

## $\alpha$ -Cr 相在 IN718 合金中的析出及其热力学计算\*

吴翠微 董建新 张麦仓 王改莲 谢锡善

(北京科技大学材料学院, 北京 100083)

**摘要** 通过热力学计算, 建立了 Cr、Mo 及 Nb 与 IN718 合金的赝二元相图以及 Cr-Fe-IN718 赝三元等温截面图, 研究了 IN718 合金中  $\alpha$ -Cr 相析出条件和化学成分对  $\alpha$ -Cr 相析出温度及析出量的影响, 确定了  $\alpha$ -Cr 相析出的临界成分和不同成分条件下  $\alpha$ -Cr 相开始析出温度及析出量, 同时得出了 Cr、Mo 和 Nb 含量与  $\alpha$ -Cr 相开始析出温度和析出量的关系式, 利用 X 射线衍射对萃取相的分析及选择性浸蚀方法, 验证并显示了  $\alpha$ -Cr 相在 IN718 合金中的存在和分布。

**关键词** IN718,  $\alpha$ -Cr 相, 热力学计算

**中图分类号** O642

**文献标识码** A

**文章编号** 0412-1961(2001)011-1174-05

## THERMODYNAMIC CALCULATION AND PRECIPITATION BEHAVIOR OF $\alpha$ -Cr PHASE IN IN718 ALLOY

WU Cuiwei, DONG Jianxin, ZHANG Maocang, WANG Gailian, XIE Xishan

School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083

Correspondent: DONG Jianxin, professor, Tel: (010)62332884, Fax: (010)62332884,

E-mail: jxdong@mater.ustb.edu.cn

Manuscript received 2000-10-13, in revised form 2001-05-25

**ABSTRACT** The precipitation behavior of  $\alpha$ -Cr phase in IN718 alloy was studied by thermodynamic calculation and microstructural analyses. Thermodynamic calculation shows that the contents of Cr, Mo, and Nb have an important effect on the precipitation behavior and precipitation temperature of  $\alpha$ -Cr phase. The Cr-IN718, Mo-IN718, Nb-IN718 pseudo-binary phase diagrams and the Cr-Fe-IN718 pseudo-ternary phase diagram at 650 °C were calculated, the critical composition, the precipitation temperature and the quantity of  $\alpha$ -Cr phase were obtained. Furthermore, the precipitation of  $\alpha$ -Cr phase in IN718 was identified by XRD and SEM.

**KEY WORDS** IN718,  $\alpha$ -Cr Phase, thermodynamic calculation

从 50 年代发展至今, 对 IN718 合金显微组织及长期稳定性的研究主要集中在强化相  $\gamma''$ ,  $\gamma'$  以及碳化物、 $\delta$ 、Laves 相和  $\sigma$  相等。普遍认为, IN718 合金失效行为主要表现为弥散析出的强化相  $\gamma''$  和  $\gamma'$  的聚集长大以及  $\gamma''$  向稳定的大片状  $\delta$  相的转变<sup>[1-3]</sup>, 而对于  $\alpha$ -Cr 相在合金中的存在与否一直没有得到人们的一致认同<sup>[4-6]</sup>, 有关化学成分对  $\alpha$ -Cr 析出的影响及  $\alpha$ -Cr 析出的热力学条件也未见详细的报道。

本文通过热力学计算获得了有关化学成分对  $\alpha$ -Cr 析出的影响, 同时通过选择性浸蚀的制样方法, 并利用 X 射线衍射萃取相分析以及显微分析方法研究了  $\alpha$ -Cr 相在

IN718 合金中的析出行为, 为合金设计提供了依据。

### 1 实验研究方法

#### 1.1 相图计算

相图计算主要利用 Thermo-calc 热力学计算软件和相应的 Ni 基数据库<sup>[7]</sup>, 同时为了使结果具有典型性, 分析过程以表 1 中 IN718 合金的典型成分为基础, 通过计算获得相应的赝二元相图和赝三元等温截面图, 同时研究合金元素 Cr、Mo、Nb 含量对  $\alpha$ -Cr 析出条件及析出量的影响。

