



固溶处理温度及冷却方式对 Ni-Cr-Mo-Co 耐热合金组织与性能的影响

白亚冠^{1,2,3}, 聂义宏^{2,3}, 杨晓禹^{2,3}, 王大鹏^{1,2,3}, 白兴红^{2,3}, 彭亚敏^{2,3}, 傅万堂¹

(1 燕山大学亚稳材料制备技术与科学国家重点实验室, 秦皇岛 066004; 2 天津重型装备工程研究有限公司, 天津 300457; 3 中国第一重型机械股份公司, 齐齐哈尔 161042)

摘要:研究了不同温度的固溶处理及固溶处理后的冷却方式对合金组织与性能的影响规律。结果表明,在 1 100~1 160 °C 温度范围内,随着固溶处理温度的升高,碳化物回溶到基体中,从而使得晶粒长大,进而对合金的强度与塑性产生一定的不利影响;碳化物更充分的回溶也可促进后续时效处理过程中晶界更加连续的 $M_{23}C_6$ 型碳化物析出,从而降低合金的力学性能。结合组织情况,可选择 1 140 °C 为该合金的固溶处理温度。合金固溶处理后较慢的冷却方式,增加了 M_6C 型碳化物的析出倾向和碳化物的尺寸,并可析出 γ' 相,进而提高合金的强度;若合金在固溶处理后采用空冷方式,则会在时效处理过程中于原碳化物及附近位置析出大量细小颗粒状的碳化物。固溶处理后的缓冷过程中和时效处理过程中均会析出大量的 γ' 相,显著提高合金的强度,同时,晶界大量碳化物的析出弱化了晶界强度,对合金的塑性和冲击功产生不利影响。

关键词:镍基合金; 固溶处理; 冷却速率; 显微组织; 力学性能

DOI:10. 20057/j. 1003-8620. 2025-00068 **中图分类号:**TG156. 1

Effect of Solution Heat Treatment Temperature and Cooling Mode on Microstructure and Mechanical Property of Ni-Cr-Mo-Co Alloy

Bai Yaguan^{1,2,3}, Nie Yihong^{2,3}, Yang Xiaoyu^{2,3}, Wang Dapeng^{1,2,3},
Bai Xinghong^{2,3}, Peng Yamin^{2,3}, Fu Wangtang¹

(1 State Key Laboratory of Metastable Material Science and Technology, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, China; 2 Tianjin Heavy Industries Research & Development Co., Ltd., Tianjin 300457, China; 3 China First Heavy Industries, Qiqihar 161042, China)

Abstract: The influence laws of solution treatments at diverse temperatures and the cooling modalities subsequent to solution treatments on the microstructure and properties of the alloy were investigated. The outcomes reveal that within the temperature range of 1 100 °C - 1 160 °C, with the elevation of the solution treatment temperature, carbides dissolve back into the matrix, which makes the grain grow and has a certain adverse effect on the strength and plasticity of the alloy. More thorough dissolution of carbides can further facilitate the precipitation of more continuous $M_{23}C_6$ - type carbides along the grain boundaries during the ensuing aging treatment, consequently reducing the mechanical properties of the alloy. Taking into account the microstructure characteristics, 1 140 °C can be chosen as the solution treatment temperature for this alloy. A relatively sluggish cooling approach subsequent to the alloy's solution treatment augments the precipitation propensity of M_6C type carbides and the size of these carbides. Additionally, it can prompt the precipitation of the γ' phase, thereby enhancing the strength of the alloy. In the event that the alloy undergoes air - cooling subsequent to solution treatment, a substantial quantity of fine granular carbides will precipitate at the sites of the original carbides and their adjacent regions during the aging treatment. Abundant γ' phases precipitate both during the slow - cooling process following solution treatment and during the aging treatment, remarkably elevating the strength of the alloy. Simultaneously, the precipitation of a large number of carbides at the grain boundaries attenuates the strength of the grain boundaries, imposing an adverse influence on the plasticity and impact energy of the alloy.

