

# 一种新型镍基高温合金长期时效后的组织和性能\*

赵双群<sup>1,2)</sup> 谢锡善<sup>1)</sup>

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** 研究了一种新型镍基高温合金在不同温度下长期时效后的组织及冲击韧性、硬度等性能。结果表明, 合金在 593 ℃ 和 704 ℃ 时效 1000 h 后, 主要析出相是  $\gamma'$  和 MC, 在 704 ℃ 以上又析出了  $M_{23}C_6$ 。合金在 750 ℃ 时效 1000 h 后晶界处开始析出  $\eta$  相, 而在 849 ℃ 时效 1000 h 后晶内出现了大量的片状  $\eta$  相, 呈魏氏体分布。 $\gamma'$  相随时效温度的增加生长迅速, 且在 849 ℃ 时效 1000 h 后出现回溶。没有发现  $\sigma$  等脆性相的出现。随着时效温度的提高, 合金的冲击韧性下降, 由韧性断裂变为脆性断裂。室温显微硬度随时效温度的提高而降低, 主要由  $\gamma'$  的长大所致; 合金在标准热处理条件下的高温显微硬度高于室温显微硬度。

**关键词** 镍基高温合金, 显微组织, 析出相, 力学性能, 长期时效

**中图分类号** TG132.3

**文献标识码** A

**文章编号** 0412-1961(2003)04-0399-06

## PROPERTIES AND MICROSTRUCTURE AFTER LONG-TERM AGING AT DIFFERENT TEMPERATURES FOR A NEW NICKEL BASE SUPERALLOY

ZHAO Shuangqun<sup>1,2)</sup>, XIE Xishan<sup>1)</sup>

1) High Temperature Materials Research Laboratories, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083

2) Department of Physics, Ningxia University, Yinchuan 750021

Correspondent: ZHAO Shuangqun, Tel: (010)62332884, E-mail: shuangqunzhao@hotmail.com

Manuscript received 2002-06-28, in revised form 2002-10-16

**ABSTRACT** Properties and microstructure of a new nickel base superalloy after long time exposure at different temperatures have been investigated. The results indicate that the major precipitates of the new alloy after aging at 593 ℃ and 704 ℃ for 1000 h are  $\gamma'$  phase and MC carbides.  $M_{23}C_6$  carbide also precipitates at 704 ℃ and at higher temperature. Small amount of  $\eta$  phases precipitate at grain boundaries after 750 ℃ aging for 1000 h and a large amount of intragranular  $\eta$  phases has a Widmanstätten pattern after 849 ℃ aging for 1000 h.  $\gamma'$  phases grow rapidly with increasing aging temperature and have redissolved partly after 849 ℃ aging for 1000 h. Harmful brittle phase, such as  $\sigma$  phase, has not been detected in all samples. The impact toughness of alloy declines and there is ductile/brittle transition with increasing aging temperature. Room temperature microhardness of alloy decreases with an increase in temperature. This is mainly attributed to the growth of  $\gamma'$  phase. High temperature microhardness of alloy for standard heat-treated conditions is higher than room temperature microhardness.

**KEY WORDS** nickel base superalloy, microstructure, precipitate, mechanical property, long exposure

环境的恶化和能源的短缺要求电力公司充分提高煤的燃烧效率和减少污染物  $SO_x$ ,  $NO_x$  和  $CO_2$  的排放量。当前已经投运的大功率高参数超级超临界 (ultra super-

critical) 火电机组的蒸汽温度和蒸汽压力最高在 600 ℃ 和 30 MPa 左右, 效率在 45% 以下。蒸汽锅炉的关键部件—过热器管所采用的材料一般为奥氏体不锈钢 TP304H, TP347H, Super 304, Tempaloy 等合金系列<sup>[1,2]</sup>。

欧洲 THERMIE 和德国 MARCKO 项目已将电站锅炉的蒸汽参数设定为 37.5 MPa 和 700 ℃<sup>[3]</sup>, 在此温度和压力下, 奥氏体钢和镍基高温合金不能同时满足长期

