

DOI: 10.11973/jxgccl201902004

TG700A 镍基合金在持久过程中的晶界析出相转变及断裂行为

许庆爽¹, 曹铁山^{1,2}, 徐芳泓³, 李会芳¹, 方旭东³, 赵杰¹

(大连理工大学 1.材料科学与工程学院, 2.工业装备结构分析国家重点实验室, 大连 116024;

3.太原钢铁(集团)有限公司, 太原 030003)

摘要: 在 770 °C、不同应力(160, 200, 260 MPa)下对 TG700A 镍基合金进行持久试验, 研究了该合金的显微组织及持久断裂行为。结果表明: 试验合金的原始显微组织为等轴奥氏体, 晶粒内部析出有均匀分布的细小球状 γ' 相, 晶界处存在颗粒状的富铬 $M_{23}C_6$ 碳化物; 持久断裂后组织中未发现新析出相, 晶界附近出现严重粗化的 γ' 相, 晶界上存在 γ' 相贫化区; 试验合金的持久断裂模式以沿晶断裂为主, 晶界处的局部塑性变形导致了局部应力集中, 促进了蠕变空洞或裂纹的形成, 裂纹沿 γ 相和 γ' 相界面或 γ' 相贫化区扩展。

关键词: 镍基合金; 析出相; 晶界; 持久断裂

中图分类号: TG132.3

文献标志码: A

文章编号: 1000-3738(2019)02-0018-05

Change of Grain Boundary Precipitates and Fracture Behavior of TG700A Nickel-based Alloy during Stress Rupture Process

XU Qingshuang¹, CAO Tieshan^{1,2}, XU Fanghong², LI Huifang¹, FANG Xudong², ZHAO Jie¹

(1.School of Materials Science and Engineering, 2.State Key Laboratory of Structural Analysis for Industrial Equipment, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China; 3.Taiyuan Iron and Steel Group Co., Ltd., Taiyuan 030003, China)

Abstract: The stress rupture tests at 770 °C under different stresses (160, 200, 260 MPa) were conducted on TG700A nickel-based alloy. The microstructure and stress rupture behavior of the alloy were studied. The results show that the original microstructure of the tested alloy was composed of equiaxed austenite; fine spherical γ' phase precipitated in the grains uniformly, and granular Cr-rich $M_{23}C_6$ carbides existed at the grain boundaries. After stress rupture, no new precipitates were found in the microstructure, and coarsened γ' phase near grain boundaries and γ' phase depletion zone at grain boundaries appeared. The stress rupture mode of the tested alloy was mainly intergranular fracture. The localized plastic deformation at grain boundaries led to localized stress concentration, promoting the formation of creep voids or cracks. The crack propagated along the interface between γ and γ' phases or the γ' phase depletion zone.

Key words: nickel-based alloy; precipitate; grain boundary; stress rupture

0 引言

为了进一步提高发电机组的发电效率, 减少污染物的排放, 近十几年来欧盟以及美国、中国等都相

继开展了更高蒸汽参数的 700 °C 级先进超超临界 (Advanced Ultra-Super-Critical, A-USC) 机组的研发工作^[1-3]。高温部件材料的研制及选用是提高机组运行效率、保证发电机组可靠运行的关键, 是研究人员关注的重点^[4]。通常, A-USC 机组要求过热器和再热器材料必须具有较好的高温持久性能 (在 750 °C 下 10 000 h 的持久强度不小于 100 MPa) 和优良的高温耐腐蚀性能 (20 000 h 的氧化腐蚀层厚度小于 2 mm)^[1], 铁素体和奥氏体耐热钢已无法满

收稿日期: 2018-01-23; 修订日期: 2019-01-14

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (U1610256); 国家高新技术研究发展“863”计划项目 (2015AA034402)

作者简介: 许庆爽 (1992—), 男, 黑龙江哈尔滨人, 硕士研究生

导师: 赵杰教授

足要求; GH2984、Haynes 230、CCA 617、Inconel 740/740H 等镍基合金因具有更长的持久断裂寿命和更好的耐腐蚀性能而成为最具应用前景的候选材料^[2,5]。其中,以 Inconel 740/740H 镍基合金为代表的 Ni-25Cr-20Co 类合金具有良好的综合性能,被视为 700 °C 级 A-USC 机组过热器和再热器的最佳候选材料之一^[2,6]。然而,目前有关 Ni-25Cr-20Co 类合金组织稳定性的研究主要集中在时效条件下的组织演变上^[7-8],有关其在持久条件下的组织稳定性的研究较少。为此,作者以牌号为 TG700A