Key Words: Nickel-based Alloy; Solution Heat Treatment; Cooling Rate; Microstructure; Mechanical Property

根据国家电力能源结构的规划和未来发展趋势,火力发电在未来相当长的时间内仍将占据重要

地位,要起到压舱石作用。随之而来的需求就是煤炭的清洁高效化发电。其中最主要的发展方向就

基金项目: 国家重点研发计划项目(2021YFB3704102)

作者简介: 白亚冠(1987—),男,硕士,正高级工程师; **E-mail:** 302baiyaguan@163.com; **收稿日期:** 2025-03-14

通信作者: 傅万堂(1966—),男,博士,教授; **E-mail:** wtfu@ysu.edu.cn

是提高蒸汽参数,进而提高发电效率,降低二氧化碳排放^[1-4]。当蒸汽温度提高至650℃及以上时,传统的耐热钢不能够满足服役要求,需要采用高温性能更好的镍基合金制造大型转子锻件^[5-6]。

进入二十一世纪后,欧美日等发达国家在高参数发电机组用大型转子锻件用材料和制造工艺方面进行了大量的基础研究和试制工作^[7-9],尤其是在持久性能方面开展了大量的研究工作^[10-11]。我国于2010年成立了700℃超超临界燃煤发电技术创新联盟,致力于700℃先进超超临界机组新材料研究和新产品的试制^[1,5]。

经过多年的研究工作,国内相关研究机构与制造厂根据国家实际情况选定了IN617合金作为候选材料并根据服役性能要求进行了针对性的成分改进,获得了一种新型的Ni-Cr-Mo-Co合金(C700R-1),并开展一定的基础研究工作^[6,12-14],但针对大型化制造方面的研究尚有欠缺。尤其是针对镍基合金导热系数小、锻件尺寸大带来的显著的截面效应方面,需要开展深入的研究来支撑实际锻件的制造。从中国一重锻造的新型C700R-1合金锻件上切取试样,研究了固溶处理温度和冷却方式对合金组织和性能的影响规律。

1 试验材料及方法

本试验材料取自于中国第一重型机械股份公司锻造的 $\phi 300$ mm Ni-Cr-Mo-Co合金(C700R-1)合金锻件。铸锭冶炼方式为真空感应熔炼+电渣重熔。从铸锭上取样进行了化学成分的分析,结果见表1。铸锭经均匀化处理后采用墩拔方式成形。从锻件上切取100 mm厚的圆盘片,从盘片的1/2R处切取15 mm \times 15 mm \times 15 mm金相试样、 $\phi 12$ mm棒坯、12 mm \times 12 mm的棒坯分别开展不同热处理后的组织与性能研究。

表1 实验C700R-1合金的化学成分(质量分数)

Table 1 Chemical composition of the test C700R-1 alloy %

C	Cr	Mo	Co	Al	Ti	Nb	Ni	其他
0.06	19.5	9.0	12.0	1.25	1.35	0.3	bal.	B、Ta

固溶处理温度对合金组织和性能的影响实验温度选择为1100、1120、1140、1150、1160℃;固溶处理后的冷却方式有两种,分别为空冷和4℃/min冷却至700℃后空冷;时效处理温度为750℃,保温时间为20 h,时效处理后空冷。

金相腐蚀液为5 ml H₂SO₄+150 ml HCl+20 g CuSO₄·5H₂O+80 ml H₂O,采用德国Carl Zeiss公司的Axiovert 200 MAT型光学显微镜和美国FEI公司的Quanta 400型扫描电镜观察合金的析出相和晶粒度,并分析析出相类型。根据国标采用截点法测定合金经不同温度固溶处理后的晶粒度。

将经过时效处理后的棒坯分别加工成 $\phi 5$ mm的标准拉伸试样和10 mm \times 10 mm \times 55 mm的标准V口冲击试样。利用CSS-44300型电子万能试验机测定合金经不同热处理后的室温拉伸性能,利用CBD-500式电子式摆锤冲击试验机测试合金经不同热处理后的室温冲击功。

2 试验结果与分析

2.1 锻态显微组织与固溶处理对组织的影响

实验合金的锻态显微组织如图1所示。由图1(a)可见锻态组织整体均匀,晶粒度约为8级。从SEM照片中,如图1(b)所示,可以看到,合金晶界处存在大量的析出相。根据前期研究结果中的能谱(EDS)分析结果可得知^[12-13],碳化物主要有三种:MC型碳化物,尺寸在三种碳化物中最大,为富含Nb、Ti、Mo的一次碳化物,冶炼后的凝固过程中形成,稳定性很高,在均匀化处理和锻造过程中难以完全回溶,因此会在锻态组织中观察到此类碳化物的存在;M₆C型碳化物,晶界和晶内均有析出,有片层状和块状两种形态,尺寸相对较大,主要富含Mo元素;M₂₃C₆型碳化物,尺寸较小,主要于晶界析出,为富Cr元素的碳化物。

