5000/10000 h), 750 °C (3000/5000 h)。

对标准热处理及长时时效后的试样进行拉伸和冲击性能测试, 性能测试试样为 2 个一组, 取平均值。

表 1 GY200 合金的化学成分

Table 1 Chemical composition of GY200 alloy ($\omega/\%$)

C	Cr	Al	Ti	Co	B	Zr	Mo	W	Ni
0.044	19.35	1.51	2.93	13.66	0.0075	0.041	3.47	2.09	Bal.

收稿日期: 2018-06-15

基金项目: 国家重点研发计划 (2016YFB0300203)

作者简介: 龚志华, 男, 1979 年生, 博士生, 副教授, 内蒙古科技大学材料与冶金学院, 内蒙古 包头 014010, E-mail: gzh_2001@163.com

利用金相、扫描电镜进行金相组织、碳化物及 γ' 形貌观察, 利用小角度 XRD 衍射方法 (Pert MPD 衍射仪, 靶型为 Cu 靶, 管压管流为 40 kV/40 mA) 对 γ' 相进行粒度尺寸分析, 利用化学相分析的方法对合金中的碳化物、 γ' 等相进行定性、定量分析。

金相腐蚀用 HCL (200 mL) + CuCl (10 g) + 乙醇 (200 mL) 溶液, γ' 相的形貌用电解腐蚀方法, 电解液为 40% HNO₃ 水溶液, 电解电压 2.5 V, 电流 0.5~1 A。 γ' 相萃取采用 10 g/L 硫酸铵 + 10 g/L 柠檬酸水溶液, 电流密度 0.03 A/cm², 温度 15~20 °C。萃取碳化物相采用 5% HCl + 5% 甘油 + 10 g/L 柠檬酸甲醇溶液, 电流 0.05 A, 电解温度 0~5 °C。

2 结果与讨论

2.1 长时时效后性能

图 1 是在 700 °C 温度下, 不同时效时间合金的力学性能。图 1a 显示, 时效 1000 h 后强度增加, 时效时间继续增加, 强度变化不明显, 10 000 h 时效后的强度略有下降。延伸率在 0~5000 h 时效过程中变化不明显, 时效时间达到 10 000 h 略有下降, 时效过程中断面收缩率出现波动, 在时效 10 000 h 最低。断面收缩率出现波动可能是实验出现偶然现象, 和试样材质均匀性有关, 但整体来看随时效时间增加, 断面收缩率

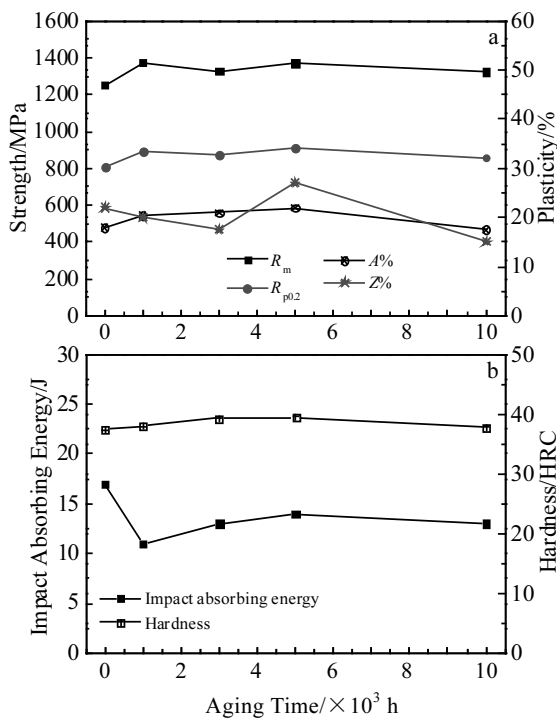


图 1 700 °C 不同时效时间合金的性能

Fig.1 Property of alloy after aging at 700 °C: (a) strength, ductility and (b) impact absorbing energy, hardness

呈下降趋势。合金的冲击性能在时效初期明显降低, 但在 1000 h 后基本保持不变。时效时间增加, 硬度略微增加, 在 5000 h 达到最大值, 然后呈下降趋势。