\* 收到初稿日期: 2002-06-28, 收到修改稿日期: 2002-10-16

作者简介: 赵双群, 男, 1969 年生, 博士生

使用过程中的强度和耐蚀性的要求<sup>[4-6]</sup>。而且,目前使用的汽车阀门钢材料,如 5Cr8Si2,21-2N 及 RS914, Inconel 751, Inconel 80A 等<sup>[7]</sup>,也不能同时满足废气温度达 800 ℃以上时的高负荷车辆发动机阀门在强度、耐蚀性和耐磨性上的要求。美国特殊金属公司为此发展一种新的镍基高温合金,以满足 37.5 MPa/700 ℃过热器管材和 850 ℃汽车发动机阀门钢长期使用的需求<sup>[3,5]</sup>。本文研究了该新合金在不同温度下时效 1000 h 后的组织及变化,并测量了合金长期时效后的冲击韧性和室温显微硬度随时效温度增加时的变化情况,以及经标准热条件处理后试样的高温显微硬度。

## 1 实验材料和方法

实验材料由美国特殊金属公司提供,其化学成分(质量分数,%)为: C 0.032, Mn 0.28, Fe 1.01, Si 0.40, Cr 22.96, Co 19.27, Al 0.72, Ti 1.63, Nb 1.87, Mo 0.51, Ni 余量。合金采用真空感应熔炼再加真空电弧重熔,在 1204 ℃均匀化退火 16 h, 1177 ℃热加工成直径 15 mm 的圆棒。标准热处理条件为:在 1150 ℃下固溶 30 min, 水淬, 800 ℃时效 16 h, 空冷。本实验中的长期时效试样未经标准时效处理,直接在 593, 704, 750 或 849 ℃下时效 1000 h, 空冷。

采用电化学方法显示合金的组织,试样用金相砂纸研磨至 800# 后在硫酸、甲醇溶液中电解抛光,然后在三氧化铬、硫酸、磷酸溶液中进行电解侵蚀。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。将在 593, 704, 750 或 849 ℃下时效 1000 h 的试样加工成 V 型 Charpy 缺口试件进行冲击实验,并测量其室温显微硬度,高温显微硬度测量是针对标准时效试样进行的。

## 2 实验结果及分析

### 2.1 合金长期时效后的组织

合金原始态的显微组织如图 1 所示,其晶粒尺寸大小不均匀,平均约为 40 μm 左右(图 1a),晶内仅有少量的碳化物析出,基本组织为单相奥氏体。图 1b 是合金经标准热处理后的 SEM 显微组织,晶内析出的 γ' 已经隐约可见,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<sub>23</sub>C<sub>6</sub>。图 1c 是合金在标准热处理条件下 γ' 的形貌,γ' 的平均尺寸约为 40 nm,尺寸较小的颗粒呈圆形,大尺寸的颗粒为方形。

图 2a—d 分别给出合金在 593, 704, 750 和 849 ℃时效 1000 h 后的 SEM 显微组织。结合萃取析出相的 X 射线衍射结果,合金在 593 ℃时效 1000 h 后,析出相有 γ' 和碳化物 MC, 704 ℃以后还析出了 M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>,但在 593 ℃时,晶内 γ' 十分细小,基本看不见;在 750 ℃时效 1000 h 后,晶界处已经开始出现 η 相,呈条状和块状分布,周围出现比较明显的 γ' 贫化区;在 849 ℃时效 1000 h 后,出现了大量的条片状和块状 η 相,晶内条片状 η 相贯穿整个晶粒,并呈魏氏组织分布。另外,值得注意的是,在图 2d 中,晶内条状 η 相宽度不一,用能谱分别分析晶内细条、宽条和晶界块状 η 相的主要成分,细条状 η 相的组成为(原子分数,%,下同): Ni 52.2, Cr 18.0, Co 13.2, Ti 8.2, Nb 5.3, Al 2.2;宽条状 η 相的组成为: Ni 60.5, Cr 6.1, Co 10.5, Ti 11.0, Nb 7.5, Al 3.0;晶界块状 η 相的组成为: Ni 61.0, Cr 6.0, Co 10.0, Ti 12.3, Nb 7.3, Al 2.5。图 3 是晶内 η 相的 TEM 形貌以及长条状 η 相的电子衍射图。η 相和 γ 基体间的位错清晰可见,电子衍射图中强斑点是基体衍射斑,而呈矩形和正六

