镍基高温合金 690 的研究现状

岳天宇,温东旭,李建军,郑志镇

(华中科技大学 材料科学与工程学院 材料成形与模具技术国家重点实验室,武汉 430074)

摘要:690 合金是一种面心立方结构的镍基高温合金,具有优异的高温力学性能和耐腐蚀性能,被广泛应用 于核电、石油化工和航空航天等领域。文中对690 合金的微观组织演化、热成形特性、高温失塑裂纹和耐 应力腐蚀性能等方面的研究现状进行了总结分析。目前,部分合金元素对690 合金组织性能的影响较为复 杂,成形工艺参数对690 合金高温变形行为和微观组织演化行为的影响规律尚未探明,690 合金高温失塑裂 纹和应力腐蚀裂纹缺陷的形成机理尚未掌握。建议后续690 合金的研究重点应集中在确定合金元素的含量 范围,复杂零部件热成形工艺全流程精确建模以及探究高温失塑裂纹和应力腐蚀开裂形成机制等方面。

关键词: 690 合金; 微观组织; 动态再结晶; 高温失塑裂纹; 应力腐蚀

DOI: 10.3969/j.issn.1674-6457.2021.01.003

中图分类号: TG142.2 文献标识码: A 文章编号: 1674-6457(2021)01-0026-09

Research Progress in Nickel-based Superalloy 690

YUE Tian-yu, WEN Dong-xu, LI Jian-jun, ZHENG Zhi-zhen

(State Key Laboratory of Materials Processing and Die & Mould Technology, School of Materials Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

ABSTRACT: Superalloy 690 is a nickel-based superalloy with a face-centered cubic structure. Due to the excellent mechanical properties and corrosion resistance at high temperatures, superalloy 690 is widely used in the nuclear power, petrochemical engineering, aerospace and other fields. The work comprehensively reviewed the research progress in microstructure evolution, hot forming characteristics, ductility dip cracking at high temperature and corrosion resistance of superalloy 690. The effects of alloying elements on the microstructure and mechanical properties are very complicated. Moreover, the effects of hot forming processing parameters on the hot deformation behaviors and microstructure evolution still need to be clarified. Additionally, the formation mechanisms of ductility dip cracking at high temperature and stress corrosion cracking need to be further investigated. In the following study, determining the content range of alloying elements, precisely modeling the hot forming process of complex components and exploring the cracking formation mechanism should be the research focus in superalloy 690.

KEY WORDS: superalloy 690; microstructure; dynamic recrystallization; ductility dip cracking at high temperature; stress corrosion

核能作为一种高效、清洁的能源已受到世界各国 的高度重视和大力发展。统计数据显示,2018 年全 球核发电量达到 2563 TWh^[1]。在核能的应用中,蒸 汽发生器传热管材料的选择非常重要^[2]。20 世纪 70 年代之前,国际上广泛使用600合金作为蒸汽发生器 传热管的制造材料,但在长时间的应用中发现600合

收稿日期: 2020-08-24

基金项目:国家重点研发计划(2018YFB1106505, 2018YFB1106501);国家自然科学基金(51905190, 52075197);中 央高校基本科研业务费(2019kfyXJJS001)

作者简介:岳天宇(1995—),男,硕士生,主要研究方向为高温合金的电弧增材与锻造复合制造。

通讯作者:温东旭(1987-),男,博士,讲师,主要研究方向为金属塑性成形与增材制造。

金易发生腐蚀开裂,严重影响核电站的安全运行。在 600 合金的基础上,进一步提高铬含量,开发出了在 各种水环境中抗腐蚀性能优异的 690 合金,目前已经 成为核电站新一代蒸汽发生器的主要用材。

文中详细介绍了 690 合金的合金元素、微观组织 演化、热成形特性、高温失塑裂纹、耐应力腐蚀性能 等方面的研究现状。同时,对研究热点和尚无定论的 研究内容进行了总结,为今后更好地应用 690 合金提 供了参考和建议。

1 合金元素研究

690 合金的基体是 y 奥氏体,能够固溶大量合金 元素。这些合金元素可通过减少堆垛层错能的方式来 阻碍位错的移动,进而达到固溶强化的目的,其主要 元素是 Ni, Cr, Fe, C,微量元素包括 Nb, Mn, B, Mo, Ti, S, P, N 等。这些元素对合金的力学性能 和耐腐蚀性能有很大影响。

C 元素。C 元素有助于细化晶粒^[3-4],这是因为 高碳含量会使合金中出现较多的未溶一次碳化物,这 些碳化物一方面在再结晶形核阶段更易诱导形核,同 时降低界面自由能,降低晶界迁移的驱动力,从而抑 制晶粒长大,另一方面也起到对晶界的钉扎作用,减 小了晶粒尺寸。碳含量过高会导致大量富铬碳化物析 出^[5],降低 Cr 含量,不利于合金的耐腐蚀性能。

Nb 元素。Nb 元素可以与 C 元素形成碳化物,改 善晶界形貌,增加熔敷金属塑性,降低高温失塑裂纹 敏感性^[6]。过多的 Nb 元素会增加焊件凝固裂纹的敏 感性,然而,研究人员发现由 Nb 元素和 Ni 元素形 成的低熔点共晶相将在凝固过程中回填裂纹,减少裂 纹的发生^[7-8]。

Mo 元素。Mo 元素和 Nb 元素具有协同作用, Mo 元素可以提高焊件中共晶相对晶界的润湿性,促进 共晶相对裂纹的回填效果,降低焊件热裂纹敏感性^[8]。

Mn 元素。Mn 元素可以增加 690 合金堆焊件的 塑性,提高其抗裂性^[9]。

Ti 元素。Ti 元素可以与 C 元素形成碳化物,钉 扎晶界,提高合金的抗开裂性能。此外,Ti 会使焊缝 组织从柱状晶变为等轴晶,并减小一次枝晶臂间距, 提高焊缝的强度,但 690 合金焊丝中高含量的 Ti 会 降低焊池的流动性,不利于合金的焊接加工^[10]。

