

Ti 和/或 Nb 对高温合金 25Cr37Ni0.6Nb 组织和力学性能的影响

陈道凤¹ 郑宏光² 马天军² 单爱党¹

(1 上海交通大学材料科学与工程学院, 上海 200240; 2 宝山钢铁股份有限公司研究院, 上海 201900)

摘要 研究了 150 kg 真空感应炉冶炼并轧成 30 mm 板的 0.05C-25Cr-37Ni-0.6Nb(0.6Nb), 0.05C-25Cr-37Ni-0.6Nb-0.6Ti(0.6Nb-0.6Ti) 和 0.05C-25Cr-37Ni-1.8Nb(1.8Nb) 3 组合金 1 160 ~ 1 220 °C 1 h 空冷固溶处理的组织和性能。结果表明, 与 0.6Nb 合金相比加 Ti 的(0.6Nb-0.6Ti) 合金的晶粒明显粗化, 析出相主要为微米级 Ti(CN), 室温强度降低, 760 °C 蠕变性能降低; 增加 Nb 含量的 1.8Nb 合金的晶粒细化, 析出相主要为纳米级 Nb(CN), 室温强度和蠕变性能没有明显变化。

关键词 25Cr37Ni0.6Nb 高温合金 Ti Nb 固溶处理 析出相 晶粒粗化

Effect of Ti and/or Nb on Structure and Mechanical Properties of High Temperature Alloy 25Cr37Ni0.6Nb

Chen Daofeng¹, Zheng Hongguang², Ma Tianjun² and Shan Aidang¹

(1 School of Material Science and Engineering, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240;

2 Research Institute, Baoshan Iron and Steel Co Ltd, Shanghai 201900)

Abstract The structure and properties of three alloys 0.05C-25Cr-37Ni-0.6Nb(0.6Nb), 0.05C-25Cr-37Ni-0.6Nb-0.6Ti(0.6Nb-0.6Ti) and 0.05C-25Cr-37Ni-1.8Nb(1.8Nb) melted by 150 kg vacuum induction furnace, rolled to 30 mm plate and solid-solution-treated at 1 160 ~ 1 220 °C for 1 h, air cooling have been studied. Results show that as compared with 0.6Nb alloy, the grains in 0.6Nb-0.6Ti alloy added Ti obviously coarsen, the main precipitates are micrometer-scale Ti(CN), the ambient strength and creep behavior at 760 °C of 0.6Nb-0.6Ti alloy decrease; the 1.8Nb alloy got a raise in Nb content, the grains fine, the main precipitates are nanometer-scale Nb(CN), the ambient strength and creep behavior are not obviously changes.

Material Index High Temperature Alloy 25Cr37Ni0.6Nb, Ti, Nb, Solid-Solution Treatment, Precipitates, Grain Coarsening

0.05C-25Cr-37Ni-0.7Nb-3.0Co HR120(UNS08120) 是一种固溶强化的耐热合金, 有较高的高温强度也有优良的抗碳化和抗硫化性能。该合金在发电和化学处理中有很好的应用, 如条框热处理篮、辐射管、换热器、废物燃烧炉等, 在垃圾焚烧工业和压缩热交换器中应用广泛^[1-3]。随实验温度的提高, 该合金疲劳寿命降低, 疲劳寿命的降低是氧化和动态应力时效(DSA)过程, 疲劳裂纹的生长和传播主要以穿晶方式进行^[4-6]。且实验温度超过 761 °C 后析出第二相粒子, 粒子加剧疲劳硬化, 降低疲劳寿命。HR120 合金有高的蠕变强度, 好的蠕变韧性和热稳定性, 另外蠕变试样和时效试样中均析出了 M₂₃C₆ 和 CrNb^[7]。HR120 合金在 700 ~ 750 °C 有较好的抗蠕变性能, 比标准商用 347 不锈钢箔有更划算的性能升级^[8-10]。但前人的工作中较少涉及成分对合金性能影响的研究。为了进一步深入了解高温合金 0.05C-25Cr-37Ni-0.6Nb, 研究了合金元素 Ti 和 Nb 对合金的组织和性能的影响。试验合金的成分在

