

617B 镍基高温合金长期时效组织演变

向雪梅¹, 董建新¹, 江河¹, 姚志浩¹, 孙林根²

(1. 北京科技大学, 北京 100083)

(2. 上海电气电站设备有限公司, 上海 201199)

摘要: 对 617B 合金在 650、700、750 °C 分别时效至 3000 h 并通过光学显微镜、场发射扫描电镜以及能谱分析其在时效过程中的组织演变规律。经研究发现, 在时效过程中 617B 合金中主要的析出相为 γ' 相、富 Cr、Mo 的 $M_{23}C_6$ 。650 °C /600 h 后开始析出 γ' 相, 且随着时效时间的延长以及温度的提高发生一定程度的粗化。低于 700 °C 时效, γ' 相的粗化满足传统的 LSW 理论, 而大于 750 °C 长期时效则转变为以团聚为主的粗化方式。晶界碳化物由细小不连续分布的锯齿状逐渐粗化转化为连续的网状结构, 晶内碳化物析出增多。750 °C 高温长期时效, 碳化物存在与基体、 γ' 相之间的相互作用。

关键词: 镍基高温合金; 长期时效; 组织演变

中图分类号: TG146.1+5

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2019)03-0865-08

能源利用是国民经济发展中的一个重大的战略问题。目前我国的电力以火力发电为主, 这就要求火力发电站的设计过程中必须考虑燃料消耗和减少温室气体的排放, 从而需要提高电站锅炉的蒸气温度和压力, 以提高热效率。发展新一代先进超超临界 (700 °C) 机组是世界各国的研究热点。不断提高蒸气参数对锅炉管道用高温材料提出了巨大的挑战。先进超超临界要求材料满足: 700 °C/10⁵ h, 持久强度不低于 100 MPa; 2×10⁵ h 断面腐蚀深度小于 2 mm^[1-4]。

617 是一种固溶强化型镍基高温合金, 合金中添加 Co 和 Mo 起固溶强化作用, 同时还有少量的 Al、Ti 元素可形成 γ' 相, 从而起一定的沉淀强化作用。因其具有良好的高温蠕变性能、塑性以及良好的抗氧化、腐蚀能力等优良的综合性能而成为 700 °C 超超临界的候选材料^[5-9]。617B 合金是在 617 合金的基础上添加了少量 B 元素而得到的改型合金, 比 617 合金具有更高的蠕变持久性能以及更加优良的焊接性能。617B 合金通常的使用状态为固溶态, 使用温度为 700 °C 左右, 因此研究在服役温度范围的时效组织演变对其在实际的应用具有重要意义。目前, 国内外的研究者已经对 617 合金组织与性能作了大量报道, 但是对 617B 合金的报道相对较少且很少给出在近服役温度范围内时效过程中的组织演变的系统性规律。本研究采用固溶态的 617B 合金分别在 650、700、750 °C 分别时效至 3000 h, 研究其在时效过程的组织演变,

给出了时效过程中 γ' 相以及晶界碳化物、晶内碳化物的演变规律。本研究成果将为今后我国 700 °C 超超临界火电站关键部位的选材提供数据支持。

1 实验

实验用 617B 合金为真空感应熔炼 (VIM)、电渣重熔 (ESR)、真空自耗重熔 (VAR) 三联工艺冶炼后经均匀化开坯, 经 1100 °C/5 h 固溶处理后在锻件取下一个盘件, 取盘件边缘位置试样在 650 °C、进行 20、50、600、1000、3000 h 以及 700、750 °C 2 个温度下分别进行 20、50、500、1000、3000 h 时效处理。其化学成分如表 1 所示。

组织观察的试样用砂纸逐级打磨后进行机械抛光。金相试样用 $CuCl_2+HCl+H_4C_2O_4$ 溶液侵蚀, 棉球均匀擦拭 5 s 后用乙醇清洗。扫描电镜及能谱的试样用 $H_3PO_4+H_2SO_4+CrO_3$ 混合溶液电解侵蚀, 电解电压 10 V、电解时间 10 s。同时利用 JMatPro 软件进行热力学计算为实验中所得数据提供参考以及理论验证。用 Image-Pro 图像处理软件对扫描电镜照片进行 γ' 相的平均尺寸以及面积分数的计算。时效前后的硬度用布氏硬度计测量, 实验值为 3 个点的平均值。合金的室温拉伸试样为圆棒试样, 实验值为 3 个试样的平均值。

2 结果与分析

收稿日期: 2018-03-20

基金项目: 国家重点研发计划 (2017YFB0305201)

作者简介: 向雪梅, 女, 1992 年生, 博士生, 北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083, 电话: 010-62332884, E-mail: xmxiang0369@163.com

表 1 实验用 617B 合金的名义化学成分

Table 1 Chemical composition of 617B alloy (wt%)									
C	Cr	Co	Mo	Al	Ti	Fe	Nb	B	Ni
0.06	22.0	12.0	9.0	1.3	0.4	1.2	0.03	0.003	Bal.

