

文章编号: 1004-0609(2003)03-0565-05

Ni-Cr-Co 基高温合金 704 °C 和 760 °C 时效组织稳定性^①

赵双群^{1, 2}, 董建新¹, 谢锡善¹

(1. 北京科技大学 高温合金研究室, 北京 100083; 2. 宁夏大学 物理系, 银川 750021)

摘 要: 利用热力学计算、SEM、TEM 和相分析研究了一种新型 Ni-Cr-Co 基高温合金在 704 °C 和 760 °C 长期时效至 2 000 h 后的组织变化。结果表明: 该合金标准热处理态和在 704 °C 长期时效后的析出相有 MC, M₂₃C₆, M₆C 和 γ' , 在 760 °C 长期时效后还析出了 η 相。随时效时间增加, γ' (+ η) 及碳化物 MC, M₂₃C₆ 和 M₆C 的含量变化很小, 化学组成稳定, 但 γ' 相粗化明显。该合金在 760 °C 时效时, η 相的析出随时效时间的增加而加剧, 并且呈魏氏体分布。新合金在 704 °C 长期时效时具有良好的组织稳定性, 但在 760 °C 时效时组织稳定性较差。

关键词: Ni-Cr-Co 基高温合金; 热力学计算; 组织稳定性; 析出相

中图分类号: TG 132.3

文献标识码: A

Ni-Cr-Co 基高温合金以其足够高的的高温强度、良好的韧性、优越的抗氧化和热腐蚀能力, 以及稳定的组织, 被广泛用于航空、航天、能源和石油化工等领域。Nimonic 263 属于时效析出硬化型变形高温合金, 具有诱人的蠕变强度和抗氧化性能^[1-3]。为进一步提高合金的耐热腐蚀性能和持久性能, 美国特殊金属公司(SMC, Huntington)以 Nimonic 263 的化学组成为基础, 通过降低 Mo 元素的含量和提高 Cr 元素的含量以增强抗热腐蚀的能力, 同时添加 Nb 元素以提高长期使用过程中的持久强度, 发展了一种新合金, 其耐蚀性能和高温持久强度均有较大幅度的提高^[4-8]。本文作者针对该合金的另一重要问题——长期使用过程中的组织稳定性, 利用热力学相计算、微观组织分析和物理化学相分析方法^[9]详细研究了它在 704 °C 和 760 °C 长期时效不同时间后析出相种类、含量的变化情况, 为其应用提供借鉴。

1 实验

实验材料的化学组成(质量分数, %)为: C 0.034, Si 0.45, Mn 0.27, Cr 24.31, Co 19.63, Al 0.75, Ti 1.58, Nb 1.83, Mo 0.52, Fe 1.02, 余为 Ni。合金经真空感应熔炼和真空电弧重熔, 1 204 °C 均匀化退火 16 h 后在不低于 1 050 °C 的温度下热加工成 ϕ 15 mm 的圆棒。合金的标准热处理条件为: 在 1

150 °C 固溶处理 30 min, 水淬, 再在 800 °C 下时效 16 h, 空冷。本研究中的长期时效样品的热处理条件处理为: 在 1 121 °C 固溶处理 1 h, 水淬, 未经 800 °C、16 h 的标准时效处理, 直接在 704 °C 或 760 °C 下时效 500, 1 000 和 2 000 h。

利用瑞典皇家工学院开发的热力学相计算软件 Thermo-Calc^[10]和 Thermo-Tech 公司研制的 Ni 基数据库计算合金中可能出现的平衡相。用盐酸、硝酸和水混合溶液浸蚀合金的组织, 透射电镜薄膜样品采用双喷电解抛光法制取, 电解液为正丁醇、高氯酸和乙醇混合液。采用物理化学相分析方法确定析出相的化学当量式及其质量分数。