的 Ni-25Cr-20Co 类镍基合金为研究对象,分析了该合金在持久断裂过程中的晶界析出相转变及断裂行为,为 700 °C 级 A-USC 机组关键材料的研究和应用提供参考。

1 试样制备与试验方法

试验材料为太原钢铁(集团)有限公司提供的 TG700A 镍基合金管,热处理工艺为 1 150 °C 固溶 1 h 空冷,820 °C 时效 5 h 空冷;其化学成分实测值见表 1。

表 1 TG700A 镍基合金的化学成分(质量分数)

Table 1 Chemical composition of TG700A nickel-based alloy (mass)

Cr	Co	Al	Ti	Nb	Fe	C	Mn	Mo	Si	Cu	N	Ni
25.44	20.55	1.43	1.35	1.42	0.24	0.03	0.02	0.49	0.07	0.03	0.002	余

在 TG700A 镍基合金管上取样,制成符合 GB/T 2039—2012 标准规定的持久试样,尺寸如图 1 所示。在 770 °C (接近于实际服役温度)和不同应力水平下,使用 RW-50 型电子蠕变松弛试验机进行高温持久试验。当应力分别为 160,200,260 MPa 时,试验合金的持久断裂时间分别为 12 694,4 329,956 h。

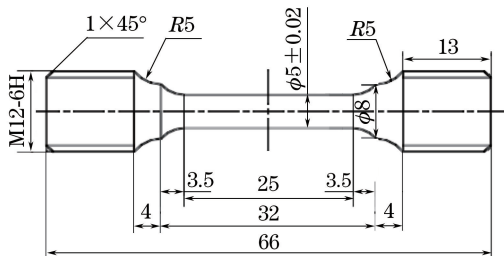


图 1 持久试样的尺寸

Fig.1 Size of stress-rupture specimen

将试验合金的化学成分输入 JMatPro 软件,得到该合金的热力学平衡相图。在持久试验后,分别在标距段的近断口和远断口处的纵截面上取样,经机械研磨和抛光,用体积比为 10:1:10 的盐酸、硝酸

和水的混合溶液腐蚀后,分别采用 Leica MEF4 型光学显微镜(OM)和 Zeiss SUPRA55 型场发射扫描电镜(SEM)观察其显微组织和断口形貌,使用附带的 X 射线能谱仪(EDS)分析微区成分。采用 Oxford Instruments AZtec HKL 系统对近断口纵截面进行电子背散射衍射(EBSD)分析,分别采用菊池带衬度(BC)图和 Kernel 平均取向差(KAM)图进行局部塑性应变程度的分析。

2 试验结果与讨论

2.1 热力学平衡相图

由图 2 可以看出:试验合金的固相线温度为 1 287 °C,其热力学平衡析出相主要有 γ' 相、 σ 相、 η 相、 $M_{23}C_6$ 碳化物和 MC 碳化物等;放大后可以发现,MC 碳化物在液相线和固相线之间的温度形成,在平衡凝固过程中,其质量分数先增加然后逐渐降低,在 770 °C 时无析出; γ' 相的析出温度为 1 010 °C, $M_{23}C_6$ 碳化物的析出温度为 835 °C。由此可见,试验合金在 770 °C 时的平衡相主要为 γ 基体相、 γ' 相

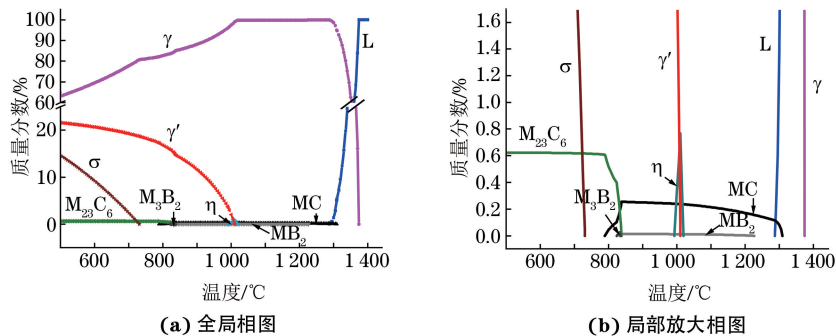


图 2 试验合金的热力学平衡相图

Fig.2 Equilibrium phase diagram of tested alloy: (a) global phase diagram and (b) partially enlarged phase diagram