2.1 时效过程中 γ' 相的演变

原始试样组织如图 1 所示。从图中可以看出，原始态样品呈现出等轴晶组织，晶粒尺寸为 100~200 μm 。该状态下主要的析出相为碳化物分布在晶界和晶内。其中晶界碳化物呈锯齿状不连续分布，能谱显示为富 Cr、Mo 的 $M_{23}C_6$ (M 为 Cr、Mo、Co、Ni)；晶内碳化物呈细小颗粒状弥散分布，同为富 Cr、Mo 的 $M_{23}C_6$ ，晶内 $M_{23}C_6$ 中 Cr、Mo 含量略高于晶界

$M_{23}C_6$ 。此结果与 Wu^[10]、Tytko^[11]的研究结果一致，且与 JMatpro 计算结果相符。其次，还有少量的块状富 Ti 和 N 的一次碳化物随机分布在晶内，并未发现 γ' 相的存在。原始态合金的硬度 (HBW) 值为 1820 MPa。

650 $^{\circ}\text{C}$ 时效过程中 γ' 相的演变如图 2 所示。短时时效后场发射扫描电镜下均未观察到 γ' 相的析出。时效至 600 h 可以观察到 γ' 相的析出，此时的析出量很少且尺寸十分细小，在扫描电镜下难以统计其尺寸分布和面积分数。此时合金的硬度 (HBW) 为 2070 MPa。时 1000 h 效后， γ' 相析出明显，直至 3000 h 后析出数量明显增多、具有清晰的轮廓。在 650 $^{\circ}\text{C}$ 的整个时效过程中 γ' 相没有明显的粗化现象。

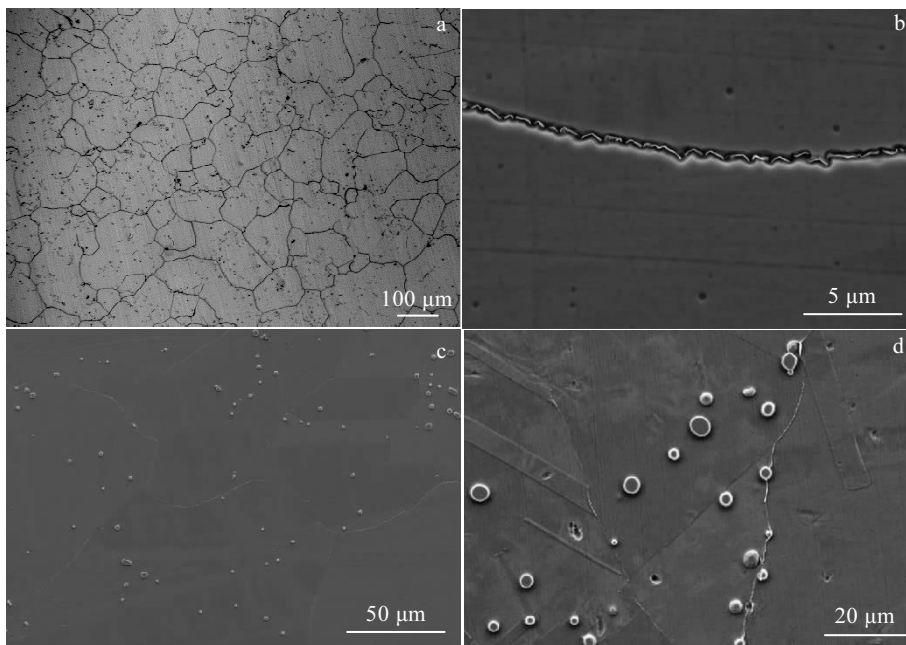


图 1 原始态试样组织

Fig.1 Microstructures of as-received specimens: (a) OM image of the grain morphology; (b) SEM image of grain boundary morphology; (c, d) SEM images of $M_{23}C_6$ carbide particles within the grains