2 结果与分析

2.1 热力学相计算

利用 Thermo-Calc 计算软件和相应的 Ni 基数据库, 取本研究中采用的合金的化学组成, 计算合金中可能出现的析出相。图 1 所示为计算所得到的合金中析出相的种类及其含量随温度变化的情况。同时, 图 1 也给出了一些热力学平衡相溶解的温度点, 如该合金的基体为 γ 相, 在 1 374 °C 以上为液态, 固液两相共存温度范围为 73 °C, 但目前还没有这方面的实验数据。从图 1 的热力学计算结果来看, 当温度高于 600 °C 时, 合金中的析出相有 γ' 、碳化物 MC 和 M₂₃C₆, 以及 η 和 σ 等。合金在 704 °C

① 收稿日期: 2002-07-10; 修订日期: 2002-09-20

作者简介: 赵双群(1969-), 男, 博士研究生。

通讯联系人: 赵双群; 电话: 010-62332884; E-mail: Shuangqunzhao@163.com

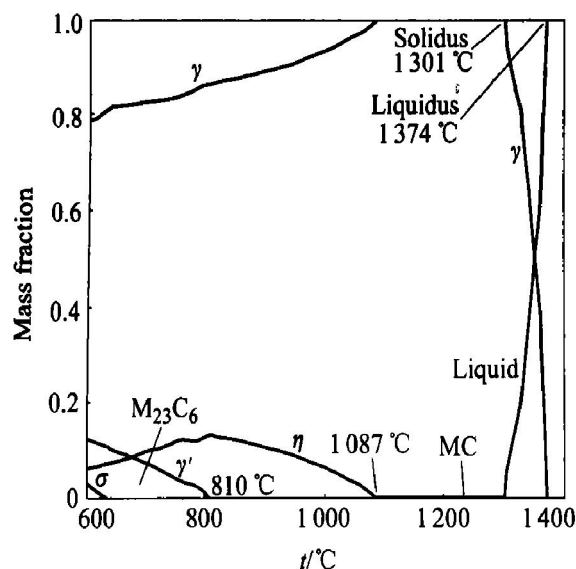


图 1 合金中析出相种类和含量的热力学计算结果

Fig. 1 Calculated results of equilibrium phases and their mass fractions of test alloy

和 760 °C 时效时, γ' 相虽然是平衡相, 但由于动力学原因, 随着时效时间延长, γ' 可能转变为更为稳定的 η 相。另外, 计算结果表明 σ 相只在温度低于 637 °C 时析出。

2.2 试验合金的原始态组织

试验合金是以 Ni-Cr-Co 为基、辅以 Mo 元素固

溶强化以及 Nb, Ti 和 Al 元素形成 γ' 相析出强化的一种合金, 其原始态的显微组织如图 2 所示。图 2 (a) 所示的光学金相组织显示其晶粒尺寸大小不均匀, 平均约为 40 μm 左右, 晶内仅有少量的碳化物析出, 基本组织为单相奥氏体。图 2 (b) 所示为合金经标准时效处理后的 SEM 显微组织, 晶内和晶界分布着一些白色颗粒, 用盐酸-甲醇溶液电解萃取析出相后经 X 射线衍射鉴别, 分别为 MC 和 M_{23}C_6 以及微量的 M_6C , 结合能谱分析知晶内和晶界的大块为 MC, 晶界的细小颗粒以 M_{23}C_6 为主。图 2 (c) 所示为合金在标准时效处理条件下的 γ' 相形貌。在标准时效处理条件下, γ' 的平均尺寸约为 40 nm, 尺寸较小的颗粒呈圆形, 尺寸较大的颗粒为方形。

2.3 试验合金 704 °C 长期时效后的组织变化

试验合金在 704 °C 时效 500, 1 000 和 2 000 h 后的 SEM 组织如图 3 所示。可以看出, 所有试样中的析出物分布均相同, 晶内除分布着颗粒十分细小的 γ' 颗粒外, 还随机分布着一些较大的白色块状析出物, 晶界则分布着一些细小的析出相, 用能谱分析晶内的块状析出物, 其成分主要为 Nb 和 Ti, 为凝固结晶时即已析出的 (Nb, Ti) C 型碳化物 MC, 晶界碳化物则富 Cr, 为 Cr_{23}C_6 型碳化物。随着时效时间延长, 晶内和晶界碳化物在分布和数量上似乎无大

