

617 合金 760℃ 时效组织结构及力学性能分析

郭岩, 周荣灿, 侯淑芳, 张红军

(西安热工研究院有限公司, 陕西省 西安市 710032)

Analysis of Microstructure and Mechanical Properties of Alloy 617 Aged at 760℃

GUO Yan, ZHOU Rongcan, HOU Shufang, ZHANG Hongjun

(Xi'an Thermal Power Research Institute Co. Ltd., Xi'an 710032, Shaanxi Province, China)

ABSTRACT: The evolution of microstructure and its effect on mechanical properties of the INCONEL Alloy 617 aged at 760 °C was investigated. The results indicate that the precipitates of the aged alloy are intragranular $M_{23}C_6$ carbide and γ' -Ni₃(Al, Ti), intergranular $M_{23}C_6$. During aging, $M_{23}C_6$ carbide and γ' inside grains remained almost stable. Intergranular $M_{23}C_6$ carbide showed good stability in the early stage of aging (1000 h). The alloy aged for 300 h showed an obvious increase of strength and hardness compared with as-received condition. Synergistic effect of intra-granular and grain boundary strengthening could be responsible for a maximum value of the hardness and strength for the alloy aged for 1000 h. The obvious growth of $M_{23}C_6$ carbide at grain boundaries with increasing aging time to 3000 h resulted in a marginally decrease of grain boundary strengthening and Mo solution strengthening, thus leading to a slight decrease of hardness and strength. A decrease of the impact absorbed energy and elongation of the alloy after aging is attributed to the reduction of the bonding interface strength when $M_{23}C_6$ carbide precipitated on grain boundaries.

KEY WORDS: INCONEL alloy 617; microstructure; mechanical properties; aging

摘要: 研究了 617 合金在 760℃ 时效过程中组织结构变化及其对力学性能的影响。结果表明, 合金在 760℃ 时效过程中, 析出相有 $M_{23}C_6$ 碳化物和 γ' -Ni₃(Al, Ti); γ' 分布于晶内, $M_{23}C_6$ 分布于晶内和晶界。整个时效过程中, 晶内 γ' 和 $M_{23}C_6$ 稳定性好。晶界 $M_{23}C_6$ 碳化物在时效初期(≤ 1000 h)稳定性好。合金时效 300 h 后, 硬度和强度明显增大; 时效 1000 h 后达到最大值, 这是晶界、晶内协调强化的结果; 时效 3000 h 后, 晶界 $M_{23}C_6$ 颗粒聚集长大, 弱化了晶界强化和 Mo 的固溶强化作用, 从而降低了强度和硬度。时效后, 室温冲击吸收能量和断后伸长率明显降低是由于晶界析出 $M_{23}C_6$ 碳化物弱化界面结合强度。

关键词: 617 合金; 组织结构; 力学性能; 时效

0 引言

环保与节能要求提高火电机组锅炉蒸汽参数(温度和压力), 以有效提高超超临界火电机组的热效率和降低排放。当蒸汽温度提高到 700℃ 以上, 机组的许多部件将只能采用高温合金^[1]。欧洲在 1998 年启动了 AD700 项目, 该项目的最大创新点是锅炉和汽轮机高温部件采用镍基合金^[2-3], 因其在高温下具有良好的持久强度, 如 700 °C/10⁵ h 下的持久强度在 100 MPa 左右, 此外还具有良好的蒸汽侧氧化和烟气侧腐蚀抗力。在镍基合金中, 617 合金及其改进型合金组织比较稳定、具有较好的高温强度、塑性以及良好的抗氧化、抗腐蚀性能^[4], 可作为新一代超超临界机组的候选材料^[5-6]。617 合金的组织结构与硬度、蠕变性能的关系已有文献报道^[7-10]。目前对这种合金的组织结构与力学性能的关系缺乏系统的研究。本文借助透射电镜等微观分析手段详细研究 617 合金在 760℃ 下时效 3 000 h 过程中的组织结构、力学性能的变化, 以及组织结构与力学性能的关系。这些研究成果将为今后我国 700℃ 超超临界火电机组关键部件的选材提供数据支持。