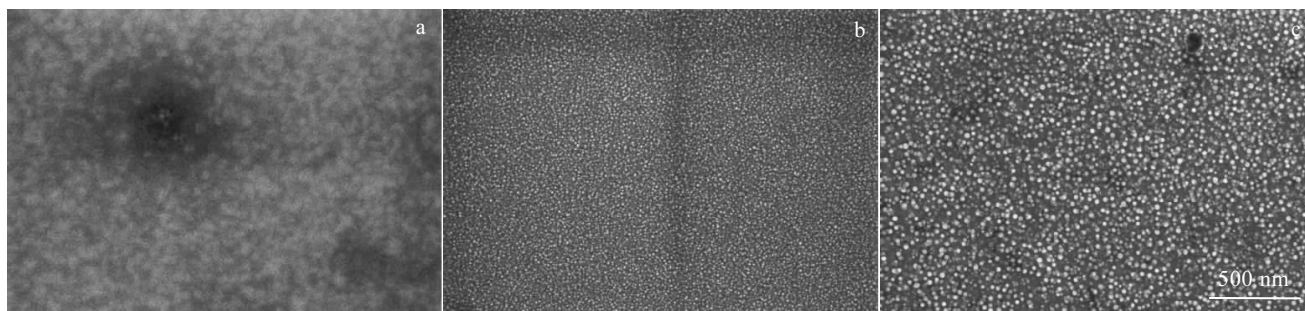


图 2 650 $^{\circ}\text{C}$ 时效 γ' 相的演变

Fig.2 Evolution of gamma prime aged at 650 $^{\circ}\text{C}$ for different time: (a) 600 h, (b) 1000 h, and (c) 3000 h

650 °C 时效过程中 γ' 相尺寸、面积分数以及硬度的变化如图 3 所示。随着时效时间的增长, γ' 相的尺寸逐渐增大, 3000 h 后约为 25 nm, 在此过程中 γ' 相的面积分数随 γ' 相的逐步补充析出呈逐渐上升的趋势。组织决定了性能, 由于初期 γ' 相析出较少且尺寸

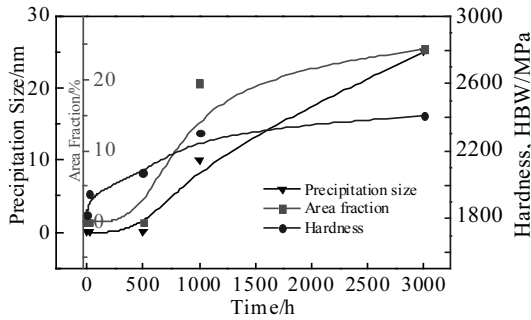


图 3 650 °C 时效过程中 γ' 相的尺寸大小、面积分数以及合金硬度的变化

Fig.3 Evolution of precipitate size, area fraction and hardness during 650 °C aging treatment

较小, 对合金的强化作用较弱, 且晶内碳化物析出较少, 几个因素共同作用使合金的硬度较低; 随着时效时间的延长, 两相的不断补充析出, 使合金的硬度 (HBW) 呈持续上升的趋势。由原始态的 1820 MPa 上升至 3000 h 时效后的 2410 MPa。同时合金的屈服强度也由原始态时的 389 MPa 上升至 3000 h 时效后的 579 MPa, 增加约 200 MPa; 抗拉强度增加约 100 MPa; 但是截面收缩率和断后伸长率均下降约 25%。

700 °C 时效过程中 γ' 相的形貌变化如图 4 所示。 γ' 相尺寸、面积分数以及硬度的变化如图 5 所示。在时效初期 20 h 后即有 γ' 相的析出, 轮廓清晰, 尺寸较小, 约 15 nm。随着时效时间的延长, γ' 相尺寸逐渐增大, 500 h 时效后 γ' 相的平均尺寸与 650 °C/3000 h 时效后的相当, 约为 27 nm。在整个时效过程中 γ' 相的形貌稳定, 无向立方状转化的趋势。合金的硬度在时效初期呈现出迅速上升的趋势, 直到 500 h 后不再增加保持稳定。但是, 另一方面可以观察到时效至 1000 h 后, γ' 相的面积分数有所降低, 是由于在时效后期 γ' 相的部分溶解和粗化所致。

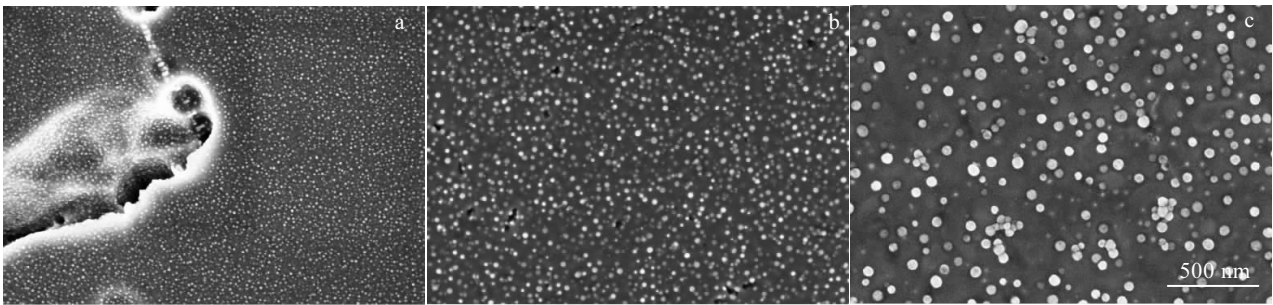


图 4 700 °C 时效 γ' 相的演变

Fig.4 Evolution of gamma prime aged at 700 °C for different time: (a) 20 h, (b) 500 h, and (c) 3000 h

