

Al-Nb 对 700 °C 发电机组转子用 GH706 合金组织和拉伸性能的影响

白亚冠 聂义宏 朱怀沈 赵 帅 殷福星
(中国一重能源装备材料科学研究所,天津 300457)

摘 要 试验的 GH706 合金(/% : 0.034C, 16.10Cr, 41.13Ni, 1.64Ti, 2.93Nb, 0.39Al) 和改进型合金(/% : 0.027C, 16.30Cr, 1.79Ti, 2.05Nb, 1.21Al) 由 200 kg 真空感应炉熔炼并重熔成 150 kg ESR 锭, 1 180 °C 16 h 均匀化处理锻成 Φ 15 mm 棒材, 并经 980 °C 3 h, 4 K/min 冷至 820 °C 2 ~ 10 h, 空冷, 720 °C 16 h 炉冷热处理。结果表明, 提高合金中的 Al 含量和降低 Nb 含量可促使 γ' 相析出; 通过调整二级固溶处理的时间可控制 η 相析出, 使合金具有良好的强塑性, 在室温抗拉强度 TS 1 200 MPa 的水平下使断面收缩率接近 30%。改进型合金在二级固溶处理为 820 °C 2 h 时, 700 °C 抗拉强度为 908 MPa, 断面收缩率达 54.8%。

关键词 GH706 合金 Al-Nb 700 °C γ' 相 η 相 拉伸性能

Effect of Al-Nb on Structure and Tensile Properties of Alloy GH706 for Rotor of 700 °C Power Unit

Bai Yaguan, Nie Yihong, Zhu Huaishen, Zhao Shuai and Yin Fuxing
(Materials Research Institute for Energy Equipments, China First Heavy Industries, Tianjin 300457)

Abstract The test alloy GH706 (/% : 0.034C, 16.10Cr, 41.13Ni, 1.64Ti, 2.93Nb, 0.39Al) and modified alloy (/% : 0.027C, 16.30Cr, 1.79Ti, 2.05Nb, 1.21Al) are melted by a 200 kg vacuum induction furnace and remelted to 150 kg ESR ingot, then homogenizing-treated at 1 180 °C for 16 h and forged to Φ 15 mm rod and heat-treated at 980 °C for 3 h, cooling with 4 K/min to 820 °C for 2 ~ 10 h, air cooling, and at 720 °C for 16 h, furnace cooling. Results show that increasing Al content and decreasing Nb content in alloy contribute to precipitates of γ' phase in alloy; precipitation of η phase at grain boundary can be controlled by adjusting the time of secondary heat treatment led to the excellent strength and plasticity combination of alloy, i. e. as alloy has tensile strength level 1 200 MPa the reduction of area of alloy is near to 30%. As the secondary heat treatment process is at 820 °C for 2 h, the tensile strength of modified alloy at 700 °C is 908 MPa and the reduction of area is up to 54.8%.

Material Index Alloy GH706, Al-Nb, 700 °C, γ' Phase, η Phase, Tensile Strength

近 10 年来, 欧盟、日本等国(地区)致力于研究 700 °C 以上先进超超临界燃煤发电技术, 可使发电效率提高到 50% 以上。我国于 2010 年成立了 700 °C 超超临界燃煤发电技术创新联盟, 在能源局的组织下目前已有 19 家电力部门、制造企业和研究院所参与了 700 °C 先进超超临界机组新材料研究和新产品的试制^[1-2]。

镍基合金由于具有高的耐高温性能和良好的抗高温氧化性能, 已被国际上作为 700 °C 超超临界高温部件的待选材料进行了系统的研究。欧盟已将传统的 617 合金作为耐热管、大型铸锻件的备选材料进行成分改进。日本各主要的电力公司已分别研发几类镍基和铁镍基合金, 目前已成功研制了 10 t 级高压转子锻件^[3-5]。

GH706 合金是一种时效强化的铁镍基高温合金, 由于其成本低、具有良好的锻造和焊接性, 适合于制造 700 °C 超超临界汽轮机高压转子, 目前已被日本日立公司用于开发研制 10 t 级高压转子^[6]。