和 $M_{23}C_6$ 碳化物,其中 γ' 相的质量分数约为 17.8%, $M_{23}C_6$ 碳化物的质量分数约为 0.6%。由图 2 还可以看出, σ 相的析出温度在 730 °C 以下,作者所选取的持久试验温度避免了 σ 相的析出。

2.2 显微组织

由图 3 可知:持久试验前,试验合金的奥氏体晶粒呈等轴状,平均晶粒尺寸约为 110 μm ,晶粒内部

存在大量的退火孪晶;颗粒状析出相主要分布在晶界处,并且几乎完全覆盖晶界,其宽度约为 0.3 μm ;作为主要强化相的 γ' 相呈细小的圆球状,均匀分布在晶内和晶界附近;颗粒状析出相富含铬元素,并含有少量的镍、钴和钼元素,可以确定该相为富铬的 $M_{23}C_6$ 碳化物。 $M_{23}C_6$ 碳化物可以通过阻碍晶界滑移起到稳定晶界的作用,从而提高材料的高温强度^[9]。

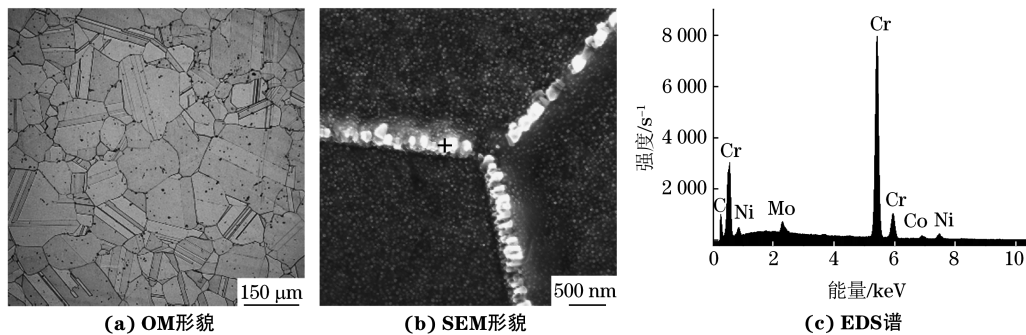


图 3 持久试验前试验合金的显微组织及晶界析出相的 EDS 谱

Fig.3 Microstructure of tested alloy before stress rupture test and EDS pattern of precipitate on grain boundary:

(a) OM morphology; (b) SEM morphology and (c) EDS pattern

由图 4 可见:持久试验后,试验合金在局部晶界处出现了析出相贫化区 (Precipitate-Free Zone, PFZ);在 PFZ 中主要存在 γ 相, γ' 相的密度远低于晶内的,且 γ' 相相比于晶内的发生了明显的粗化^[10]。在持久试验前,试验合金中晶内和晶界附近的 γ' 相分布均匀且呈圆球状;持久试验后,晶界附近的 γ' 相发生明显粗化且数量急剧减少。这是因为在蠕变过程中,晶界越过第二相发生迁移,导致迁移晶界前沿的 γ' 相发生溶解,使得晶界迁移前沿的溶质原子处于过饱和状态;当晶界迁移过后,溶质原子无法保持过饱和状态而集中析出,导致晶界附近 γ' 相的粗化^[10-11]。同时,析出贫化区晶界处 $M_{23}C_6$ 碳化物由蠕变前的连续状转变为断续状,这是由于运动的晶界处于高自由能的状态,在蠕变过程中会导致一部分 $M_{23}C_6$ 碳化物颗粒溶解。TG700A 镍

基合金是在 Inconel 740 镍基合金成分的基础上设计而成的,但在长期蠕变后的组织中并未发现类似于 Inconel 740 镍基合金在高温时效过程中形成的针状 η 相^[2] 的存在。这是因为与 Inconel 740 镍基合金相比,TG700A 镍基合金通过增加铝元素含量,减少钛元素含量而强化了 γ' 相的稳定性,弱化了 γ' 相向 η 相转变的趋势,从而抑制了持久试验期间 η 相的析出^[12]。