B 元素。B 元素有助于细化晶粒^[11],但是,B 元 素在焊接过程中会形成大且连续的晶间硼化物,降低 拉伸强度^[12]。

N 元素。N 元素可以减少析出相数量并使其分布 变得弥散,提高合金的耐腐蚀性能^[13],但含量过高也 会形成大量的氮化物夹杂物,不利于合金的力学性能。

S, P 元素。S 元素和 P 元素会偏析在晶界,降低晶界处化学键的电子密度,导致晶界变脆并降低

690 合金的塑性和强度^[14]。

综上所述,合金元素对于 690 合金的应用性能有 着极大的影响,但部分元素的影响规律仍未完全探 明,但可以肯定的是,每种元素都有一个合理的含量 范围。后续的研究应进一步确定各元素的含量范围。

2 微观组织演化研究

合金在加工和应用过程中,发生的微观组织演化 主要是第二相的析出和动态再结晶过程,这些演化对 合金的应用性能有很大的影响。研究人员对 690 合金 的析出相和动态再结晶过程进行了广泛的研究,以便 于能够更好地发挥 690 合金的优异性能。

2.1 析出相研究

690 合金的合金化程度很高,在加工与应用中会 析出一些第二相,其常见的析出相是富铬的 M₂₃C₆。 M₂₃C₆的形态和析出位置对 690 合金的力学性能和耐 腐蚀性能有很大影响。近些年,研究人员对其特征和 影响因素做了广泛研究。

2.1.1 M23C6特征

 $M_{23}C_6$ 具有面心立方结构,其晶格常数为1.06 nm, 是奥氏体基体的3倍,且与奥氏体基体具有立方-立 方取向关系^[15]。在析出位置方面,一些研究者认为 $M_{23}C_6$ 是在晶界处于高指数面的一侧晶粒中析出,但 为了降低总自由能,其与基体的界面会变得平直, 并处于低指数面上^[16]。 $M_{23}C_6$ 的生长机理取决于析 出位置。在非共格界面上, $M_{23}C_6$ 从基体相转变,而 在共格界面上,则是从过渡相转变的,过渡相具有 六方晶体结构,并且与基体和 $M_{23}C_6$ 具有共格取向 关系^[17]。

2.1.2 M23C6析出行为影响因素

在化学元素组成方面, $M_{23}C_6$ 的主要组成元素为 Cr 和 C,显而易见的是当这两种合金元素含量较高时,析出的 $M_{23}C_6$ 会变得更加粗大,且分布得更加连续。作为 690 合金中的主要元素之一的 Fe,其含量并不会影响 $M_{23}C_6$ 的析出行为^[18]。

在工艺方面, $M_{23}C_6$ 的析出行为主要受热处理工艺的影响。通过固溶退火处理, $M_{23}C_6$ 会溶解回奥氏体基体中,而再通过时效热处理,可以使 $M_{23}C_6$ 重新在晶界上析出,因此,通过控制时效热处理的温度和时间,可以控制 $M_{23}C_6$ 的形貌和位置分布。随着时效时间的延长和温度的升高, $M_{23}C_6$ 将变得粗大,其间距也将变大^[19–20]。Kai等^[21]通过一系列的热处理实验,得到了如表1所示的碳化物尺寸和分布随热处理温度和持续时间的变化情况。此外,通过绘制如图1所示的 690 合金时间-温度-析出曲线,可以发现 $M_{23}C_6$ 析出的最佳条件是中等温度^[22]。

	表 1	不同热处理温度下, Inconel 690 合金中碳						
	化物形态随时间变化情况 ^[21]							
Tab.1 Carbide morphology of Inconel 690 after								
	various heat treatments							

温度/℃	细小且 分散	细小且 半连续	大且 半连续	粗大且 分散
538	48~100	200		
600	5	10~48	100	215
700	1	5~10	24~48	100
800			1	10





Fig.1 Time-temperature-precipitation curve of alloy 690 tubes for carbon content of 0.013%

在晶界特征方面, $M_{23}C_6$ 的析出行为受晶界能的 控制,其尺寸随所在晶界的晶界能的增大而增大,即 随着晶界取向差的增加而增大^[23],因此,能够改变晶 界能的工艺都会影响 $M_{23}C_6$ 的析出行为。例如 LI Hui 等^[24]发现,对 690 合金施加预应变会导致位错堆积在 晶界上,增加晶界能量,从而增大析出的 $M_{23}C_6$ 的尺 寸。此外,在三晶交界处,相邻晶界的晶界能(即晶 界的 Σ 值)也会影响晶界上 $M_{23}C_6$ 的析出行为,如图 2 所示,当相邻晶界的 Σ 值较高时,与之相邻的另一 晶界上析出的 $M_{23}C_6$ 尺寸就较大^[25–26]。



2.2 动态再结晶行为研究

690 合金在加工制造过程中会发生动态再结晶 (Dynamic recrystallization, DRX)。690 合金的最终 微观结构和应用性能很大程度上取决于动态再结晶 过程。

2.2.1 机制

690 合金动态再结晶的主要机制是原始晶界凸起 成核的不连续动态再结晶机制(Discontinuous dynamic recrystallization, DDRX),而由新晶粒通过亚 晶逐渐转动而形成的连续动态再结晶机制(Continuous dynamic recrystallization, CDRX)则起辅助作用^[27]。 连续动态再结晶机制的辅助作用与应变速率有关。通 常情况下,如果晶界属于中等角度晶界(晶界取向差 在 10° - 15° 之间),则会发生连续动态再结晶。SHI Zhao-xia 等^[28]通过中等角度晶界的数量来反映连续 动态再结晶机制起到的作用,发现当应变速率较小时 (< $0.1 s^{-1}$),连续动态再结晶机制的作用随应变率的 增加而增强,而当应变率较高时(> $0.1 s^{-1}$),连续动 态再结晶机制的作用则随应变率的增加而减弱。