1 试验方法

试验材料由美国特殊金属公司提供, 材料化学成分如表 1。热处理状态为固溶处理, 炉批号为 HRH1627/01。材料在 760℃ 下进行 300、1000 和 3000 h 时效试验, 从而获取不同时效时间的试样。

表 1 617 合金化学成分

Tab. 1 Chemical composition of INCONEL alloy 617 %						
C	Si	Mn	S	Al	B	Co
0.06	0.11	0.06	0.001	0.95	0.001	12.0
Cr	Cu	Fe	Mo	Ti	P	Ni
21.5	0.06	1.24	9.23	0.35	0.005	余量

合金的组织显示用化学方法浸蚀, 借助 Zeiss AXIO Imager A1m 光学显微镜和 FEI Quanta-400HV 扫描电镜观察合金组织, 用 X 射线能谱仪 (OXFORD INCA) 进行成分分析。

透射电镜样品的制备过程: 从圆棒上切割 0.5 mm 薄片, 用水砂纸磨至 40 μm, 冲压出 φ3 mm 的试样, 用高氯酸和乙醇混合液双喷电解减薄。借助 JEM-3010 高分辨透射电镜观察微观结构。

时效前后合金的硬度用布氏硬度计 HB-3000C 测量, 载荷为 1 837.5 N。冲击试样为夏比 V 型缺口试样, 尺寸为 10mm×7.5mm×55mm, 试验在 PKP450 示波冲击试验机上进行, 实验值为 3 个试样的平均值。合金室温拉伸试样为圆棒试样 (φ10 mm), 试验在 CMT5205 电子万能材料试验机上进行, 实验值为 2 个试样的平均值。

2 试验结果

2.1 合金的组织结构

供货态合金的组织结构如图 1 所示。光学显微镜 (optical microscope, OM) 像显示合金晶粒尺寸大小不均匀, 为 60~300 μm, 合金基体组织为单相奥氏体; 晶界析出物稀少, 晶内颗粒弥散分布和沿孪晶界分布。扫描电镜 (scanning electron microscope, SEM) 像显示 2 类颗粒, 第 1 类为深黑色, 第 2 类为白色; 能谱分析它们分别为富 Ti 的 TiN, 富 Cr 的 M₂₃C₆ 型碳化物 (M 为 Cr、Mo、Fe)。这种碳化物为复杂立方晶格 (每个单位晶胞含有 92 个金属原子 [Cr, Mo, Fe], 24 个 C 原子)^[11]。图 1(c) 是透射电镜 (transmission electron microscope, TEM) 像及电子衍射图, 晶内分布位错和细小颗粒。文献 [8-9] 报道供货态 Alloy 617 中, (Cr, Mo, Fe)₂₃C₆ 型碳化物是主要的第二相颗粒, Ti(C,N) 数量较少。

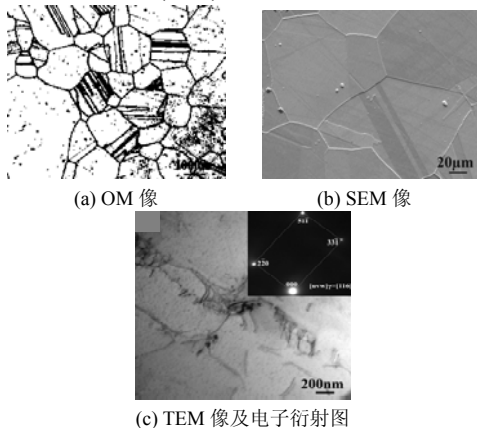


图 1 供货态合金的组织结构

Fig. 1 Microstructures of as-received alloy 617

合金时效不同时间后的 SEM 组织见图 2。时效前后, Ti(C,N) 基本稳定。时效 300 h 后, 晶界和晶内析出物明显增多, 一些沿孪晶界分布, 一些则弥散分布。随着时效时间由 300 h 延至 1 000 h, 晶内析出物进一步增多 (图 2(d))。