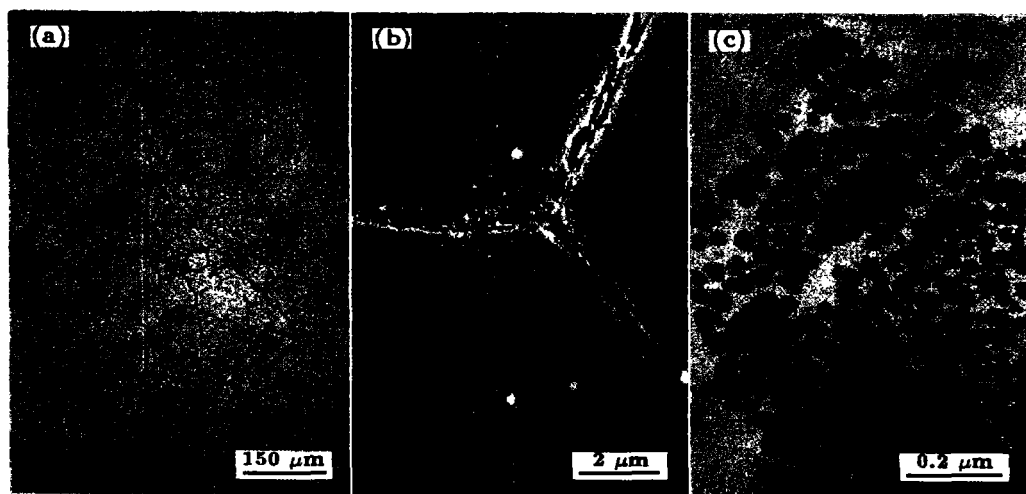


图 1 合金的原始态组织

Fig.1 Optical microstructure of alloy at as solution-annealed state (a), SEM morphology as standard heat-treated (800 ℃ / 16 h) (b) and TEM image of γ' phase as standard heat-treated (c)