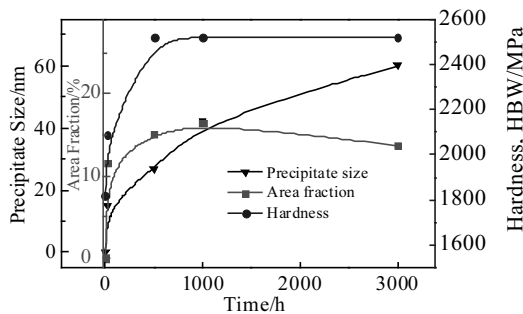


图 5 700 °C 时效过程中 γ' 相的尺寸大小、面积分数以及合金硬度的变化

Fig.5 Evolution of precipitate size, area fraction and hardness during 700 °C aging treatment

当时效温度提高到 750 °C 时, γ' 相的形貌变化以及时效过程中的尺寸、面积分数、硬度变化分别如图 6、图 7 所示。750 °C/20 h 时效即有 γ' 相的明显析出, 平均尺寸约为 30 nm, 与 700 °C/500 h 时效后相当。随着时效时间的延长, γ' 相的尺寸明显增大, 3000 h 后 γ' 相的平均尺寸约为 100 nm, 有少部分甚至达到 130 nm。与此同时, 还观察到 3000 h 时效后 γ' 相有团聚的现象。在整个时效过程中 γ' 相的面积分数呈现出先增大, 在 500 h 时效后降低, 同时合金的硬度也在时效 1000 h 后降低。

结合 γ' 相的面积分数变化曲线可以看出, 650 °C 时, 由于初期时效析出 γ' 相较少且尺寸较小, 随着后期不断的补充析出, γ' 相的平均直径和面积分数都呈

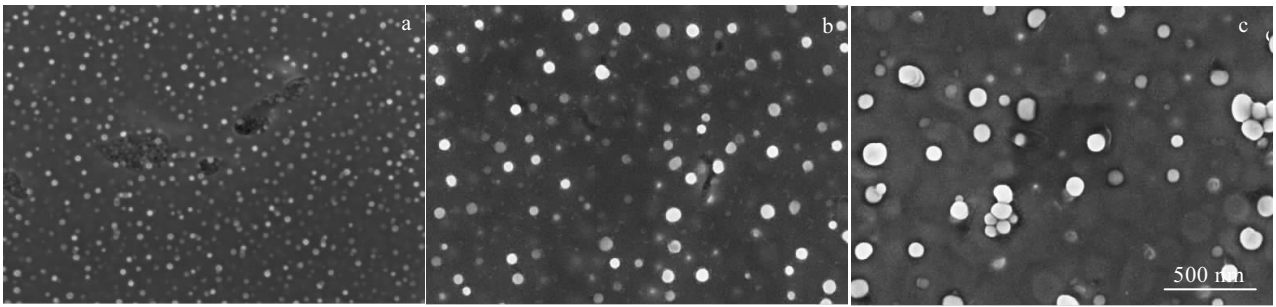


图 6 750 °C 时效 γ' 相的演变

Fig.6 Evolution of gamma prime aged at 750 °C for different time: (a) 20 h, (b) 1000 h, and (c) 3000 h

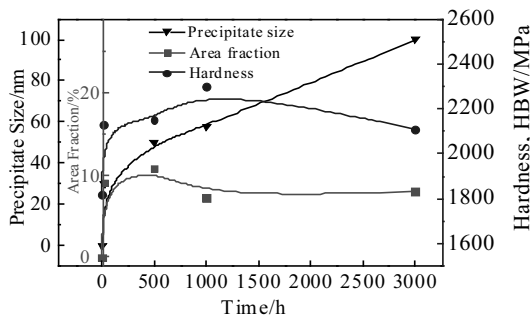


图 7 750 °C 时效过程中 γ' 相的尺寸大小、面积分数以及合金硬度的变化

Fig.7 Evolution of precipitate size, area fraction and hardness during 750 °C aging treatment

现出持续上升的趋势。而在 700 和 750 °C，虽然 γ' 相的尺寸增加，但是 γ' 相的面积分数呈现出先增加后降低的趋势，其中 700 °C 时效在 1000 h 时开始下降，750 °C 时效在 500 h 时开始下降，尤其是后期 γ' 相的迅速粗化长大，面积分数下降明显。