#### 1.2 实验材料与方法

实验合金经三重冶炼 + 锻造开坯 + 直接时效, 其化学成分见表 1, 时效制度为 650 °C、2000 h, 利用 10% HCl 甲醇溶液进行电解萃取, 并进行 X 射线衍射分析, 同时采用选择性浸蚀方法显现  $\alpha$ -Cr 相在 IN718 合金中的分布。

\* 国家自然科学基金 50171005 资助项目

收到初稿日期: 2000-10-13, 收到修改稿日期: 2001-05-25

作者简介: 吴翠微, 女, 1971 年生, 硕士生

表 1 IN718 合金的化学成分

Table 1 Chemical compositions of IN718 alloy

	(mass fraction, %)							
Composition	Fe	Cr	Mo	Nb	Al	Ti	C	Ni
Chemical	18.43	17.89	2.99	5.36	0.49	0.94	0.021	Bal.
Calculated	18	18	3.0	5.2	0.5	1.0	0.03	Bal.

2 计算与实验结果

2.1 IN718 合金相计算

为了研究 IN718 合金中可能存在的相, 通过计算获得了 Cr-Fe-IN718 在 650 °C 时的赝三元等温截面图 (图 1 所示). IN718 合金中除存在  $\gamma, \gamma', \delta, \sigma, MC$  的稳定析出区外, 还存在  $\alpha$ -Cr 相的稳定析出区, 说明 IN718 合金在一定的成分与温度范围内析出  $\alpha$ -Cr 是符合热力学条件的.

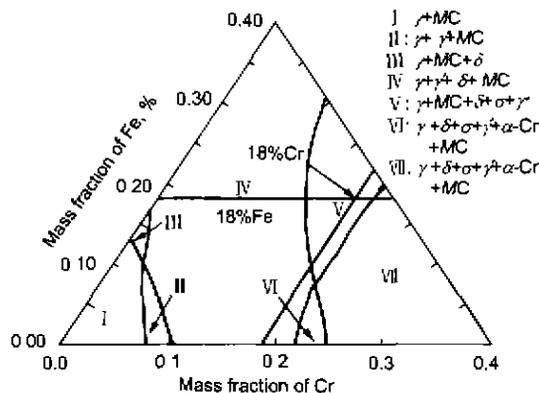


图 1 赝三元等温截面图 (650 °C)

Fig.1 Cr-Fe-IN 718 pseudo-ternary phase diagram at 650 °C

需要说明的是, 由于 IN718 合金中  $\gamma''$  相为亚稳相, 而热力学计算基于平衡状态, 故计算中并不出现  $\gamma''$  相, 而以稳定态的  $\delta$  和  $\gamma'$  相存在, 因此, 计算过程中设定 IN718 合金中存在的相有  $\gamma, \delta, \sigma, MC, \alpha$ -Cr 相等.

表 2 为合金在 480 °C 时部分相的相组成计算结果.

2.2 合金化元素对  $\alpha$ -Cr 析出的影响

表 2 表明,  $\alpha$ -Cr 相除主要形成元素 Cr 外, 还含少量的 Mo, Fe 等, 同时试验表明,  $\alpha$ -Cr 相还含少量的

Nb. 鉴于从图 1 可以看出 Fe 对  $\alpha$ -Cr 相的影响几乎可以忽略, 因此, 下面主要研究 Cr, Mo, Nb 对  $\alpha$ -Cr 相析出的影响.

2.2.1 Cr 的影响 图 2 为 Cr-IN718 赝二元相图, 从图中可以看出, 随着合金中 Cr 含量的增加,  $\alpha$ -Cr 开始析出温度几乎呈线性迅速增加. 而且合金中  $\alpha$  相的开始析出温度也随 Cr 含量增加迅速上升.