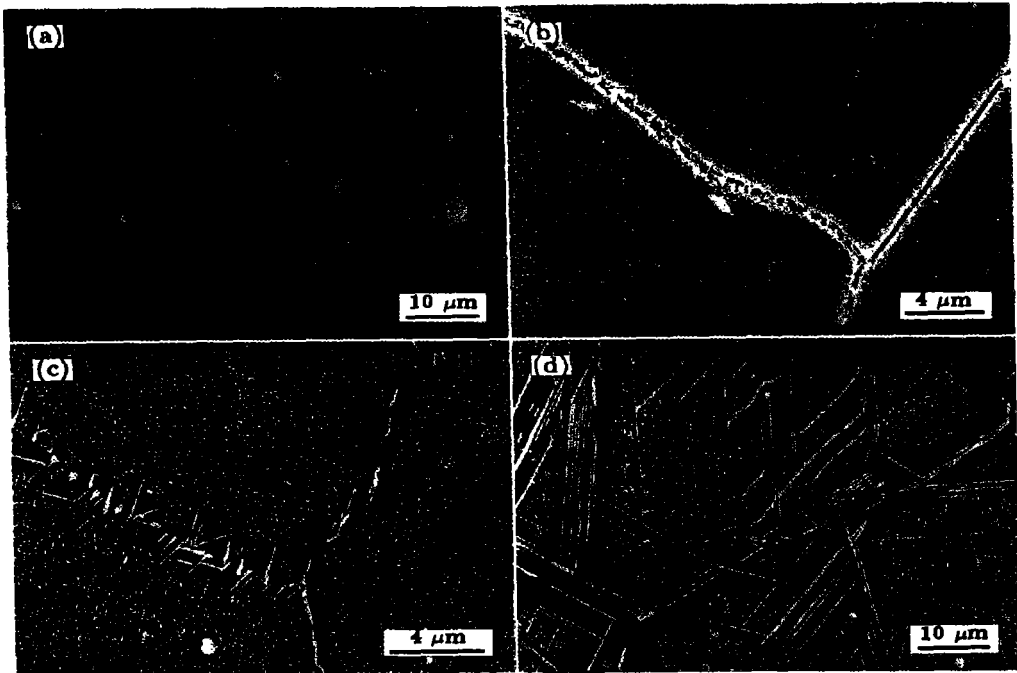


图 2 合金高温长期时效后的 SEM 组织

Fig.2 SEM microstructures of alloy aged at 593 °C (a), 704 °C (b), 750 °C (c) and 849 °C (d) for 1000 h



图 3 晶内魏氏体  $\eta$  相的 TEM 形貌及其电子衍射图

Fig.3 TEM image of intragranular  $\eta$  phase with Widmanstätten pattern (a) and its SADPs of  $[011]_{\gamma} \parallel [012]_{\eta}$  (b) and  $[111]_{\gamma} \parallel [001]_{\eta}$  (c)

边形分布的弱斑点为  $\eta$  相的衍射斑。图 3b, c 显示出基体和  $\eta$  相间存在着固定的位相关系： $[011]_{\gamma} \parallel [012]_{\eta}$  和  $[111]_{\gamma} \parallel [001]_{\eta}$ 。此外，合金中的 Cr 含量虽然很高，但各试样中都没有发现  $\sigma$  相等脆性相的析出。

图 4 是合金在 593, 704, 750 和 849 °C 下时效 1000 h 后的  $\gamma'$  相形貌。在 593 °C 时效 1000 h 后， $\gamma'$  相均匀分布在基体中，十分细小，大约在 10 nm 左右。在 704, 750 和 849 °C 下时效 1000 h 后， $\gamma'$  的平均尺寸分别为 35, 80 和 200 nm，形状为方形。可以看出，随时效温度的提高， $\gamma'$  生长迅速。在 849 °C 时效 1000 h 试样中，不仅发生了  $\gamma'$  相向  $\eta$  相的转变，而且， $\gamma'$  相的间距也

很大，此时的时效温度要高于  $\gamma'$  相析出的峰值温度， $\gamma'$  相发生了回溶现象。

## 2.2 合金的冲击韧性和硬度

图 5 是合金在 593, 704, 750 和 849 °C 下时效 1000 h 后的 Charpy 缺口冲击实验的试样断口形貌图。图 6 是相应于各试样的  $a_k - T$  关系图。图 5a 为韧性断裂断口，其  $a_k$  值高达  $264 \text{ J/cm}^2$ ，反映出冲击韧性很好。断口上韧窝的大小不一，以等轴韧窝为主，韧窝的撕裂棱尖锐，一些韧窝中存在碳化物小颗粒，它们成为断裂的发源地，在断口上还可以看到一些断裂时留下的撕裂孔洞和裂纹。图 5b—d 明显为脆性断裂， $a_k$  值很小，均不到  $60 \text{ J/cm}^2$ 。