合金的性能与组织密切相关，在组织变化的同时，合金的性能也在发生变化。合金的硬度主要由 γ' 相的尺寸大小、面积分数、以及合金中的固溶强化元素共同决定。700 °C 时效后，随着 γ' 相的进一步析出，硬度在时效 500 h 后达到最大值，此时 γ' 相平均尺寸约为 28 nm，面积分数约为 15%。JMatpro 热力学计算以及前期学者大量的研究表明， γ' 相的尺寸对合金硬度的影响有一个最佳值。JMatpro 计算表明 γ' 相的尺寸为 26 nm 时合金的硬度最大；Wu 等的研究表明 γ' 相的尺寸在 20~30 nm 时，合金的硬度达到最大值^[10]。750 °C 时效后，硬度呈现出先升高后降低的趋势，由于在 3000 h 后， γ' 相尺寸迅速增大，且面积分数下降，同时合金元素（如 Mo）向晶界偏聚，使晶界 $M_{23}C_6$ 聚集长大，弱化了 Mo 的固溶强化作用。但是此时的硬度

仍然比原始态高。

2.2 时效过程中碳化物的演变

650 °C 时效后晶界碳化物演变如图 8 所示。时效初期，晶界碳化物没有明显的变化；至 600 h 时，碳化物仍然呈现出和原始态相似的细小的锯齿状不连续分布，3000 h 略显粗化，仍为不连续分布，在晶界周围析出少量细小的碳化物，经能谱分析为 $M_{23}C_6$ 。

700 °C 时效过程中碳化物的演变如图 9 所示。时效 500 h 后，碳化物呈颗粒状不连续分布，在晶界周围细小的 $M_{23}C_6$ 析出增多；时效 3000 h 后晶界碳化物粗化。

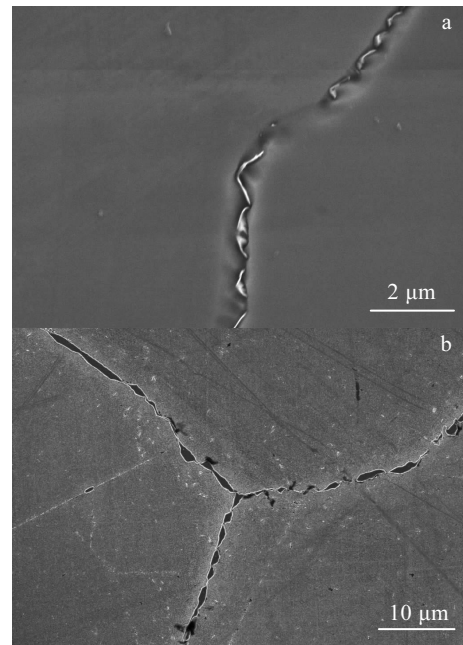


图 8 650 °C 时效晶界碳化物演变

Fig.8 Evolution of intergranular carbides aged at 650 °C for 600 h (a) and 3000 h (b)

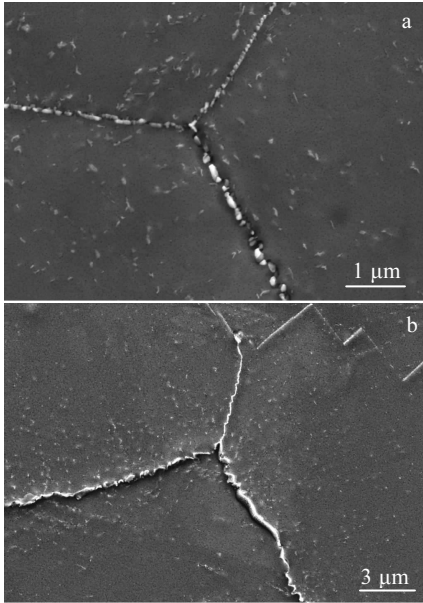


图9 700 °C时效晶界碳化物演变

Fig.9 Evolution of intergranular carbides aged at 700 °C for 500 h (a) and 3000 h (b)

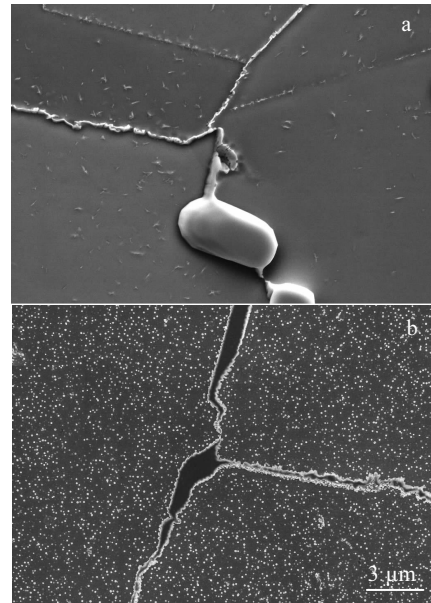


图10 750 °C时效晶界碳化物演变

Fig.10 Evolution of intergranular carbides at 700 °C aging for 20 h (a) and 3000 h (b)