图 2 是 750 °C 长时时效后合金的室温性能。时效 3000 h 后, 抗拉强度和断面收缩率达到最大, 然后呈略微下降趋势, 屈服强度和延伸率变化不明显。合金的硬度和冲击性能在 5000 h 时效过程中基本不变。从 700、750 °C 时效后性能对比来看, 750 °C 长时时效后抗拉强度和屈服强度稍低, 冲击性能和硬度变化不明显。

2.2 长时时效过程中组织演变

图 3 是 GY200 合金时效前的金相和扫描电镜组织。从图 3a 可以看出标准热处理后的组织为等轴晶, 局部区域有孪晶, 晶粒尺寸差异较大, 粗大的奥氏体晶粒多。由图 3b 可以看到大小不一的颗粒状析出, 局部放大图 A (插图) 的 EDS 能谱显示为 TiC (图 3c 所示), 由于 Ti 与 C 原子间结合力强, 在合金冶炼过程中 TiC 优先析出。晶界上析出呈链状的是 $M_{23}C_6$ 碳化物, 图 3b 中 B 区域是晶界的局部放大图 (插图), 经过标准热处理后, $M_{23}C_6$ 在晶界上析出分布不均匀, 部分区域晶界上析出极少, 晶界析出的能谱图如图 3d 所示。

图 4 是 700 °C 时效 1000~10 000 h 后 GY200 合金的扫描电镜组织。在时效过程中, TiC 形貌变化不明显。随着时效时间增加, 晶界析出的碳化物明显增加,

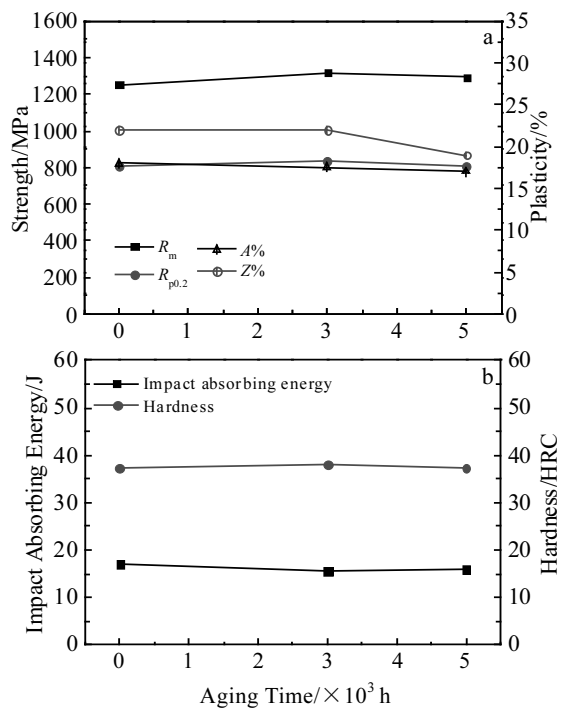


图 2 750 °C 不同时效时间合金的性能

Fig.2 Property of alloy after aging at 750 °C: (a) strength, ductility and (b) impact absorbing energy, hardness