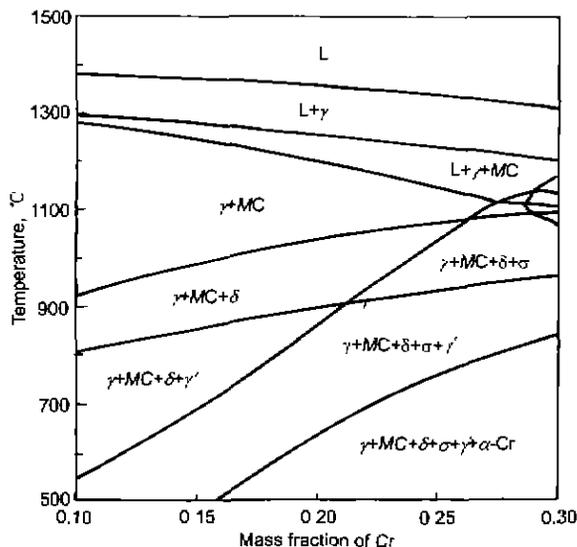


图 2 Cr-IN718 赝二元相图

Fig.2 Pseudo-binary phase mass diagram of Cr-IN718

计算的相析出量随温度的变化情况如图 3 所示, 其中 Cr 含量分别为 16.1%, 16.2%, 18.0% (质量分数, 下同). 从图 3 可知, Cr 含量低于 16.2% 时, 合金中不存在  $\alpha$ -Cr 相的析出. 而当 Cr 含量大于等于 16.2% 时,  $\alpha$ -Cr 相在 IN718 合金中开始析出. 计算结果表明, 随着 Cr 含量的增加, 不仅  $\alpha$ -Cr 相开始析出温度迅速升高, 而且在相同温度下,  $\alpha$ -Cr 相析出量也迅速增加. 固定温度为 480 °C 时, 可得到不同 Cr 含量的合金中  $\alpha$ -Cr 相的析出量 (摩尔分数, %). 同时分别对 Cr 含量与  $\alpha$ -Cr 相开始析出温度 ( $t$ ) 和析出量 ( $x_{Cr}$ ) 进行回归分析, 得到回归关系式如下

表 2 温度为 480 °C 时 IN718 合金中的相组成

Table 2 Equilibrium compositions of phases in IN718 alloy at 480 °C

Phase	(mass fraction, %)								
	C	Cr	Fe	Nb	Mo	Ti	Al	Ni	Mole-fraction
Matrix	0.03	18.0	18.0	5.2	3.0	1.0	0.5	Bal.	
$\gamma$	-	17.85	24.99	0.06	1.23	0.02	0.08	55.77	0.679
$\gamma'$	-	0.30	0.84	9.20	0.07	8.16	4.34	77.09	0.10
$\delta$	-	0.059	0.12	31.0	0.70	1.49	0.17	66.47	0.114
$\sigma$	-	36.72	17.24	-	30.34	-	-	15.70	0.063
$\alpha$ -Cr	-	95.99	3.11	-	0.83	-	-	0.007	0.042