2.2.2 影响因素与建模

动态再结晶过程主要受加工工艺和微观组织两 个因素的影响。在加工工艺方面,温度的升高会增大 动态再结晶分数和动态再结晶晶粒尺寸,这是因为温 度的升高会增加晶界的迁移能力,从而增加动态再结 晶的成核速率和生长速率^[29]。应变速率对动态再结晶 过程的影响则比较复杂,这是因为应变速率决定了高 温变形的时间,对动态再结晶的晶粒尺寸而言,温度 升高的促进作用和应变速率增加的抑制作用存在竞 争机制^[30]。

在微观组织方面,细小的初始晶粒尺寸有利于动态再结晶的发生,其原因在于合金热成形过程的流变应力会随着晶粒尺寸的减小而降低,这使合金在低应变条件下就能够发生动态再结晶^[31]。合金元素和析出相也会影响动态再结晶过程。当合金元素偏析在晶界上时,动态再结晶成核速率增加^[32]。析出相可以钉扎晶界,阻碍晶界滑移,抑制动态再结晶后的晶粒长大^[33]。

动态再结晶过程影响着 690 合金的应用性能, 有必要对其进行准确预测。可以通过 Avrami 方程建 立动态再结晶动力学模型^[29],还可以通过绘制热加 工图确定有利于动态再结晶的加工参数^[33]。此外, GALINDO-NAVA E I 等^[34]提出了一种新模型,该模 型可以计算出晶粒尺寸和动态再结晶分数随应变的 分布函数,并描述析出相对晶粒长大的影响。可以 发现,690 合金在不同变形条件下的动态再结晶机制 非常复杂,影响因素也很多。如何准确预测加工过 程中的动态再结晶变化将会是未来 690 合金的研究 热点。

3 热成形研究

3.1 特性

热成形是制造 690 合金传热管的重要步骤,许多 研究人员已经研究了 690 合金的热成形特性。普遍认 为,在热成形过程中,690 合金的真实应力-应变曲线 具有图 3 所示的形状^[29]。



图 3 690 合金在应变速率为 0.1 s⁻¹,真应变为 0.7 时的真实应力-应变曲线^[29]

Fig.3 True stress-strain curves of alloy 690 deformed to a true strain of 0.7 with strain rate of 0.1 s⁻¹

由图 3 可知,690 合金的高温变形行为分为两个 阶段。在初始阶段,应力随着应变的增加而增加到最 大值,随后应力保持稳定或随应变的增加而略有减 小。这表明,在高温变形过程中会发生加工硬化和动 态软化。最终,应力趋于稳定是这两个过程之间竞争 的结果。

3.2 影响因素

在加工工艺参数方面,温度的降低和应变速率的 增加会增大热成形中的应力峰值^[33,35]。这是因为位错 密度会随着应变率的增加和温度的降低而增大,同时 仅在室温下观察到孪晶的存在,且随着应变速率的增 加,孪晶数量增多且排列得更加均匀。这表明了温度 的降低和应变速率的增加会增大热成形中的加工硬 化效应^[35]。

在微观组织方面,较小的初始晶粒尺寸会降低热 成形抗力,其原因在于与粗大的晶粒相比,细小晶粒 提供了更多晶界,从而为热成形的动态再结晶过程提 供了更多的成核位置^[31]。另外,等轴枝晶样品在热成 形后具有最大的动态再结晶组织比例,有利于提高 690 合金的热成形性能^[36]。

在化学成分方面,大多数合金元素会增加活化 能,加剧晶格畸变的程度,增加应力,但 Al 的原子 半径小于 Ni 的原子半径,这会导致晶格松弛,降低 加工硬化水平^[37]。此外,合金元素还能通过降低堆垛 层错能来影响热成形过程^[38]。V和 Co在 0~1173 K 的温度范围内会降低堆垛层错能,而 Hf, Mo, Nb, Ti, Ta 仅在 0~973 K的温度范围内降低堆垛层错能。

3.3 本构模型

为了生产出合格的 690 合金零部件,有必要对合 金热变形过程进行准确预测。目前主要是通过有限元 方法来对热成形过程的加工参数进行数值模拟预测, 而建立表征材料变形过程中特征动态响应的本构模 型是进行数值模拟的前提条件。通常采用双曲正弦型 的 Arrhenius 本构方程来对变形应力进行预测:

$$\dot{\varepsilon} = A \left[\sinh\left(\alpha\sigma\right) \right]^n \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \tag{1}$$

式中: $\dot{\epsilon}$ 是应变速率; σ 是应力;T是热成形温度;Q是活化能;R是气体常数(8.314 J/(mol·K)); A, α ,n是材料常数。

考虑到热成形的影响因素 ,研究人员对上述本构 方程进行了改进和优化,比如加入化学成分含量^[37]、 初始晶粒尺寸^[39]等参数。此外,并非总是可以使用 Arrhenius 本构方程来预测热变形的过程, LEE Woei-shyan 等^[35]发现, 在较高的应变速率下, 690 合 金的热成形特性与较低应变速率下是不同的,他们使 用 Zerilli-Armstrong 模型建立了高应变率时的本构关 系,可以很好地描述 690 合金的流动行为,还可以通过 绘制热加工图的方式来确定适合加工的参数区域^[33]。 SUN Chan-yang 等^[40]对热加工图进行了改进,将其与 有限元模拟和解析方法相结合,通过有限元模拟获得 了挤压力极限曲线和温度极限曲线,使用解析方程将 热加工图中的合理加工区域边界转换为高功耗效率 极限曲线,绘制了690合金管材的挤压极限图。后续 热成形的研究应关注影响因素和准确预测两个方面, 以便生产出具有优异性能的 690 合金传热管。

