

GH690 合金管材热处理工艺优化

袁晓飞¹, 王美玲¹, 丁贤飞¹, 郑运荣¹, 冯 强^{1,2}

(1. 北京科技大学 国家材料服役安全科学中心, 北京 100083)

(2. 北京科技大学 新金属材料国家重点实验室, 北京 100083)

摘 要: 以国外 Inconel 690 成品管的显微组织为参照对象, 对国产 GH690 合金管材在不同工艺条件下的固溶处理与 TT 处理工艺进行了研究; 采用 OM、SEM 和 TEM 等表征手段分析了工艺参数对其晶粒度、晶界碳化物形貌和贫 Cr 区的影响。结果表明: 国产 GH690 合金管在固溶处理过程中, 随着固溶温度的提高, 尺寸较大晶粒所占比例逐渐升高, 长大激活能为 265 kJ/mol。当固溶温度超过 1100 °C 时, 保温时间对晶粒尺寸影响显著。国产 GH690 合金管析出细小半连续晶界碳化物的 TT 处理工艺参数为 680 °C/10~20 h, 715 °C/10~20 h, 750 °C/5~15 h。经 1090~1110 °C/5 min 固溶处理以及 715 °C/10 h 或 15 h 的 TT 处理后, 国产 GH690 合金管晶粒尺寸分布、晶界碳化物形貌特征和贫 Cr 区演化特征与国外 Inconel 690 成品管非常相似; 而其 TiN 颗粒数量和尺寸明显少于和小于后者, 贫 Cr 区的最低 Cr 浓度高于后者。通过对显微组织特征的综合评价, 表明国产 GH690 合金管的显微组织总体优于国外 Inconel 690 成品管。同时, 兼顾实际生产中的成本问题, 提出国产 GH690 合金管热处理工艺优化的建议。

关键词: 国产 GH690 合金管; Inconel 690 合金; 热处理; 微观组织; 贫铬区

中图分类号: TG146.1⁺5; TG156.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2015)11-2887-10

690 合金是一种含 Cr 约 30% 的镍基耐蚀合金, 由于具有优异的力学性能和耐腐蚀性能而成为核电压水反应堆蒸汽发生器的传热管材料, 在国内外得到广泛应用^[1-5]。由于制造工艺的复杂性, 长期以来国际上只有法国、日本、瑞典等国的三家公司能够生产核电用 690 合金管材。我国使用的管材则主要依赖进口, 成本很高^[2]。2012 年, 随着防城港核电项目一号机组蒸汽发生器管束 150 t 全部交付, 宝钢成为国内首家、世界第 4 家能批量生产核电蒸汽发生器用 690 合金 U 形传热管的企业。690 合金管国产化的成功不仅为我国节约了大量的外汇开支, 更重要的是使我国摆脱了对进口核电蒸汽发生器管材的长期依赖性, 具有重大的战略意义^[2,6]。为了进一步促进 690 合金的国产化进程, 对国产 GH690 合金样管进行热处理工艺参数优化和材料评价是 2 个急需解决的重要问题。

核电蒸汽发生器 690 管材的腐蚀破裂问题一直受到广泛关注。大量研究结果表明^[7-15]: 热处理工艺可以有效控制 690 合金的晶粒度、晶间 $M_{23}C_6$ 碳化物的分布和贫 Cr 区, 从而提高合金的力学性能和抗腐蚀性。690 合金的热处理主要包括固溶处理和等温热处

理 (TT 处理)。固溶处理的目的是溶解晶内及晶界的碳化物, 获得均匀组织和适当的晶粒度; 其固溶温度、保温时间对于 690 合金的最终组织及性能具有重要的影响^[10,15]。TT 处理的主要目的是调节固溶处理后沿晶界析出碳化物的形貌、大小、分布状态并提高晶界贫 Cr 区中 Cr 的浓度, 从而改善 690 合金的耐蚀性能和应力开裂抗力。对 690 合金组织与性能关系的研究结果表明: (1) 沿晶界析出细小连续的碳化物可阻止应力腐蚀裂纹扩展, 从而提高其抗腐蚀性能^[13,16,17]。

(2) 对碳化物尺寸和晶界附近贫 Cr 区中 Cr 浓度的优化控制, 可以使 690 合金具有最佳的耐腐蚀性^[11,14]。因此, 通过对热处理工艺的优化, 不仅可以提高 690 合金的硬度及其拉伸性能^[10,15], 还可以控制其晶粒度、晶界碳化物形态及贫 Cr 区, 从而提高合金的耐腐蚀性能^[8,12,13,16]。

目前, 对 690 合金热处理工艺的研究较多, 但均独立研究固溶处理或 TT 处理工艺参数对合金组织的影响, 其研究对象也为单一的国外 Inconel 690 合金或国产 GH690 合金^[9-11, 14, 15]。为了优化国产 GH690 合金管的工艺, 评估国产 GH690 合金管的显微组织, 进一

收稿日期: 2014-11-20

基金项目: 国家高技术研究发展计划项目 (2008AA031703); 新金属材料国家重点实验室自主课题 (2008-Z-12)

作者简介: 袁晓飞, 男, 1988 年生, 博士生, 北京科技大学国家材料服役安全科学中心, 北京 100083, 电话: 010-62321017, E-mail: lanfeihong520@gmail.com

步提高合金的综合性能，急需参照国外已应用的 Inconel 690 合金成品管的显微组织对国产 GH690 合金管进行组织评价。通过对比研究二者显微组织，迅速判别国内外 690 合金管的组织差异，从而加快国产 GH690 合金管材的工艺优化进程。

本研究首先对国外 Inconel 690 商业合金管材的晶粒尺寸及分布、析出相形貌及分布以及贫 Cr 区特征进行表征，并对宝钢生产的国产 GH690 合金管显微组织进行研究，总结了不同固溶、TT 处理工艺条件下国产 GH690 合金管的组织演变规律。通过对比研究二者晶粒度、析出相和贫 Cr 区的组织特征，进而对国产 GH690 合金管进行材料评价，并为其热处理工艺优化提供实验依据。

1 实验

以宝钢生产的 $\Phi 19.05 \text{ mm} \times 1.09 \text{ mm}$ 冷轧态的 GH690 合金半成品样管（以下简称国产 GH690 合金管）为主要研究对象，并将其与美国电力研究院（EPRI）提供的 $\Phi 19.01 \text{ mm} \times 1.12 \text{ mm}$ 核电用 Inconel 690 合金商业成品管（以下简称国外 Inconel 690 成品管）进行对比研究。