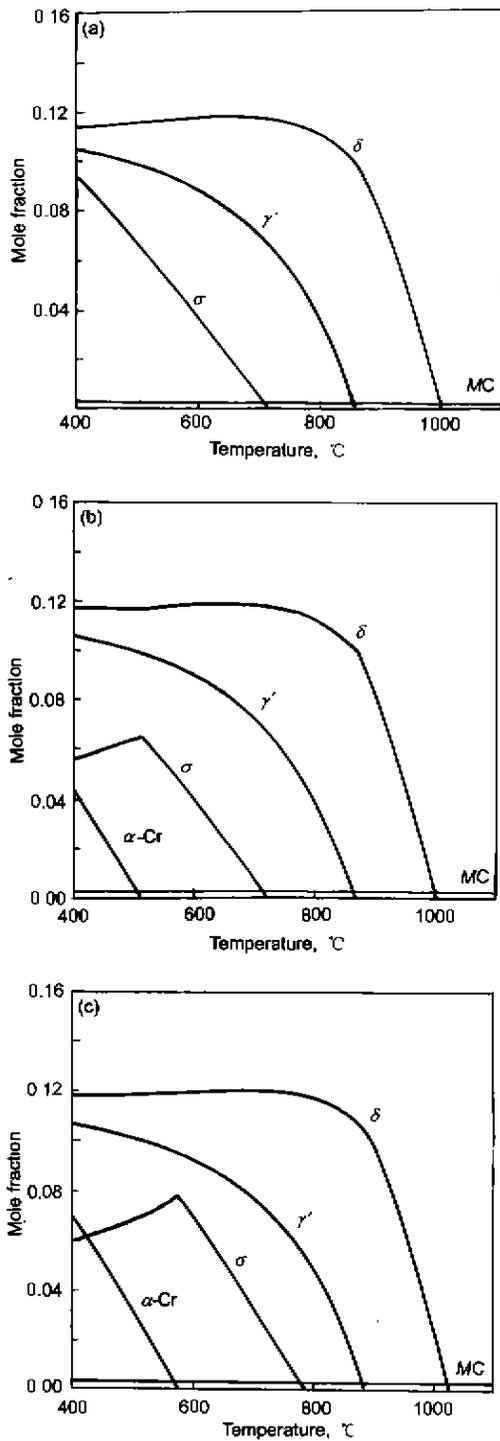


图3 析出相含量与温度关系  
Fig.3 Mole fractions of phases in IN718 vs temperature  
(a) 16.1% Cr (b) 16.2%Cr (c) 18.0%Cr

$$t = 30.6w_{Cr} + 26.7 \quad (w_{Cr} \geq 16.2\%) \quad (1)$$

$$x_{Cr} = 0.0143w_{Cr} - 0.2163 \quad (2)$$

$$(w_{Cr} \geq 16.2\%, t = 480^\circ\text{C})$$

从上述线性方程式可以预测不同 Cr 含量的合金中  $\alpha$ -Cr 开始析出温度与析出量, 从而为实际应用过程中考虑  $\alpha$ -Cr 相的析出提供依据.

2.2.2 Mo 的影响 图 4 为 Mo-IN718 赝二元相图. 结果表明, 合金中 Mo 含量对  $\alpha$ -Cr 的影响正好与 Cr 相反. 随 Mo 含量增加  $\alpha$ -Cr 开始析出温度降低, Mo 含量增加到 6.7% 时  $\alpha$ -Cr 不再析出. 当 Mo 含量低于 1.4% 时,  $\alpha$ -Cr 相开始析出温度基本保持不变. Mo 含量变化对  $\alpha$ -Cr 相的影响不太明显, 它主要影响合金中  $\sigma$  相的开始析出温度.

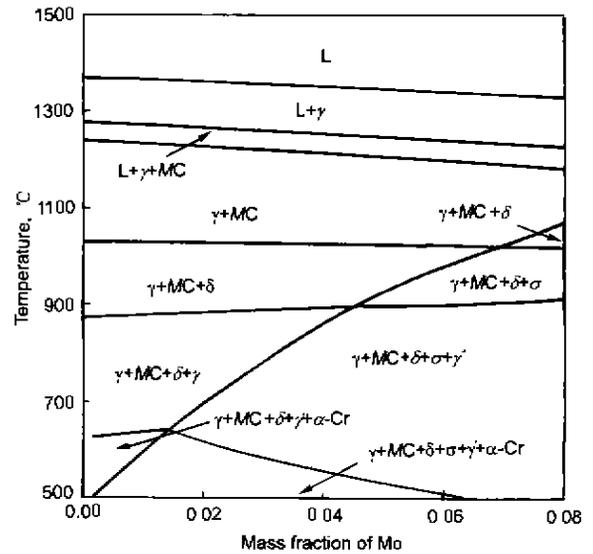


图 4 Mo-IN718 赝二元相图  
Fig.4 Pseudo-binary phase diagram of Mo-IN718

计算同时发现, Mo 含量与  $\alpha$ -Cr 相析出量呈线性关系. 将 Mo 含量与  $\alpha$ -Cr 相开始析出温度及  $\alpha$ -Cr 相析出量 (480 °C, 摩尔分数) 关系进行回归分析, 得到如下线性关系式:

$$t = -24.8w_{Mo} + 656 \quad (1.4\% \leq w_{Mo} \leq 6.6\%) \quad (3)$$

$$x_{Cr} = -0.0092w_{Mo} + 0.0691 \quad (4)$$

$$(1.4\% \leq w_{Mo} \leq 6.6\%, t = 480^\circ\text{C})$$

由表 2 的计算结果可知,  $\sigma$  相主要组成元素为 Cr, Mo, Ni 和 Fe, 因此 Mo 含量的增加将有利于  $\sigma$  相的析出,  $\sigma$  相析出的同时将消耗基体中的 Cr 含量, 因此, 合金中  $\alpha$ -Cr 相的开始析出温度与析出量随 Mo 含量的增加而下降.

2.2.3 Nb 的影响 图 5 为 Nb-IN718 赝二元相图. 由图 5 可知, 加入 Nb 虽然提高了  $\alpha$ -Cr 相开始析出温度, 但主要的影响是  $\delta$  相的开始析出温度.

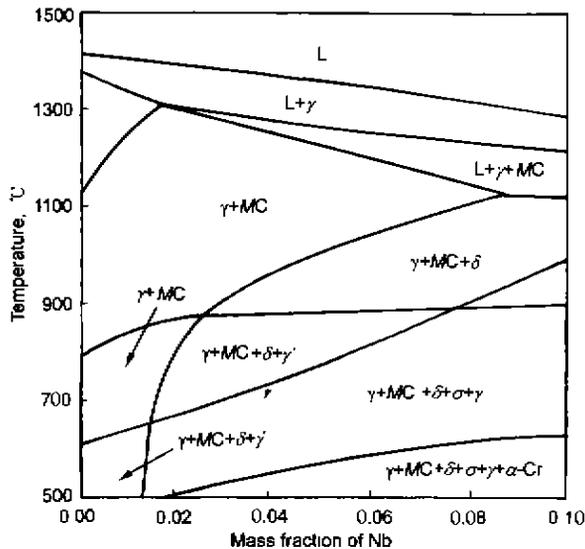


图 5 Nb-IN718 赝二元相图

Fig.5 Pseudo-binary phase diagram of Nb-IN718

分别改变合金中 Nb 的含量, 得到不同成分的合金中相的析出量与温度的关系图. 计算表明, Nb 含量低于 1.8% 左右时,  $\alpha$ -Cr 相不再析出. 结果还发现, 在固定温度的情形下 Nb 含量与  $\alpha$ -Cr 相析出量同样呈线性关系, 对 Nb 含量与  $\alpha$ -Cr 相开始析出温度以及 Nb 含量与  $\alpha$ -Cr 相析出量 (摩尔分数) 关系进行回归分析, 得到如下线性关系式:

$$t = 17.6w_{\text{Nb}} + 485.0 \quad (w_{\text{Nb}} \geq 1.8\%) \quad (5)$$

$$x_{\text{Cr}} = 0.008w_{\text{Nb}} - 0.0004 \quad (6)$$

$$(w_{\text{Nb}} \geq 1.8\%, t = 480^\circ\text{C})$$

Nb 对  $\alpha$ -Cr 相析出的影响主要是与  $\delta$  相中 Cr 的溶解度很低 (见表 2) 有关. Nb 含量的增加有利于  $\delta$  相的析出,  $\delta$  相在长大过程中排出 Cr, 从而使基体中 Cr 含量增加, Cr 含量增加的结果使  $\alpha$ -Cr 相形核几率增加, 从而使  $\alpha$ -Cr 相析出量增加.