4 高温失塑裂纹研究

焊接是核电设备制造过程中重要的热加工工艺。 在实际应用中发现,690 合金及其配套焊接材料的热 裂纹倾向较大。高温失塑裂纹(Ductility-dip cracking, DDC)是危害较大的热裂纹,它是一种显微裂纹,发 生的温度低于固相线,会造成合金塑性的突然降低, 难以通过一般的检测方法检测到。近些年,研究人员 对高温失塑裂纹进行了大量的研究。

4.1 形成机理

目前,高温失塑裂纹的形成机理仍未完全探明,研究人员对其进行了总结^[41],主要有以下3种假说。

1) 晶界滑移机制^[42]。研究人员发现高温失塑裂 纹常常出现在滑移的晶界上。晶界的滑移会导致在三 晶交界处产生大量的应力集中,应力集中到一定值时 就会产生高温失塑裂纹。

2)杂质元素偏析机制^[14,43]。杂质元素 S 和 P 的 偏析会降低晶界处化学键的电子密度,从而降低晶界 强度,导致晶界脆化,产生高温失塑裂纹。

3) M₂₃C₆析出诱导机制^[44]。M₂₃C₆与基体间因部 分共格关系以及晶格常数差异产生错配度,导致 M₂₃C₆两端产生应力集中,进而形成高温失塑裂纹。 但 M₂₃C₆也可能钉扎晶界,减少晶界滑移,因此这种 机制还需深入研究。

这些假说主要集中在应力集中和晶界强度降低 两个方面,导致应力集中和晶界强度降低的原因有很 多,因此后续对于高温失塑裂纹形成机理的研究应综 合考虑各方面的影响。

4.2 影响因素

高温失塑裂纹的影响因素可分为两类,即冶金因 素和工艺因素。冶金因素包括化学成分和微观组织, 工艺因素则包括温度、应变速率和焊接工艺等因素。

在冶金因素方面,化学成分起着重要作用,因为 它会影响晶界特征以及析出相的类型、数量和分布。 S 会让晶界变脆,增加高温失塑裂纹敏感性^[45-46]。在 焊接过程中,B 会在晶界生成大且连续的硼化物,进 而诱导形成高温失塑裂纹^[12]。Nb 可以与 C 形成晶间 碳化物,钉扎晶界,降低高温失塑裂纹敏感性^[47]。 Nb 和 Mo 可以细化焊缝晶粒并增加随机大角度晶界 网络的分形维数,提高高温失塑裂纹抗力^[48]。

晶界特征、织构特征和第二相析出物的微观组织 也会影响高温失塑裂纹的产生。WEI Xiao 等^[49]认为 高温失塑裂纹的产生原因是大角度晶界处的应变累 积,所以高温失塑裂纹敏感性会随晶界取向差的增加 而增加。黄铜型织构在变形中易发生旋转,产生晶格 变形,进而导致较大的应变集中,表现出更高的高温 失塑裂纹敏感性^[50]。析出相对高温失塑裂纹具有双重 作用^[42]:一方面,它们可以通过对晶界的钉扎作用阻 碍晶界滑移,从而减少在三晶交界处的应力集中;另 一方面,这些析出相阻碍了晶界滑动,因此在它们自 身周围也会累积应力,这可能导致在析出相处形成微 裂纹。更为直观的示意图如图4所示。最终的作用取 决于析出相的析出温度、析出位置、数量和分布,后 续的研究应该从这些方面来进行分类分析。

工艺因素通常是通过改变冶金因素来影响高温 失塑裂纹的产生。升高变形温度以及降低应变速率都 会增加高温失塑裂纹敏感性,这是因为随着变形温度 的升高,晶界滑移量增加,更容易产生裂纹,同时随 着应变率的降低,合金将在高温下停留较长时间。在 这种情况下,大量的析出相回溶到基体中,从而减少 了其对晶界的钉扎效应^[51]。优化焊接方法可以降低高 温失塑裂纹敏感性。热丝电弧焊具有较低的热量输 入,冷却速率快,抑制析出相长大,提高了焊件的高 温失塑裂纹抗力^[49]。此外,超声辅助焊接加工也可以 减少高温失塑裂纹的产生^[52]。



5 应力腐蚀裂纹研究

690 合金有着优异的耐腐蚀性能,但由于其所替 代的 600 合金的主要失效形式是应力腐蚀裂纹(Stress corrosion cracking, SCC),因此关于 690 合金耐应力 腐蚀性能的研究仍然受到高度关注。

5.1 形成机理

探究 690 合金应力腐蚀裂纹形成机理是延长核 电设备使用寿命、确保核电站安全运行的关键。近 些年的研究发现,晶界迁移和晶间氧化是应力腐蚀 裂纹的重要前提条件^[53-54]。应力腐蚀裂纹的形成 有 3 个阶段,分别是氧化阶段、孕育阶段和形核阶 段^[55-56]。

在氧化阶段,Cr 通过晶界扩散到合金表面形成 致密的 Cr₂O₃ 保护层,引发晶界迁移;在孕育阶段, Cr₂O₃ 保护层的破裂与修复的循环导致晶界上的 Cr 被耗尽,破裂的 Cr₂O₃ 得不到修复,氧向内部扩散, 发生晶间氧化,形成 NiO 和 Cr₂O₃ 混合的晶间氧化物; 在形核阶段,两种晶间氧化物之间的界面是无序的, 键合强度较低,导致裂纹形核。以上 3 种阶段更为直 观的示意图如图 5 所示。





Fig.5 Schematics of the SCC initiation stages of alloy 690 in simulated PWR primary environment under dynamic straining