为了研究固溶温度对国产 GH690 合金管晶粒尺寸的影响规律，在 1000~1140 °C 的温度范围内分别选取 9 个温度点进行保温 5 min 的固溶处理。为了研究保温时间对国产 GH690 合金管晶粒度的影响规律，选取 1100 °C 对国产 GH690 合金管分别进行保温 5、10、15 和 20 min 的固溶处理。随后，为了研究固溶温度和保温时间的交互作用对国产 GH690 合金管晶粒度的影响，分别在 1060、1080、1090 和 1100 °C 对其半成品管试样进行固溶处理。各固溶温度所对应的保温时间分别为 5、10、15 和 20 min。对各固溶处理后的试样均采用水淬冷却。国产 GH690 合金管固溶处理工艺试验研究的具体参数如表 1 所示。

邱绍宇等人的研究结果表明：固溶处理后 690 合金经 715 °C 保温 15 h 后可以获得较好的抗腐蚀性能^[13]。为了研究 TT 处理对国产 GH690 合金管晶间碳化物和贫 Cr 区的影响，本研究选取 680、715、750 °C 等 3 个温度点并在 1~80 h 范围内做保温处理以研究碳化物的析出规律，如表 2 所示。为了对比研究国产 GH690 合金管和国外 Inconel 690 成品管的贫 Cr 区演化特征，对固溶处理后的国产 GH690 合金管进行 715 °C 下保温 5、10 和 15 h 的 TT 处理。随后，与国外 Inconel 690 成品管一同制备透射电镜薄膜样品并测定晶界附近 Cr 的浓度。

光学金相试样采用 10% 草酸水溶液电解浸蚀，电

表 1 国产 GH690 合金管固溶处理试验工艺参数
Table 1 Solution treatment parameters of the investigated GH690 tube

Temperature/°C	Time/min			
	5	10	15	20
1000	√	×	×	×
1030	√	×	×	×
1060	√	√	√	√
1080	√	√	√	√
1090	√	√	√	√
1100	√	√	√	√
1110	√	×	×	×
1120	√	×	×	×
1140	√	×	×	×

Note: √ means using this process, × means not using this process

表 2 国产 GH690 合金 TT 处理试验工艺参数
Table 2 Thermal treatment parameters of the investigated GH690 tube

Temperature/°C	Time/h						
	1	5	10	15	20	40	80
680	√	√	√	√	√	√	√
715	√	√	√	√	√	√	√
750	√	√	√	√	√	√	×

Note: √ means using this process, × means not using this process

压为 3 V。扫描电镜下的金相试样则采用草酸盐酸（3 g 草酸+100 mL 盐酸）溶液电解浸蚀，电压 2 V。透射电镜薄膜样品采用双喷电解减薄制备，双喷电解液为 10% 高氯酸、60% 正丁醇和 30% 乙醇。使用光学显微镜和 ZEISS SUPRA 55 场发射扫描电子显微镜（FE-SEM）观察合金管的显微组织，包括晶粒大小、碳化物形貌等。利用 JEM FX2000 型透射电子显微镜（TEM）测量合金管的贫 Cr 区成分。采用 TEM 能谱（EDS）仪测定 2 种合金管晶界附近 Cr 的成分分布，选取最靠近晶界碳化物的基体作为第 1 测量点并逐点向晶内延伸。本研究中 2 种合金管的平均晶粒尺寸和晶粒的尺寸分布均采用 Image Tool 软件进行测量统计，其数值为 3 个不同视场中 300 个晶粒尺寸的平均值。碳化物、氮化物的尺寸以及氮化物的体积分数均采用 Image-Pro 软件进行测量统计，其数值为 3 个不同视场的统计平均值。

2 实验

2.1 国外 Inconel 690 成品管显微组织

图 1 为国外 Inconel 690 成品管纵截面的光学显微组织及晶粒尺寸分布。光学金相结果表明：国外 Inconel 690 成品管的横、纵截面组织均为等轴状组织，平均晶粒尺寸接近，约为 23.0 μm。同时，在合金基体上分布有块状析出相，如图 1a 中箭头所示。晶粒尺寸

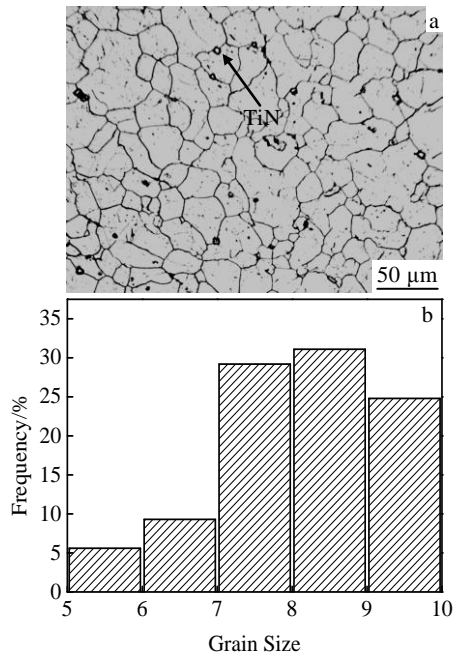


图 1 国外 Inconel 690 成品管金相组织及晶粒尺寸分布
Fig.1 Optical microstructure (a) and grain size distribution (b) of the Inconel 690 commercial tube

分布统计结果表明: 国外 Inconel 690 成品管尺寸在 7~10 级的晶粒数量最多, 占总量的 85.1%; 晶粒度在 5~7 级的晶粒数量相对较少, 如图 1b 所示。

图 2 为国外 Inconel 690 成品管纵截面显微组织的扫描电镜照片。EDS 测定表明该析出相富含 Ti、N, 为文献中所报道的 TiN 颗粒^[3, 18, 19]。国外 Inconel 690 成品管中存在较多尺寸较大的 TiN 颗粒, 在局部区域氮化物体积分数甚至高达 1.2%, 其平均尺寸达 3.7 μm , 如图 2a 中箭头所示。除 TiN 颗粒以外, 在合金晶界及晶内存在白色衬度碳化物颗粒, 为 Inconel 690 合金中常见的 $M_{23}C_6$ 碳化物^[9, 11, 14], 如图 2b 中箭头所示。国外 Inconel 690 成品管的碳化物主要呈细小半连续状分布于晶界, 其平均尺寸约为 (128.0 ± 1.1) nm。同时, 晶内也有少量白色衬度的碳化物颗粒并有孪晶存在, 如图 2b 所示。

图 3 为国外 Inconel 690 成品管纵截面晶界贫 Cr 区测定位置及 Cr 浓度分布特征。贫 Cr 区的位置测量示意图如图 3a 所示, 以最靠近晶界碳化物的基体作为第 1 测量点, 近似垂直于晶界并距离晶界 50、100、200、500 nm 逐点进行测量。图 3b 为图 3a 所示测量点的 Cr 浓度分布图。如图所示, 国外 Inconel 690 成品管存在一定程度的贫 Cr 区, 其宽度约为 200 nm, 晶界附近最低 Cr 浓度为 20.4% (质量分数)。距离晶界 200 nm 以外区域 Cr 浓度维持相对稳定的水平, 为