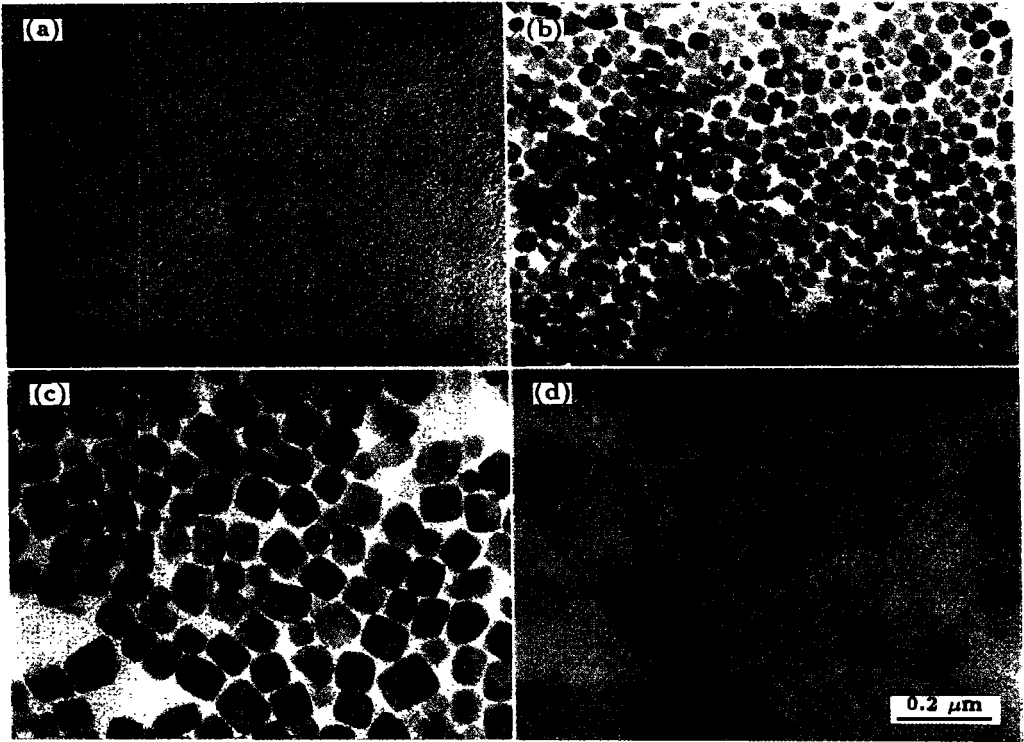


图 4 合金高温长期时效后的  $\gamma'$  形貌

Fig.4 Morphologies of  $\gamma'$  in alloy aged at 593 °C (a), 704 °C (b), 750 °C (c), 849 °C (d) for 1000 h

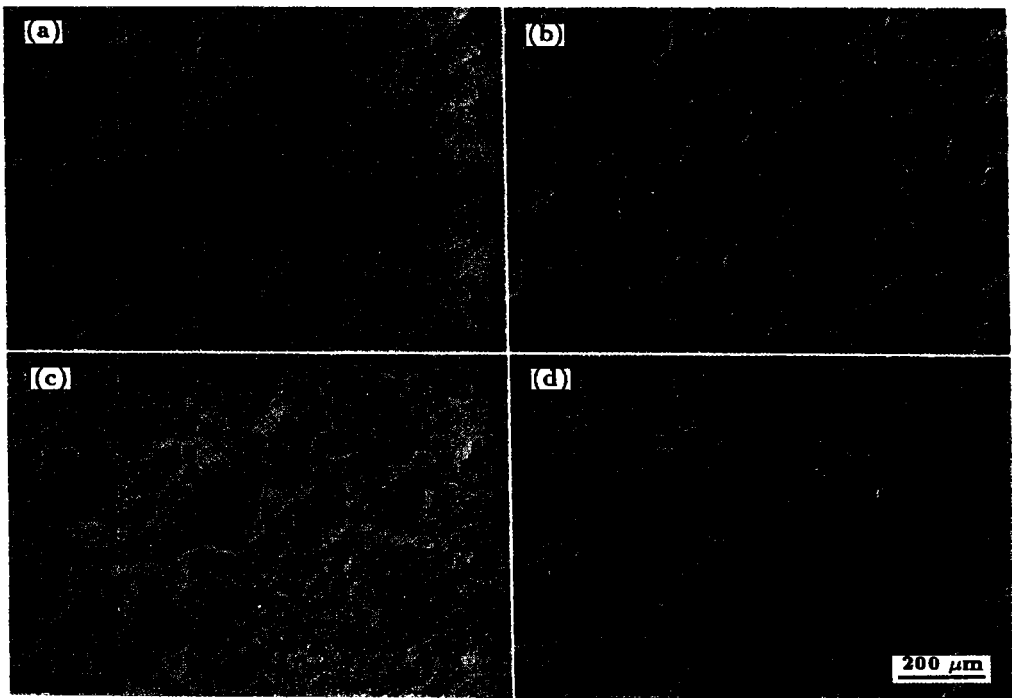


图 5 合金在不同温度时效 1000h 后的冲击断口形貌

Fig.5 Impacted fractographs of alloy aged at 593 °C (a), 704 °C (b), 750 °C (c) and 849 °C (d) for 1000 h