随着温度的提高,晶界碳化物变化更为明显。750 °C时效过程中碳化物的演变如图10所示。时效初期即20 h时效后碳化物粗化明显并趋近于形成连续网状,并在其周围析出大量细小的 $M_{23}C_6$; 3000 h时效后,碳化物形成连续的网状结构。

由于碳化物的粗化以及相貌的改变,使得合金在750 °C时效过程中,随着时效时间的延长,合金的硬度、塑性、韧性都有所降低,一方面是由于 γ' 相的粗化、面分数的降低;另一方面则是因为晶界碳化物的演变。研究表明,晶界不连续分布的碳化物对晶界起钉扎作用,阻止晶界滑移,从而可以提高合金的力学性能,尤其是蠕变性能。但是,当晶界碳化物长大粗化成连续的网状时则会降低合金的蠕变寿命以及冲击

韧性等力学性能^[9]。

在整个时效过程中,随着时效时间的延长、时效温度的提高,晶界碳化物逐渐粗化,从不连续细小锯齿状演变为连续网状结构,同时还在晶界附近析出细小的 $M_{23}C_6$ 。

在时效过程除了晶界碳化物发生了变化以外,晶内碳化物也发生了变化,如图11所示。

相比固溶态,在各个时效温度下时效3000 h后晶内碳化物析出增多。但是在整个时效过程中,碳化物的形貌基本保持稳定,为球形颗粒。综上所述,在时效过程中晶界碳化物变粗大、晶内碳化析出增多,都消耗掉了基体中的 Mo 元素,弱化了 Mo 的固溶强化作用,从而引起合金硬度的降低。



图11 时效过程中晶内碳化物演变

Fig.11 Evolution of intragranular carbides during aging: (a) 650 °C/3000 h; (b) 700 °C/3000 h; (c) 750 °C/3000 h

值得注意的是，碳化物的演变除了晶界碳化物粗化、晶界周围析出细小 $M_{23}C_6$ 、晶内碳化物析出增多的规律外，在 750 °C，长时时效后(≥1000 h)用 InLens 成像方式仔细观察还会发现 750 °C/1000 h 时效后，可以观察到晶界碳化物周围析出 γ' 相，呈链状连续整齐排列，而 3000 h 时效后，晶界碳化物略微溶解，轮廓略模糊，在周围出现少量 γ' 相聚集的现象。同时，在 750 °C/3000 h 后的晶内碳化物也观察到了类似的现象，发现在晶内颗粒状的 $M_{23}C_6$ 周围也观察到了颗粒状析出相呈链状整齐排列，如图 12 所示。说明在长期时效过程中，碳化物与基体之间存在相互作用。Tytko 的研究表明， $M_{23}C_6$ 周围的基体成分与其他地方的基体成分不一样且 $M_{23}C_6$ 中几乎不含 Al、Ti 元素，所以在 $M_{23}C_6$ 中有 γ' 相的形核驱动力^[11]。

3 γ' 相粗化机制

随着时效时间的延长和时效温度的提高， γ' 相的尺寸逐渐增大。根据 LSW 理论^[12,13]，镍基合金中的 γ' 相的平均直径 \bar{d} 与时间 t 的关系满足：

$$\bar{d}^3 - \bar{d}_0^3 = kt \tag{1}$$

式中， \bar{d} 为时效后粒子的平均直径，nm； \bar{d}_0 为时效前粒子的初始平均直径，nm； k 为粗化速率常数； t 为时效时间，h。

617B 合金 700 和 750 °C 时效过程 $\bar{d}^3 - \bar{d}_0^3$ 与时间 t 的拟合关系如图 13 所示。从图中可以看出，700 °C 时效过程中 γ' 相的粗化与时间符合线性关系。同时，750 °C/1000 h 以下也很好的符合线性关系，说明 γ' 相的粗化过程符合传统的由扩散控制的 LSW 理论。二者的 k 分别为 72.539 和 157.051。

但是从图中还可以看出，750 °C/3000 h 时效后，由于 γ' 相的尺寸迅速长大，使得此时的 $\bar{d}^3 - \bar{d}_0^3$ 值明显偏离了线性值，不满足受扩散控制的长大机制，说明在此实验条件下，可能还存在另外的粗化机制。

与此同时，在实验中发现了 750 °C/3000 h 时效时有 γ' 相团聚的现象，如图 14 所示。由此可以推测，750 °C/3000 h 时效过程中 γ' 相主要是以一种团聚的方式粗化长大，其粗化机制示意图如图 15 所示。起初