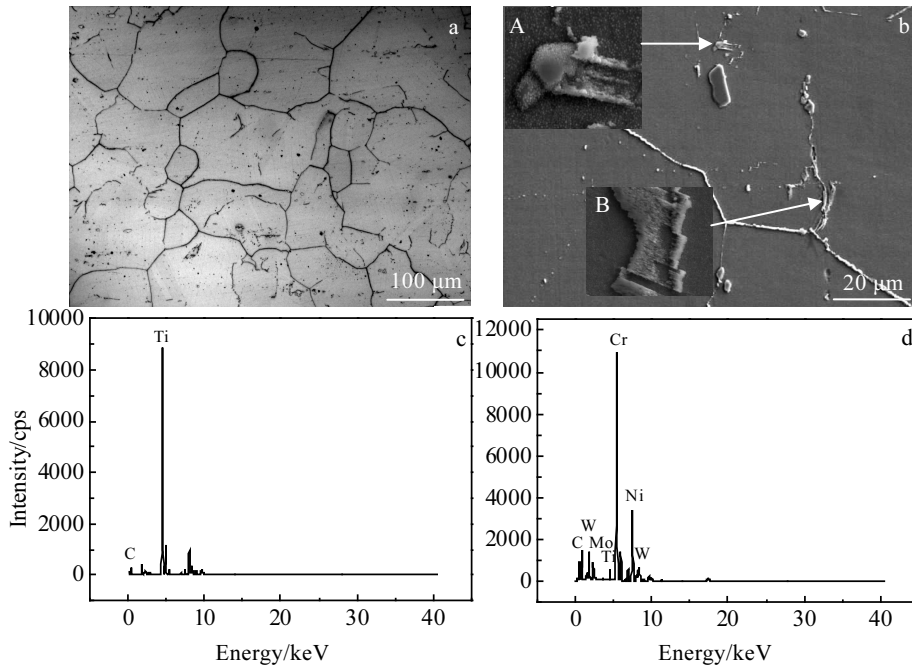


图 3 GY200 合金时效前显微组织及 EDS 能谱

Fig.3 Microstructures (a, b) and EDS spectra (c, d) of GY200 alloy before aging: (a) metallographic microscopy, (b) SEM microscopy, (c) region A amplification, and (d) region B amplification in Fig.3b

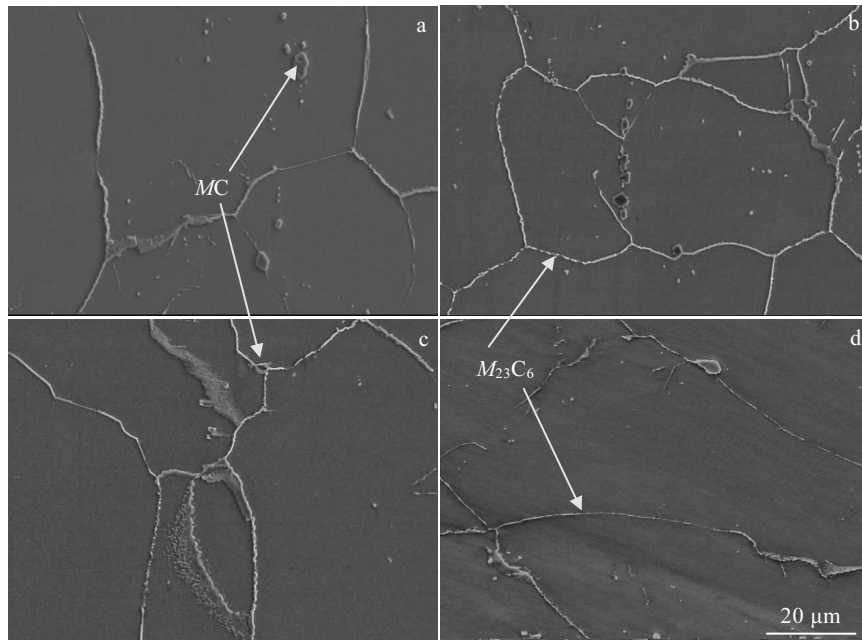


图 4 700 °C 时效不同时间后 GY200 合金的扫描电镜组织

Fig.4 SEM images of GY200 alloy after aging at 700 °C for different time: (a) 1000 h, (b) 3000 h, (c) 5000 h, and (d) 10 000 h

特别是时效 3000 h 后，晶界上基本都有呈链状析出的 $M_{23}C_6$ 相。在局部区域有呈片状析出的 $M_{23}C_6$ 相，该片状组织随着时效时间延长进一步粗化，如图 4d 所示。

图 5 是 750 °C 时效 3000 和 5000 h 后的扫描电镜图片。时效 5000 h 后，晶界的 $M_{23}C_6$ 相数量增加，而且形貌上，颗粒更加粗大，沿晶界析出范围变大。