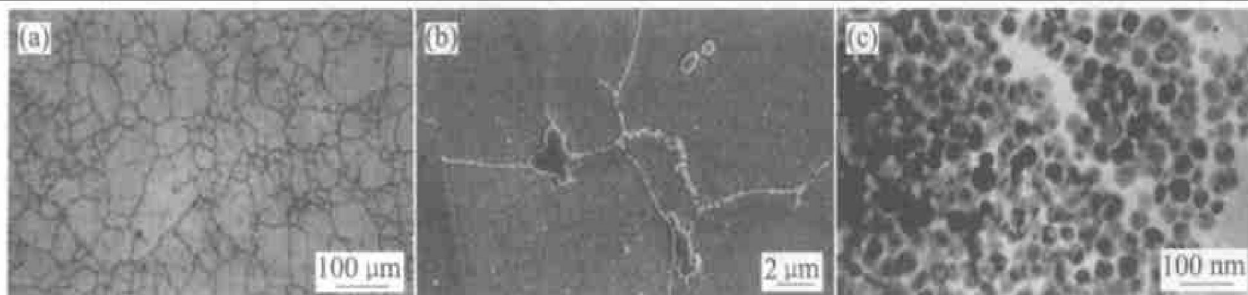


图 2 合金的原始态组织

Fig. 2 Microstructures of test alloy

(a) —Optical graph as solution annealed; (b) —SEM structure as standard heat-treated;
(c) —TEM morphology of γ' as standard heat-treated

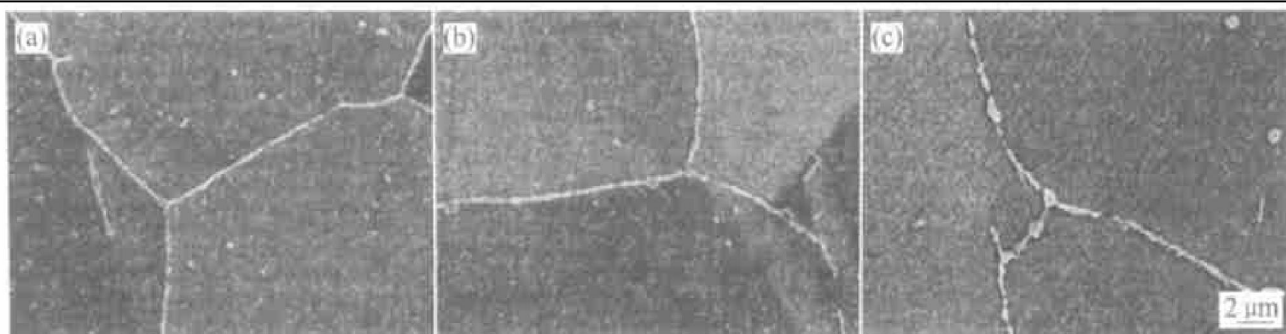


图 3 合金在 704 °C 时效后 SEM 组织

Fig. 3 SEM microstructures of alloy heat-treated at 704 °C for 500 h (a), 1 000 h (b) and 2 000 h (c)

的变化。图 4 所示为合金在 704 °C 时效 500, 1 000 和 2 000 h 后的 γ' 形貌。可见各个试样中析出的 γ' 相颗粒大小比较均匀。当时效时间较短时, γ' 颗粒较小, 且形状有球形和方形, 随着时效时间延长, γ' 颗粒明显长大且形状以方形为主。方形状的 γ' 颗粒反映 γ' 和基体的晶格错配度较大, 这主要与合金中强化元素的含量分配有关。合金在 704 °C 时效 500, 1 000 和 2 000 h 后 γ' 颗粒的大小分别约为 25, 35 和 40 nm。由于在 704 °C 长期时效之前, 试样未经 800 °C, 16 h 标准时效条件处理, 因此试样在 704 °C 时效 2 000 h 后, γ' 的颗粒大小才和标准态试样中析出的 γ' 的颗粒大小相当, 表明时效温度对 γ' 相的粗化影响较大。

