

· 试验研究 ·

Al, Ti, Nb, Mo 含量对新型 Ni-25Cr-20Co 镍基合金中 γ' 和 η 析出相的影响

郝文慧¹ 武敏¹ 罗刚¹ 王珏² 谢锡善²

(1 太原钢铁(集团)有限公司先进不锈钢材料国家重点实验室,太原 030003; 2 北京科技大学,北京 100083)

摘要 利用热力学计算软件 Thermo-Calc 分析了新型 Ni-25Cr-20Co 镍基高温合金(成分: 0.03C、25Cr、20Co、0.50Mo、1.38Al、1.38Ti、1.50Nb、余 Ni)中可能的平衡析出相,得出该合金的平衡状态图和 Al、Ti、Nb、Mo 含量(分别为 0.5%~2.5%)对 γ' 和 η 相析出行为的影响。结果表明,增加 Al、Ti 和 Nb 的含量可以提高 γ' 相的析出量,但 Ti 和 Nb 会促进 η 相的析出并扩大其析出温度范围,Co 和 Mo 对两种析出相的影响较少。

关键词 Ni-25Cr-20Co 高温合金 γ' 相 η 相 析出行为 热力学计算

Effect of Al, Ti, Nb and Mo Content on γ' and η Precipitated Phase in a New Ni-25Cr-20Co Nickel Base Superalloy

Hao Wenhui¹, Wu Min¹, Luo Gang¹, Wang Jue² and Xie Xishan²

(1 State Key Laboratory of Advanced Stainless Steel Materials, Taiyuan Iron and Steel (Group) Co Ltd, Taiyuan 030003; 2 University of Science and Technology, Beijing 100083)

Abstract The possible equilibrium precipitated phases in a new Ni-25Cr-20Co nickel base superalloy (composition: 0.03C, 25Cr, 20Co, 0.50Mo, 1.38Al, 1.38Ti, 1.50Nb, others Ni) are analyzed by software Thermo-Calc to get the equilibrium condition diagram of the superalloy and the effect of Al, Ti, Nb and Mo content (respectively 0.5%~2.5%) on precipitation behavior of γ' and η phase. Results show that with increasing Al, Ti and Nb content the precipitated amount of γ' phase in the superalloy increases while the Ti and Nb can promote the precipitation of η phase and enlarge its precipitation temperature range. The Co and Mo have minor influence on both precipitated phases.

Material Index Ni-25Cr-20Co Superalloy, γ' Phase, η Phase, Precipitation Behavior, Thermodynamic Calculation

由于环保的限制以及发电量的需求,不得不提高燃煤锅炉的发电效率。研究表明,当超超临界电站的蒸汽参数超过 37.5 MPa/700 °C 时,燃煤锅炉的效率可以超过 50%^[1]。目前,欧洲的 THERMIE AD700 项目和德国 MARCKO DE2 项目都已采用这一蒸汽参数,这将导致过热器/再热器壁温高达 750 °C 以致更高。这就要求锅炉过热器和再热器管材具有高的持久强度和耐高温腐蚀抗力^[2-3]。

Inconel 740 合金由于具有优异的综合性能,被选定为下一代先进超超临界锅炉管材重要候选材料^[4-7],Inconel 740 主要化学成分为: Ni 基-25% Cr-20% Co,同时加入一定量的 Al、Ti,形成一定量的弥散细小 γ' 析出物,起到析出强化的作用。而合金成分的变化会直接影响 γ' 析出物的尺寸、数量、体积分数、析出行为以及稳定性,严重时会产生大量的有害析出相,从而对合金的性能产生影响^[8-11]。

为了提高合金的组织稳定性,有必要对该合金进行成分调整。本文在 Ni-25Cr-20Co 为基的合金基础上采用 Thermo-Coac 热力学计算软件和相应的

镍基数据库,分析了合金成分调整后的平衡析出相组成以及合金元素成分变化对 γ' 和 η 相析出规律的影响。

1 Ni-25Cr-20Co 合金的热力学平衡相图

调整后 Ni-25Cr-20Co 合金的典型化学成分(成分)为: 0.03C、25Cr、20Co、0.50Mo、1.38Al、1.38Ti、1.50Nb、Ni 余量。经热力学平衡相计算,得出该化学成分时各相析出量与温度的关系平衡状态图(图 1)。