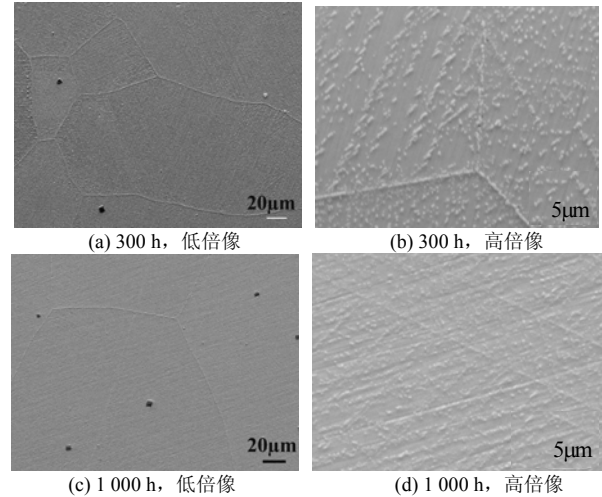


图 2 合金时效不同时间后的 SEM 组织

Fig. 2 SEM microstructures of alloy aged for different times

图 3 是合金时效 300 h 后的 TEM 微观结构。图 3(a) 显示晶界多面体颗粒, 长度为 150~200 nm, 链状分布; 电子衍射图确定其为面心立方结构的 M₂₃C₆ 型碳化物。图 3(b) 示出晶内球状和多面体颗粒, 前者为 30 nm, 后者长度为 80~200 nm; 对电子衍射图标定, 证实它们分别为面心立方有序结构的 γ'-Ni₃(Al, Ti) 和面心立方结构的 M₂₃C₆ 碳化物, γ' 显示超晶格点阵, 与基体存在半共格关系^[9]。γ' 形状与基体晶格错配有关, 当错配度 < 0.2% 时, γ' 为球形; 当错配度上升到 0.5%~1.0% 时, 变为立方形; 当错配度达 1.25% 以上后, 变为板条形^[12]。

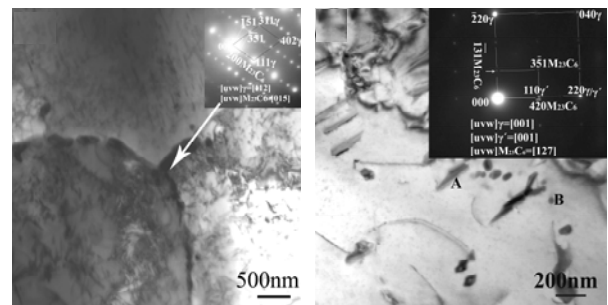
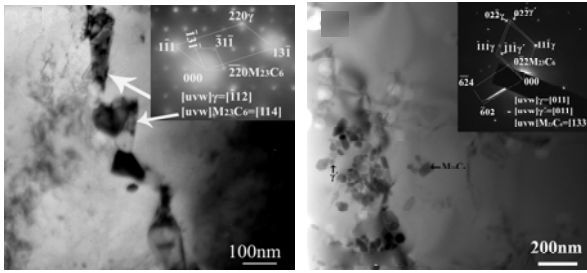