2.4 试验合金 760 °C 长期时效后的组织变化

图 5 给出了试验合金在 760 °C 时效 500, 1 000 和 2 000 h 后的 SEM 组织。基体中的 γ' 颗粒已经清晰可见。晶内的大块状和晶界的一些小颗粒状析出物经分析仍然分别为 MC 和 $M_{23}C_6$ 。晶界处的条状和块状析出相为 η 相, 旁边出现较大的 γ' 相贫化区, 经能谱分析, η 相的平均成分为: Ni 61.0%, Cr 6.0%, Co 10.0%, Ti 12.3%, Nb 7.3%, Al 2.5%。

尤其值得注意的是, 合金在 760 °C 时效时, 随着时效时间延长, 从晶界处开始逐渐析出大量的、向晶内延伸的细条状 η 相, 明显呈魏氏组织分布, 有的长条状 η 相甚至贯穿整个晶粒。图 6 所示为合金在 760 °C 时效 500, 1 000 和 2 000 h 后的 γ' 形貌, 为方形, 颗粒的平均尺寸大约分别为 85, 105 和 130 nm。

2.5 析出相的化学相分析

表 1 所示为合金标准热处理态与在 704 °C 和 760 °C 时效 1 000 和 2 000 h 后析出相的化学相分析结果。合金中的析出相有 $\gamma' (+ \eta)$, MC 和 $M_{23}C_6$ 以及微量的 M_6C 。由于 γ' 和 η 组成相同, 电化学性质相似, 区分不开。因此, 表 1 中 760 °C 时效试样测得的 γ' 含量实际上是 γ' 和 η 相的含量。在同一温度下时效时, 各种析出相的含量随时效时间的增加无大的变化。 γ' 相在合金中的含量只有百分之十几, 这和合金的总体强化水平有关。 $\gamma' (+ \eta)$ 的组成为 $Ni_3(TiAlNb)$ 型, 同时含有少量的 Co, Fe, Mn, Cr, Mo, Zr 等元素, 在不同的时效处理条件下, 元素间分配比例无大的变化。碳化物包括少量的 MC 和 $M_{23}C_6$, 它们的含量变化亦不大。MC 的组成为

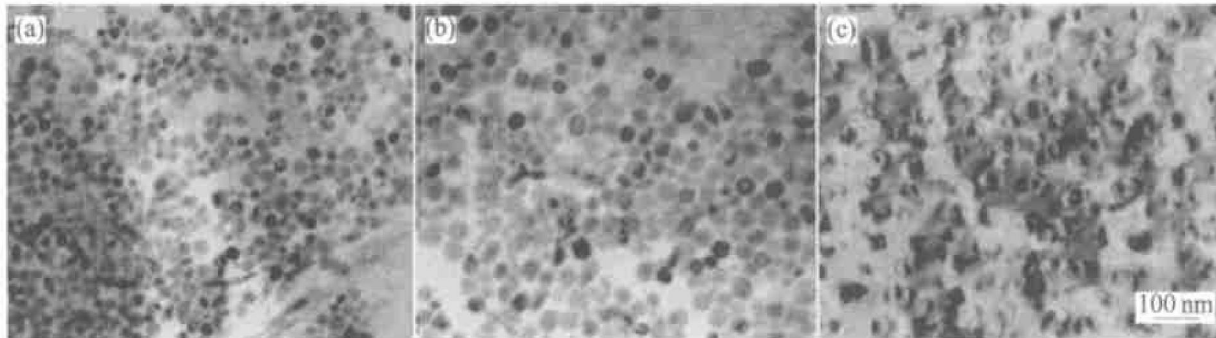


图 4 合金在 704 °C 时效后 γ' 形貌

Fig. 4 TEM micrographs of γ' in alloy heat-treated at 704 °C for 500 h (a), 1 000 h (b) and 2 000 h (c)