HR120(UNS08120)成分基础上略微进行了调整, 具体成分见表 1。

1 试验材料和方法

炉号分别为 A(基准合金试样)、B(添加 0.6% Ti)及 C(多加 1.2% Nb), 3 组试样成分(表 1)。试验合金冶炼在实验室进行, 加 N 方法是向钢液中加入 CrN 合金。冶炼采用 150 kg 真空感应炉, 钢锭共 3 个。将钢锭在热轧机上轧至 30 mm(厚) × 230 mm(宽)。将轧态合金在固溶温度为 1 160、1 180、1 200、1 220 °C 下保温 1 h 并空冷, 分别得到 4 组试样, 并标号 A1-A4、B1-B4、C1-C4, 共 12 组试样。

2 试验结果

2.1 3 组试验合金晶粒尺寸和析出相

1 160 °C 固溶处理后, A、B、C 三组合金的晶粒尺寸分别为 89、174、32 μm [图 1(a₁, b₁, c₁)]。1 220 °C 固溶处理后, A、B、C 三组合金的晶粒尺寸分别为 198、225、110 μm [图 1(a₂, b₂, c₂)]。从图 1

表 1 3 组试样和 HR120 合金的化学成分 / %
Table 1 Analysis of three test alloys and HR120 alloy / %

合金	C	Mn	Si	Ni	Cr	Mo	W	Al	Nb	B	N	Ti	Co
A (0.6Nb)	0.05	0.7	0.6	37.0	25.0	2.5	2.5	0.10	0.6	0.004	0.10	-	
B (0.6Nb-0.07Ti)	0.05	0.7	0.6	37.0	25.0	2.5	2.5	0.10	0.6	0.004	0.10	0.6	
C (1.8Nb)	0.05	0.7	0.6	37.0	25.0	2.5	2.5	0.10	1.8	0.004	0.10	-	
HR120	0.05	0.7	0.6	37.0	25.0	2.5*2.5*	0.10	0.7	0.004	0.20		3.0*	

注:HR120 * 合金中表示最大含量。

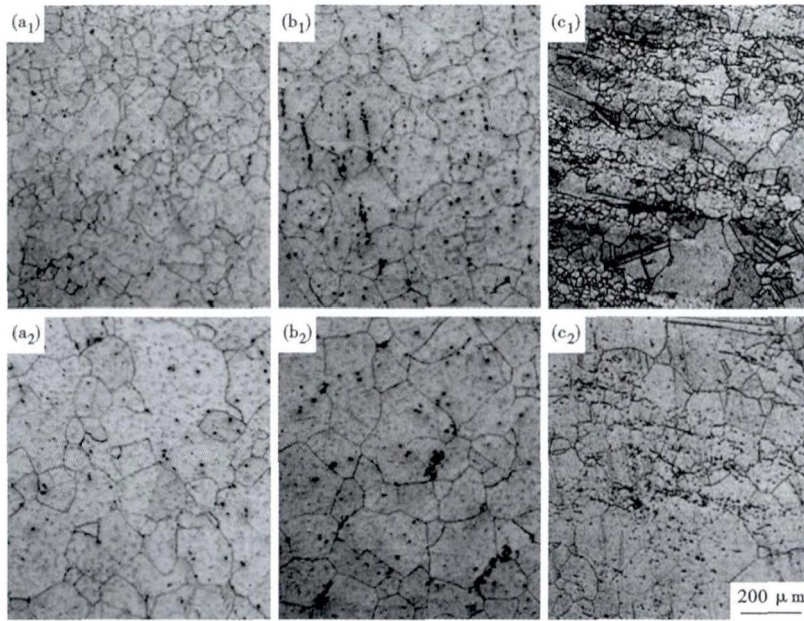


图 1 3 组合金在 1160 °C (a₁, b₁, c₁) 和 1220 °C (a₂, b₂, c₂) 60 min 固溶处理的组织形貌: (a₁) (a₂) A 合金 (0.6Nb); (b₁) (b₂) B 合金 (0.6Nb-0.6Ti); (c₁) (c₂) C 合金 (1.8Nb)