GH706 合金中 Nb 含量可达 3%, 在冶炼过程中易发生偏析缺陷^[7]。如采用电渣重熔工艺冶炼的 GH706 合金, 当铸锭直径超过 750 mm, 由于心部的局部凝固时间的增加而导致发生严重的偏析缺陷^[8]。为了降低偏析缺陷的程度, 可通过调整 GH706 合金成分, 降低 Nb 含量, 同时提高 Al 含量, 获得一定量稳定的 γ' 相, 以提高高温强度^[7,9-11]。

1 试验材料及方法

采用 200 kg 真空感应熔炼炉和 1 t 电渣重熔炉冶炼两种成分的 150 kg 合金锭各一个, 成分见表 1。合金 MN1 为标准的 GH706 合金成分, 改进型合金 MN2 中将 Nb 含量由 2.93% 降至 2.05%, Al 含量由 0.39% 提高至 1.21%, 其他成分基本保持不变。

电渣铸锭经过 1 180 °C 16 h 均匀化处理后进行锻造成 Φ 15 mm 的棒材。从棒材上取样, 进行两种热处理工艺(简称 A HT 和 B HT): 980 °C 3 h, 4 K/min 冷至 820 °C 2 h (A HT)/10 h (B HT), 空冷,

表1 实验GH706合金和改进型合金化学成分/%
Table 1 Chemical composition of test GH706 alloy and modified alloy /%

合金	C	Cr	Ni	Ti	Nb	Al
GH706(MN1)	0.034	16.10	41.13	1.64	2.93	0.39
改进型(MN2)	0.027	16.30	41.52	1.79	2.05	1.21

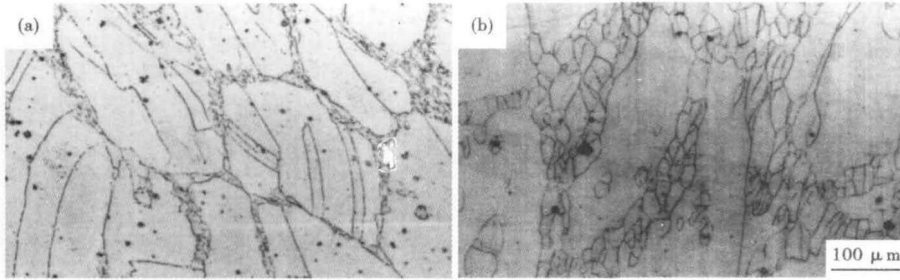


图1 合金锻态组织形貌:(a) MN1, GH706合金, 2.93Nb-0.39Al; (b) MN2, 改进型合金, 2.05Nb-1.21Al

Fig.1 Morphology of structure of forged alloy: (a) MN1, GH706, 2.93Nb-0.39Al; (b) MN2, modified alloy, 2.05Nb-1.21Al

720℃ 16 h, 炉冷。

利用德国 Carl Zeiss 公司的 Axiovert 200 MAT 光学显微镜和美国 FEI 公司的 Quanta 400 扫描电镜观察分析锻态组织及热处理过程中组织的演化过程;将热处理后的棒材加工成标准拉伸试样,利用长春试验机研究所有限公司的 CSS-44300 型电子万能

试验机测试其室温、600~800℃的拉伸性能,并用扫描电镜观察分析其断口形貌。

2 试验结果与分析

2.1 锻态组织

两种合金经锻造后均为项链状组织(图1),可见在大晶粒的晶界发生了再结晶,产生了一定量的的小晶粒,混晶严重,组织不均匀,同时在晶粒内部和晶界均发现了一定量的M(C,N)。

2.2 热处理态组织

由于GH706合金中主要的强化相为γ'和γ''相,同时存在一定量的一次、二次M(C,N)及η相^[12-14],η相在晶界的析出量和尺寸对合金的性能影响很大,尤其是晶界存在少量的胞状或短棒状η相析出于晶界能够显著提高合金的性能,特别是高温持久性能^[10,12,14]。因此,本文研究了经过一次固溶处理后,采用4 K/min缓冷至820℃保温不同时间后的组织特征,以及其对力学性能的影响。由图2可以看出,在经过一次