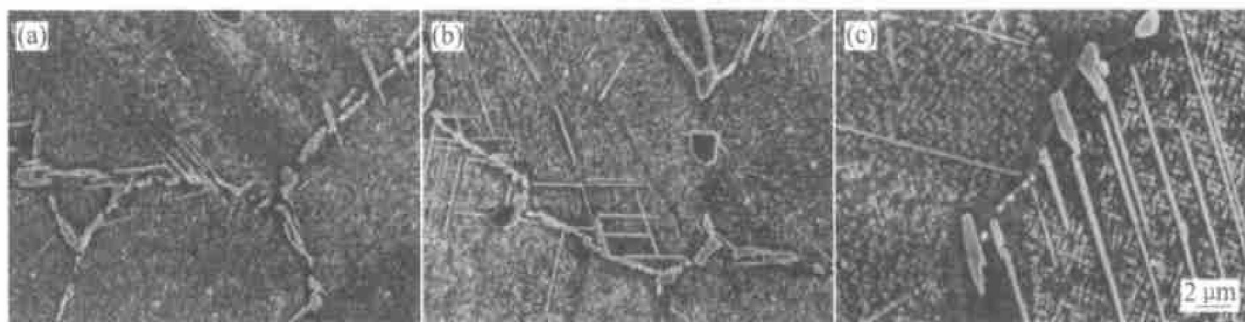


图 5 合金在 760 °C 时效后 SEM 组织

Fig. 5 SEM microstructures of alloy heat-treated at 760 °C for 500 h (a), 1 000 h (b) and 2 000 h (c)

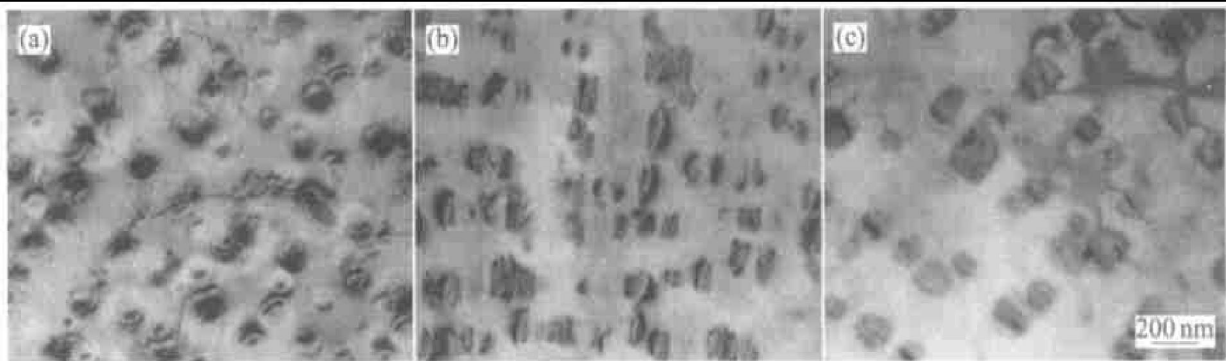
图 6 合金在 760 °C 时效后 γ' 形貌Fig. 6 TEM micrographs of γ' in alloy heat-treated at 760 °C for 500 h(a), 1 000 h(b) and 2 000 h(c)

表 1 合金中析出相的含量

Table 1 Content of precipitates in alloy (mass fraction, %)

Treatment	$\gamma' (+ \eta)$	MC	$M_{23}C_6$	M_6C
800 °C, 16 h	12.980	0.183	0.115	Trace
704 °C, 1 000 h	16.629	0.154	0.139	Trace
704 °C, 2 000 h	16.835	0.151	0.151	Trace
760 °C, 1 000 h	14.364	0.161	0.170	Trace
760 °C, 2 000 h	14.633	0.154	0.217	Trace