图 5(b, c) 是典型的沿晶断裂, 断口有比较多的晶界裂纹出现, 晶粒表面粗糙, 有碳化物颗粒痕迹, 没有呈现出“冰糖块”状. 从图 2 中也可以看出, 合金在 704 °C 时效 1000 h 后, 晶界处析出了很多细小的碳化物. 在 750 °C 下时效 1000 h 后, 晶界处还析出了向晶内延伸的  $\eta$  相, 这些第二相的析出严重弱化了晶界, 是形成脆性沿晶断裂的直接原因. 图 5d 虽同为脆性断裂, 但和前两个沿晶断裂不同, 在断口表面上出现了比较明显的岩石纹, 合金在 849 °C 下时效 1000 h 后, 由于在晶界析出了条块状的  $\eta$  相, 有的甚至连续在一起, 晶界两侧形成了较大的  $\gamma'$  相贫化区, 而且晶内形成了大量的片状魏氏组织  $\eta$  相, 导致韧性的下降. 图 5 中断口形貌表现出的脆韧性变化和图 6 所示各个试样的冲击值的变化相符合.

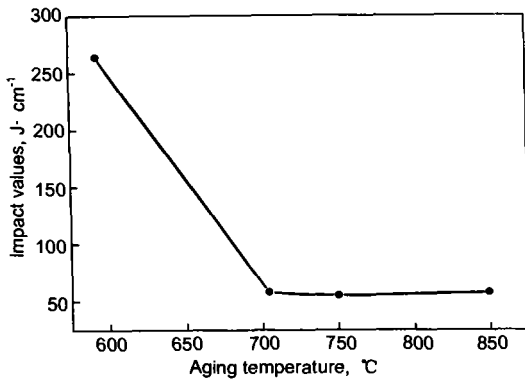


图 6 合金高温时效 1000 h 后的冲击韧性

Fig.6 Impacted values of alloy after aging at different temperatures for 1000 h

图 7 是合金在 593, 704, 750 和 849 °C 下时效 1000 h 后的室温显微硬度变化曲线. 随时效温度的提高, 合金的室温硬度显著降低. 参照对比合金在各个温度下时效后的 SEM 显微组织变化 (图 2) 和的 TEM  $\gamma'$  相生长变化 (图 4) 可知, 在 593 °C 时效后析出的  $\gamma'$  相细小均匀地分布在基体中, 强化效果好, 硬度大, 随着时效温度的增加,  $\gamma'$  相的生长速度比较迅速,  $\gamma'$  相的粗化是合金室温显微硬度降低的主要原因之一. 在 750 °C 时效后晶界析出的  $\eta$  相由于量少而对硬度的影响不大. 849 °C 时效后析出的  $\eta$  相量大且呈魏氏体状分布, 片层间的距离很不均匀, 极大地削弱了强化效果, 严重影响到合金的硬度.

图 8 是合金经 800 °C /16 h 标准时效处理后的高温显微硬度变化情况. 在温度介于 427—871 °C 这一范围内, 当温度低于 538 °C 时, 硬度基本保持不变, 随后, 随着温度的升高硬度增加, 在 650 °C 左右达到一个小高峰, 之后又略有下降, 温度升高到 800 °C 时硬度又有所回升. 显微硬度的变化与合金内部组织在温度升高过程中的变化密切相关. 根据前面长期时效后内部组织变化的一些结果, 可以推测, 在升温过程中, 当温度低于 538 °C 时,

合金中没有  $\gamma'$  相的再析出, 因而硬度基本无变化, 随后由于二次  $\gamma'$  相开始析出, 硬度增加, 在  $\gamma'$  相的粒度和分布都比较合适时, 强化效果较好, 硬度达到一个峰值, 但是, 随着温度的继续升高,  $\gamma'$  相长大从而使硬度降低或者变化不定. 总体看来, 合金在高温下的显微硬度比室温下的硬度稍大.