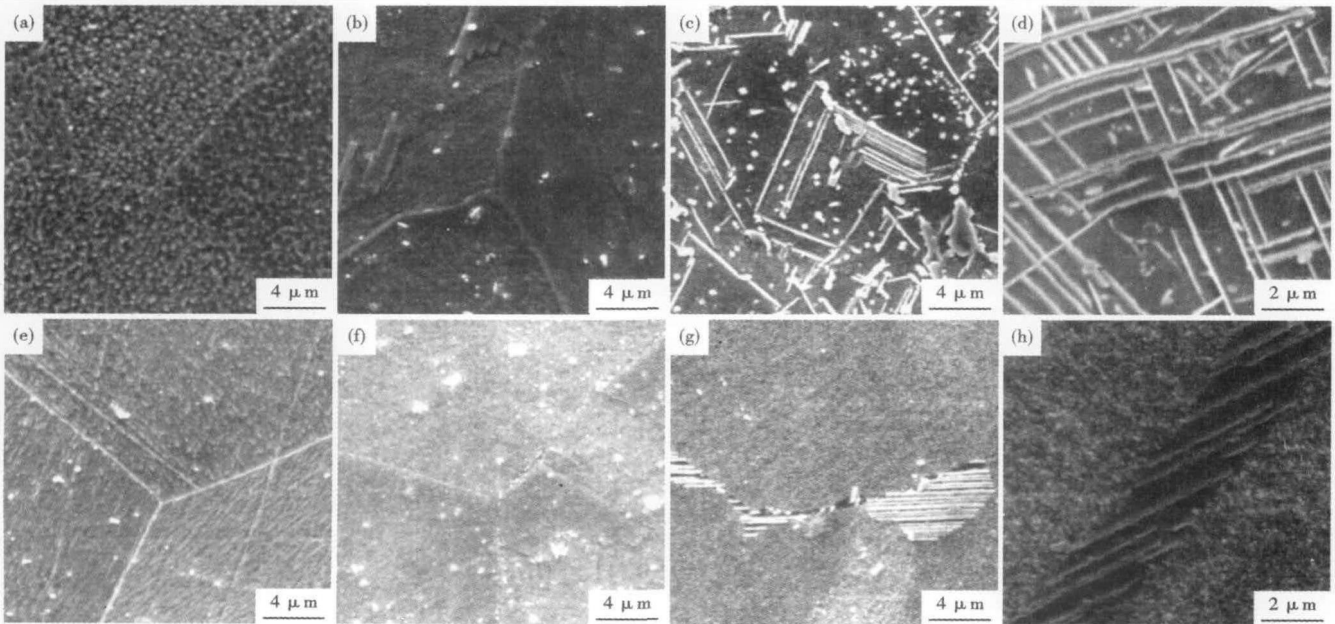


图2 Nb-Al含量和热处理(2级固溶820℃ 10 h)对试验合金组织形貌的影响:(a)(b)(c)(d) MN1, 2.93Nb-0.39Al; (e)(f)(g)(h) MN2, 2.05Nb-1.21Al; (a)(e) 980℃ 3 h 固溶; (b)(f) 980℃ 3 h 固溶缓冷; (c)(g) 980℃ 3 h, 4 K/min 缓冷至820℃ 10 h, 空冷; (d)(h) 980℃ 3 h, 4 K/min 缓冷至820℃ 10 h, 空冷, 720℃ 16 h 炉冷

Fig.2 Effect of Nb-Al content and heat treatment process (secondary solution treatment 820℃ 10 h) on morphology of structure of tested alloys: (a) (b) (c) (d) MN1, 2.93Nb-0.39Al; (e) (f) (g) (h) MN2, 2.05Nb-1.21Al; (a) (e) 980℃ 3 h solid solution; (b) (f) 980℃ 3 h solid solution, slow cooling; (c) (g) 980℃ 3 h, 4 K/min slow cooling to 820℃ 10 h, air cooling; (d) (h) 980℃ 3 h, 4 K/min slow cooling to 820℃ 10 h, air cooling, 720℃ 16 h, furnace cooling