Fig. 1 Morphology of structure of three test alloys solid-solution-treated at 1160 °C (a₁, b₁, c₁) and 1220 °C (a₂, b₂, c₂) for 60 min, (a₁) (a₂) alloy A (0.6Nb); (b₁) (b₂) alloy B (0.6Nb-0.6Ti); (c₁) (c₂) alloy C (1.8Nb)

表 2 3 组合金在不同固溶温度处理后的晶粒尺寸 / μm

Table 2 Grain sizes of three test alloys solid-solution treated at different temperature / μm

温度 / °C	A (0.6Nb)	B (0.6Nb-0.6Ti)	C (1.8Nb)
1160	89	174	32
1180	127	190	90
1200	156	202	105
1220	198	225	110

和表 2 中可以看出随着固溶温度升高,3 组成分合金的试样晶粒均明显长大。B 组合金晶粒尺寸比 A 组大,C 组合金晶粒尺寸比 A 组小。说明添加 Ti 后,晶粒粗化,而提高 Nb 含量后,晶粒细化。

A 组合金经过固溶处理后,组织中有大量微米级 Nb(CN) 析出相,Nb(CN) 形状呈圆形或长椭圆

形,均匀分布在晶内和晶界上,尺寸在 1 ~ 3 μm。晶界缝隙间有片状 M₂₃C₆。图 2(1) 是 A 组合金试样在 1160 °C 固溶 60 min 后 SEM 电镜下组织图的典型图片。

B 组合金经过固溶处理后,除有些 Nb(CN),合金中观察到较多的微米级

的 Ti(CN)。Ti(CN) 形状较规则,均匀分布在晶内和晶界上,尺寸在 5 ~ 10 μm。晶界缝隙间有片状 M₂₃C₆。图 2(2) 是 B 组合金试样在 1160 °C 固溶 60 min 后 SEM 电镜下的组织图的典型图片。对比 A 组合金,说明添加了 Ti 后,合金中析出相主要为 Ti(CN),且尺寸较大。

C 组合金经过固溶处理后,组织内除有一些微米级 Nb(CN) 析出相,晶界有片层状 M₂₃C₆,还有较多纳米级 Nb(CN) 析出相。合金试样在晶内和晶界上均有尺寸为 50 ~ 200 nm 的 Nb(CN),尤其大量分布在晶界附近。图 2(3) 是 C 组合金试样经过 1160 °C 固溶 60 min 后在 TEM 电镜下观察到的 Nb(CN) 形貌的典型图片。对比 A 组合金,说明合金中提高 Nb 含量后,合金内形成大量细小弥散的 Nb(CN),尺寸为纳米级。

2.2 3 组试样合金的力学性能

从图 3 中可知,B 组合金室温强度较 A 组相比明显降低。1160 °C 固溶处理后,A 组合金抗拉强度为 754.5 MPa,B 组合金抗拉强度为 696.5 MPa,比 A 组低 58 MPa;A 组合金屈服强度为 349 MPa,B 组合金屈服强度为 283.5 MPa,比 A 组低 65.5 MPa。其他固溶温度下情况类似,B 组合金抗拉强度和屈服强度均比 A 组低。B 组合金塑性比 A 组略有提高。说明合金中添加 Ti 使得室温抗拉强度和屈服强度有所降低,塑性基本不变。