2.3 持久断裂行为

由图 5 可以看出,试验合金在持久过程中的断裂模式主要为沿晶断裂,而且在持久断裂过程中产生了大量的二次裂纹,并且这些裂纹均沿晶界扩展。由此可见,在 770 °C 持久条件下,试验合金的晶界强度弱于晶内强度。

由图 6 可以看出:在 200 MPa 下持久断裂后,

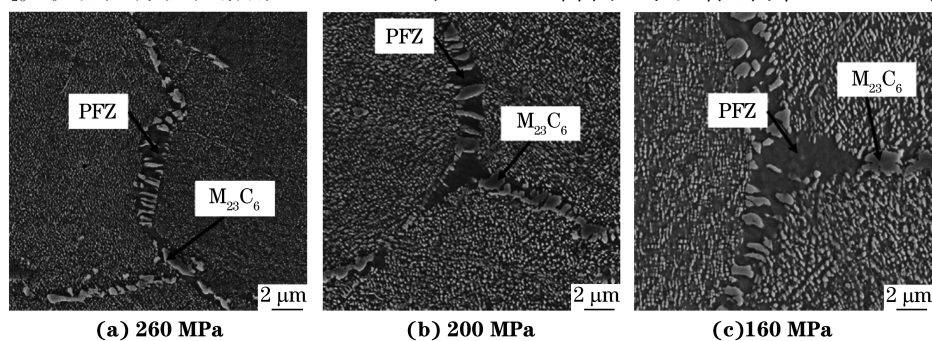


图 4 在不同应力下持久断裂后试验合金标距段远离断口处的显微组织

Fig.4 Microstructures at gauge section away from fracture of tested alloy after stress rupture under different stresses

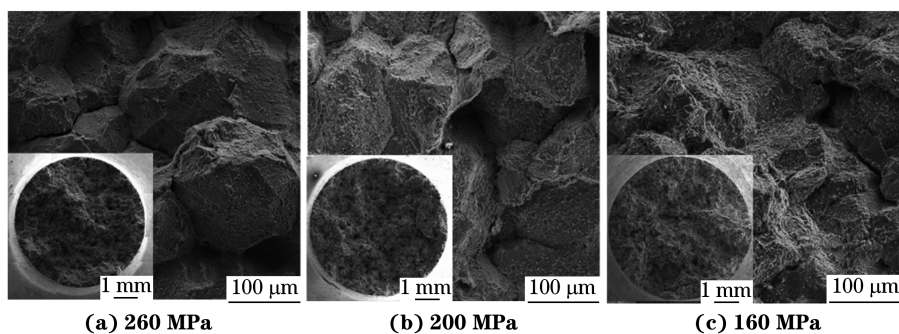


图 5 在不同应力下持久断裂后试验合金的断口形貌

Fig.5 Fracture morphology of tested alloy after stress rupture under different stresses

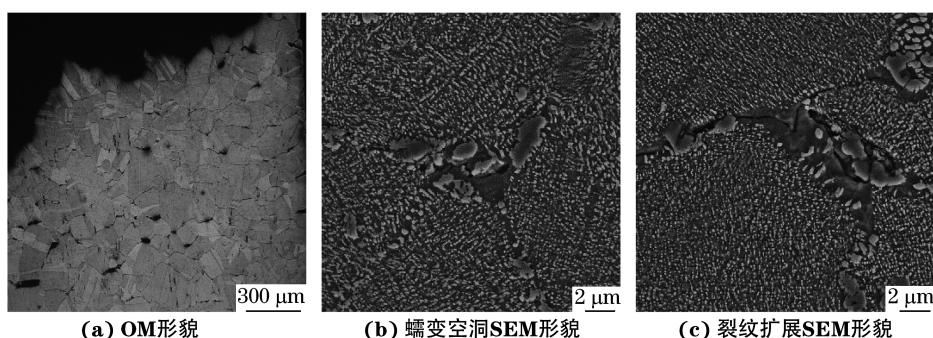


图 6 在 200 MPa 下持久断裂后试验合金近断口纵截面的微观形貌

Fig.6 Micromorphology of longitudinal section close to fracture of tested alloy after stress rupture under 200 MPa:

(a) OM morphology; (b) SEM micrograph of creep cavities and (c) SEM micrograph of crack propagation