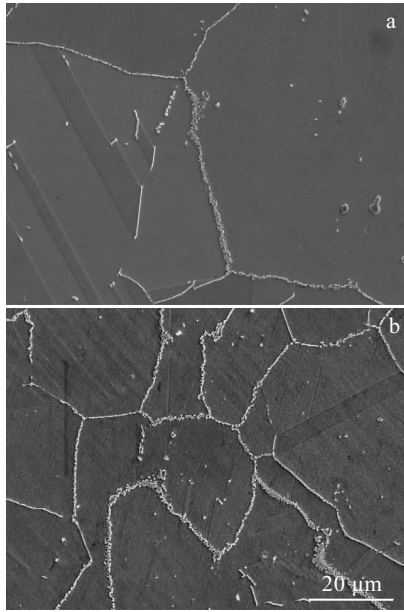


图 5 750 °C 时效不同时间后 GY200 合金的扫描电镜组织
Fig.5 SEM images of GY200 alloy after aging at 750 °C for different time: (a) 3000 h and (b) 5000 h

2.3 长时效过程中的碳化物析出

GY200 合金是在传统的 Waspaloy 合金基础上，将 Mo 的含量从 4.5% 降低到 3.5%，增加了 2% 的 W 的合金。W 与 Mo 是同族元素，W 元素由于具有较大的原子半径，添加 W 能引起基体晶格膨胀，提高合金屈服强度，降低 γ 基体层错能^[11,12]。W 溶质扩散能力非常低，能降低合金原子的扩散动力学过程，提高合金的蠕变性能^[13]。W 元素的加入，在奥氏体基体和析出相中具有不同的固溶度，对合金的碳化物及沉淀强化相析出产生影响。本研究利用 Thermal-calc 热力学软件对合金在不同温度的析出相含量进行了计算，如图 6a 所示。计算结果表明合金中主要析出相有 MC、 $M_{23}C_6$ 碳化物、 γ' 相和 MU 相，其中 MU 相属于有害相，能够恶化合金的冲击及持久性能。同时对不同 W 含量合金在 700 °C 的析出情况进行了模拟，从图 6b 可以看出主要沉淀强化 γ' 相含量不随 W 含量增加而变化， $M_{23}C_6$ 相随 W 含量增加而析出数量增加。当 W 添加量超过体系质量的 7.6%，MU 相将会析出，从以上计算表明 GY200 在 700 °C 条件下析出 hcp 有害相可能性较小。

热力学计算的是平衡条件下的析出情况，对不同温度下长时效后的析出进行了分析。图 7 是 700 °C/10 000 h 和 750 °C/5000 h 时效后的碳化物 XRD 图谱（对碳化物单独萃取），可看到时效温度增加，碳化物种类没有变化，只有 $M_{23}C_6$ 和 TiC 相，在 750 °C 温度

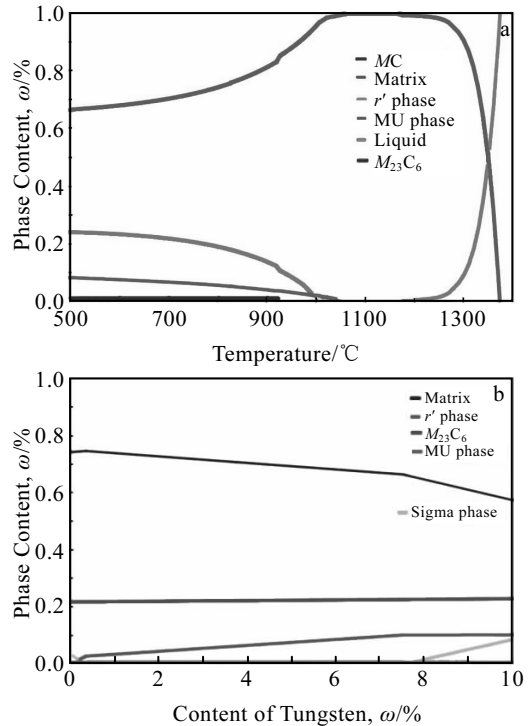


图 6 热力学计算不同温度析出相含量及 700 °C 不同 W 含量的析出相含量

Fig.6 Thermodynamic calculated mass fraction of precipitated phase at different temperatures (a) and precipitated phase with different W contents at 700 °C (b)