29% (质量分数) 左右。

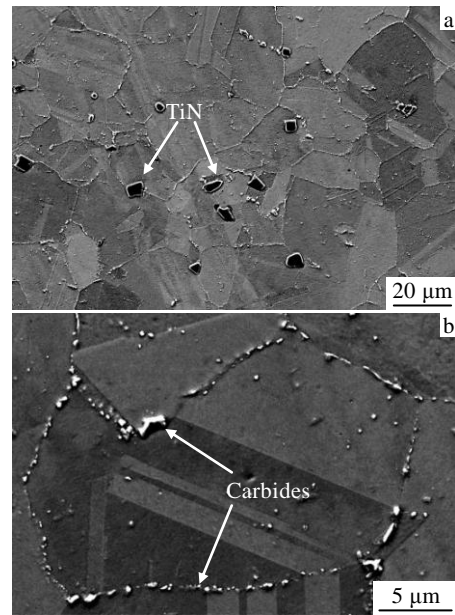


图 2 国外 Inconel 690 成品管显微组织 (SEM 照片)
Fig.2 Typical microstructures of the Inconel 690 commercial tube (SEM image): (a) morphology and distribution of TiN; (b) morphology and distribution of carbides along grain boundaries

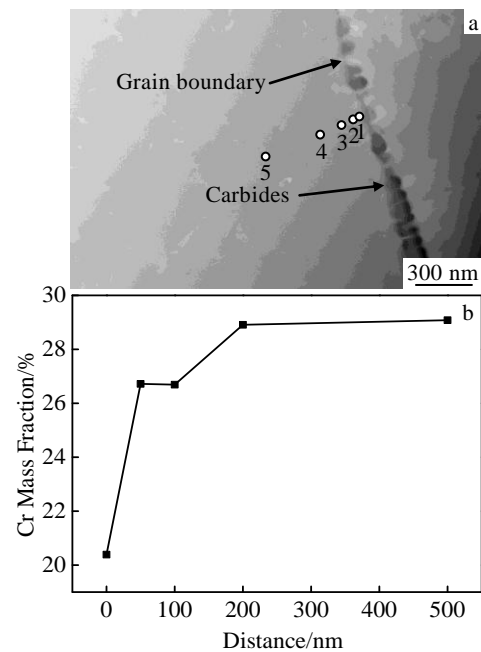


图 3 国外 Inconel 690 成品管晶界贫 Cr 区测定位置及 Cr 浓度分布特征
Fig.3 Measuring position (a) and chromium depletion profile near grain boundary (b) of the Inconel 690 commercial tube

2.2 固溶处理工艺对国产 GH690 合金管显微组织的影响

2.2.1 固溶温度对显微组织的影响

经金相组织观察, 国产 GH690 合金管横截面的金相组织和晶粒形貌与纵截面相同, 国产 GH690 合金管经固溶处理后金相组织为三维等轴晶组织。图 4a~4d 分别为国产 GH690 合金管经 1000、1060、1120 和 1140 °C 固溶处理 5 min 后纵截面的金相组织。如图所示, 国产 GH690 合金管经过固溶处理后晶粒尺寸随着固溶温度的提高而增大。1000 °C 固溶 5 min 后, 合金组织均由无畸变等轴晶粒组成, 但晶粒细小且大小不均匀, 如图 4a 所示。1060 °C 固溶 5 min 后, 晶粒发生长大, 个别晶粒长大较为迅速, 如图 4b 所示。1120 和 1140 °C 固溶 5 min 后合金晶粒进一步长大, 晶粒度的不均匀性变得更为明显, 且在晶内的退火孪晶也更加明显, 如图 4c 和 4d 所示。

国产 GH690 合金管在 1000~1140 °C 的温度范围内固溶处理 5 min 后的平均晶粒尺寸随温度的变化关系如图 5 所示。由图 5 表明, 国产 GH690 合金管的平均晶粒尺寸随着固溶温度的提高而增大。当固溶温度在 1000~1100 °C 范围内, 合金的晶粒尺寸增加相对缓慢, 平均晶粒尺寸由 11.0 μm 长大到 22.0 μm; 进一步提高固溶温度至 1140 °C, 平均晶粒尺寸迅速长大至 37.6 μm。因此, 当固溶温度超过 1100 °C 时, 其对于国产 GH690 合金管的晶粒长大有明显影响。

再结晶完成后, 晶粒长大的过程实际上是以界面

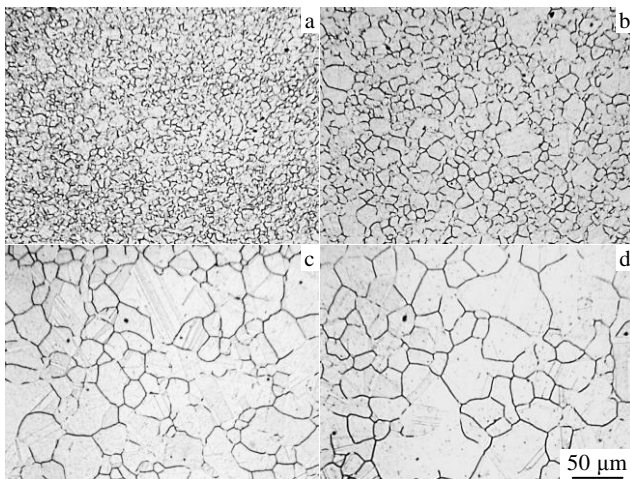


图 4 国产 GH690 合金管在不同温度下固溶处理 5 min 后的金相组织

Fig.4 Optical microstructure of the investigated GH690 tube after solution treatment at different temperatures for 5 min: (a) 1000 °C, (b) 1060 °C, (c) 1120 °C, and

(d) 1140 °C

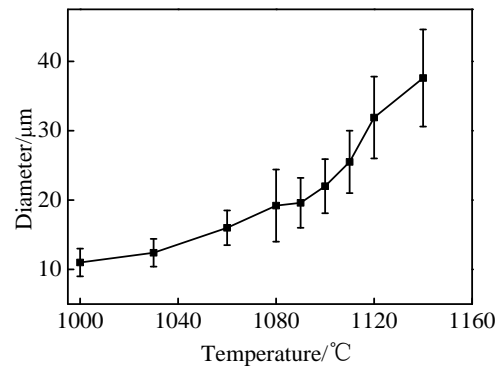


图 5 国产 GH690 合金管平均晶粒尺寸与固溶处理温度之间的关系

Fig.5 Relationship between average grain size and solution treatment temperature of the investigated GH690 tube