图 3 合金时效后 300 h 的 TEM 微观结构

Fig. 3 TEM microstructures of alloy aged for 300 h

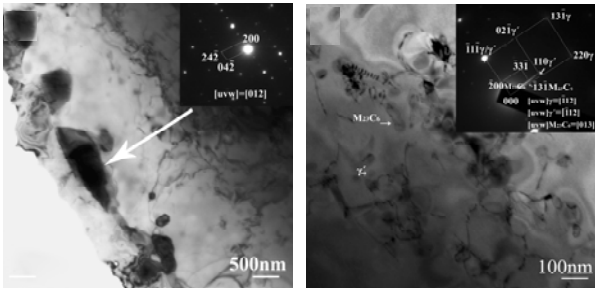
图 4 示出合金时效 1 000 h 后的 TEM 微观结构。晶界 M₂₃C₆ 型碳化物颗粒的长度约为 80~250 nm (图 4(a))。图 4(b) 显示晶内球状 γ' 颗粒大小约为 35 nm, M₂₃C₆ 型碳化物长度为 100~120 nm。



(a) 晶界相的TEM像及电子衍射图 (b) 晶内相的TEM像及电子衍射图
图4 合金时效1000 h后的TEM微观结构

Fig. 4 TEM microstructures of alloy aged for 1000 h
合金时效3000 h后的TEM微观结构见图5。

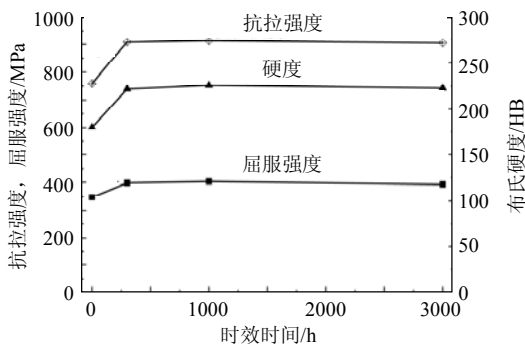
图5(a)显示晶界M₂₃C₆碳化物颗粒长度为0.5~1μm, 出现聚集长大。晶内γ'颗粒尺寸约为35 nm, M₂₃C₆碳化物颗粒长度约为140 nm, 这些颗粒缠绕位错, 有利于晶内强化。



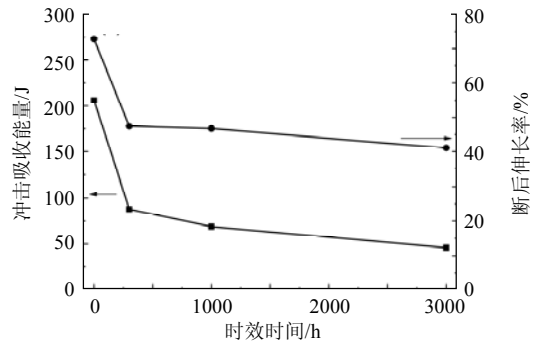
(a) 晶界相的TEM像及电子衍射图 (b) 晶内相的TEM像及电子衍射图
图5 合金时效3000 h后的TEM微观结构

Fig. 5 TEM microstructures of alloy aged for 3000 h
2.2 力学性能

图6示出时效时间对力学性能的影响。如图6(a)所示, 供货态合金的布氏硬度、屈服强度和抗拉强度分别为180 HB、348MPa和760MPa; 时效300 h后, 布氏硬度和强度明显提高, 时效1000 h后, 达到最大值, 分别为226 HB、403 MPa和913 MPa; 当时效时间延至3000 h, 分别降至223 HB、393MPa和905MPa。图1(b)显示冲击吸收能量与断后伸长率变化趋势一致。供货态合金的冲击吸收能量和断后伸长率分别为206 J和72.8%; 时效300 h后, 两者明显降低, 表明合金脆化速度较



(a) 强度, 硬度与时效时间的关系



(b) 冲击吸收能量, 断后伸长率与时效时间的关系

图6 合金时效后的室温力学性能

Fig. 6 Mechanical properties of the alloy after aging for different times

大; 时效1000 h后两者降低速度变缓; 整个时效过程中冲击吸收能量和断后伸长率呈现连续降低的趋势。

3 分析与讨论

3.1 组织结构

合金时效后, 析出面心结构的M₂₃C₆和面心立方有序结构的γ'相, 前者分布于晶界和晶内, 后者分布于晶内。整个时效过程中, 晶内γ'相、M₂₃C₆碳化物基本稳定; 晶界M₂₃C₆碳化物在时效初期(≤1000 h)稳定性好, 时效时间延至3000 h, 出现聚集长大。晶内和晶界析出相的尺寸与时效时间的关系归纳于表2。