由图 1 可知,在 γ 基体中,合金平衡态的可能析出相为 γ' 、MC、 $M_{23}C_6$ 、 η 和 σ 相。由计算结果可知,该成分合金所对应的初熔和终熔温度分别为 1311、1376 °C。 γ' 相的初始析出温度为 980 °C,析出量随着温度的降低逐渐升高; σ 相在 696 °C 开始析出,析出量也随着温度的降低而增加; $M_{23}C_6$ 在 822 °C 以下析出,最大析出量为 0.0578%;MC 和 η 相的析出温度范围分别为 801~1315 °C 和 889~1056 °C,最大析出量分别为 0.0025% 和 0.052%。

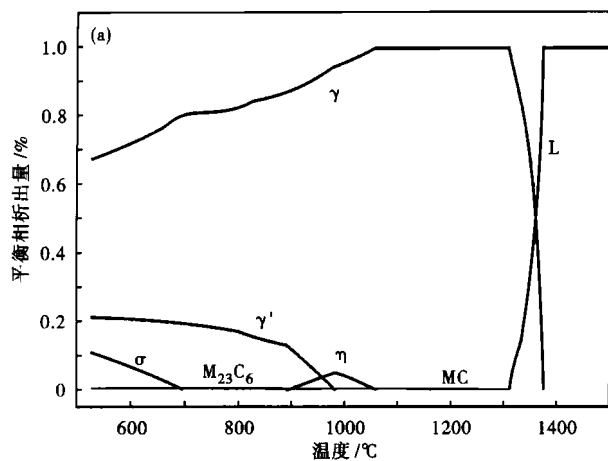


图 1 Ni-25Cr-20Co 镍基合金平衡状态图

Fig. 1 Equilibrium condition diagram of Ni-25Cr-20Co nickel base superalloy

2 Al、Ti、Nb、Co 和 Mo 含量对 γ' 和 η 相的影响

2.1 Al 含量

γ' 的析出温度 (800 °C) 和析出量随 Al 含量的变化如图 2 (a) 所示。从计算结果可知, Al 含量分别为 1.0%、1.5%、2.5% 时, γ' 相的析出温度分别为 900、1000、1087 °C, 800 °C 时的析出量分别为 0.10%、0.18%、0.25%。可见, γ' 的析出温度和析出量均随合金中 Al 含量的增加而明显增加。 η 相的溶解度曲线随 Al 含量的变化如图 2 (b) 所示, η 相的析出温度随 Al 含量的增加而升高, 但析出温度范围不断地缩小, 当 Al 含量高于 1.5% 时, η 消失。可见, Al 含量增加可抑制 η 相的析出, 提高合金的稳定性。

2.2 Ti 含量

从图 3 (a) 中可以看出, 当 Ti 含量较低时, γ' 的析出温度随着 Ti 含量的增加显著提高, 但超过 1.0% 后, 影响趋势减缓。 γ' 相的析出量随着 Ti 含量的增加而不断增加, 超过 2.0% Ti 对 γ' 析出量影响不大。 η 相的溶解度曲线随 Ti 含量的变化如图 3 (b) 所示, 当 Ti 含量很低 ($\leq 0.5\%$) 时, 合金中没有 η 相析出。随 Ti 含

量的增加, η 相的析出量逐渐提高, 且析出温度也升高, 析出温度范围不断地扩大。可见, Ti 可显著促进 η 相的析出, 而 η 相的析出往往以消耗 γ' 相为代价, 因此 Ti 含量过高时 γ' 相反而降低。

2.3 Nb 含量

Nb 为难熔合金元素, 高温合金中的 Nb 主要进入 γ' , 形成 $Ni_3(Al, Ti, Nb)$, 使 γ' 相数量增多、反相畴界面能增大、颗粒尺寸增大、有序度增加, 从而增强 γ' 相的沉淀强化作用^[12]。同时 Nb 可降低 Al 和 Ti 在 γ' 相中的溶解度, 促进 γ' 相析出, 延缓 γ' 相的聚集长大过程, 有利于提高合金的高温持久和蠕变性能^[13]。Nb 对 Ni-25Cr-20Co 合金中 γ' 相析出规律的影响如图 4 (a) 所示。随着 Nb 含量的提高, γ' 相的析出量不断增加。

Nb 对 η 相的影响也较为明显, 如图 4 (b) 所示, Nb 含量低于 1.0% 时, 合金中尚不析出 η 相, 高于 1.0% 时, 随着 Nb 含量的增加, η 相的析出温度和析出温度范围都增加。可见, Nb 不但能促进 γ' 相的