能降低为驱动力的晶界迁移过程。这一过程可以用经典的 Arrhenius 公式描述:

$$D^2 = A \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (1)$$

式中, D 为某固溶温度下合金的平均晶粒尺寸, μm ; A 为指前因子; Q 为晶粒长大激活能, kJ/mol ; R 为摩尔气体常量, $\text{J}/(\text{mol K})$, 本研究取 $8.314 \text{ J}/(\text{mol K})$ 。结合图 5 所得实验结果对 (1) 式进行拟合, 从而确定国产 GH690 合金管长大的激活能为 265 kJ/mol 。丰涵等人对 Inconel 690 合金在 $950\sim 1150 \text{ }^\circ\text{C}$ 固溶温度范围内的晶粒长大激活能进行计算, 其值为 $309 \text{ kJ/mol}^{[10]}$, 与本研究结果比较接近。

由于 690 合金管本身晶粒尺寸的不均匀性, 本研究根据国外 Inconel 690 成品管的晶粒尺寸和晶粒度分布 (如图 1a、1b 所示), 选取高温下固溶处理后的国产 GH690 合金管进行晶粒度分布的统计。国产 GH690 合金管在 $1080\sim 1110 \text{ }^\circ\text{C}$ 的范围内固溶 5 min 后的晶粒度分布如图 6a~6d 所示。不同温度固溶处理后国产 GH690 合金晶粒度分布呈现不同规律, 但总体来说随着固溶温度的提高, 尺寸较大晶粒所占比重逐渐提高。在 1080、1090、1100 和 1110 °C 固溶 5 min 后, 晶粒度在 7~10 级的晶粒数量均较多, 分别占晶粒总量的 87.0%、83.6%、81.1% 和 74.7%, 如图 6a、6b、6c、6d 所示。此外当固溶温度提高至 1100 和 1110 °C, 固溶 5 min 后晶粒度在 5~6 级晶粒数量相比 1080 和 1090 °C 2 个温度固溶处理后同一级别的晶粒数量有明显提高, 比例分别增至 6.3% 和 5.5%, 如图 6c、6d 所示。上述统计结果表明: 较大尺寸晶粒所占比例随着固溶温度的提高而提高, 这是 GH690 合金管平均晶

粒尺寸随固溶温度提高而提高的直接原因。

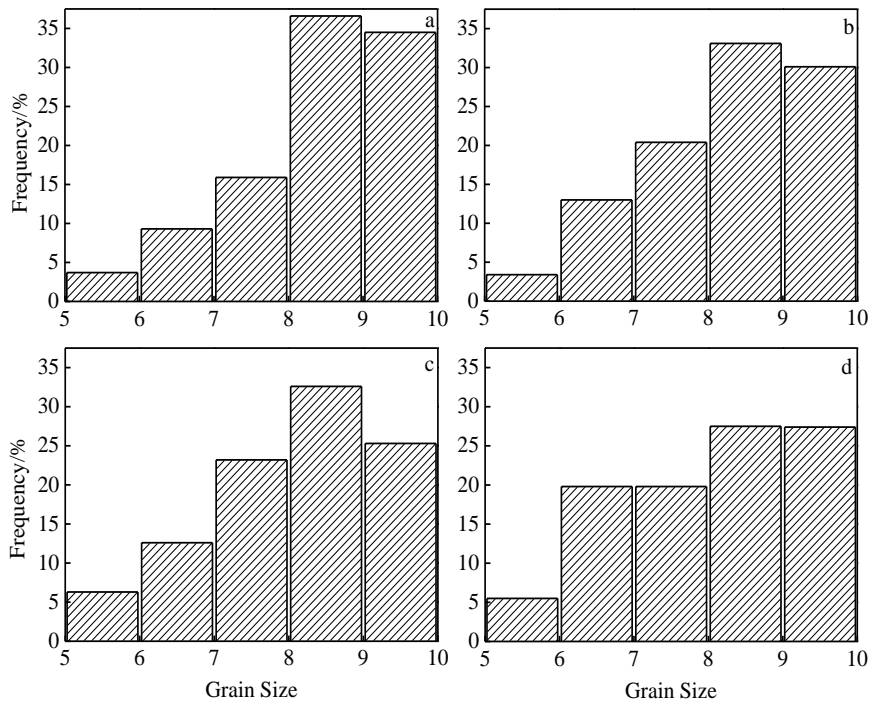


图 6 国产 GH690 合金管在不同温度下固溶处理 5 min 后的晶粒度分布

Fig.6 Grain size distribution of the investigated GH690 tube after solution treatment at different temperatures for 5 min: (a) 1080 °C, (b) 1090 °C, (c) 1100 °C, and (d) 1110 °C

2.2.2 固溶时间对显微组织的影响

图 7a~7d 所示分别为国产 GH690 合金管在 1100 °C 经过不同时间固溶后纵截面的金相组织。实验结果表明: 在 1100 °C, 晶粒尺寸随着保温时间的延长逐渐增大。在 1100 °C 保温 5 min 后, 国产 GH690 合金管已充分完成再结晶, 等轴晶平均晶粒尺寸为 22.0 μm, 如图 7a 所示。当保温时间延长至 10、15 min 后, 合金晶粒尺寸随着保温时间的延长而缓慢增加, 平均晶粒尺寸分别为 23.8 和 27.8 μm, 如图 7b、7c 所示。继续延长保温时间至 20 min, 晶粒迅速长大至 42.2 μm, 如图 7d 所示。另外, 在 1100 °C 保温 15、20 min 后国产 GH690 合金管晶内的退火孪晶更加明显, 如图 7c 和 7d 所示。

2.2.3 固溶温度及时间对晶粒尺寸的影响

图 8 为在 1060~1100 °C 固溶温度范围内不同保温时间 (5~20 min) 条件下国产 GH690 合金管平均晶粒尺寸的变化。如图所示, 固溶温度和保温时间均对国产 GH690 合金管的晶粒长大存在不同程度的影响。当固溶温度低于 1100 °C 时, 随着固溶温度的提高和保温时间的延长, 晶粒尺寸略有提高; 而当固溶温度升

高至 1100 °C 后, 随着保温时间的延长, 晶粒尺寸明显增大, 平均晶粒尺寸由保温 5 min 的 22.0 μm 长大至保温 20 min 的 42.2 μm。可见, 保温时间对于晶粒