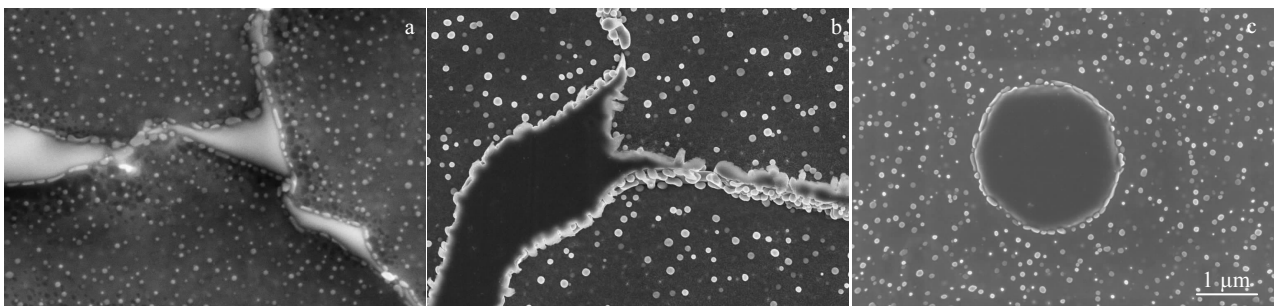


图 12 碳化物的演变

Fig.12 Evolution of carbides: (a) 750 °C/1000 h, intergranular carbides; (b) 750 °C/3000 h, intergranular carbides; (c) 750 °C/3000 h, intragranular carbides

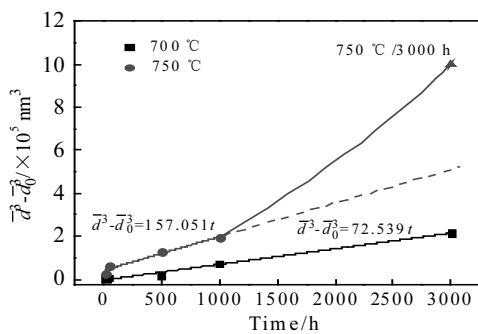


图 13 γ' 相的粗化机制

Fig.13 Coarsening mechanism of γ' phase

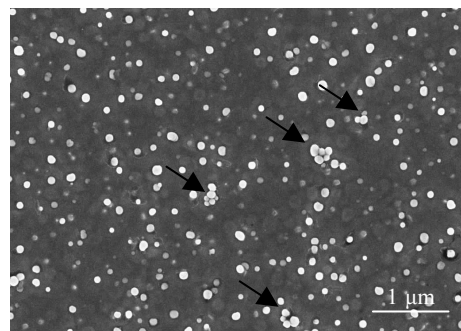
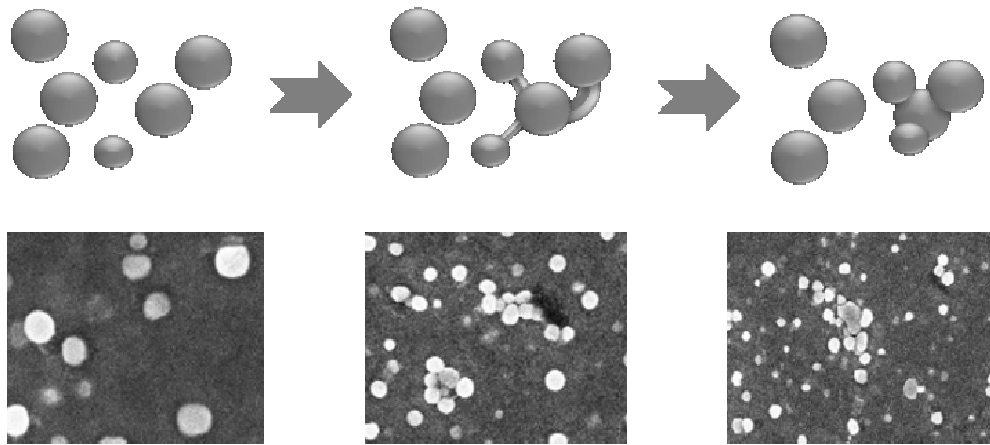


图 14 γ' 相的团聚现象

Fig.14 Agglomeration of γ' phase

图 15 γ' 相团聚粗化方式示意图Fig.15 Schematic diagram of coarsening of γ' phase by agglomeration

γ' 相在基体内弥散分布, 随后在相邻粒子间形成扩散桥, 使得相邻粒子之间的扩散域重叠。扩散桥的形成促进了粒子与基体之间的快速扩散, 同时也促进了粒子的迁移, 使 γ' 相团聚粗化。Masoumi 在研究 AD730 合金在固溶处理时 γ' 相的演变也有提及, 他认为在多组分 Ni (Al,Cr) 合金中, γ' 相的团聚反应从在相邻粒子之间形成扩散桥开始^[14]。因此, 在 617B 合金的 750 °C/3000 h 时效中, γ' 相的长大机制不再符合传统的 LSW 理论, 而主要是以团聚的方式粗化长大。