前期研究结果显示^[13],随着固溶处理温度的升高,首先是M₂₃C₆型碳化物完全回溶,接着是M₆C型碳化物发生回溶;当固溶处理温度达到1160℃时,M₆C绝大部分回溶到了基体中,只在局部存在少量的大块状和细小颗粒状未回溶MC。随着碳化物回溶到基体中,晶界钉扎作用减弱,使得晶粒度随着固溶温度的升高发生了长大,且在1140℃出现一个明显的拐点,如图2所示。

2.2 冷却速率对不同固溶温度处理后的析出相影响

新型的Ni-Cr-Mo-Co合金是在IN617合金的基础上,通过提高析出强化元素并优化其它合金元素改进而来。由于其析出强化元素明显增多,因此,由原来的固溶强化合金转变成了析出强化合金。

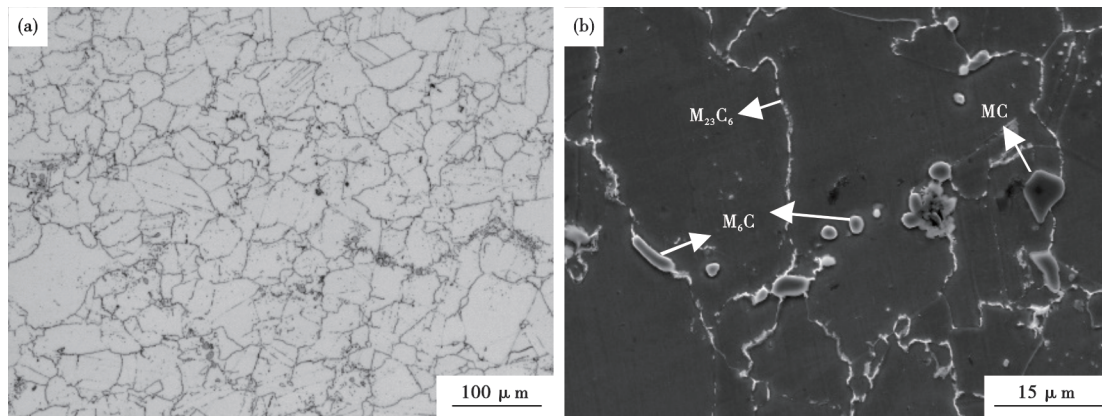


图 1 C700R-1 合金锻态组织形貌:(a)金相组织,(b)显微组织

Fig. 1 Microstructure and morphology of the forged state of C700R-1 alloy: (a) metallographic structure, (b) microstructure

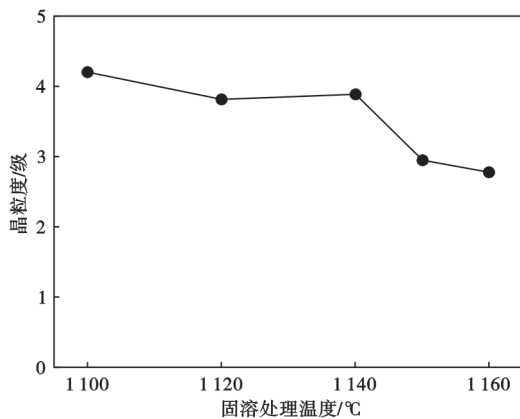


图 2 固溶处理温度对 C700R-1 合金晶粒度的影响规律

Fig. 2 Effect of solution heat treatment temperature on grain size of C700R-1 alloy

相应的其热处理形式由单一的固溶热处理改为了固溶+时效热处理。根据课题组之前的研究结果^[14],选定了 750 °C 保温 20 h 的时效处理工艺。同时,考虑该合金最终的应用场景为直径超过 800 mm 的大截面锻件,而该合金的导热系数要远小于耐热钢材料,因此,在研究热处理工艺时必须考虑该类合金锻件存在的明显的截面效应。结合未来生产制造实际,必须考虑固溶处理后的水冷过程中不同位置产生的不同冷却速率对组织和性能的影响规律。

根据模拟计算结果,对于直径达到 800 mm 甚至 1 000 mm 的镍基合金锻件,在固溶后的水冷过程中,其内部的冷却速率大约在 4 °C/min。为了模拟锻件边缘和心部两个位置的组织状态,本文设置了固溶处理后空冷和 4 °C/min 两种冷却速率。在固溶处理后统一进行 750 °C 保温 20 h 的时效处理,研究不同固溶温度和不同冷却速率对最终的组织与性