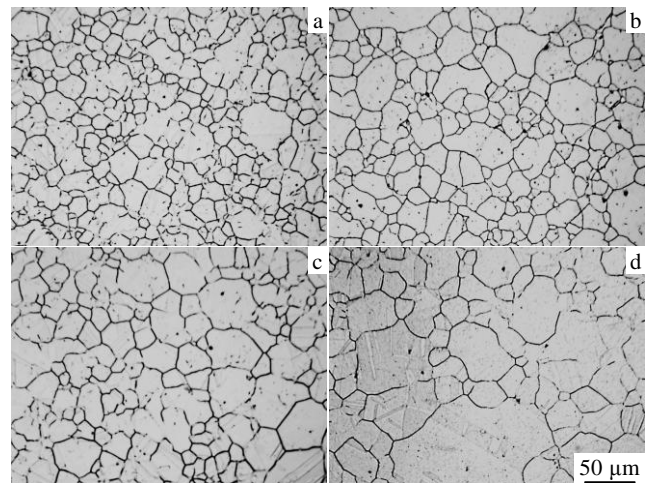


图 7 经 1100 °C 固溶处理不同时间后国产 GH690 合金管的金相组织

Fig.7 Optical microstructure of the investigated GH690 tube after solution treatment at 1100 °C for different time: (a) 5 min, (b) 10 min, (c) 15 min, and (d) 20 min

尺寸的影响受到固溶温度的限制。

2.3 TT 处理对国产 GH690 合金管显微组织的影响

2.3.1 TT 处理工艺参数对晶界碳化物形貌的影响

本研究选取 680、715、750 °C 3 个温度点并在

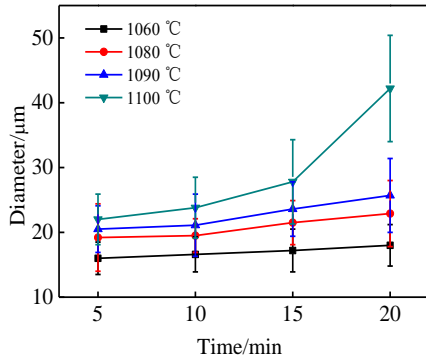


图 8 国产 GH690 合金管平均晶粒尺寸与固溶处理参数之间的关系

Fig.8 Relationships between average grain size and solution treatment parameter of the investigated GH690 tube

1~80 h 范围内对国产 GH690 合金管做保温处理以研究晶界碳化物的析出规律; 共计研究 20 个不同工艺条件下 TT 处理后晶界碳化物的形貌及分布规律。结果表明: 随着 TT 处理温度和保温时间的变化, 晶界碳化物沿晶界的析出呈现一定的规律, 分别表现为细小而分散、细小而半连续、粗大而半连续和粗大而分散 4 种分布状态, 如图 9a~9d 所示。4 种晶界碳化物的分布状态与 J. J. KAI 等人的研究结果基本一致^[9]。TT 处理早期晶界碳化物呈颗粒状或短棒状优先在晶界形核, 晶粒极为细小, 呈现细小而分散的分布状态, 如图 9a 所示。随着 TT 处理时间的延长, 晶界碳化物形核位置增多并且随着保温时间的延长而发生长大连接, 沿晶界呈现细小半连续链状分布, 如图 9b 所示。进一步延长保温时间后或提高 TT 处理温度, 大多数晶界碳化物均明显增大, 呈现出与上述细小半连续分布状态不同的粗大而半连续链状分布状态, 如图 9c 所示。继续延长保温时间或提高 TT 处理温度, 晶界碳化物以粗大颗粒状沿晶界弥散分布, 同时碳化物颗粒彼此之间间距增大, 如图 9d 所示。

国产 GH690 合金管在不同工艺条件下 TT 处理后晶界碳化物的形貌如表 3 所示。在 680 °C 保温时间少于 5 h 时, 晶界碳化物呈现细小分散分布; 保温时间为 10~20 h 时表现为细小半连续分布; 继续延长保温时间至 40~80 h 则表现为粗大而半连续的分布。715 °C 保温不同时间后国产 GH690 合金管晶界碳化物演化

规律与 680 °C 基本相同, 唯一不同的是其在保温 80 h 后晶界碳化物呈粗大而分散状分布。750 °C 保温时间为 5 h 后国产 GH690 合金管晶界碳化物便表现为细小半连续分布, 该分布状态一直持续到保温 15 h 后; 当保温 20 h 后其晶界碳化物呈粗大而半连续分布; 保温 40 h 后则呈粗大而分散状分布。

国产 GH690 合金管在不同工艺条件下 TT 处理后晶界碳化物的表观尺寸如图 10 所示。随着 TT 处理温度的提高和保温时间的延长, 国产 GH690 合金管晶界碳化物尺寸逐渐增大, 且前 20 h 碳化物长大较迅速随后长大速率降低。当保温时间为 20 h 及其以下时, 除 750 °C/20 h 的 TT 处理后晶界碳化物尺寸长至 190.0 nm, 其余 TT 处理参数下碳化物尺寸均在 80~150 nm 范围内。当保温时间为 40 h 及其以上时, 国产 GH690 合金管晶界碳化物尺寸范围为 180~260 nm 之间。同时由于晶界碳化物尺寸的不均匀性以及二维截面观察的不确定性, 因此导致其在统计过程中误差范围较大。

2.3.2 TT 处理后的国产 GH690 合金管显微组织特征

图 11 为 1090 °C/5 min+715 °C/10 h 热处理后国产 GH690 合金管的典型显微组织形貌。如图所示, 国产 GH690 合金管局部区域内存在少量 TiN 颗粒, 分布于基体内, 其平均尺寸为 2.1 μm, 体积分数为 0.04%。图 9b 为图 11 的局部放大图, 可见其碳化物主要呈细小颗粒状或短棒状半连续分布于晶界, 同时有少量碳化物颗粒分布于晶内。图 12 为经 1090 °C/5 min 固溶处理后在 715 °C 分别保温 5、10、15 h 后国产 GH690 合金管中晶界贫 Cr 区的分布。如图所示, 不同工艺下 TT 处理后国产 GH690 合金管晶界附近均产生不同程度的 Cr 浓度降低。国产 GH690 合金管在经过 715 °C/5 h 的 TT 处理后即产生非常严重的贫 Cr 区, 晶界附近最低 Cr 浓度仅为 17.5%, 距离晶界 100 nm 处

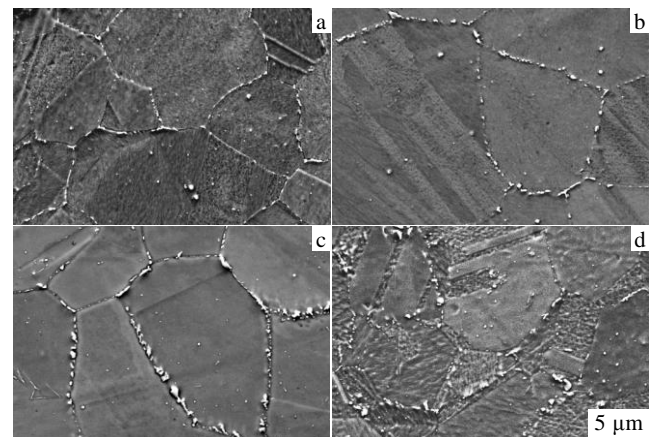


图 9 不同 TT 处理工艺下国产 GH690 合金管晶界碳化物典型 SEM 照片

image): (a) fine and discrete (715 °C/1 h), (b) fine and semicontinuous (715 °C/10 h), (c) large and semicontinuous (715 °C/40 h), and (d) large and discrete (715 °C/80 h)