4 结 论

1) 617B 合金在固溶态中没有 γ' 相的析出。650 °C/600 h 时效后开始析出 γ' 相, 700 °C 时效 20 h 即可观察到 γ' 相的析出。低于 700 °C 时效, γ' 相的粗化满足传统的 LSW 理论, 而高于 750 °C 长期时效则转变为以团聚为主的粗化方式。

2) 晶界碳化物由不连续锯齿状演变为连续网状结构, 并在碳化物晶界周围基体内析出细小 $M_{23}C_6$ 相。750 °C 高温长期时效, 存在基体、晶界碳化物、 γ' 相三者之间的反应。

3) 时效过程中晶内碳化物析出增多, 但尺寸没有发生明显的变化。750 °C 高温长期时效, 也可观察到晶内碳化物周围有颗粒状析出相, 即也存在与基体之间的交互作用。

参考文献 References

[1] Guo Honggang(郭宏岗), Wang Yan(王 岩), Li Yang(李 阳) *et al.* *Hot Working Technology*(热加工工艺)[J], 2013, 42(24): 51

[2] Gao Jiaqiang(高加强), Hong Jie(洪 杰), Xiao Xinxing(肖新

星) *et al.* *Journal of Chinese Society of Power Engineering* (动力工程学报)[J], 2010, 30(4): 253

[3] Guo Yan(郭 岩), Zhou Rongcan(周荣灿), Hou Shufang(侯淑芳) *et al.* *Heat Treatment of Metals*(金属热处理)[J], 2011, 36(7): 46

[4] Guo Yan(郭 岩), Zhou Rongcan(周荣灿), Hou Shufang(侯淑芳) *et al.* *Proceeding of the CSEE*(中国电机工程学报)[J], 2010, 30(26): 86

[5] Kim Woo-Gon, Park Jea-Young, Ekaputra I M W *et al.* *Engineering Failure Analysis*[J], 2015(58): 441

[6] Haan J, Bezold A, Broeckmann C. *Materials Science & Engineering A*[J], 2015, 640: 305

[7] Tahir F, Dahire S, Liu Y M. *Materials Science & Engineering A*[J], 2017, 679: 391

[8] Rahman S, Priadarshan G, Raja K S *et al.* *Materials Letters*[J], 2008, 62(15): 2263

[9] Sharma S K, Ko G D, Li F X. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2008, 378(2): 144

[10] Wu Q Y, Song H, Swindeman R W. *Metallurgical and Materials Transaction A*[J], 2008, 39(11): 2569

[11] Tytko D, Choi P P, Klöwer J *et al.* *Acta Materialia*[J], 2012, 60: 1731

[12] Hou Jieshan(侯介山), Guo Jianting(郭建亭), Zhou Lanzhang(周兰章) *et al.* *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2006, 42(5): 481

[13] Lifshitz I M, Slyozov V V. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*[J], 1961, 19(1-2): 35

[14] Masoumi F, Jahazi M, Shahriari D *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2016, 658: 981

Microstructure Evolution of 617B Ni-based Superalloy during Long-Term Aging

Xiang Xuemei¹, Dong Jianxin¹, Jiang He¹, Yao Zhihao¹, Sun Lin'gen²

(1. University of Science & Technology Beijing, Beijing 100083, China)

(2. Shanghai Electric, Shanghai 201199, China)

Abstract: The 617B alloy was aged for 3000 h at 650, 700, 750 °C. The microstructure evolution was characterized by optical microscope (OM), field emission scanning electron microscope (FESEM) and energy dispersive spectrometer (EDS). The result shows that the γ' phase and Cr, Mo-rich $M_{23}C_6$ are the major precipitates during aging treatment. The γ' phase precipitates after aging at 650 °C for 600 h and gets coarsening with a prolonged time and an increasing temperature. The coarsening of γ' phase satisfies the LSW theory during aging below 700 °C but when exposed above 750 °C, agglomeration becomes the primary coarsening mode. The carbides along the grain boundaries transform gradually into continuous network structure by coarsening from fine serration carbides; and the carbides within grains increase in number during aging. When aged at 750 °C, the $M_{23}C_6$ carbides interact with the surrounding matrix and some special evolution characteristic could be observed.

Key words: Ni-based superalloy; long-term aging; microstructure evolution

Corresponding author: Xiang Xuemei, Candidate for Ph. D., School of Material Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, P. R. China, Tel: 0086-10-62332884, E-mail: mxxiang0369@163.com