能的影响规律。

合金经不同温度固溶处理后、空冷+750 °C×20 h 时效热处理后的显微组织形貌如图 3 所示。由图 3 可见,经过固溶+时效热处理后,合金的晶界均析出了大量连续分布的颗粒状碳化物,如图 3(a)中标记 1 所示。经能谱(EDS)分析,均为富 Cr 的 $M_{23}C_6$ 型碳化物。结合之前研究结果,该合金在 1 100 °C 及以上温度进行固溶处理时即可使得 $M_{23}C_6$ 碳化物完全回溶到基体中^[13-14];750 °C 的时效热处理则可以使合金于晶内析出大量弥散分布的 γ' 相和晶界析出 $M_{23}C_6$ 型碳化物^[14]。但由于时效处理时间较长,因此,合金晶界析出的 $M_{23}C_6$ 型碳化物数量也较文献多,且发生了明显长大。另外发现在原块状的 MC 碳化物、 M_6C 碳化物和晶界附近析出了大量细小的碳化物。当固溶处理温度升高后, M_6C 越来越多的回溶到了基体中,新析出的细小颗粒状碳化物也越多。固溶处理温度达到 1 150、1 160 °C 时,还可以观察到拉链状碳化物的存在。这是由于固溶处理时,晶界和晶内的 MC、 M_6C 和 $M_{23}C_6$ 均会发生回溶。碳化物回溶后在原碳化物附近和晶界附近会形成一定的 Mo、Nb、Ti 等碳化物形成元素的富集。固溶处理时间只有 2 h,局部富集的碳化物形成元素难以完全扩散。因此,在后续的时效处理过程中,局部富集的碳化物形成元素很容易形核析出新的碳化物。固溶处理温度越高,锻态组织中的碳化物回溶越多,碳化物形成元素富集程度越高,后续时效处理过程中越易析出细小的新的碳化物。根据之前研究结果^[14],后析出的碳化物主要为富 Cr 的 $M_{23}C_6$ 型碳化物和富 Mo 的少量 M_6C 型碳化物,EDS 分析结果如图 4 所示。

合金在不同温度固溶处理后以 4 °C/min 冷却至

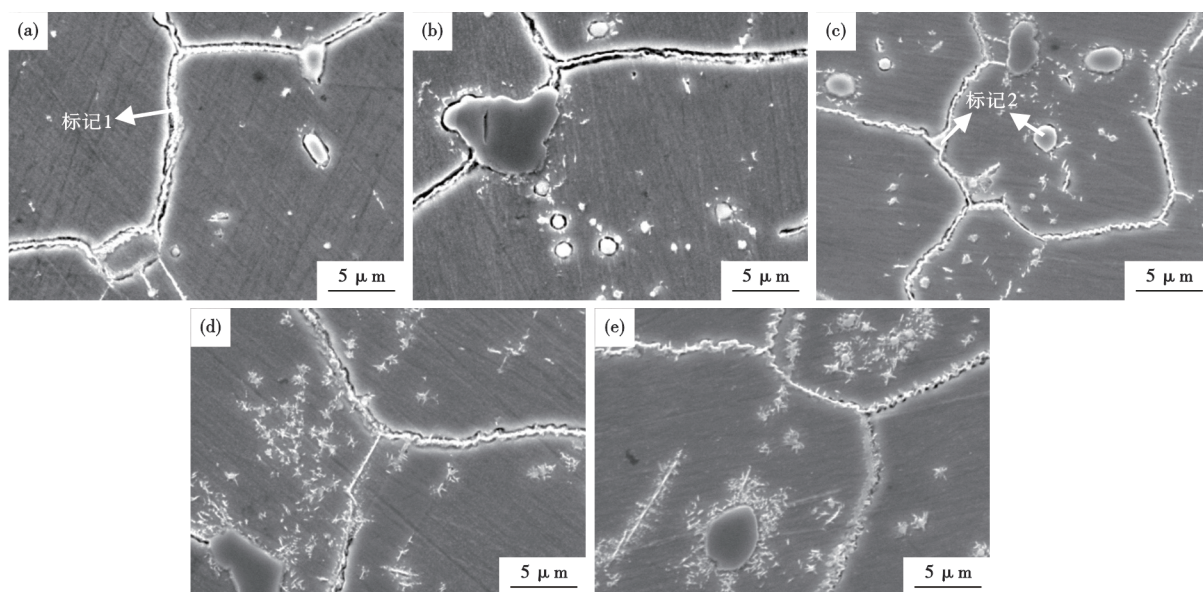


图3 C700R-1合金经不同温度固溶处理后的显微组织(固溶处理后空冷):(a)1100 °C, (b)1120 °C, (c)1140 °C, (d)1150 °C, (e)1160 °C