5.2 影响因素

690 合金的应力腐蚀裂纹主要受合金本身状态和 外部环境两个因素的影响。合金本身状态因素包括微 观组织、热处理状态和冷加工状态等。TiN 夹杂物能 够诱发沿晶应力腐蚀开裂 ,这是因为其与奥氏体基体 间是非共格取向关系,易发生局部应力集中[57]。析出 相对于应力腐蚀裂纹的影响较为复杂。一般认为,析 出相阻碍了裂纹的进一步扩展^[58];但一些研究结果表 明 , 在冷加工的 690 合金中 , 析出相周围局部应力的 增加会提高裂纹扩展速率,其对应力腐蚀开裂的影响 应取决于晶界表面相对于冷加工的方向^[59]。冷加工会 导致位错在晶界上塞积,造成位错密度和应力的增 大,从而增加裂纹的扩展速率^[60]。在热处理方面,随 时效时间的增加,合金的耐应力腐蚀性能降低,但随 着时效时间的进一步延长,晶界处的贫 Cr 现象会得 到一定的恢复,同时析出相也会由离散状态变为连续 分布,这将有利于耐腐蚀性能的恢复^[61]。

外部环境因素主要包括加工工艺、温度和水环 境。690 合金传热管制造过程中会涉及焊接工艺,有 研究就指出,与冷丝钨极氩弧焊工艺相比,热丝钨 极氩弧焊工艺制备的 690 合金堆焊层耐腐蚀性能更 好^[62]。温度的升高会增加合金表面钝化膜的厚度和缺 陷密度,从而降低合金的耐腐蚀性能^[63]。在水环境方 面,由于 690 合金传热管工作在核电站的一、二次回 路中,回路中的循环水在高温下大量蒸发,导致水中 的杂质元素逐渐沉积在管板的缝隙处,容易在局部造 成应力腐蚀裂纹。近些年,研究人员已经对核电站循 环水中的 S, Cl, Pb 等元素对 690 合金应力腐蚀裂纹 的影响开展了大量研究^[64-66],这些元素都会增加合金 的应力腐蚀裂纹敏感性;但向压水堆一回路水中注入 Zn 元素可以在一定程度上减弱 690 合金的腐蚀^[67-68]。

6 总结与展望

 1)合金元素对 690 合金的微观组织、力学性能 和耐腐蚀性能有极大的影响。目前,部分元素的影响 规律仍未完全探明,但可以肯定的是,每种元素都有 一个合理的含量范围。后续的研究应进一步确定各元 素的含量范围。

2) 690 合金中主要的析出相是富铬的 $M_{23}C_6$,其 对合金的力学性能和耐腐蚀性能有着重要影响,特别 是在高温失塑裂纹和应力腐蚀裂纹中, $M_{23}C_6$ 有着双 重作用。 $M_{23}C_6$ 的形貌与分布主要取决于热处理工艺, 后续研究要对热处理工艺进行深入研究,来指导 690 合金零部件的生产与应用。

3)690 合金的高温变形行为不仅受到变形温度、 应变速率等成形工艺参数的影响,同时还受到初始晶 粒尺寸等微观组织特征方面的影响,其高温变形行 为的准确预测对提高合金零部件组织性能具有重要 意义。

4)690 合金应用过程中高温失塑裂纹形成机理、 应力腐蚀开裂机制等方面的研究对于合金零部件的 安全服役至关重要,且目前尚无定论,未来需要对这 些内容进行广泛的研究。

参考文献:

- CAI Zhen-bing, LI Zheng-yang, YIN Mei-gui, et al. A Review of Fretting Study on Nuclear Power Equipment[J]. Tribology International, 2020, 114: 106095.
- [2] WEN Dong-xu, LONG Ping, LI Jian-jun, et al. Effects of Linear Heat Input on Microstructure and Corrosion Behavior of an Austenitic Stainless Steel Processed by Wire Arc Additive Manufacturing[J]. Vacuum, 2020, 173: 109131.
- [3] 赵海燕, 王娟, 宋志刚. 690 合金晶粒尺寸控制影响因素研究[J]. 特钢技术, 2020, 26(102): 15—21.
 ZHAO Hai-yan, WANG Juan, SONG Zhi-gang. Study on Influencing Factors of Grain Size Control of 690 Alloy[J]. Special Steel Technology, 2020, 26(102): 15—21.
- [4] 刘哲, 丰涵, 郑文杰, 等. 镍基 690 合金的晶粒控制 及其对力学性能的影响[J]. 金属热处理, 2020, 45(1): 203—209.
 LIU Zhe, FENG Han, ZHENG Wen-jie, et al. Grain Control of Ni-based Alloy 690 and Its Effect on Mechanical Properties[J]. Heat Treatment of Metals, 2020, 45(1): 203—209.
- [5] 刘哲, 丰涵, 郑文杰, 等. C 含量对 690 合金 M₂₃C₆相 析出行为的影响[J]. 钢铁研究学报, 2019, 31(8): 754— 761.

LIU Zhe, FENG Han, ZHENG Wen-jie, et al. Effect of

Carbon Content on Precipitation Behavior of $M_{23}C_6$ Phase in Alloy 690[J]. Journal of Iron and Steel Research, 2019, 31(8): 754–761.