(Nb, Ti)C型, 含有少量的Cr, Mo, Zr等, 而且有少量的C被N代替; $M_{23}C_6$ 为 $Cr_{23}C_6$ 型, 含有少量的Ni, Co, Fe, Mo等元素。随时效时间延长, MC和 $M_{23}C_6$ 的元素组成也无大的变化。合金在 760 °C 时效后, $\gamma' (+ \eta)$ 相的含量少于合金在 704 °C 时效后 γ' 相的含量。

2.6 讨论

从微观组织分析和相分析结果看, 试验合金在 704 °C 时效时组织稳定性较好, 在 760 °C 时效时组织稳定性较差。图 1 的热力学相计算结果表明, 在 704 °C 时合金中 γ' 的含量为 7.25%, η 相的含量为 9.58%, 二者的总量为 16.83%; 在 760 °C 时合金中 γ' 的含量为 3.23%, η 相的含量为 12.12%, 二者的总量为 15.35%。计算结果和表 1 的实测结果相吻合。和图 4 相比较, 图 6 显示出合金在 760 °C 时效后, γ' 之间的间距变大, 因此, 该合金在 760 °C 时效时, γ' 相的粗化包含有小的 γ' 相聚集长大成大的 γ' 相的过程。

需要指出的是, 热力学计算基于系统处于完全平衡状态, 实验中的时效时间与达到平衡态所需的时间相比很短, 因此有的析出相可能不会在实验过程中析出。图 1 表明, 合金在 704 °C 时效时, γ' 相和 η 相都为稳态相, 但此时的时效时间还不够长,

还没有形成 η 相。随着时效时间延长, 可能直接从基体中析出 η 相, γ' 相也可能转变成 η 相。

热力学计算预言 MC 的稳定温度范围为 760~ 1 306 °C, 最大含量为 0.25%, 在凝固结晶时即已析出的 MC 是比较稳定的。热力学计算还预言 $M_{23}C_6$ 在 784 °C 以下是稳定的, 在 704 °C 和 760 °C 时的含量分别为 0.56% 和 0.55%。热力学计算所得到的 MC 和 $M_{23}C_6$ 的含量都比实测结果偏高。另外, 热力学计算没有给出 M_6C , 但是相分析表明合金中含有微量的 M_6C 。由于 M_6C 和 $M_{23}C_6$ 的晶格常数非常相近, 而且合金中的 Mo 含量很低(0.5%), 因此还没有成功地将二者区分开来。

另外, 虽然试验合金中的 Cr 含量很高(25%), 但在 704 °C 和 760 °C 时效试样中, 无论是显微组织分析还是物理化学相分析都没有发现脆性相 σ 相, 这和热力学计算结果一致。试验合金只有当温度低于 637 °C 时效时才有可能析出 σ 相。

热力学计算和实验结果存在着的一些偏差可能与数据库的评估有关, 但总的说来, 热力学计算在该试验合金中的应用还是比较成功的。

3 结论

1) 合金在标准热处理态和在 704 °C 时效 500, 1 000 和 2 000 h 后的析出相有 γ' , MC, $M_{23}C_6$ 及微量的 M_6C ; 在 760 °C 时效 500, 1 000 和 2 000 h 后, 除存在上述析出相外, 还析出了大量的 η 相, 并且该相呈魏氏组织分布。

2) 合金在 704 °C 和 760 °C 长期时效过程中, 合金中的析出相 $\gamma' (+ \eta)$, MC 和 $M_{23}C_6$ 的含量随时效时间延长变化很小, 而且, γ' , MC 和 $M_{23}C_6$ 的组成稳定。 γ' 相随时效时间延长而长大, 在 704 °C 时效

500, 1 000 h 和 2 000 h 后 γ' 的大小分别为 25, 35 和 40 nm, 在 760 °C 时效 500, 1 000 和 2 000 h 后, γ' 的大小分别为 85, 105 和 130 nm, γ' 相的生长受温度因素的影响较大, 在 760 °C 时效时, γ' 相发生了聚集长大现象。

3) 试验合金在 704 °C 长期时效时的组织稳定性比较好, 而在 760 °C 长期时效时的组织稳定性则较差。

致谢

感谢美国特殊金属公司 (Special Metals Corporation, Huntington, WV) 为本课题提供试验样品和资助!