Fig. 3 Microstructure of C700R-1 alloy after solution heat treatment at different temperatures (air cooling after solution heat treatment): (a)1100 °C, (b)1120 °C, (c)1130 °C, (d)1140 °C, (e)1150 °C

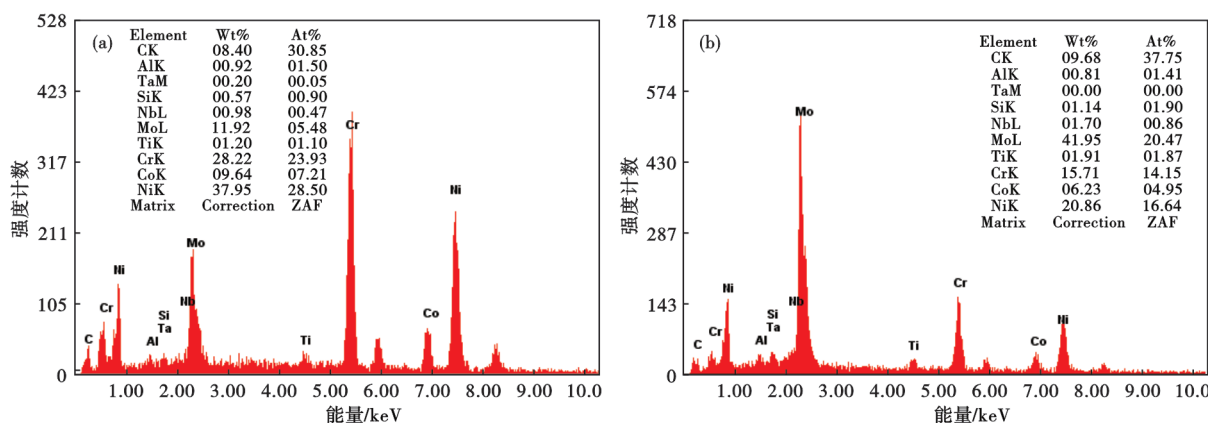


图4 C700R-1合金中析出相EDS结果:(a)标记1, $M_{23}C_6$; (b)标记2, M_6C

Fig. 4 EDS results of precipitates in C700R-1 alloy : (a) sign 1, $M_{23}C_6$; (b) sign 2, M_6C

700 °C, 空冷+750 °C×20 h 时效热处理后的显微组织形貌如图5所示。由图5可见, 经过固溶+时效热处理后, 合金晶界均析出了大量的的颗粒状碳化物。随着固溶处理温度的升高, 晶界片层状的析出相增多, 晶界附近的位置也析出了较多的颗粒状析出相, 晶界析出变得更加连续。这是由于固溶处理温度升高后, 晶粒发生长大, 晶界数量减少, 因此晶界碳化物变得更加连续。同时, 也发现了较多的 M_6C 型碳化物析出。

选择的固溶处理温度下进行固溶处理的过程中^[13], $M_{23}C_6$ 型碳化物可完全回溶到基体中, M_6C 和 MC 型碳化物也可发生回溶, 尤其是当固溶温度升

高至 1140 °C 时, M_6C 型碳化物基本可以完全回溶到基体中。碳化物回溶后会在原碳化物位置及附近形成一定程度的 Mo、Cr、Nb 等碳化物形成元素的富集。固溶处理温度相对较低、时间较短, 碳化物回溶后形成的局部碳化物形成元素富集情况难以完全扩散, 特别是 Mo、Nb 等原子直径较大的元素。因此在后续的缓冷过程中或者时效过程中, 均在晶界析出大量 $M_{23}C_6$ 型碳化物, 晶界附件的晶内析出大量碳化物。所不同的是, 固溶处理后采用缓冷方式处理时, 较慢的冷却过程中 $M_{23}C_6$ 、 M_6C 型碳化物易于晶界形核析出; 而 Cr、Mo 等元素容易向晶界等 $M_{23}C_6$ 、 M_6C 的形核点扩散, 从而使得碳化物析出并