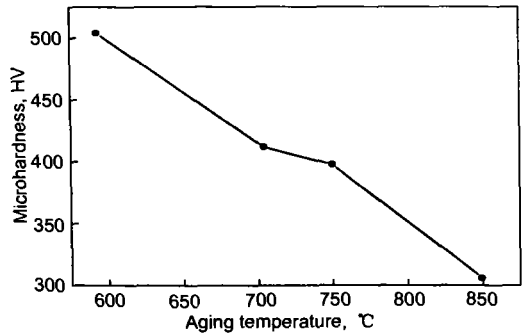


图 7 合金高温时效 1000 h 后的室温显微硬度

Fig.7 Room temperature microhardness of alloy after aging at different temperature for 1000 h

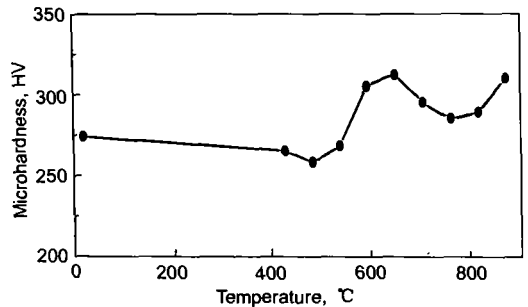


图 8 合金在标准条件处理下的高温显微硬度

Fig.8 High temperature microhardness of alloy as standard heat-treated condition (800 °C /16 h)

### 3 结论

(1) 合金经标准热处理后, 主要强化相  $\gamma'$  相分布均匀, 平均尺寸约 40 nm, 晶内和晶界有少量  $MC$  和  $M_{23}C_6$  析出.

(2) 合金在 593, 704, 750 和 849 °C 下时效 1000 h 后, 析出相有  $\gamma'$  和碳化物.  $\gamma'$  相随时效温度的增加生长速度较快, 大小分别为: 10, 35, 80 和 200 nm. 尺寸较小时一般为球形, 尺寸较大时呈方形. 在 849 °C 时效 1000 h 后,  $\gamma'$  相发生溶. 在 750 °C 时效 1000 h 后, 晶界处析出条块状  $\eta$  相; 在 849 °C 时效 1000 h 后, 形成了大量的晶界条块状和晶内片状  $\eta$  相, 晶内片状  $\eta$  相呈魏氏体分布. 晶内魏氏组织  $\eta$  相和基体间存在一定的取向关系. 合金中没有发现  $\sigma$  相的析出.

(3) 合金冲击韧性随时效温度增加而降低. 在 593 °C 时效 1000 h 后, 为韧性断裂; 在 704 °C 和 750 °C 时效

1000 h 后, 为沿晶型脆性断裂; 在 849 °C 时效 1000 h 后, 呈岩石状脆性断裂. 随时效温度的增加而发生的冲击韧性的转变与合金内部组织尤其是晶界处组织的变化相关.

(4) 合金在 593, 704, 750 和 849 °C 时效 1000 h 后, 室温显微硬度降低, 与  $\gamma'$  相的迅速生长和  $\eta$  相的大量形成有关. 合金经标准热处理后的高温显微硬度略高于室温显微硬度.

#### 参考文献

- [1] Sawaragi Y, Otsuka N, Senba H, Yamamoto S. *Sumitomo Search*, 1994; 56: 34
- [2] Tohyama A, Hayakawa H, Minami Y. *NKK Technical Rev*, 2001; 84: 30
- [3] Blum R. *Advanced (700 °C) PF Power Plant*, EC Contact No SF/1001/97/DK(1997)
- [4] Smith G D, Patel S J, Farr N C, Hoffmann M. *Corrosion* 99. Houston: NACE International, 1999: Pp12
- [5] Smith G D, Sizek H W. *Corrosion 2000*. Houston: NACE International, 2000: 00256.1
- [6] Castello P, Guttman V, Farr N, Smith G. *Mater Corros*, 2000; 51: 786
- [7] Yang D H. *Spec Steel*. 1996; 17(3): 16  
(阳东海. 特殊钢, 1996; 17(3): 16)