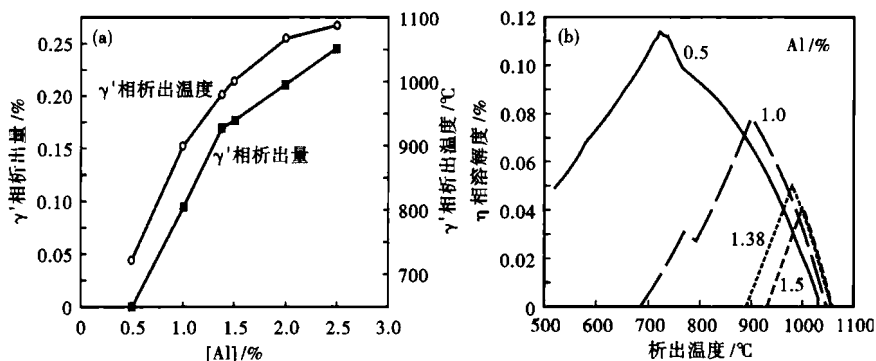


图 2 Ni-25Cr-20Co 镍基合金的 Al 含量对 γ' 相的析出温度和析出量 (a) 和 η 相的溶解度曲线 (b) 的影响

Fig. 2 Effect of Al content in Ni-25Cr-20Co nickel base superalloy on precipitated temperature and amount of γ' phase (a) and on solvus curves of η phase (b)

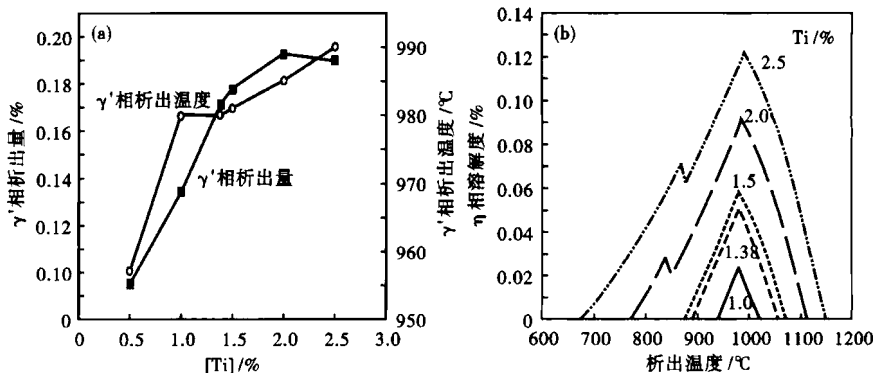


图 3 Ni-25Cr-20Co 镍基合金的 Ti 含量对 γ' 相的析出温度和析出量 (a) 及 η 相的溶解度曲线 (b) 的影响

Fig. 3 Effect of Ti content in Ni-25Cr-20Co nickel base superalloy on precipitated temperature and amount of γ' phase (a) and solvus curves of η phase (b)

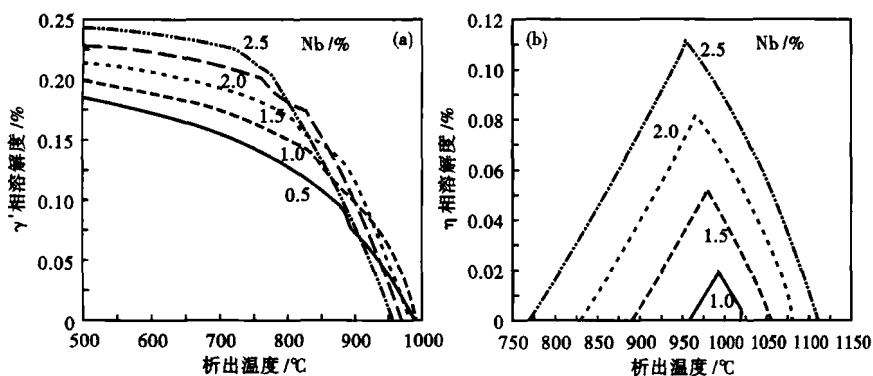


图4 Ni-25Cr-20Co镍基合金的Nb含量对 γ' 相(a)和 η 相(b)溶解度曲线的影响
Fig.4 Effect of Nb content in Ni-25Cr-20Co nickel base superalloy on solvus curves of γ' phase (a) and η phase (b)