Fig.9 Carbide morphology along grain boundaries in the investigated GH690 tube after various thermal treatments (SEM

表 3 国产 GH690 合金管在不同温度和时间下 TT 处理后的晶界碳化物分布状态

Table 3 Carbide morphology along grain boundaries in the investigated GH690 tube after various thermal treatments

Temperature/°C	Time/h						
	1	5	10	15	20	40	80
680	Fine, discrete	Fine, discrete	Fine, semicontinuous	Fine, semicontinuous	Fine, semicontinuous	Large, semicontinuous	Large, semicontinuous
715	Fine, discrete	Fine, discrete	Fine, semicontinuous	Fine, semicontinuous	Fine, semicontinuous	Large, semicontinuous	Large, discrete
750	Fine, discrete	Fine, semicontinuous	Fine, semicontinuous	Fine, semicontinuous	Large, semicontinuous	Large, discrete	×

Note: × means not using this process

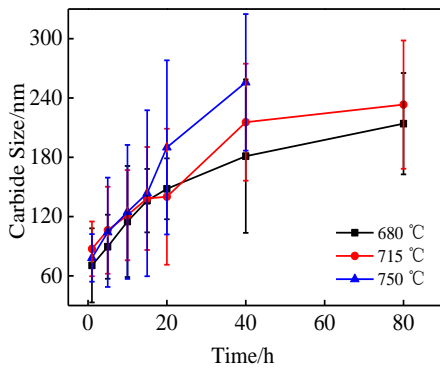


图 10 国产 GH690 合金管晶界碳化物尺寸与 TT 处理参数之间的关系

Fig.10 Relationship between sizes of carbides along grain boundaries and thermal treatment parameters of the investigated GH690 tube

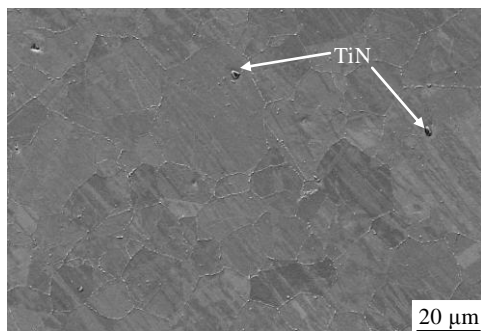


图 11 1090 °C/5 min+715 °C/10 h 热处理后国产 GH690 合金管的典型 SEM 照片

Fig.11 Typical SEM image of the investigated GH690 tube after heat treatment of 1090 °C/5 min+715 °C/10 h

浓度得以恢复, 进一步远离晶界 Cr 浓度逐渐升高。715 °C/10 h 和 15 h 的 TT 处理后合金贫 Cr 区已得到回复, 最低 Cr 浓度分别上升为 22.5% 和 22.2%。同样, Cr 浓度随着测量点远离晶界呈升高趋势。

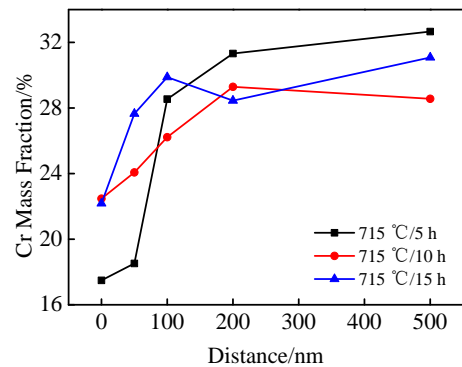


图 12 715 °C 不同时间 TT 处理后国产 GH690 合金管晶界附近 Cr 浓度的变化

Fig.12 Variation of chromium contents in the depleted zone near grain boundary after thermal treatment at 715 °C for different time

3 分析与讨论

核电站蒸汽发生器传热管用 690 合金管承受高温、高压和水介质的腐蚀, 合金晶粒度、晶间 Cr 的贫化、晶间碳化物及其对应力集中的力学效应, 均是影响材料的耐晶间腐蚀及应力腐蚀性能的重要因素^[1,3-5,19]。除严格控制成分外, 合理的热处理工艺在消除这些因素对材料性能的不利影响方面至关重要。通过固溶处理控制合金晶粒度, 同时使合金组织均匀化, 进而提高合金的力学性能^[10,15]; 通过 TT 处理控制合金晶界

碳化物的分布及形貌以及晶界贫 Cr 区的演化,则可以提高合金抗晶间腐蚀、应力腐蚀能力^[7, 9, 12, 14]。综上所述,热处理(固溶处理和 TT 处理)工艺参数影响着 690 合金的显微组织,最终影响其力学性能和抗腐蚀性能。下述讨论将分别从晶粒度、析出相和贫 Cr 区 3 个方面对比分析不同热处理工艺后的国产 GH690 合金管和国外 Inconel 690 成品管。

3.1 国内外 690 合金管晶粒度对比

固溶热处理是决定 690 合金管晶粒度的重要环节,固溶热处理参数主要包括固溶温度和保温时间 2 个参数。图 5 表明随着固溶温度的提高,国产 GH690 合金管晶粒尺寸呈近似指数型增大。朱红等人研究发现固溶温度的提高一方面增强原子的扩散能力;另一方面加速轧态合金中各种缺陷重新排列甚至消除,促进合金的回复和再结晶,加快晶界迁移,因而促进晶粒长大。此外,随着固溶温度的提高,晶界碳化物逐渐溶解,导致其钉扎作用减弱也会造成晶粒长大^[15]。图 7 中在 1100 °C 随着保温时间的延长,国产 GH690 合金管的晶粒尺寸逐渐增大。丰涵等人研究表明在固溶温度不变的条件下,随着保温时间的延长,合金组织中各种缺陷的消除将越充分,再结晶越易进行,晶粒并吞长大越迅速^[10]。同时如图 8 所示,只有当固溶温度达到 1100 °C、保温时间延长至 20 min 时,保温时间对于晶粒度的影响作用才较为明显。这充分地说明缺陷对于温度更加敏感,提高固溶温度比延长保温时间更能促进缺陷的消除。