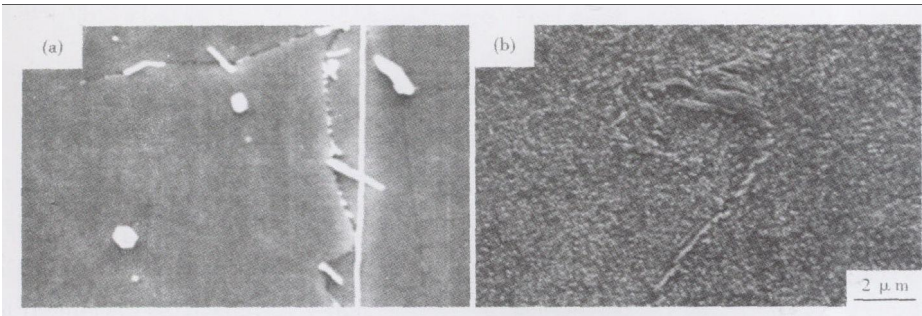


图 3 Nb-Al 含量和热处理(2 级固溶 820 ℃ 2 h)对试验合金(a) MN1, 2.93Nb-0.39Al, (b)改进型 MN2, 2.05Nb-1.21Al 组织的影响:980 ℃ 3 h, 4 K/min 缓冷至 820 ℃ 2 h, 空冷

Fig. 3 Effect of Nb-Al content and heat treatment (secondary solution treatment 820 ℃ 2 h) on structure of alloys; (a) MN1, 2.93Nb-0.39Al; (b) modified MN2, 2.05Nb-1.21Al; 980 ℃ 3 h, 4 K/min slow cooling to 820 ℃ 2 h, air cooling

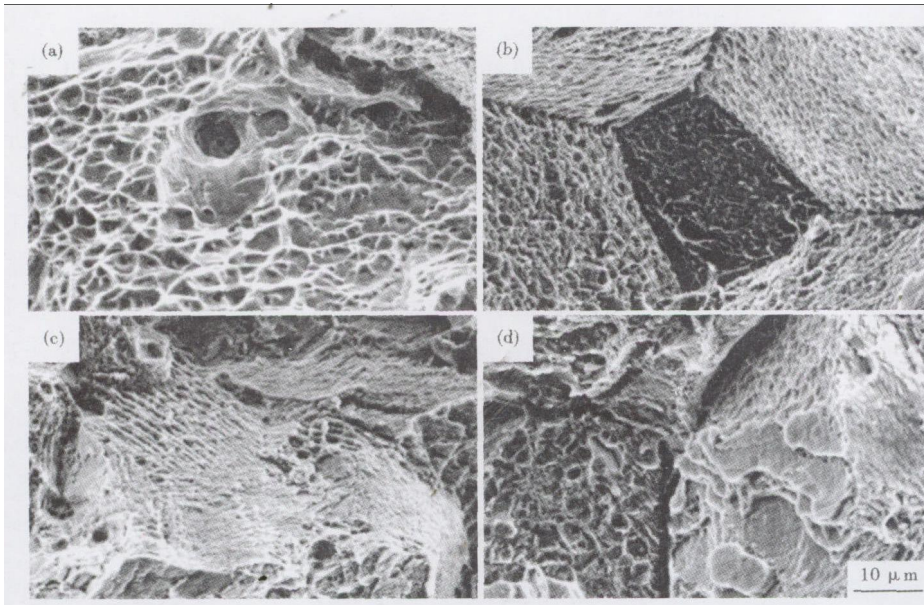


图 4 试验合金 MN1, 2.93Nb-0.39Al (a) (b) 和改进型 MN2, 2.05Nb-1.21Al (c) (d) 室温拉伸断口形貌:980 ℃ 3 h, 4 K/min 缓冷至 820 ℃ 2 h- A HT (a) (c) 和 10 h- B HT (b) (d), 空冷

Fig. 4 Morphology of ambient tensile fracture of test alloy MN1, 2.93Nb-0.39Al (a), (b) and modified alloy MN2, 2.05Nb-1.21Al (c) (d): 980 ℃ 3 h, 4 K/min slow cooling to 820 ℃ 2 h- A HT (a) (c) and 10 h- B HT (b) (d), air cooling