- [6] 韩波. 新型690 镍基合金带极堆焊熔敷金属 DDC 裂纹 敏感性研究[D]. 北京: 机械科学研究总院, 2018: 50.
 HAN Bo. Investigation on Ductility Dip Cracking Susceptibility of Deposited Metal with New Type 690 Nickel Alloy Strip by Electroslag Cladding[D]. Beijing: China Academy of Machinery Science and Technology, 2018: 50.
- [7] WHEELING R A, LIPPOLD J C. Characterization of Weld Metal Microstructure in a Ni-30Cr Alloy with Additions of Niobium and Molybdenum[J]. Materials Characterization, 2016, 115: 97–103.
- [8] WHEELING R A, LIPPOLD J C. Weldability Testing to Understand Composition Effects on Eutectic Backfilling in Ni-30Cr Alloys[J]. Welding in the World, 2020, 64(1): 83—93.
- [9] 韩波,徐锴,郭枭,等. Inconel 690 带极电渣堆焊熔敷 金属力学性能[J]. 焊接, 2018(6): 43—47.
 HAN Bo, XU Kai, GUO Xiao, et al. Investigation on Mechanical Properties of Deposited Metal by Inconel 690 Strip Electroslag Cladding[J]. Welding & Joining, 2018(6): 43—47.
- [10] LEE H T, JENG S L, YEN C H, et al. Dissimilar Welding of Nickel-based Alloy 690 to SUS 304L with Ti Addition[J]. Journal of Nuclear Materials, 2004, 335(1): 59-69.
- [11] THUVANDER M, STILLER K. Microstructure of a Boron Containing High Purity Nickel-based Alloy 690[J]. Materials Science and Engineering A, 2000, 281(1/2): 96-103.
- [12] MO Wen-lin, HU Xiao-bing, LU Shan-ping, et al. Effects of Boron on the Microstructure, Ductility-dipcracking, and Tensile Properties for NiCrFe-7 Weld Metal[J]. Journal of Materials Science and Technology, 2015, 31(12): 1258—1267.
- [13] 陈波,郝宪朝,马颖澈,等.添加N对Inconel 690合金显微组织和晶界微区成分的影响[J].金属学报,2017,53(8):983—989.
 CHEN Bo, HAO Xian-zhao, MA Ying-che, et al. Effects of Nitrogen Addition on Microstructure and Grain Boundary Microchemistry of Inconel Alloy 690[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2017, 53(8): 983—989.
- SAIDA K, NOMOTO Y, OKAUCHI H, et al. Influences of Phosphorus and Sulphur on Ductility Dip Cracking Susceptibility in Multipass Weld Metal of Alloy 690[J].
 Science and Technology of Welding and Joining, 2012, 17(1): 1-8.
- [15] 李强,周邦新. 690 合金的显微组织研究[J]. 金属学报, 2001, 37(1): 8—12.
 LI Qiang, ZHOU Bang-xin. A Study of Microstructure of Alloy 690[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2001, 37(1): 8—12.
- [16] 李慧, 夏爽, 周邦新, 等. 镍基 690 合金中晶界碳化

物析出的研究[J]. 金属学报, 2011, 47(7): 853—858. LI Hui, XIA Shuang, ZHOU Bang-xin, et al. Study of Carbide Precipitation at Grain Boundary in Nickel Base Alloy 690[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2011, 47(7): 853—858.

- [17] LI Hui, XIA Shuang, ZHOU Bang-xin, et al. The Growth Mechanism of Grain Boundary Carbide in Alloy 690[J]. Materials Characterization, 2013, 81: 1–6.
- [18] JIAO S Y, ZHANG M C, ZHENG L, et al. Investigation of Carbide Precipitation Process and Chromium Depletion during Thermal Treatment of Alloy 690[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2010, 41: 26– 42.
- [19] 刘丽艳,韩忠立,赵承卓,等. 热处理对蒸汽发生器 用国产 690 合金管显微组织和显微硬度的影响[J]. 天 津大学学报(自然科学与工程技术版), 2020, 53(8): 795—802.

LIU Li-yan, HAN Zhong-li, ZHAO Cheng-zhuo, et al. Effects of Heat Treatment on the Microstructure and Microhardness of Domestic Alloy 690 Tube in Steam Generator[J]. Journal of Tianjin University (Science and Technology), 2020, 53(8): 795–802.

- [20] 罗丽莎. 镍基合金 690 焊缝力学性能研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2018: 23—29.
 LUO Li-sha. Mechanical Properties of Ni 690 Strip Weld Metal[D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2018: 23—29.
- [21] KAI J J, YU G P, TSAI C H, et al. The Effects of Heat Treatment on the Chromium Depletion, Precipitate Evolution, and Corrosion Resistance of INCONEL Alloy 690[J]. Metallurgical Transactions A, 1989, 20: 2057–2067.
- [22] LEE T H, SUH H Y, HAN S K, et al. Effect of a Heat Treatment on the Precipitation Behavior and Tensile Properties of Alloy 690 Steam Generator Tubes[J]. Journal of Nuclear Materials, 2016, 479: 85–92.
- [23] LEE T H, LEE Y J, JOO S H, et al. Intergranular $M_{23}C_6$ Carbide Precipitation Behavior and Its Effect on Mechanical Properties of Inconel 690 Tubes[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2015, 46(9): 4020– 4026.
- [24] LI Hui, ZHANG Kai, ZHENG He-feng, et al. Correlation among Grain Boundary Character, Carbide Precipitation and Deformation in Alloy 690[J]. Philosophical Magazine, 2019, 99(19): 2393—2407.
- [25] 刘锡荣,张凯,夏爽,等. 690 合金中三晶交界及晶界 类型对碳化物析出形貌的影响[J].金属学报,2018, 54(3):404—410.
 LIU Xi-rong, ZHANG Kai, XIA Shuang, et al. Effects of Triple Junction and Grain Boundary Characters on the Morphology of Carbide Precipitation in Alloy 690[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2018, 54(3):404—410.
- [26] LI Hui, LIU Xi-rong, ZHANG Kai, et al. Effects of the Triple Junction Types on the Grain Boundary Carbide Precipitation in a Nickel-based Superalloy, a Statistical