C 组合金室温性能与 A 组相差不大。说明合金中提高 Nb 含量对室温抗拉强度、屈服强度和塑性

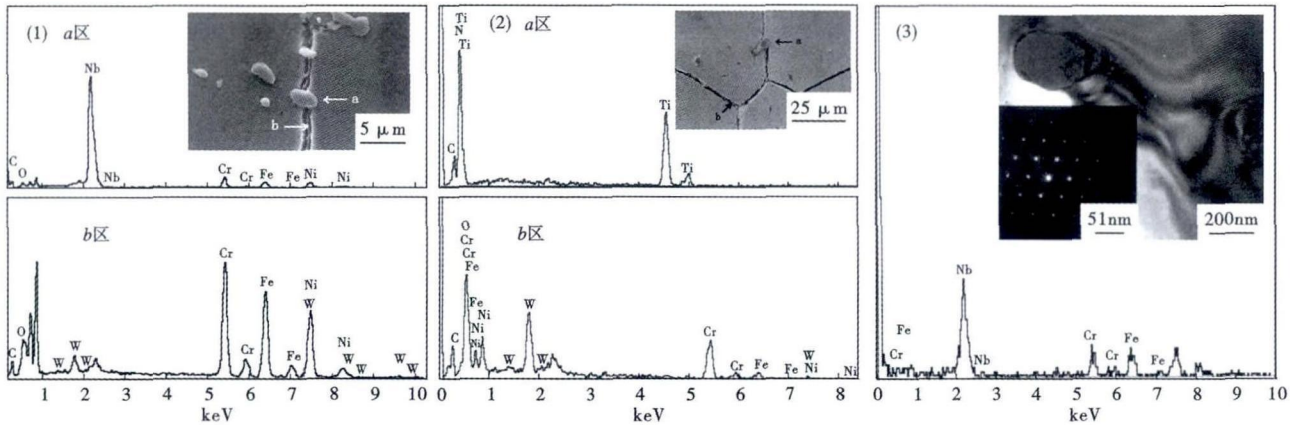


图2 1160 °C 60 min 固溶处理的(1)A 合金(0.6Nb), (2)B 合金(0.6Nb-0.6Ti)和(3)C 合金(1.8Nb)的析出相形貌和能谱分析, SEM

Fig.2 Morphology of precipitates and energy dispersive spectrum (EDS) analysis of (1) alloy A (0.6Nb), (2) alloy B (0.6Nb-0.6Ti) and (3) alloy C (1.8Nb) solid-solution-treated at 1160 °C for 60 min, SEM

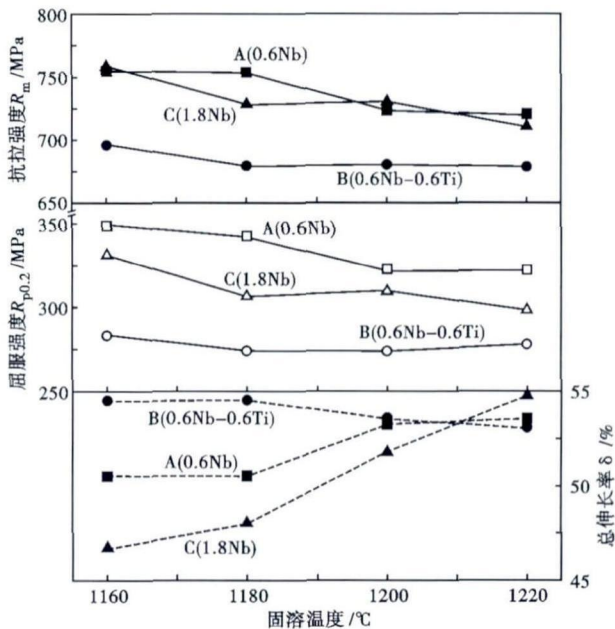


图3 Nb、Ti 对3 组合金室温拉伸性能和蠕变特性的影响
Fig.3 Effect of Nb and Ti on ambient tensile properties of three test alloys

均无显著影响。

图4 为3 组合金经过不同温度固溶后在 760 °C, 100 MPa 下拉伸 100 h 的蠕变结果。由图4 可知, 4 组固溶温度处理后, C 组合金蠕变特性与 A 组几乎相同, 差别仅在 1% 左右。B 组合金蠕变 ϵ_p 值明显比 A 组高, 如 1160 °C 固溶处理后, A、B 组合金的蠕变 ϵ_p 值分别为 1.16% 和 5.8%; 1220 °C 固溶后, A、B 组合金的蠕变 ϵ_p 值分别为 0.63% 和 4.54%。这表明, 添加 Ti 元素的 B 组合金的蠕变性能下降。Nb 含量提高后的 C 组合金, 蠕变性能几乎