固溶处理后,未观察到晶界有明显析出相,晶内存在少量未溶的碳化物(图 2a,e)。一次固溶处理后的缓冷过程中,在晶界析出了少量的颗粒状(胞状)析出相(图 2b,f)。在二次固溶处理过程中,MN1 合金晶界和晶内析出了大量的胞状和长针状的 η 相,大部分长针状 η 相平行排列,且晶界附近析出的 η 相与晶界平行或呈一定角度向晶内长大(图 2c)。而改进型 MN2 合金仅在晶界上发现了少量的胞状或平行排列的短针状的析出相,且与晶界呈一定角度生长(图 2g)。经过 720 ℃ 时效处理后,在 MN1 合

金中未观察到 γ' 相等析出相,与固溶处理的组织相比,其无明显变化(图 2d)。而在改进型 MN2 合金中可观察到大量的球状 γ' 相,弥散分布于基体上,但在短针状 η 相间存在 γ' 相的贫化区(图 2h)。

可见,MN1 合金采用了适当的缓冷工艺,可使 η 相先于 γ'/γ'' 相在晶界形核析出,在缓冷处理后观察到的晶界细小颗粒状析出相为胞状 η 相,并在随后的 820 ℃ 保温过程中, η 相继续析出长大。因此,通过控制一次固溶处理后的缓冷工艺和二次固溶处理工艺,可以控制 η 相的析出行为^[12]。改进型 MN2 合金也得到类似的结果。

图 3 为 980 ℃ 固溶处理后 4 K/min 缓冷至 820 ℃ 2 h(A HT)后的组织特征。与 820 ℃ 10 h(B HT)热处理工艺组织不同,MN1 合金中仅在晶界附近观察到胞状或长针状的 η 相,晶内除少量碳化物外未观察到其它析出相。而改进型 MN2 合金在 A HT 和 B HT 两个热处理工艺下的组织类似,只是 η 相数量较少,尺寸较小。与图 1 对比可见,经过热处理后,两种合金均得到了比较均匀的组织,项链状组织基本消除。

2.3 合金的拉伸性能

在相同二次固溶处理条件下,两种合金的抗拉强度相当,但改进型 MN2 合金的屈服强度比 MN1 合金低约 200 MPa(表 2)。同时,MN1 合金的二次固溶处理时间增加至 10 h 后,其塑性明显下降,而改进型 MN2 合金无明显变化。

GH706 合金中主要晶内强化相为 γ'' ,通过提高 Al 含量、降低 Nb 含量抑制 γ'' 相的析出,促进了 γ' 相的生成^[9,15]。因此本文 MN1 合金(GH706 合金)中主要强化相为 γ'' ,而改进型 MN2 合金主要强化相为

表2 实验GH706合金(MN1)和改进型合金(MN2)合金室温拉伸性能

Table 2 Ambient tensile properties of test alloy GH706 (MN1) and modified alloy (MN2)

合金	二次处理	YS/ MPa	TS/ MPa	EL/ %	RA/ %
MN1 (2.93Nb-0.39Al)	A(820℃ 2h)	1 017	1 235	22.8	35.0
	B(820℃ 10h)	970	1 221	8.0	13.0
MN2 (2.05Nb-1.21Al)	A(820℃ 2h)	815	1 285	20.5	27.0
	B(820℃ 10h)	833	1 321	18.3	27.5

表3 实验合金MN1和MN2 700℃拉伸性能

Table 3 Tensile properties of test alloy MN1 and MN2 at 700℃

合金	二次处理	YS/ MPa	TS/ MPa	EL/ %	RA/ %
MN1 (2.93Nb-0.39Al)	A(820℃ 2h)	673	863	24.3	29.5
	B(820℃ 10h)	690	728	29.9	26.5
MN2 (2.05Nb-1.21Al)	A(820℃ 2h)	693	880	24.5	45.8
	B(820℃ 10h)	705	720	16.3	24.5

γ' 相(图3d)。与 γ'' 相比, γ' 相与基体 γ 相之间的错配度较小,强化作用相对较弱,因此改进型MN2合金的屈服强度明显低于MN1合金,而抗拉强度主要由基体强度决定,无明显差别⁷。