由上述实验结果和图 1 可知,国外 Inconel 690 成品管横、纵截面晶粒形貌均为等轴状,平均晶粒尺寸也大致相同,为 23.0 μm;其晶粒度在 7~10 级的晶粒数量最多,占总量的 85.1%。国产 GH690 合金管在 1080~1090 °C/5~20 min、1100 °C/5~15 min 和 1110 °C/5 min 固溶处理后的晶粒形貌同样转变为三维等轴晶且平均晶粒尺寸与国外 Inconel 690 成品管接近。由于实际生产中需严格控制保温时间以节约生产成本,通常保温时间不超过 5 min。图 6 表明:经 1090、1100 和 1110 °C 固溶 5 min 后,国产 GH690 合金管晶粒度分布与国外 Inconel 690 成品管接近。根据 M4105 零件采购技术规范:用于压水堆蒸汽发生器管束的镍-铬-铁合金(NC30Fe)无缝钢管标准中规定的晶粒度范围为 5~9 级^[20],上述国内外 690 合金管的平均晶粒度均在标准规定的范围之内。本研究中通过对比国内外 690 合金管的平均晶粒尺寸及晶粒度分布并兼顾实际生产中的成本问题,建议将国产 GH690 合金管的固溶处理参数定为 1090~1110 °C/5 min。

3.2 国内外 690 合金管析出相组织特征对比

690 合金中的析出相主要包括 $M_{23}C_6$ 型晶界碳化物和 TiN 颗粒,其对于合金的耐蚀性能影响显著。TiN 的数量、尺寸和形状对于 690 合金的点蚀性能有着一定的影响^[3, 18, 19]。Dutta 等人研究表明大尺寸四方状 TiN 与基体错配度相差较大,故其与基体的界面在酸性环境下可能会成为点蚀发生的地方,降低合金的抗腐蚀性能;而小尺寸球状的 TiN 则没有这种影响^[3, 18, 19]。国外 Inconel 690 成品管存在较多尺寸较大的 TiN 颗粒,在局部区域碳化物体积分数高达 1.2%,平均尺寸达 3.7 μm,如图 2a 所示。与之相比,经 1090 °C/5 min+715 °C/10 h 热处理后的国产 GH690 合金管仅在局部区域有少量 TiN 颗粒分布于基体,其平均尺寸为 2.1 μm,体积分数为 0.04%,如图 11 所示。上述结果说明:国产 GH690 合金管有效控制了 TiN 的数量、尺寸和形貌,可以改善合金的抗腐蚀性能。

除了 TiN 颗粒之外,690 合金中还存在大量的 $M_{23}C_6$ 型晶界碳化物。在 3 种不同的 TT 处理温度下,随着保温时间的延长,国产 GH690 合金管晶界碳化物析出数量均逐渐增多,尺寸也逐渐增大。郑磊等人通过 TEM 研究不同 TT 处理工艺下晶界碳化物的形貌发现:随热处理时间的延长,先析出的碳化物不断长大阻碍了晶界附近位错的消失,使得位错在晶界附近塞积,为更多的碳化物形核创造了条件。为了降低界面能,碳化物形核之后将以单纯长大或奥斯瓦尔德熟化 2 种方式发生粗化^[14]。国产 GH690 合金管在 680 °C 保温 80 h 后合金晶界碳化物呈现粗大而半连续的分布;而在 750 °C 保温 40 h 后合金晶界碳化物则呈现粗大而分散的分布。这是因为温度较低时,碳的过饱和度较高,碳化物形核位置多,但由于温度较低致使碳化物长大较慢,所以在长时间 TT 处理后也只形成了粗大而半连续的分布。当温度较高时,碳的过饱和度较低,碳化物形核能力较低,但长大速度较快,所以在较短的时间内就可以形成粗大而分散的分布状态。

细小而半连续碳化物可以缓解晶界区域的应力,阻碍应力腐蚀裂纹的扩展;还可以引起裂纹偏转,起到一定的钝化作用,提高合金的抗应力腐蚀开裂能力^[7, 14]。TT 处理的的目的之一就是合理控制 TT 处理温度与保温时间,使 690 合金中晶界碳化物形成细小半连续分布。对比图 2b 和图 9b 可知经 1090 °C/5 min+715 °C/10 h 热处理后的国产 GH690 合金管与国外 Inconel 690 成品管类似,碳化物主要呈细小颗粒状或短棒状半连续分布于晶界。

3.3 国内外 690 合金管贫 Cr 区演化特征对比

人们早期对 Inconel 600 合金的研究表明:晶界贫 Cr 是 Inconel 600 合金发生晶间应力腐蚀开裂的根本

原因,采用 TT 处理提高晶界 Cr 浓度是解决这一问题的主要方法^[1]。在 690 合金中也存在着晶界贫 Cr 这一问题,不同的 TT 处理工艺会导致 690 合金晶界附近产生不同的 Cr 浓度分布。图 12 中国产 GH690 合金管在 715 °C TT 处理不同时间所对应的贫 Cr 区演化特征就不尽相同。这是因为在 715 °C/5 h TT 处理后在晶界处形成了细小的 $M_{23}C_6$ 型碳化物,消耗了晶界附近的 Cr。同时,由于热处理时间较短,远离晶界的 Cr 来不及扩散到晶界附近,最终形成了化学梯度很大而 Cr 的最低浓度很低的贫 Cr 区。当 TT 处理时间延长至 10 和 15 h 后,由于保温时间足够长致使远离晶界的 Cr 向晶界附近“回填”,提高了晶界附近 Cr 的最低浓度同时减缓了贫 Cr 区的化学梯度。

对比国内外 690 合金管贫 Cr 区特征可知,国内外 690 合金管均存在不同程度的贫 Cr 区,其最大宽度约为 150 nm。国产 GH690 合金管经 715 °C/10 h 和 15 h 的 TT 处理后贫 Cr 区演化特征与国外 Inconel 690 成品管接近,且 Cr 的最低浓度高于国外 Inconel 690 成品管。结合表 3 中不同 TT 处理工艺后国产 GH690 合金管晶界碳化物分布状态以及国内外 690 合金管细小半连续碳化物形貌对比,建议国产 GH690 合金管的 TT 处理工艺参数为:715 °C/10~15 h。该热处理后国产 GH690 合金管的显微组织和贫 Cr 区演化特征接近国外 Inconel 690 成品管,且 Cr 的最低浓度高于国外 Inconel 690 成品管。

通过对国外 Inconel 690 成品管的组织进行表征,并对宝钢生产的国产 GH690 合金管显微组织进行研究,总结了不同热处理工艺条件下国产 GH690 合金管的组织演变规律。同时对二者晶粒度、析出相和贫 Cr 区的组织特征进行对比,进而对国产 GH690 合金管进行材料评价和工艺优化。

4 结 论

1) 国外 Inconel 690 成品管晶粒分布不均匀,平均晶粒尺寸约为 23 μm ,其晶粒度在 7~10 级的晶粒数量最多。晶界碳化物主要呈细小半连续状分布且存在较大尺寸的 TiN 颗粒。晶界附近存在宽约 200 nm 的贫 Cr 区。