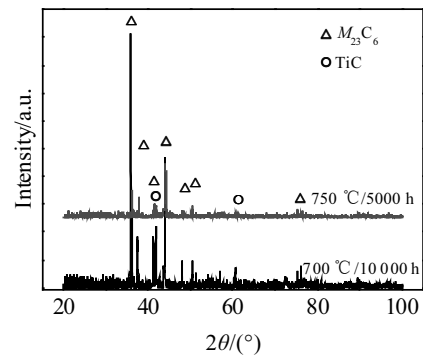


图 7 碳化物 XRD 图谱

Fig.7 XRD patterns of carbides

范围内， M_6C 没有析出，表明利用 W 替代 Waspaloy 合金中的 Mo 后，虽然添加 W 的质量分数为 2%，减少 Mo 的质量分数为 1%，但增加的 W 固溶在 γ 基体中，产生的晶格畸变降低了 Mo 和 C 原子的扩散动力学过程，Mo、C 原子难以富集形成 M_6C 相。

图 8 是各时效时间碳化物析出量的变化。从图中可看出，700、750 °C 时效后，在时效时间超过 3000 h，

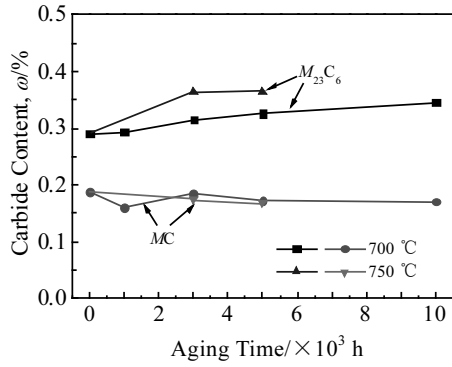


图 8 不同温度时效后的碳化物含量

Fig.8 Carbides content after aging at different temperatures

MC 相含量有下降趋势。MC 相主要是 TiC，由于 W、Mo 元素的加入，形成了(Ti, Mo, W)C。MC 相主要有 2 种，一次冶炼过程中形成的 TiC 相，尺寸较大，二是在后续热处理过程中形成的二次 TiC^[14]，TiC 熔点高，在 700~750 °C 范围内较稳定，但镍基合金在长时服役过程中，MC 相会发生退化反应^[15]，如 $MC + \gamma - M_{23}C_6 + \gamma'$ 。碳化物的退化反应是一个扩散-形核-长大的过程，从动力学上需要较长时间，MC 相退化后形成了 M₂₃C₆ 相和 γ' 相，有利于提高合金的高温持久强度。5000 h 时效后 MC 相含量的降低趋势可能与 MC 相的退化反应有关，如图 9 所示。MC 相周围有新的 M₂₃C₆ 相形成，MC 相的边缘有溶解趋势，MC 相和 M₂₃C₆ 相的相界面完全连

接在一起。在 700/750 °C 时效过程中，M₂₃C₆ 相随着时效时间增加析出量增加，750 °C 析出较 700 °C 要多。镍基高温合金使用温度较高，在高温条件下，晶界相互作用力弱化，需要在晶界保持一定量的碳化物来提高强度。在 GY200 合金中，M₂₃C₆ 相是主要的晶界强化元素，但过量的晶界析出将影响合金的冲击性能，结合图 1、2 合金的强度来看，由于晶界碳化物增加量较少，冲击性能在长时效后没有明显下降。

2.4 长时效过程中的 γ' 相

图 10 是 700 °C 温度下，不同时效时间 γ' 相的扫描电镜图片。可看出在 0~10 000 h 时效过程中，γ' 相形貌没有明显变化，呈圆形颗粒状析出，颗粒大小不均。图 11 是 750 °C 温度下，3000 和 5000 h 时效后的 γ' 相形貌，相比 700 °C 时效后的组织，γ' 相明显粗化。γ' 相