表2 时效时间与析出相颗粒大小的关系

Tab. 2 Relationship between aging time and grain size of precipitates

时效时间/h	晶内 M ₂₃ C ₆ /nm	晶内 γ'/nm	晶界 M ₂₃ C ₆ /nm
300	80~200	30	150~200
1000	100~120	35	80~250
3000	140	35	500~1000

3.2 组织结构与力学性能关系

供货态合金时效300 h后, 硬度和强度显著增加, 原因有三: 一是晶内γ'相是有序结构, 具有高的原子结合力, 在较高温度(≤760℃)下, 位错切割通过γ'相时的阻力比通过基体大得多, 从而使合金有较好的晶内强化效果^[13]。二是第二相(γ'和M₂₃C₆)与基体在成分, 结构或点阵常数上的差别, 在晶界面产生界面能, 而且第二相与基体相的比容差别, 也会产生一个附加的相变应力; 当第二相在基体上弥散析出, 基体中存在的这种内应力场对基体中的滑移变形增加附加阻力, 即产生晶内强化效应^[13]。三是晶界不连续分布的M₂₃C₆型碳化物阻碍晶界滑移, 产生晶界强化。随着时效时间延至1000 h, 晶

内析出物数量增多(图 2), 且尺寸基本保持稳定(表 2), 从而导致强度和硬度进一步增大, 达到最大值。当时效至 3 000 h 后, 更多的合金元素(如 Mo)向晶界偏聚, 特别是发生平衡偏聚, 这时会建立起一个相当高的晶界浓度, 使晶界 $M_{23}C_6$ 碳化物聚集长大, 弱化了晶界强化和 Mo 的固溶强化作用, 从而降低了强度和硬度。

供货态合金, 由于晶界上析出物稀少, 界面结合强度高。时效 300 h 后, $M_{23}C_6$ 在晶界析出, 晶界强度降低, 在外力下, 裂纹易沿晶界产生, 冲击吸收能量和断后伸长率明显降低。之后随着时效时间延长, $M_{23}C_6$ 型碳化物在晶界上聚集长大, 促使冲击吸收能量和断后伸长率进一步降低。文献[14-15]报道了国产高温合金的冲击性能随着晶界 $M_{23}C_6$ 碳化物的聚集长大而下降, 且基本呈线性关系。

4 结论

1) 合金在 760℃ 时效过程中, 析出 $M_{23}C_6$ 和 γ' , 前者分布于晶内和晶界, 后者分布于晶内。整个时效过程中, 晶内 γ' 和 $M_{23}C_6$ 基本稳定; 晶界 $M_{23}C_6$ 碳化物在时效初期($\leq 1\ 000$ h)稳定性好。

2) 合金时效 1 000 h 后的强度和硬度达到最大值是由于晶内和晶界协调强化导致的。随着时效时间延至 3 000 h, 晶界 $M_{23}C_6$ 颗粒聚集长大, 弱化了 $M_{23}C_6$ 的析出强化和 Mo 的固溶强化作用, 从而降低了强度和硬度。