图4为两种合金的室温拉伸断口形貌。可以看出,MN1合金经A HT处理后的断口呈穿沿晶混合断裂特征(图4a),而经B HT处理后为典型的沿晶断裂特征(图4b)。在镍基合金中,脆性相的析出对室温拉伸塑性影响很大而对高温拉伸塑性影响不大¹⁶。结合图2(d)可知,经过B HT处理后,MN1

合金晶界存在大量的长针状 η 相使晶界严重脆化,塑性明显下降。而改进型MN2合金中晶界 η 相形态变化不大,其未对合金的室温塑性产生明显影响,其室温拉伸断口均呈穿沿晶混合断裂特征(图4c,d)。

由表3可见,MN1和MN2合金700℃拉伸强度相当。当二次固溶时间增加至10h(B HT)后,两种合金的抗拉强度均出现下降,而屈服强度则无变化。特别指出的是,改进型MN2合金的塑性出现了明显的下降,且低于MN1(GH706)合金。

随着温度的升高,析出相对位错的钉扎作用变弱,析出相的强化作用减弱,因此两种合金的

屈服强度差距减小⁷。在820℃保温过程中, η 相会形核长大, η 相的长大主要是通过Ti、Ni、Nb等的扩散过程来完成。随着 η 相的形核长大, η 相附近的基体中会出现Ti、Nb等的贫化,Cr、Fe等的富集,在后续的时效处理过程中,就会在 η 相周围出现 γ'/γ'' 相的贫化区,此区域强度低,塑性好,因此820℃保温时间越长, η 相析出量越大,贫化区面积越大, η 相与基体结合强度越低,使得合金的抗拉强度降低^{10,14,17-18}。

图5为两种合金的700℃拉伸断口形貌。MN1合金均为穿沿晶混合断裂特征(图5a,b),其塑性无明显变化,可见 η 相的数量增多和尺寸变大并不会影响MN1合金的高温塑性。而改进型MN2合金经A HT处理(二次固溶820℃ 2h)后为穿沿晶断裂(图5c),穿晶断裂特征为主。B HT处理(二次固溶820℃ 10h)后则主要以沿晶断裂为主(图5d),结合图2(h)和图3(b)可见,随着二次固溶时间的增加,晶界短棒状和胞状的 η 相尺寸增大,同时存在较大的 γ' 相贫化区。在高温拉伸的过程中,晶界脆化产生沿晶断裂,降低了合金的塑性。可见,通过调整热处理工艺,控制晶界胞状 η 相的形态、尺寸,能够使其强化晶界,获得较高的高温性能。因此,成分改进后的MN2合金的合适热处理工艺为A热处理工艺。

2.4 合金不同温度高温拉伸性能

图6为A HT 720℃ 16h时效处理后合金的高

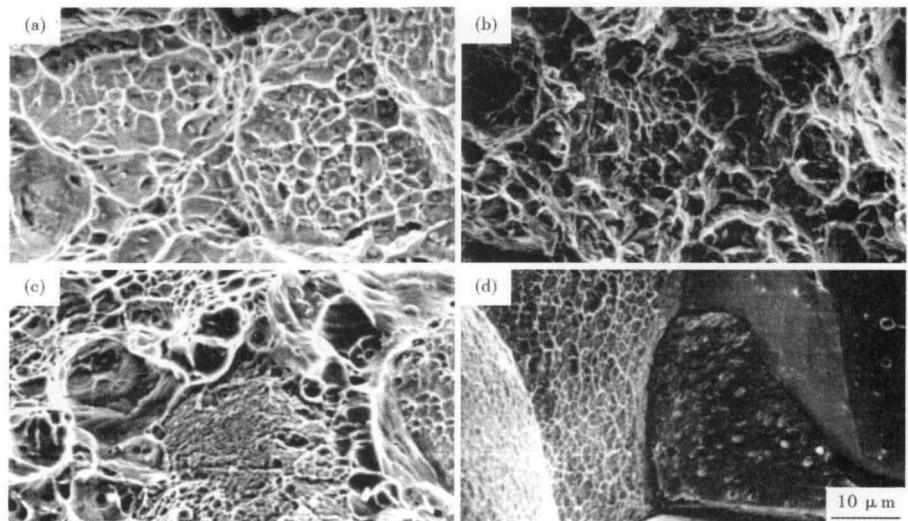


图5 试验合金MN1,2.93Nb-0.39Al(a)(b)和改进型合金MN2,2.05Nb-1.21Al(c)(d)700℃拉伸断口形貌:(a)(c)980℃ 3h,4 K/min缓冷至820℃ 2h,空冷,720℃ 16h,炉冷;(b)(d)980℃ 3h,4 K/min缓冷至820℃ 10h,空冷