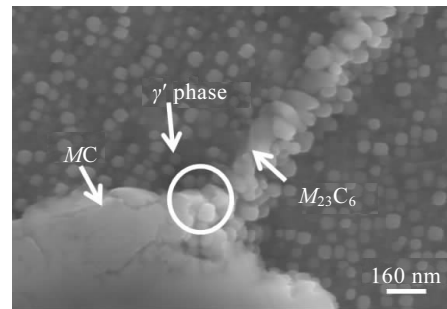


图 9 MC 相退化反应

Fig.9 Degeneration reaction of MC phase

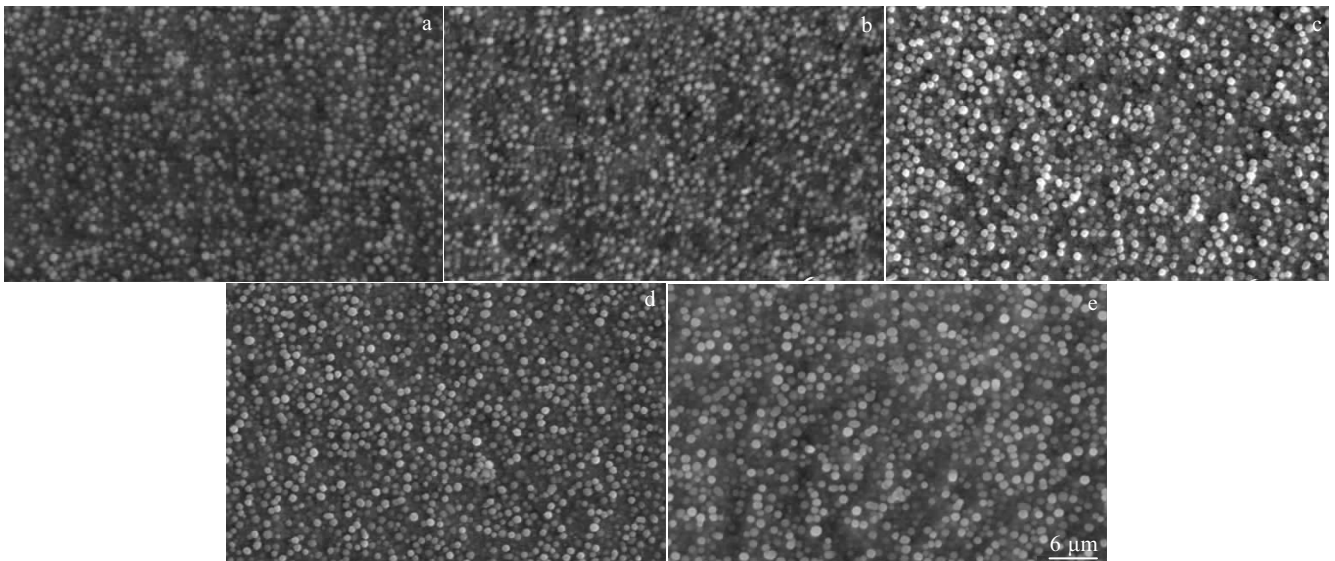


图 10 700 °C 长时效过程中 γ' 相形貌

Fig.10 Morphologies of γ' after aging at 700 °C: (a) before aging, (b) 1000 h, (c) 3000 h, (d) 5000 h, and (e) 10 000 h

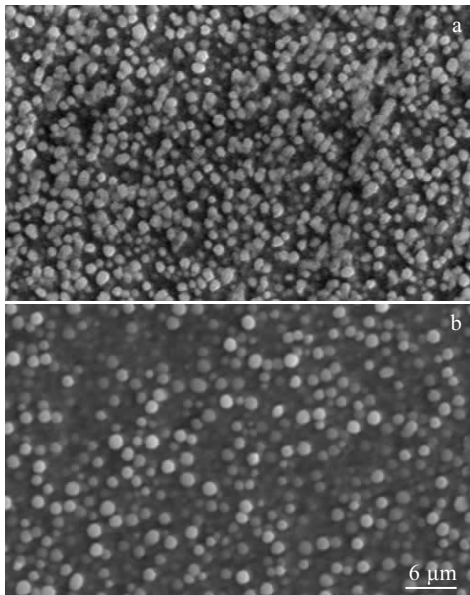


图 11 750 °C 长时时效过程中 γ' 相形貌

Fig.11 Morphologies of γ' after aging at 750 °C for 3000 h (a) and 5000 h (b)

($\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$) 是沉淀强化高温合金的主要强化手段, 大量的 γ' 相粒子能够阻碍位错运动, 提高合金高温强度, 因而 γ' 相的数量及热稳定性对高温合金的持久强度有决定性的影响。