试验合金近断口纵截面上的裂纹大多分布于晶界处,表明裂纹主要沿晶扩展,这与蠕变断口形貌的观察结果一致;蠕变微空洞主要起源于晶界碳化物与 γ' 相贫化区之间的界面处,空洞之间聚集、连接而形成裂纹,并且裂纹倾向于沿着 γ' 相和 γ 相界面或 γ' 相贫化区扩展。与晶内相比,晶界处析出贫化区中的 γ' 相发生粗化,弥散程度降低,对位错运动的阻碍作用降低,因此析出贫化区的蠕变强度低于晶内的^[13-14]。当应力集中达到一定程度时,蠕变空洞将在碳化物附近界面处形成。

由图 7(a)和图 7(b)可以看出,持久断裂后,试验合金纵截面某些区域的颜色偏暗,菊池花样质量较差。菊池花样质量可以定性地反映合金的缺陷以及应变差异;花样质量越清晰则缺陷或应变程度越小。由此判断,图 7(a)和图 7(b)中的黑色区域为空洞和裂纹缺陷。为了排除晶界的影响,选取 Kernel 平均取向差小于 5° 的区域进行分析。从图 7(c)和图 7(d)可以看出:持久断裂后,试验合金的 Kernel 平均取向差呈不均匀分布;局部放大后可以看出,虽然在晶内的滑移带上也存在较大的 Kernel 平均取

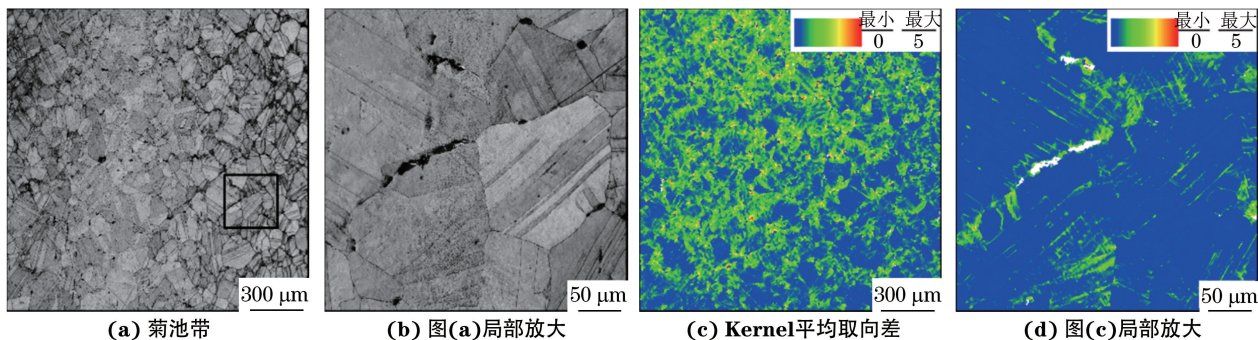


图 7 在 160 MPa 下持久断裂后试验合金近断口处纵截面的 EBSD 形貌

Fig.7 EBSD morphology of longitudinal section close to fracture of tested alloy after stress rupture under 160 MPa: (a) Kikuchi band contrast; (b) partial enlargement of Fig. (a); (c) Kernel average orientation and (d) partial enlargement of Fig. (c)

向差,但取向差较大的区域大多集中在晶界附近,说明晶界附近发生了局部塑性变形。Kernel 平均取向差的分布状况可以反映几何必需位错(GND)的分布情况,取向差越大,GND 密度越大^[15]。由此可见,相比于晶内,晶界附近堆积了较多的 GND,发生了较大的局部塑性变形。这种晶内与晶界的不均匀塑性变形会加速空洞和微裂纹的形核。

综上所述,试验合金的持久断裂过程大致如下:晶界处存在强度较低的析出贫化区,位错通过平面滑移逐步在晶界处积累,导致晶界附近发生了较大的局部塑性变形,使得碳化物与析出贫化区界面处发生应力集中,成为了空洞和微裂纹的起源;在后续的变形过程中,大量的空洞在晶界处形成,并互相连接形成裂纹,导致沿晶开裂,直至断裂。

3 结 论

(1) TG700A 镍基合金在 770 °C 持久过程中具有良好的组织稳定性:持久断裂前的组织为等轴奥氏体,平均晶粒尺寸约为 110 μm ,晶粒内部存在大量的退火孪晶组织以及均匀分布的细小球状 γ' 相,晶界处几乎完全被颗粒状富铬 M_{23}C_6 碳化物覆盖,宽度约为 0.3 μm ;持久断裂后未发现明显的新析出相,但在晶界附近出现粗化严重的 γ' 相,晶界上存在 γ' 相贫化区。