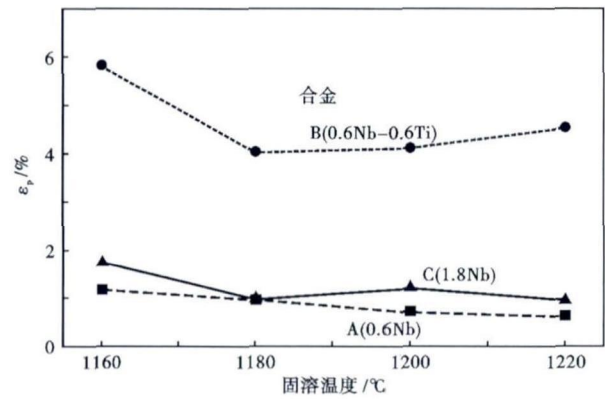


图4 Nb、Ti 对3 组合金蠕变性能的影响
Fig.4 Effect of Nb and Ti on creep behavior of three test alloys

不变。

3 结果分析与讨论

3.1 Nb、Ti 对晶粒尺寸的影响

B 组合金中添加 Ti 后晶粒粗化。晶粒粗化归结于析出相粒子钉扎晶界^[11]。根据 Gladman 模型^[12], 析出相体积分数减小、析出相尺寸增大以及晶粒不均匀因子降低, 均使得晶粒尺寸增大。合金在固溶处理过程中, 析出相粒子发生 Ostwald 熟化, 即尺寸较小的粒子逐渐溶解, 尺寸较大的粒子进一步长大。假如熟化前后析出相体积分数不变, 这也会导致晶粒尺寸增大。A 组合金析出相 Nb(CN) 尺寸为 1~3 μm, B 组合金的析出相 Ti(CN) 尺寸为 5~10 μm, B 组合金中析出相尺寸比 A 组大, 因此 B 组合金的晶粒尺寸与 A 组合金晶粒尺寸相比增加。

C 组合金提高 Nb 含量后晶粒细化。这是由于提高 Nb 含量后, Nb/C 比提高, 使得合金在固溶处理

表 3 3 组合金析出相的析出温度 / °C

Table 3 Precipitated temperature of precipitates in three test alloys / °C

合金	TiN	TiC	NbN	NbC
A(0.6Nb)	-	-	1 410(液态)	1 325(固态)
B(0.6Nb-0.6Ti)	1 975.9(液态)	-	-	1 325(固态)
C(1.8Nb)	-	-	1 540(液态)	(凝固过程)

后的冷却过程中形成了纳米级的二次析出相 Nb(CN)。析出相数量越多,粒子尺寸越小,晶界钉扎力越大,对晶界钉扎作用越强,细化晶粒效果越明显^[13]。

3.2 Nb、Ti 对析出相的影响

表 3 是根据析出相在奥氏体中固溶积公式^[14]计算的 3 组合金中析出相析出温度。A、C 组合金析出相均为液态中析出的微米级 Nb(CN),和 B 组合金析出相为液态中析出微米级 Ti(CN)。另外 C 组合金 Nb 含量较高,在固溶过程中,合金中部分微米级 Nb(CN)先溶解,在后续冷却过程中再从固态中析出纳米级 Nb(CN),因此 C 组合金中析出 Nb(CN)既有微米级也有纳米级。

3.3 Nb、Ti 对合金室温性能和蠕变性能的影响

B 组合金的室温强度与 A 组相比有所降低,原因是 Ti 元素的增加,使得合金晶粒粗化,尺寸急剧增大,显著降低了室温强度,使得塑性略有提高。

B 组合金的蠕变性能较 A 组相比有所降低,主

要原因是,B 组合金晶粒尺寸较大,裂纹加速萌生。与 A 组合金相比,B 组合金晶粒直径更大,晶粒尺寸较大的组织形变较不均匀,应变集中较大以及晶内孪晶会加速裂纹萌生。基于同样的理由,裂纹扩展速率相对较高^[15]。