GY200 合金通过改善 Waspaloy 合金中的 W、Mo 配比来改善 W 在 γ' 相与基体中的分配, 借此来抑制 γ' 相的粗化。图 12 是 GY200 合金在长时时效过程中 γ' 相的含量及尺寸变化。如图 12a 所示, 合金中 γ' 相在 700 °C 时效时, 3000 h 内含量变化较小, 3000~5000 h, γ' 相含量显著增加, 然后含量趋于稳定, 750 °C 时效, 在 0~5000 h 内, γ' 相的含量基本维持不变。

图 12b 是不同时效温度下 γ' 相的尺寸和时效时间的拟合曲线。通常 Oswald 粒子熟化机制遵循扩散控制的粒子长大规律: $r^3 \propto t$, 即 γ' 相等效尺寸的立方 r^3 与时效时间 t 呈线性关系, 其长大规律符合 LSW 理论, 长大的动力学方程为: $r^3 - r_0^3 = kt$ 公式^[16], k 是线性拟合斜率。

从图中可以看出, 700 °C 时效时, k 值较小, γ' 相粗化速率慢, 在 10 000 h 时效时间内, γ' 相较稳定。750 °C 时效时, γ' 相长大速率较明显增加。700 °C 时效, 在 3000 h 后形成了较多新的细小的 γ' 相, 导致在 3000~5000 h 时效时间下, γ' 相的平均粒径降低。综合来看, 750 °C 时效温度下, γ' 相 5000 h 的直径约为 100 nm, 表明合金在 700~750 °C 范围内, γ' 相保持了较好的热稳定性。

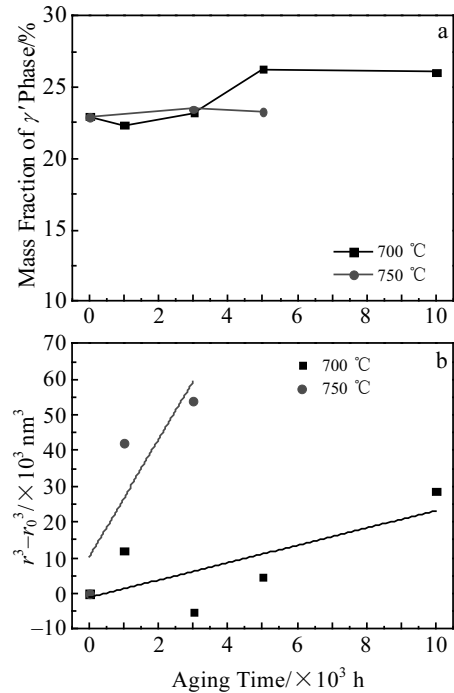


图 12 不同时效条件下 γ' 相含量及 LSW 粗化动力学

Fig.12 Content (a) and LSW coarsening kinetics (b) of γ' phase after aging

研究表明^[14]在 GY200 合金中, 相同质量的 W、Mo 添加量, W 进入 $\gamma'(\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti}))$ 相更多, Mo 更多的在 γ 基体中作为固溶强化元素存在。合金中 γ 基体与 γ' 相是完全共格关系, 利用 W 替代 Mo 后, 由于 W 进入了 γ' 相, 改善了 γ - γ' 相界面错配度, γ' 相粗化速率降低, 使合金具有更好的高温稳定性。

3 结 论

1) 700 °C 时效后合金的强度明显增加, 冲击吸收功下降, 时效时间 10 000 h 内, 强度、塑性、冲击功、硬度变化不明显。750 °C 长时时效后抗拉强度和屈服强度比 700 °C 稍低, 冲击性能和硬度变化不明显。

2) 热力学计算表明, GY200 合金平衡相碳化物析出由 M_{23}C_6 和 MC 相组成, 没有 M_6C 相及 HCP 相出现, 与长时时效实验结果一致。时效时间增加, M_{23}C_6 含量增加, 并且呈链状和片状析出在晶界上, MC 相在时效 3000 h 后开始分解, 含量有下降趋势。

3) 700 °C 时效 3000 h 后, γ' 数量开始增加, 5000 h 达到最大值后数量趋于稳定, 750 °C 时效 γ' 数量变化不明显。 γ' 相的长大规律符合 LSW 熟化理论, 在 750 °C 时效粗化速率高于 700 °C, 750 °C/5000 h 时效后 γ' 相的平均尺寸只有 100 nm, 具有较好的稳定性。