析出,而且亦促进 η 相的析出,因此为了避免使用过程中析出 η 相,应控制Nb含量。

2.4 Co含量

作为基体元素,Co对 γ' 相的影响较小,不同Co含量的 γ' 相溶解度曲线基本一致。对于 η 相,Co的影响较大,分别计算了Co质量分数为10%、14%和20%时的热力学平衡相图,结果表明只有Co在20%时存在 η 相。

2.5 Mo含量

在 γ' 相中,Mo含量很少,约为0.03%,因此Mo含量的变化对 γ' 相的析出量及析出温度没有任何

影响。对于 η 相而言,热力学平衡计算结果表明该相中并不含Mo,然而Mo含量的变化对其析出还是有一定的影响,随着Mo含量的提高, η 相的析出量逐渐增加,但增加量比较小。由此可见Mo可以促进 η 相的析出并使其析出温度范围变宽,但影响程度不大。

3 结论

(1) Ni-25Cr-20Co合金中的平衡相主要有 γ' 、MC、 $M_{23}C_6$ 、 η 和 σ 相。

(2) 增加Al、Ti和Nb含量均可提高 γ' 相析出量,但当Ti含量超过2.0%时,由于 η 相大量析出而使 γ' 相的析出量下降。Al可以显著提高 γ' 相的析出温度,稳定 γ' 相。Co和Mo对 γ' 相几乎无影响。

(3) Ti和Nb都会促进 η 相的析出并扩大其析出温度范围,而Al对 η 相的析出有明显的抑制作用,当Al含量超过1.5%时,合金中将不析出 η 相。Co和Mo对 η 相析出影响不大,为提高合金的稳定性,主要应调整Nb、Ti、Al的含量。

参考文献

- [1] 朱宝田,周荣灿. 进一步提高超超临界机组蒸汽参数应注意的问题[J]. 中国电机工程学报,2009,29(S1):95-100.
- [2] Gaylord D S,Howard W S. Introduction of an Advanced Superheater Alloy for Coal-fired Boilers [C]. Nace Corrosion,2000, Paper No. 00256.
- [3] Castello P, Guttman V, Farr N, et al. Laboratory-simulated Fuel-ash Corrosion of Superheater Tubes in Coal-fired Ultra-supercritical-boilers[J]. Materials and Corrosion,2000,51:786-790.
- [4] Zhao S Q, Dong J X, Xie X S, et al. Thermal Stability Study on a New Ni-Cr-Co-Mo-Nb-Ti-Al Superalloy [C]. The Tenth International Symposium on Superalloys,2004:63-72.
- [5] Zhao J C, Ravikumar V, Beltran A M. Phase Precipitation and Phase Stability in Nimonic 263 [J]. Metallurgical and Materials Transactions A,2001,32A:1271-1282.
- [6] 张红军,周荣灿,侯淑芳,等. 先进超超临界机组用候选材料 Alloy 263的组织稳定性[J]. 动力工程学报,2011,31(12):969-973.
- [7] 赵双群,谢锡善. 超超临界锅炉过热管材的高温组织稳定性及其改进研究[J]. 材料导报,2004,18(8):131-133.
- [8] Cowen C J, Danielson P E, Jablonski P D. The Microstructural Evolution of Inconel Alloy 740 during Solution Treatment, Aging, and Exposure at 760° [J]. Journal of Materials Engineering and Performance,2011,20(6):1078-1083.
- [9] Zhao S Q, Jiang Y, Dong J X, et al. Experimental Investigation and Thermodynamic Calculation on Phase Precipitation of Inconel 740 [J]. Acta Metallurgica Sinica (English Letters),2006,19(6):425-431.
- [10] Evans N D, Maziasz P J, Swindeman R W, et al. Microstructure and Phase Stability in Inconel Alloy 740 during Creep [J]. Scripta Materialia,2004,51:503-507.
- [11] 张红军,周荣灿,侯淑芳,等. 先进超超临界机组用 Inconel 740合金的组织稳定性研究[J]. 中国电机工程学报,2011,31(8):108-113.
- [12] 郭建亭. 高温合金材料学(上)[M]. 北京:科学出版社,2008:128-129.
- [13] 祝群喜,关华. 铌对镍基合金蠕变性能的影响[J]. 物理测试,2005,23(3):33-34.

郝文慧(1985-),女,硕士,助理工程师,新型镍基合金的开发。E-mail:haowh@tisco.com.cn

收稿日期:2012-09-25