合金粗大时,裂纹在扩展过程中不易遇到晶粒交叉点,不易产生二次裂纹,二次裂纹在扩展过程中能消耗更多能量,由于能量未被二次裂纹扩展过程消耗掉,使得合金应力集中较大,裂纹扩展速率增大。

C 组合金的室温性能和蠕变性能与 A 组相比略有降低,但不明显。原因是 A 和 C 组合金晶粒尺寸变化不明显,析出相变化也不明显。

4 结论

(1) 试验合金在 1 160 ~ 1 220 °C 固溶范围内,添加 Ti 的元素,合金晶粒粗化。增加 Nb 的含量,合金晶粒细化。

(2) 试验合金添加 Ti 元素,析出相主要为微米级的 Ti(CN),合金室温强度降低,塑性提高。增加 Nb 的含量,析出相主要为纳米级的 Nb(CN),合金室温性能几乎不变。添加 Ti 元素,合金蠕变变形增大明显,蠕变性能降低明显。增加 Nb 的含量,合金蠕变性能几乎不变。

参考文献

- [1] International H. Haynes HR-120 Alloy Brochure; No. H-3125E[EB/OL][Z].
- [2] 陈恭琨. 哈氏合金: 解决有害垃圾处理设备腐蚀问题的最佳选择(高温腐蚀部分)[J]. 上海化工, 2005, 30(9): 51-53.
- [3] Maziasz P J, Pint B A, Shingledecker J P, et al. Advanced Alloys for Compact, High-efficiency, High-temperature Heat-exchangers [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2007, 32(16): 3622-3630.
- [4] Chen L J, Liaw P K, Wang H, et al. Cyclic Deformation Behavior of HAYNES® HR-120® Superalloy Under Low-cycle Fatigue Loading [J]. Mechanics of Materials, 2004, 36(1): 85-98.
- [5] Chen L J, Liaw P K, McDaniel R L, et al. The Low-cycle Fatigue and Fatigue-crack-growth Behavior of HAYNES® HR-120 Alloy [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2003, 34(7): 1451-1460.
- [6] He Y H, Chen L J, Liaw P K, et al. Low-cycle Fatigue Behavior of HAYNES® HR-120® Alloy [J]. International Journal of Fatigue, 2002, 24(9): 931-942.
- [7] Srivastava S K, Lai G Y, Warner T L. Creep-rupture Behavior of an Fe-Ni-Cr-Nb-N Alloy (HR-120 Alloy) [J]. Heat Resistant Materials II, 1995: 495-502.
- [8] Aquaro D, Pieve M. High Temperature Heat Exchangers for Power Plants: Performance of Advanced Metallic Recuperators [J]. Applied Thermal Engineering, 2007, 27(2): 389-400.
- [9] Maziasz P J, Pint B A, Shingledecker J P, et al. Austenitic Stainless and Alloys with Improved High-temperature Performance for Advanced Microturbine Recuperators [Z]. ASME, 2004.
- [10] Omatete O O, Maziasz P J, Pint B A, et al. Assessment of Recuperator Materials for Microturbines [J]. ORNL/TM-2000-304, 2000.
- [11] Cuddy L J, Raley J C. Austenite Grain Coarsening in Microalloyed Steels [J]. Metallurgical Transactions, 1983, 14(10): 1989-1995.
- [12] Gladman T. On the Theory of the Effect of Precipitate Particles on Grain Growth in Metals [J]. Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences, 1966, 294(1438): 298-309.
- [13] 刘 微, 王立群, 陈新旺. 含铌钢第二相粒子固溶析出规律研究 [J]. 山东冶金, 2004, 26(增刊): 170-172.
- [14] 雍岐龙. 钢铁材料中的第二相 [M]. 北京: 中国金属学会特殊钢分会, 2006.
- [15] 宋晓国. GH4169 合金高温低周疲劳及蠕变性能研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2007.

陈道凤(1989-), 女, 硕士研究生(上海交通大学), 2011 年华东理工大学(本科)毕业, 金属材料研究。

E-mail: chendaofengsiylon@gmail.com

收稿日期: 2013-09-17