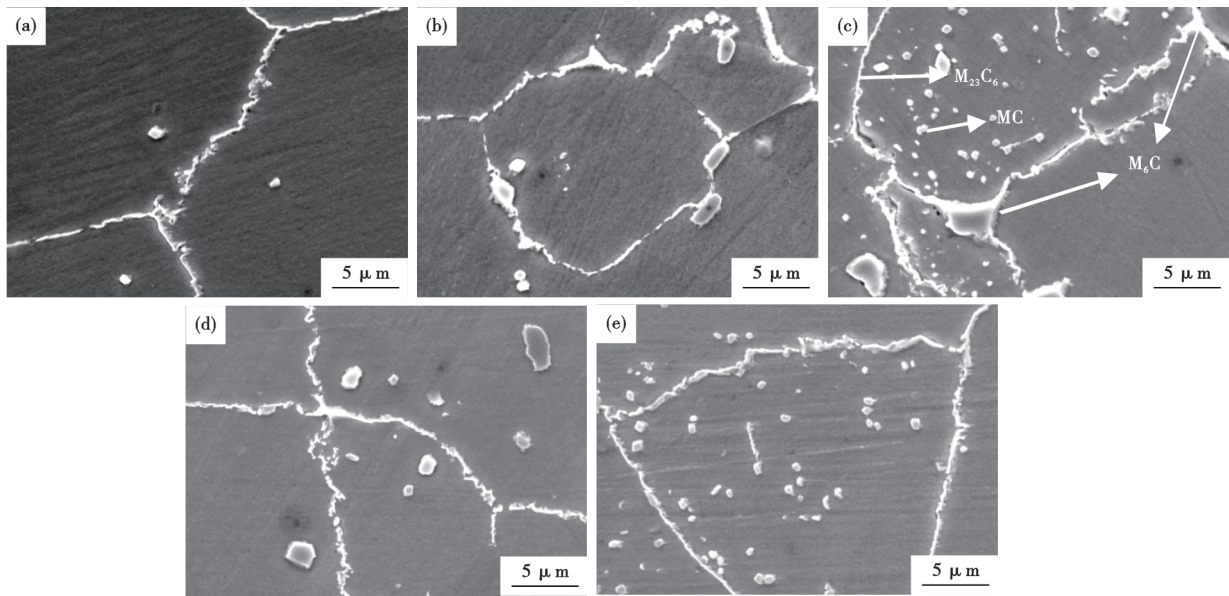


图5 C700R-1合金经不同温度固溶处理后的显微组织(固溶处理后以4 °C/min冷却至700 °C,空冷):(a)1 100 °C,(b) 1 120 °C,(c) 1 140 °C,(d) 1 150 °C,(e) 1 160 °C

Fig. 5 Microstructure of C700R-1 alloy after solution heat treatment at different temperatures (after solution treatment, cooling at 4 °C/min to 700 °C, and then air cooling) : (a) 1 100 °C, (b) 1 120 °C, (c) 1 130 °C, (d) 1 140 °C, (e) 1 150 °C

长大。由于Mo元素原子尺寸相对较大,扩散难度较大,因此除了在晶界析出外,在晶内也会有较多的碳化物析出。尤其是固溶温度升高后,合金锻态显微组织中存在的M₆C型碳化物回溶的比较完全,同时,Mo元素等也发生一定程度的扩散,在后续的缓冷过程中就会在晶界附近Mo元素浓度较高的地方直接形核析出并长大。这也是未发现像图3中的细小颗粒状碳化物的原因。通过对图3和图5的对比研究发现,除了细小颗粒状碳化物的不同外,缓冷处理后析出较多的M₆C型碳化物。这是由于M₆C型碳化物析出温度区间较M₂₃C₆较高,缓慢冷却过程中^[14],当经过M₆C型碳化物析出温度区间时,晶界和晶界附近的Mo元素富集区容易析出M₆C型碳化物,并发生长大。

2.3 固溶温度及冷却方式对力学性能的影响

合金在不同固溶处理温度、不同冷却速率下的拉伸性能如图6所示。由图6(a)可知,无论是固溶处理后直接空冷进行拉伸性能的检测,还是进行时效处理后再进行检测或者固溶处理采用缓冷处理后再进行时效处理,合金的抗拉强度和屈服强度都基本随着固溶温度的升高而略微下降。在固溶处理后同样采取空冷处理时,增加时效热处理会显著提高材料的抗拉强度和屈服强度。而经过不同冷却速率处理后的强度对比可知,缓冷处理可以一定

程度的提高合金的抗拉强度和屈服强度。这是由于固溶处理温度升高后,合金的晶粒发生了一定的长大,细晶强化效果变弱,因此,合金的强度会有一定程度的下降。而固溶处理后快速冷却过程中,在镍基合金中起重要强化作用的γ'相来不及析出或者只有少量的析出,难以起到强化作用。在随后的时效处理过程中,合金中可以析出大量细小的纳米尺寸的γ'相,具有非常显著的析出强化作用,从而显著提高了合金的强度^[14]。此外,由于γ'相析出速率非常快,在固溶处理后的缓冷过程中,合金中即可析出大量的γ'相,且尺寸会大于750 °C处理过程中析出的γ'相,同时在后续的时效处理仍会析出γ'相。因此,其强度要比快冷试样的强度要高一些。