2) 国产 GH690 合金管在固溶处理过程中,随着固溶温度的提高,晶粒不断长大,长大激活能为 265 kJ/mol。当固溶温度超过 1100 °C 时,晶粒长大更加明显,同时保温时间对晶粒尺寸的影响也变得显著。

3) 国产 GH690 合金管经不同工艺条件下 TT 处理后,晶界碳化物主要表现为细小而分散、细小而半连续、粗大而半连续和粗大而分散 4 种分布状态。TT 处

理工艺参数为 680 °C/10~20 h、715 °C/10~20 h、750 °C/5~15 h 时,其晶界碳化物呈细小半连续分布。

4) 国产 GH690 合金管经 1090~1110 °C/5 min 固溶处理后平均晶粒尺寸及晶粒度分布与国外 Inconel 690 成品管接近。经 715 °C/10 h 或 15 h 的 TT 处理后,国产 GH690 合金管晶界碳化物形貌及贫 Cr 区演化特征与国外 Inconel 690 成品管接近,但其 TiN 颗粒尺寸、数量明显小于、少于后者,且其最低 Cr 浓度高于后者,有助于提高合金的耐点蚀性能和抗晶间腐蚀性能。国产 GH690 合金管总体显微组织优于国外 Inconel 690 成品管。

5) 综合对比国内外 690 合金管的组织特征,并兼顾实际生产中的成本问题,建议国产 GH690 合金管的热处理优化工艺为 1090~1110 °C/5 min+715 °C/10~15 h。

参考文献 References

- [1] Zhang Hongbin(张红斌), Li Shoujun(李守军), Hu Yaohe(胡尧和) et al. *Special Steel Technology*(特钢技术)[J], 2003, 8(4): 2
- [2] Dong Yi(董毅), Gao Zhiyuan(高志远). *Special Steel Technology*(特钢技术)[J], 2004, 9(3): 45
- [3] Dutta R S. *J Nucl Mater*[J], 2009; 393(2): 343
- [4] Chen Y Y, Chou L B, Shih H C. *Mater Chem Phys*[J], 2006, 97(1): 37
- [5] Kai J J, Tsai C H, Yu G P. *Nucl Eng Des*[J], 1993, 144(3): 449
- [6] Yan Weiming(严伟明). *Chinese Industry News*(中国工业报)[J], 2010, 12(2): A03
- [7] Casales M, Salinas-Bravo V M, Martinez-Villafañe et al. *Mater Sci Eng A*[J], 2002, 332(1-2): 223
- [8] Kai J J, Yu G P, Tsai C H et al. *Metall Mater Trans A*[J], 1989, 20(10): 2057
- [9] Kai J J, Liu M N. *Scripta Mater*[J], 1989, 23(1): 17
- [10] Feng Han(丰涵), Song Zhigang(宋志刚), Zheng Wenjie(郑文杰) et al. *Journal of Iron and Steel Research*(钢铁研究学报)[J], 2009, 21(3): 46
- [11] Li Qiang(李强), Zhou Bangxin(周邦新). *Acta Metall Sinica*(金属学报)[J], 2001, 37(1): 8
- [12] Qiao Peipeng(乔培鹏), Zhang Lefu(张乐福), Xu Xuelian(徐雪莲) et al. *Chinese Journal of Nuclear Science and Engineering*(核科学与工程)[J], 2010, 30(3): 199
- [13] Qiu Shaoyu(邱绍宇), Su Xingwan(苏兴万). *Nuclear Power Engineering*(核动力工程)[J], 1995, 16(4): 336
- [14] Zheng Lei(郑磊), Jiao Shaoyang(焦少阳), Dong Jianxin(董建新) et al. *Chinese Journal of Mechanical Engineering*(机械工程学报)[J], 2010, 46(12): 48
- [15] Zhu Hong(朱红), Dong Jianxin(董建新), Zhang Maicang

- (张麦仓) *et al. Journal of University of Science and Technology Beijing*(北京科技大学学报)[J], 2002, 24(5): 511
- [16] Liu Sue(刘素娥), Zhang Shunnan(张顺南). *Corrosion Science and Protection Technology*(腐蚀科学与防护技术)[J], 1995, 7(2): 146
- [17] Lu Yue(鲁悦), Qin Xubin(秦绪斌). *Boiler Manufacturing* (锅炉制造)[J], 1994, 4: 54
- [18] Dutta R S, Lobo A, Purandare R *et al. Mater Trans A*[J], 2002, 33(5): 1437
- [19] Dutta R S, Tewari R, De P K. *Corros Sci*[J], 2007, 49(2): 303
- [20] *Nickel-Chromium-Iron (NC 30 Fe) Alloy Seamless Pipes for PWR*, AFCEN RCCM-2012 M4105[S]. 2012

Optimization on Heat Treatment Processes of GH690 Tubes

Yuan Xiaofei¹, Wang Meiling¹, Ding Xianfei¹, Zheng Yunrong¹, Feng Qiang^{1,2}

(1. National Center for Materials Service Safety, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

(2. State Key Laboratory for Advanced Metals and Materials, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: The solution treatment and thermal treatment (TT) processes of GH690 tube made in China were investigated with different processing parameters including temperature and time. The microstructural features, consisting of the grain size, carbide morphology along grain boundary and chromium-depleted zone of the investigated GH690 tube, were characterized through OM, SEM and TEM and evaluated based on Inconel 690 commercial tube. The results indicate that the proportion of large grains in the investigated GH690 tube increases gradually with increasing the solution temperature. The activation energy of grain growth is 265 kJ/mol. The influence of time on grain size becomes significant once the solution treatment is above 1100 °C. Thermal treatment processes for promoting the formation of fine semi-continuous carbides along grain boundaries are 680 °C/10~20 h, 715 °C/10~20 h and 750 °C/5~15 h. Similar microstructural features, including grain size, carbide morphology along grain boundaries and chromium depletion profile, are observed in both the investigated GH690 tube and the Inconel 690 commercial tube after solution treatment at 1090~1110 °C for 5 min followed by thermal treatment at 715 °C for 10 h or 15 h. Nonetheless, the size and density of TiN are lower and the minimum chromium content is higher in the investigated GH690 tube than those in the Inconel 690 commercial tube. Overall, microstructural features in GH690 tube made in China are superior to those in Inconel 690 commercial tube. The optimized heat treatment process is suggested based on microstructure analyses as well as the consideration of economic cost in production.

Key words: GH690 tube; Inconel 690 alloy; heat treatment; microstructure; chromium-depleted zone

Corresponding author: Feng Qiang, Professor, National Center for Materials Service Safety, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, P. R. China, Tel: 0086-10-62333584, E-mail: qfeng@skl.ustb.edu.cn