327

Analysis[J]. Philosophical Magazine, 2019, 99(3): 318-

- [27] PENG Hai-jian, LI De-fu, GUO Qing-miao, et al. Effect of Deformation Conditions on the Dynamic Recrystallization of GH690 Alloy[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2012, 41(8): 1317–1322.
- [28] SHI Zhao-xia, YAN Xiao-feng, DUAN Chun-hua, et al. Effect of Strain Rate on Hot Deformation Characteristics of GH690 Superalloy[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2017, 27(3): 538-550.
- [29] JIANG He, YANG Liang, DONG Jian-xin, et al. The Recrystallization Model and Microstructure Prediction of Alloy 690 during Hot Deformation[J]. Materials and Design, 2016, 104: 162–173.
- [30] 李政周, 佴启亮, 王宝顺, 等. 高应变速率对 690 合 金热变形及可挤性的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2018, 47(11): 3372—3380.
 LI Zheng-zhou, NAI Qi-liang, WANG Bao-shun, et al. Effect of High Strain Rate on Hot Deformation Behavior and Extrusion Feasibility of 690 Alloy[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2018, 47(11): 3372—3380.
- [31] 任浩雨,王子兮,黄福强,等. 690 合金热变形行为特点研究[J]. 大型铸锻件, 2018(04): 17—23+48.
 REN Hao-yu, WANG Zi-xi, HUANG Fu-qiang, et al. Research on Behavior Characteristics of 690 Alloy Thermal Deformation[J]. Heavy Casting and Forging, 2018(04): 17—23+48.
- [32] 董建新,李林翰,李浩宇,等. 高温合金铸锭均匀化
 程度对开坯热变形的影响[J]. 金属学报, 2015, 51(10):
 1207—1218.
 DONG Jian-xin, LI Lin-han, LI Hao-yu, et al. Effect of

Extent of Homogenization on the Hot Deformation Recrystallization of Superalloy Ingot in Cogging Process[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2015, 51(10): 1207– 1218.

- [33] GUO Sheng-li, LI De-fu, PEN Hai-jia, et al. Hot Deformation and Processing Maps of Inconel 690 Superalloy[J]. Journal of Nuclear Materials, 2011, 410(1/2/3): 52-58.
- [34] GALINDO-NAVA E I, RAE C M F. Microstructure Evolution during Dynamic Recrystallisation in Polycrystalline Nickel Superalloys[J]. Materials Science and Engineering A, 2015, 636: 434–445.
- [35] LEE Woei-shyan, LIU Chen-yang, SUN Tai-nong. Dynamic Impact Response and Microstructural Evolution of Inconel 690 Superalloy at Elevated Temperatures[J]. International Journal of Impact Engineering, 2005, 32 1/2/3/4: 210-223.
- [36] 王珏,陈雪,金涛. 枝晶形貌对 690 合金热变形行为 的影响[J]. 材料热处理学报, 2015, 36(12): 44—49.
 WANG Jue, CHEN Xue, JIN Tao. Effect of Dendrite Morphology on Hot Deformation Behaviors of 690 Alloy[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2015, 36(12): 44—49.
- [37] BI Zhong-nan, ZHANG Mai-cang, DONG Jian-xin, et al.

A New Prediction Model of Steady State Stress Based on the Influence of the Chemical Composition for Nickel-base Superalloys[J]. Materials Science and Engineering A, 2010, 527(16/17): 4373-4382.

- [38] DOU Yu-chen, LUO Hong, JIANG Yong, et al. Effects of Alloying Elements on the Stacking Fault Energies of Ni58Cr32Fe10 Alloys: A First-Principle Study[J]. Metals, 2019, 9(11): 1163.
- [39] 杨亮,董建新,张麦仓. 晶粒度对 690 合金热变形特性的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2012, 41(8): 1477—1482.
 YANG Liang, DONG Jian-xin, ZHANG Mai-cang. Effect of Grain Size on Hot Deformation Characteristics of 690 Alloy[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2012, 41(8): 1477—1482.
- [40] SUN Chao-yang, XIANG Yu, LIU Geng, et al. Extrusion Limit Diagram of IN 690 Super-alloy Tube Based on Hot Processing Map[J]. International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2017, 89(9-12): 3419-3428.
- [41] 李刚. 核电异种金属激光填丝焊接头组织与性能及热裂纹形成机理[D]. 上海: 上海交通大学, 2015: 14—15.
 LI Gang. Microstructure, Properties and Mechanism on Hot Crackings of Laser Welded Dissimilar Joints with Filler Wire in Nuclear Power Plants[D]. Shanghai:
- [42] RAMIREZ A J, LIPPOLD J C. High Temperature Behavior of Ni-base Weld Metal Part II-Insight into the Mechanism for Ductility Dip Cracking[J]. Materials Science and Engineering A, 2004, 380(1/2): 245–258.

Shanghai Jiao Tong University, 2015: 14-15.

- [43] NISHIMOTO K, SAIDA K, OKAUCHI H, et al. Microcracking in Multipass Weld Metal of Alloy 690 Part
 2 Microcracking Mechanism in Reheated Weld Metal
 [J]. Science and Technology of Welding and Joining, 2006, 11(4): 462-470.
- [44] YOUNG G A, CAPOBIANCO T E, PENIK M A, et al. The Mechanism of Ductility Dip Cracking in Nickel-Chromium Alloys[J]. Welding Journal, 2008, 87(2): 31S-43S.
- [45] KADOI K, HIRAOKA M, SHINOZAKI K, et al. Ductility-dip Cracking Susceptibility in Dissimilar Weld Metals of Alloy 690 Filler Metal and Low Alloy Steel[J]. Materials Science and Engineering A, 2019, 756: 92– 97.
- [46] RAPETTI A, CHRISTIEN F, TANCRET F, et al. Effect of Composition on Ductility Dip Cracking of 690 Nickel Alloy during Multipass Welding[J]. Materials Today Communications, 2020, 24: 101163.
- [47] AHN H I, JEONG S H, CHO H H, et al. Ductility-dip Cracking Susceptibility of Inconel 690 Using Nb Content[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 783: 263-271.
- [48] WEI Xiao, XU Meng-jia, CHEN Jing-qing, et al. Fractal Analysis of Mo and Nb Effects on Grain Boundary

Character and Hot Cracking Behavior for Ni-Cr-Fe Alloys[J]. Materials Characterization, 2018, 145: 65-76.