由图6(b)可知,只做固溶处理时,随着固溶温度的升高,合金的塑性会有一定程度的提高。这是由于固溶温度较低时,晶界碳化物回溶不完全,而晶界碳化物的存在会降低晶界结合强度^[12,15-18]。当固溶温度升高时,晶界碳化物可更多的发生回溶,从而促进了塑性的提升。但对于经过时效处理的试样,塑性与强度的规律恰好相反。这主要与晶界碳化物的类型、析出量及尺寸有关系。固溶处理温度越高,晶粒尺寸越大,晶界数量越少,晶界碳化物的数量越多,塑性越差。固溶处理后的缓冷过程中,可以析出更多尺寸较大的M₆C型碳化物,更加恶化了晶界结合强度,从而影响了合金的塑性。因

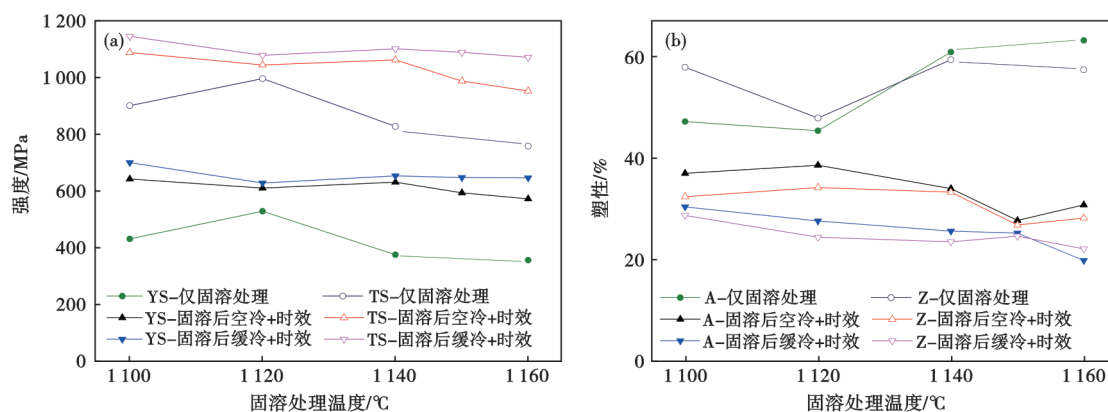


图6 固溶处理温度和冷却速率对C700R-1合金拉伸性能的影响:(a)强度,(b)塑性

Fig. 6 Effect of solution heat treatment temperature and cooling rate on tensile properties of of C700R-1 alloy : (a) strength, (b) plasticity

此,固溶处理后采用缓冷处理试样的塑性要弱于快冷试样。

合金在不同固溶处理温度、不同冷却速率下的冲击性能如图7所示。仅经过固溶处理的试样的冲击功随着固溶处理温度的升高,整体呈上升规律。而增加时效处理后的试样的冲击功随着固溶处理温度的升高呈略微下降趋势。同样的,固溶处理后缓冷试样的冲击功要低于快冷试样。该规律与固溶处理温度对塑性的影响规律基本一致。这也是由于晶界碳化物对于塑性和冲击功的影响规律是一致的^[12]。

3 结论

1)固溶处理后以较慢冷却速率冷却时,不仅可以增加 M_6C 型碳化物的析出倾向和碳化物的尺寸,也可以析出更多的 γ' 相,提高合金的强度,而快速冷却时由于Mo、Nb等强碳化物形成元素难以扩散均匀进而在原碳化物及附近位置析出大量细小颗粒状的碳化物。

2)固溶处理温度升高,晶粒尺寸长大,细晶强化效果减弱,连同碳化物更好的回溶及晶界数量的

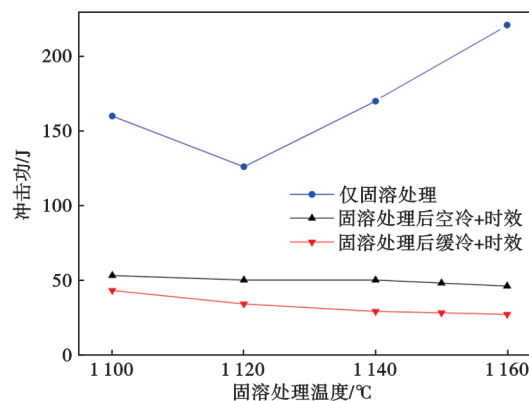


图7 固溶处理温度和冷却速率对C700R-1合金冲击性能的影响

Fig. 7 Effect of solution heat treatment temperature and cooling rate on impact energy of of C700R-1 alloy