REFERENCES

- [1] Alloy Digest, Ni 350 [Z]. Orange, NJ: Alloy Digest, Inc, 1987. 7.
- [2] Sims S T, Stoloff N S, Hagel W C. Superalloys II [M]. New York: A Wiley-Interscience Publication, 1987. 590.
- [3] Zhao J C, Ravikumar V, Beltran A M. Phase precipitation and phase stability in Nimonic 263 [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2001, 32A: 1271 - 1282.
- [4] Blum R. Preliminary considerations for the design of a pulverized coal fired steam boiler with ultra super advanced steam

- parameters [R]. Advanced (700 °C) PF Power Plant, EC Contract No. SF/1001/97/DK(1997).
- [5] Smith G D, Patel S J, Farr N C, et al. The corrosion resistance of nickel containing alloys in coal-fired boiler environments [A]. Corrosion 99 [C]. Houston: NACE International, 1999. 12.
- [6] Smith G D, Sizek H W. Introduction of an advanced superheater alloy for coal-fired boilers [A]. Corrosion 2000 [C]. Houston: NACE International, 2000: 00256. 1.
- [7] Castello P, Guttman V, Farr N, et al. Laboratory-simulated fuel ash corrosion of superheater tubes in coal-fired ultra supercritical boilers [J]. Materials and Corrosion, 2000, 51: 786 - 790.
- [8] Xie X, Liu Z, Zhao S, et al. Thermal stability of high temperature corrosion resistant nickel base superalloy [A]. Hanada S, Zhong Z, Nam S W, et al. The fourth Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing (PRICM4) [C]. Sendai: The Japan Institute of Metals, 2001. 2747 - 2750.
- [9] 钢铁研究总院. 钢和铁、镍基合金的物理化学相分析 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1981. 334. Central Iron and Steel Research Institute. Physical and Chemical Phase Analysis of Iron and Steel, Ni-based Alloys [M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1981. 334.
- [10] Sundman B, Jansson B, Anderson J O. The thermocalc databank system [J]. CALPHAD, 1985, 9(2): 153 - 190.

Structure stability of Ni-Cr-Co base superalloy aged at 704 °C and 760 °C

ZHAO Shuang-qun^{1, 2}, DONG Jiar-xin¹, XIE Xi-shan¹

(1. High Temperature Materials Research Laboratory,

University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;

2. Department of Physics, Ningxia University, Yinchuan 750021, China)

Abstract: Thermodynamic calculation, SEM, TEM, XRD, phase extraction and chemical analysis were employed to study the structure stability of a new Ni-Cr-Co base superalloy aged at 704 °C and 760 °C for long time. The results show that the precipitates of alloy standard heat treated and heat-treated at 704 °C and 760 °C for time up to 2 000 h are γ' , MC, $M_{23}C_6$ and M_6C , and η phases are also formed at grain boundaries and in the matrix of sample heat-treated at 760 °C as well. With increase in aging time, the mass fractions of γ' (+ η), MC, $M_{23}C_6$ and M_6C in all samples have no large changes and their chemical compositions are stable at the same temperature, but the γ' precipitates grow obviously. The γ' -to- η transformation in sample heat-treated at 760 °C takes place with prolonged aging time. The η precipitates form a Widmanstten pattern in samples heat-treated at 760 °C. The new alloy maintains a better structure stability during prolonged aging at 704 °C, but a worse structure stability during prolonged aging at 760 °C.

Key words: Ni-Cr-Co base superalloy; thermodynamic calculation; structure stability; precipitate

(编辑 彭超群)