- [49] WEI Xiao, XU Meng-jia, WANG Qing-zhao, et al. Effect of Local Texture and Precipitation on the Ductility Dip Cracking of ERNiCrFe-7A Ni-based Overlay[J]. Materials and Design, 2016, 110: 90–98.
- [50] WEI Xiao, WANG Qing-zhao, ZHANG Mao-long, et al. Effect of Microtextures on the Intermediate Temperature Fracture Behavior of Additive-manufactured Ni-based Overlay[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 795: 103–113.
- [51] 崔巍,陈静青,陆皓,等. 晶界滑移对镍基合金失延 开裂的影响[J]. 中国有色金属学报, 2013, 23(5): 1269— 1274
 CUI Wei, CHEN Jing-qing, LU Hao, et al. Influence of Grain Boundary Sliding on Ductility-dip Cracking of

Grain Boundary Sliding on Ductility-dip Cracking of Ni-based Alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2013, 23(5): 1269–1274.

- [52] HUA Chen, LU Hao, YU Chun, et al. Reduction of Ductility-dip Cracking Susceptibility by Ultrasonic-assisted GTAW[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2017, 239: 240–250.
- [53] LIM Y S, KIM D J, KIM S W, et al. Characterization of Internal and Intergranular Oxidation in Alloy 690 Exposed to Simulated PWR Primary Water and Its Implications with Regard to Stress Corrosion Cracking[J]. Materials Characterization, 2019, 157: 109922
- [54] KUANG Wen-jun, SONG Miao, WAS G S. Insights into the Stress Corrosion Cracking of Solution Annealed Alloy 690 in Simulated Pressurized Water Reactor Primary Water under Dynamic Straining[J]. Acta Materialia, 2018, 151: 321–333.
- [55] MOSS T, KUANG Wen-jun, WAS G S. Stress Corrosion Crack Initiation in Alloy 690 in High Temperature Water[J]. Current Opinion in Solid State and Materials Science, 2018, 22(1): 16–25.
- [56] KUANG Wen-jun, WAS G S. A High-resolution Characterization of the Initiation of Stress Corrosion Crack in Alloy 690 in Simulated Pressurized Water Reactor Primary Water[J]. Corrosion Science, 2020, 163: 108243.
- [57] 郦晓慧,黄发,王俭秋,等. TiN 夹杂物对 690 合金 管在高温高压水中的腐蚀和应力腐蚀行为的影响[J]. 金属学报, 2011, 47(7): 847—852.
 LI Xiao-hui, HUANG Fa, WANG Jian-qiu, et al. Influences of TiN Inclusion on Corrosion and Stress Corrosion Behaviors of Alloy 690 Tube in High Temperature and High Pressure Water[J]. Acta Metallurgica Sinica,
- 2011, 47(7): 847—852. [58] 唐占梅, 孟凡江, 张平柱, 等. 核电用 690 合金传热 管抗苛性应力腐蚀性能评价[J]. 稀有金属材料与工程, 2019, 48(11): 3541—3547.

TANG Zhan-mei, MENG Fan-jiang, ZHANG Ping-zhu, et al. Evaluation of Caustic Stress Corrosion Resistance of Steam Generator Tubing Alloy 690 for Nuclear Power Plant[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2019, 48(11): 3541-3547.

- [59] KUANG Wen-jun, WAS G S. The Effects of Grain Boundary Carbide Density and Strain Rate on the Stress Corrosion Cracking Behavior of Cold Rolled Alloy 690[J]. Corrosion Science, 2015, 97: 107–114.
- [60] CHEN Kai, DU Dong-hai, GAO Wen-hua, et al. Effect of Cold Work on the Stress Corrosion Cracking Behavior of Alloy 690 in Supercritical Water Environment[J]. Journal of Nuclear Materials, 2018, 498: 117–128.
- [61] CASALES M, SALINAS-BRAVO V M, MARTINEZ-VILLAFAÑE A, et al. Effect of Heat Treatment on the Stress Corrosion Cracking of Alloy 690[J]. Materials Science and Engineering A, 2002, 332(1-2): 223-230.
- [62] 李海东. 核电接管安全端镍基 690 合金微观组织和耐腐蚀性研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2018: 43—50. LI Hai-dong. Investigation on Microstructure and Corrosion Resistance of Nickel Based Alloy 690 of Nuclear Pressure Vessel and Safe End[D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2018: 43—50.
- [63] YANG Jie, LI Yan-hui, XU Ao-ni, et al. The Electrochemical Properties of Alloy 690 in Simulated Pressurized Water Reactor Primary Water: Effect of Temperature[J]. Journal of Nuclear Materials, 2019, 518: 305– 315.
- [64] 王孝宇. 论合金 690 在压水堆蒸汽发生器二次侧的 铅致应力腐蚀[J]. 核科学与工程, 2018, 38(4): 602— 608.

WANG Xiao-yu. Analysis on Lead Accelerated Stress Corrosion Cracking of Alloy 690 in PWR Steam Generator Secondary Side[J]. Nuclear Science and Engineering, 2018, 38(4): 602—608.

- [65] 马中良. 蒸汽发生器用 690 合金传热管的腐蚀和防护 机理研究[J]. 材料保护, 2019, 52(6): 133—137.
 MA Zhong-liang. Corrosion and Protection Mechanism of 690 Alloy Heat Transfer Tube for Steam Generator[J] Materials Protection, 2019, 52(6): 133—137.
- [66] WANG Yi-cheng, SONG Shi-zhe, WANG Jian-qiu, et al. Correlation between Passivity Breakdown and Composition of Passive Film Formed on Alloy 690 Studied by Sputtering XPS and FIB-HRTEM[J]. Journal of The Electrochemical Society, 2019, 166(12): C332—C344.
- [67] 海正银, 辛长胜, 王辉. 冷却剂加锌对核电结构材料 腐蚀行为的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2019, 48(2): 683—687.
 HAI Zheng-yin, XIN Chang-sheng, WANG Hui. Corrosion Behavior of Nuclear Structural Materials in Zn-added Coolant[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2019, 48(2): 683—687.
- [68] ARJMAND F, WANG Jia-mei, ZHANG Le-fu. Zinc Addition and Its Effect on the Corrosion Behavior of a 30% Cold Forged Alloy 690 in Simulated Primary Coolant of Pressurized Water Reactors[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 791: 1176–1192.