减少产生沿晶界更加连续的 $M_{23}C_6$ 型碳化物析出,从而影响合金的力学性能,因此可选择1140 °C为该合金的固溶处理温度。

3)固溶处理的缓冷过程中和时效处理过程中均会析出大量的 γ' 相,显著提高合金的强度,同时晶界大量碳化物的析出弱化了晶界强度,对合金的塑性和冲击功产生不利影响。

参考文献

- [1] 刘正东,陈正宗,何西扣,等. 630~700 °C超超临界燃煤电站耐热管及其制造技术进展[J]. 金属学报, 2020, 56(4): 539-548.
- [2] 何西扣,刘正东,王天剑,等. 中国超超临界汽轮机转子耐热材料及锻件研制进展[J]. 中国冶金, 2023, 33(12): 1-11.
- [3] 彭建强,宗影影,高晨曦,等. 国内外汽轮机转子用镍基合金锻件研制现状[J]. 大型铸锻件, 2024(6): 44-49.
- [4] 李季,唐丽英,李江,等. Inconel 740H在700 °C关键部件

验证试验平台中的性能演变研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2021, 50(9): 3304-3312.

- [5] 刘正东. 中国700 °C燃煤发电机组耐热材料研发[C]. 2011年全国高品质特殊钢生产技术研讨会文集. 西宁, 2011: 72-77.
- [6] 田仲良,包汉生,何西扣,等. 700 °C汽轮机转子用耐热合金的研究进展[J]. 钢铁, 2015, 50(2): 54-60+69.
- [7] HAJIME K, TAKASHI S, CHRISTIAN B, et al. Development of technology for improving efficiency of large coal-fired thermal power

- plants[J]. Hitachi Review, 2011, 60(7): 365-370.
- [8] ROBIN S, CHEN S, MONICA S. New materials enable unprecedented improvement in turbine performance[J]. Advanced Materials & Processes, 2013: 171(1): 18-22.
- [9] Donth B, Blaes N, Diwo A, et al. Large-scale manufacture of nickel alloy turbine rotor forgings for A-USC power plants [J]. Transactions of the Indian National Academy of Engineering, 2020, 5(1): 75-82.
- [10] Speicher M, Kauffmann F, Shim J H, et al. Microstructure evolution in Alloy 617 B after a long-term creep and thermal aging at 700 °C [J]. Materials Science and Engineering: A, 2018, 711: 165-174.
- [11] Wright J K, Lillo T M, Wright R N, et al. Creep and creep-rupture of alloy 617 [J]. Nuclear Engineering and Design, 2018, 329: 142-146.
- [12] 白亚冠, 聂义宏, 寇金凤, 等. 成分改进对 IN 617 合金组织及性能的影响 [J]. 稀有金属材料与工程, 2022, 51(1): 327-334.
- [13] 白亚冠, 聂义宏, 吴 贇, 等. 固溶温度和冷却方式对转子用改型 IN617 合金晶粒尺寸及碳化物的影响 [J]. 大型铸锻件, 2018(4): 32-35.
- [14] 聂义宏, 白亚冠, 金嘉瑜, 等. 时效温度对改进型 Inconel 617 合金的组织与性能的影响 [J]. 材料热处理学报, 2021, 42(2): 52-60.
- [15] 郭 岩, 王博涵, 侯淑芳, 等. 700 °C 超超临界机组用 Alloy 617 mod 时效析出相 [J]. 中国电机工程学报, 2014, 34(14): 2314-2318.
- [16] ELISABETTA G, MARCELLO C, STEFANO S, et al. Investigation on precipitation phenomena of Ni-22Cr-12Co-9Mo alloy aged and crept at high temperature [J]. Pressure Vessels and Piping, 2008, 85:63-71.
- [17] Mankins W L, Hosier J C, Bassford T H. Microstructure and phase stability of INCONEL alloy 617 [J]. Metallurgical Transactions, 1974, 5(12): 2579-2590.
- [18] 郭 岩, 侯淑芳, 周荣灿. 晶界 $M_{23}C_6$ 碳化物对 IN 617 合金力学性能的影响 [J]. 动力工程学报, 2010, 30(10): 804-808.