(2) TG700A 镍基合金的持久断裂方式主要为沿晶断裂,晶界处局部塑性变形严重,应力集中程度较高,导致该区域易成为蠕变空洞和裂纹的起源区域;裂纹萌生后倾向于沿着 γ' 相和 γ 相界面或 γ' 相贫化区扩展。

参考文献:

- [1] VISWANATHAN R, HENRY J F, TANZOSH J, et al. U.S. program on materials technology for ultra-supercritical coal power plants [J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2005, 14(3):281-292.
- [2] 林富生, 谢锡善, 赵双群, 等. 我国 700 °C 超超临界锅炉过热器管用高温合金选材探讨[J]. *动力工程学报*, 2011, 31(12): 960-968.
- [3] 毛健雄. 700 °C 超超临界机组高温材料研发的最新进展[J]. *电力建设*, 2013, 34(8):69-76.
- [4] 张燕平, 蔡小燕, 黄树红. 700 °C 超超临界燃煤发电机组材料研发现状[J]. *中国电力*, 2012, 45(2):16-21.
- [5] 陈石富, 秦鹤勇, 张文云, 等. 700 °C 超超临界锅炉用镍基合金管材的研究进展[J]. *机械工程材料*, 2012, 36(11):1-4.
- [6] 迟成宇, 于鸿焱, 谢锡善. 世界 700 °C 等级先进超超临界电站关键高温材料[J]. *世界钢铁*, 2013, 13(2):42-59.
- [7] YAN C, LIU Z, GODFREY A, et al. Microstructure evolution and mechanical properties of Inconel 740H during aging at 750 °C [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2014, 589:153-164.
- [8] 郭岩, 周荣灿, 张红军, 等. 镍基合金 740H 的组织结构与析出相分析[J]. *中国电机工程学报*, 2015, 35(17):4439-4444.
- [9] REED R. *The superalloys: Fundamentals and applications* [M]. New York: Cambridge University Press, 2006: 53-54.
- [10] LI H, YE F, ZHAO J, et al. Grain boundary migration-induced directional coarsening of the γ' phase in advanced ultra-supercritical superalloy [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2018, 714: 172-178.
- [11] BECHETTI D H, DUPONT J N, WATANABE M, et al. Characterization of discontinuous coarsening reaction products in INCONEL[®] alloy 740H[®] fusion welds [J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2017, 48(4): 1727-1743.
- [12] 谢锡善, 赵双群, 董建新, 等. 超超临界电站用 Inconel 740 镍基合金的组织稳定性及其改型研究[J]. *动力工程学报*, 2011, 31(8):638-643.
- [13] BAITHER D, HERDING T, KROL T, et al. The effects of precipitation free zones on order strengthening in NIMONIC PE16 bi-crystals [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2001, 319: 279-283.
- [14] KROL T, BAITHER D, NEMBACH E. Softening of the superalloy NIMONIC PE16 by precipitate free zones along grain boundaries [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2004, 387(1):214-217.
- [15] SCHWARTZ A J, KUMAR M, ADAMS B L, et al. *Electron backscatter diffraction in materials science* [M]. New York: Springer US, 2009: 251-262.
- [21] ANTUNES R A, DE OLIVEIRA M C L. Corrosion in biomass combustion: A materials selection analysis and its interaction with corrosion mechanisms and mitigation strategies [J]. *Corrosion Science*, 2013, 76: 6-26.
- [22] YANG X, LI S, QI H. Effect of high-temperature hot corrosion on the low cycle fatigue behavior of a directionally solidified nickel-base superalloy [J]. *International Journal of Fatigue*, 2015, 70(2): 106-113.
- [23] CLAUBERG E, JANOVĚC J, UEBING C, et al. Surface segregation on Fe-25%Cr-2%Ni-0.14%Sb-N, S (100) single crystal surfaces [J]. *Applied Surface Science*, 2000, 161(1/2): 35-46.
- [24] 李勇. 燃煤过程中碱金属赋存、迁移规律数值模拟及试验研究[D]. 南京: 东南大学, 2006:26-28.

(上接第 17 页)