Fig. 5 Morphology of 700℃ tensile fracture of test alloy MN1, 2.93Nb-0.39Al (a) (b) and MN2, 2.05Nb-1.21Al (b) (d); 980℃ 3h, 4 K/min slow cooling to 820℃ 2h (a) (c) and 10h (c) (d), air cooling

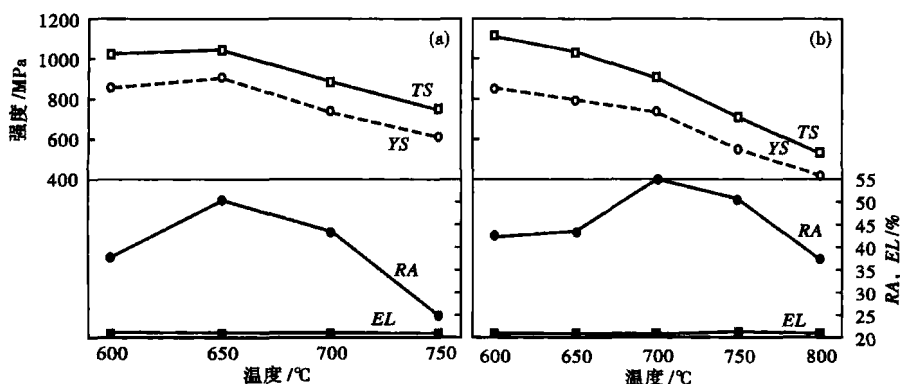


图 6 试验合金 MN1 (2.93Nb-0.39Al) (a) 和改进型合金 MN2 (2.05Nb-1.21Al) (b) 的高温拉伸性能: 980 °C 3 h, 4 K/min 缓冷至 820 °C 2 h, 空冷, 720 °C 16 h, 炉冷

Fig. 6 high temperature tensile properties of test alloy MN1 (GH706), 2.93Nb-0.39Al (a) and modified alloy MN2, 2.05Nb-1.21Al (b): 980 °C 3 h, 4 K/min slow cooling to 820 °C 2 h, air cooling, 720 °C 16 h, furnace cooling

温拉伸性能。随温度升高, MN1 合金强度略升, 当高于 650 °C 时, 其强度明显降低。而且其塑性在 650 °C 存在明显的峰值。与 MN1 合金 (2.93Nb-0.39Al) 不同, 改进型 MN2 合金 (2.05Nb-1.21Al) 的强度随温度的升高而降低, 但塑性在 700 °C 达到峰值, 其断面收缩率为 54.8% (抗拉强度 908 MPa),