参考文献 References

- [1] Abe F, Kutsumi H, Haruyama H *et al.* *Corrosion Science*[J], 2017, 114: 1
- [2] Agarwal D C, Gehrmann B. *The 5th International Conference on Advances in Materials Technology for Fossil Power Plants*[C]. Florida: Electric Power Research Institute, 2007: 271
- [3] Fukuda Y. *Materials Science Forum*[J], 2011, 696: 236
- [4] Ma Longteng, Wang Limin, Liu Zhengdong *et al.* *Journal of Iron and Steel Research International*[J], 2014, 21(11): 1035
- [5] Yamamoto R, Kadoya Y, Nakano T. *The 5th International Conference on Advances in Materials Technology for Fossil Power Plants*[C]. Florida: Electric Power Research Institute, 2007: 434
- [6] Lasalmonie A. *Intermetallics*[J], 2006, 14(10-11): 1123
- [7] Kermanpur A, Mehrara M, Varahram N *et al.* *Materials Science & Technology*[J], 2008, 24(1): 100
- [8] Bugge J, Kjær S, Blum R. *Energy*[J], 2006, 31(10-11): 1437
- [9] Abe F, Kern T U, Viswanathan R. *Creep-resistant Steels*[M]. North America: CRC Press, 2008: 12
- [10] Schwant R, Shen C, Soare M. *Advanced Materials & Processes*[J], 2013, 171(1): 18
- [11] Kamoshida H, Imano S, Saito E *et al.* *Advances in Materials Technology for Fossil Power Plants: Proceedings from the Sixth International Conference*[C]. New Mexico, USA: Electric Power Research Institute, 2011: 373
- [12] Sun Wen, Qin Xuezi, Guo Jianting *et al.* *Materials & Design*[J], 2015, 69: 81
- [13] Li Huifang, Ye Fei, Zhao Jie *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2018, 714: 172
- [14] Gong Zhihua(龚志华), Yang Gang(杨钢), Ma Longteng(马龙腾) *et al.* *Transaction of Materials and Heat Treatment(材料热处理学报)*[J], 2017, 38(9): 83
- [15] Li Qiuyang, Tian Sugui, Yu Huichen *et al.* *Materials Science & Engineering A*[J], 2015, 633: 20
- [16] Wang Changshuai, Guo Yongan, Guo Jianting *et al.* *Materials Science & Engineering A*[J], 2016, 675: 314

Effect of Long-Time Aging on Microstructure and Property Evolution of GY200 Nickel Base Alloy for Steam Turbine Blades

Gong Zhihua^{1,2}, Yang Gang², Bao Hanshen², Yin Huifang²

(1. Inner Mongolia University of Science & Technology, Baotou 014010, China)

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

Abstract: The precipitates in GY200 equilibrium conditions were calculated by thermal-calc thermodynamic software. The microstructure, performance, carbides and γ' phase evolution of GY200 nickel base alloy for the blades of an advanced super supercritical power station at 700 and 750 °C with different aging time were studied by metallography, scanning, and chemical phase analysis. The results show that the strength increases significantly after aging, and the impact performance decreases slightly. The carbides mainly consist of $M_{23}C_6$ and MC phases. M_6C can not precipitate from matrix when replacing of 1% Mo in Waspaloy by 2% W. The content of $M_{23}C_6$ phase increases with the increase of aging time, and the carbides separate out as chains and lamellae in the grain boundary. The amount of MC phase begins to decrease after aging for 3000 h. The amount of γ' phase increases after aging at 700 °C for 3000 h, stabilizes after 5000 h, and remains basically unchanged at 750 °C. The γ' phase has good thermal stability at 700 °C with a low coarsening rate. The coarsening rate at 750 °C is higher and the diameter of γ' is about 100 nm after aging for 5000 h.

Key words: advanced super supercritical; GY200 nickel base alloy; blade; γ' phase; coarsening rate

Corresponding author: Gong Zhihua, Candidate for Ph. D., Associate Professor, School of Materials and Metallurgy, Inner Mongolia University of Science & Technology, Baotou 014010, P. R. China, Tel: 0086-472-5951572, E-mail: gzh_2001@163.com