3) 合金时效 300 h 后, 室温冲击吸收能量和断后伸长率明显降低是由于晶界析出 $M_{23}C_6$, 随着晶界碳化物聚集长大, 两者进一步降低。

参考文献

- [1] Muneki S, Okubo H, Abe F. A proposal of development of structural materials based on a new concept for advanced USC power plants[C]//3rd Symposium on Heat Resistant Steels and Alloys for High Efficiency USC Power Plant. Tsukuba: Heat Resistant Design Group, Structural Metals Center, National Institute for Materials Science, 2009.
- [2] Blum R, Kjær S, Bugge J. Development of a PF Fired High Efficiency Power Plant (AD700)[C]//3rd Symposium on Heat Resistant Steels and Alloys for High Efficiency USC Power Plant. Tsukuba: Heat Resistant Design Group, Structural Metals Center, National Institute for Materials Science, 2009.
- [3] Bugge J, Kjær S, Blum R. High-efficiency coal-fired power plants development and perspectives[J]. Energy, 2006, 31(10): 1437-1445.
- [4] Rahman S, Priyadarshan G, Raja K S, et al. Investigation of the secondary phases of alloy 617 by scanning Kelvin probe force microscope[J]. Materials Letters, 2008, 62(15): 2263-2266.
- [5] Maile K. Use of advance alloy 617 mod for critical components of future 700 °C coal fired power plant[C]//2009 Symposium on Advanced Power Plant Heat Resistant Steels and Alloys. Shanghai: The Materials Institution, Chinese Society of Power Engineering, 2009.
- [6] Roster J, Gotting M, Del Genovese D, et al. Wrought Ni-base superalloys for steam turbine applications beyond 700°C[J]. Advanced Engineering Materials, 2005(5): 469-483.
- [7] Schlegel S, Hopkins S, Young E, et al. Precipitate redistribution during creep of alloy 617[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2009, 40A(12): 2812-2823.
- [8] Cabibbo M, Gariboldi E, Spigarelli S, et al. Creep behavior of INCOLOY alloy 617[J]. Journal of Materials Science, 2008, 43(8): 2912-2921.
- [9] Gariboldi E, Cabibbo M, Spigarelli S, et al. Investigation on precipitation phenomena of Ni-22Cr- 12Co-9Mo alloy aged and crept at high temperature[J]. International Journal of Pressure Vessels and Piping, 2008, 85(1/2): 63-71.
- [10] Wu Q Y, Song H, Swindeman R W. Microstructure of long-term aged IN617 Ni-Base superalloy[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2008, 39(11): 2569-2585.
- [11] Speicher M, Klenk A, Maile K, et al. Investigations on advanced materials for 700 °C steam power plant components[C]//Third Symposium on Heat Resistant Steels and Alloys for High Efficiency USC Power Plants. Tsukuba: Heat Resistant Design Group, Structural Metals Center, National Institute for Materials Science, 2009.
- [12] 黄乾尧. 高温合金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2000: 22-23. Huang Qianyao. Superalloy[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2000: 22-23 (in Chinese).
- [13] 李玉清, 刘锦岩. 高温合金晶界间隙相[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1990: 308-311. Li Yuqing, Liu Jianyan. Interstitial phase in superalloy[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1990: 308-311(in Chinese).
- [14] 崔彤, 王磊, 杨洪才, 等. 长期时效对一种镍基合金组织及冲击性能的影响[J]. 有色矿冶, 2005, 21(1): 33-36. Cui Tong, Wang Lei, Yang Hongcai, et al. Microstructure and impact toughness of A Ni-based superalloy after long-term aging [J]. Non-Ferrous Mining and Metallurgy, 2005, 21(1): 33-36 (in Chinese).
- [15] 崔彤, 吕俊英, 王磊, 等. 晶界碳化物对GH586 合金冲击韧性的影响[J]. 钢铁研究学报, 2003, 15(7): 24-28. Cui Tong, Lü Junying, Wang Lei, et al. Effect of grain boundary carbide on impact ductility of superalloy GH586[J]. Journal of Iron and Steel Research, 2003, 15(7): 24-28 (in Chinese).



郭岩

收稿日期: 2010-01-23。

作者简介:

郭岩(1977), 男, 工学博士, 工程师, 现从事超超临界火力发电机组材料的研究, guoyan9732@gmail.com.

(责任编辑 车德竞)