参考文献

- [1] 王 钰, 董建新, 张麦仓, 等. 三种 700 °C 以上超超临界电站用过热器管材[J]. 世界钢铁, 2011(2): 26-35.
- [2] 杨华春, 林富生, 谢锡善, 等. 欧洲 700 °C 发电机组研发及 617 合金研究进展[J]. 发电设备, 2012, 26(5): 355-359.
- [3] 久保贵博, ロータ材 (TOSIX). ケーシング材 (Alloy740) 等の試作評価について[C]. 先進超超臨界圧火力発電技術開発講演会, 2011: 1.
- [4] 齊藤英治, 今野晋也, ロータ材 (FENIX700). ケーシング材 (Alloy625) 等の試作評価について[C]. 先進超超臨界圧火力発電技術開発講演会, 2011: 3.
- [5] 山本隆一, ロータ材 (LTES700R), ケーシング材 (Alloy617) 等の試作評価について[C]. 先進超超臨界圧火力発電技術開発講演会, 2011: 4.
- [6] Imano S, Sato J, Kamoshida H, et al. Material Design and Trial Manufacturing of Ni-Base Superalloy for A-USC Steam Turbine Plants [C]. 8th International NIMS-MPA-IFW-Workshop on Advances in High Temperature Materials for High Efficiency Power Plants, 2010.
- [7] 信 昕, 孙文儒, 段忠园, 等. Nb, Al 含量对 GH706 合金组织及力学性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2011, 40(11): 1946-1950.
- [8] Sou U, Mitsumori F, Junichi T, et al. Making of Alloy 706 Ingot for Gas Turbine Parts [C]. Superalloys 718, 625, 706 and Various Derivatives, the Minerals, Metals and Materials Society, 2001: 71-80.
- [9] 信 昕, 孙文儒, 程丽萍, 等. Al, Nb 含量对 GH706 合金长期时效组织及持久性能的影响[J]. 材料与冶金学报, 2010, 9(1): 62-67.
- [10] 信 昕, 孙文儒, 冯贞伟, 等. 热处理制度对 GH706 高温合金持久性能的影响[J]. 材料研究学报, 2010, 24(6): 649-654.
- [11] 高橋達也, 大崎智, 今野晋也, 等. A-USC 大型タービンロータ用 Ni-Fe 基超合金の熱間鍛造プロセス[J]. 火力原子力発電, 2011, 62(8): 594-602.
- [12] Joachim R, Martin G, Dominique D G, et al. Wrought Ni-Base Superalloys for Steam Turbine Applications Beyond 700 °C [J]. Advanced Engineering Materials, 2003, 5(7): 469-483.
- [13] Penkalla H J, Wosik J, Fischer W, et al. Structural Investigations of Candidate Materials for Turbine Disc Applications Beyond 700 °C [C]. Superalloys 718, 625, 706 and Various Derivatives, the Minerals, Metals and Materials Society, 2001: 279-290.
- [14] Matsumoto O, Honjo T, Yasumoto Y, et al. Grain Boundary Precipitates and Properties of Alloy 706 [C]. Superalloys 718, 625, 706 and Various Derivatives, the Minerals, Metals and Materials Society, 1997: 389-399.
- [15] Takahashi T, Shibata T, Taira J, et al. Compositional Modification of Alloy 706 [C]. Superalloys 718, 625, 706 and Various Derivatives, the Minerals, Metals and Materials Society, 2001: 269-278.
- [16] Henry J W. Thermal Stability of Solution Strengthened and Age Hardenable Nickel Based Alloys for Advanced Ultrasupercritical Coal Fired Power Plant Boiler and Turbine Components [C]. The 4th Symposium on Heat Resistant Steel and Alloys Used for High Efficiency USC Power Plants, 2011: 1-5.
- [17] Takashi S, Tatsuya T, Junichi T, et al. Superalloy 706 Large Forgings by Esr706 [C]. Superalloys 718, 625, 706 and Various Derivatives, the Minerals, Metals and Materials Society, 2001: 161-172.
- [18] 李秀艳, 张 建, 戎利建, 等. Fe-Ni 基合金中次生 η 相的析出机理[J]. 材料研究学报, 2006, 20(2): 113-119.

白亚冠 (1987-), 男, 硕士, 助理工程师, 2009 年哈尔滨工业大学毕业, 高温材料研发。

收稿日期: 2013-02-27

比 MN1 合金在 650 °C 的峰值高近 5%。两种合金在断面收缩率峰值温度的断口形貌主要为穿晶断裂。当温度继续升高后, 断口呈现明显的穿沿晶混合断裂特征。可见改进型 MN2 合金在 700 °C 具有良好的强塑性配合, 其可用于目标服役温度 700 °C。

3 结论

(1) 在合金 GH706 的基础上, 提高 Al 含量降低 Nb 含量, 使 γ' 相大量析出。

(2) 晶界 η 相的含量与形态对合金的拉伸性能有较大的影响, 采用缓冷工艺和二次固溶处理控制晶界 η 相的析出, 能够提高合金的高温性能。

(3) 改进型 MN2 合金 (2.05Nb-1.21Al) 的高温塑性随温度的增高而增加, 当温度超过 700 °C 后, 迅速降低, 此合金在 700 °C 具有良好的强塑性配合。