### 2.3 IN718 合金中 $\alpha$ -Cr 相的试验验证

对经 650  $^\circ\text{C}$  +2000 h 时效的试样进行 X 射线衍射萃取相分析, 衍射谱如图 6 所示. 分析表明, 试样中的析出相除了常见的  $\delta$  和 MC 外, 还有少量的  $\sigma$  相. 特别值得注意的是, 衍射谱中存在较高的  $\alpha$ -Cr 相衍射峰.

图 7 为该试样在 SEM 下观察到的组织形貌, EDS 分析表明图中亮点为富 Cr 相, Cr 含量约为 95%, 同时含少量的 Mo, Nb, Fe 等.

### 3 分析与讨论

如前所述, Thermo-calc 计算是基于热力学平衡条件, 因此, 热力学相平衡计算仅仅给出合金相变的理论趋

势, 与实际过程的联系还需要考虑诸如工艺过程偏离非平衡态程度及有关与时间相关的动力学因素等.

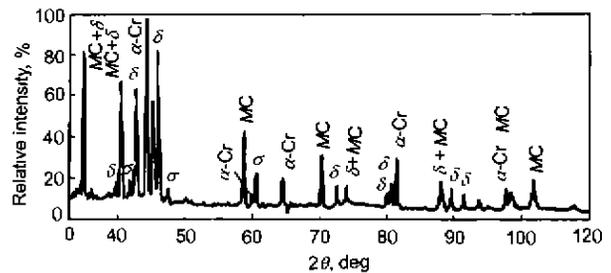


图 6 经 650  $^\circ\text{C}$  2000 h 时效后的萃取 X 射线衍射分析  
Fig.6 X-ray diffraction pattern of extracted phase in Fe-Cr-IN718 sample aging at 650  $^\circ\text{C}$  for 2000 h

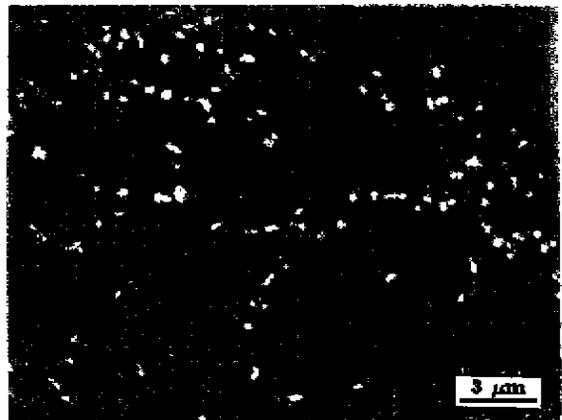


图 7  $\alpha$ -Cr 在 SEM 下的形貌像  
Fig.7 SEM morphology of  $\alpha$ -Cr phase

计算表明, 随着 Cr 含量的增加,  $\alpha$ -Cr 相开始析出的温度提高. 从方程式 (1) 可以预测当 Cr 含量从 18% 增加到 20.4% 时,  $\alpha$ -Cr 相开始析出的温度即从 578  $^\circ\text{C}$  提高到 650  $^\circ\text{C}$ , 也就是说, 只要在局部区域 Cr 含量高于 20.4% 时,  $\alpha$ -Cr 相在 650  $^\circ\text{C}$  就有可能析出, 但在什么时候析出, 还需要考虑动力学因素. 而实际过程中合金往往处于热力学非平衡状态, 主要体现为合金中化学元素分布的不均匀性. 研究表明, 当合金中不存在 Cr 含量的偏析时, Cr 含量为 18% 时的合金在 650  $^\circ\text{C}$  时不会存在  $\alpha$ -Cr 的析出, 这在经普通工艺得到的 IN718 合金经 650  $^\circ\text{C}$  +1000 h 时效后析出  $\alpha$ -Cr 相而对于相同成分经相同时效处理的喷射铸造 + 热等静压的 IN718 合金并没有发现  $\alpha$ -Cr 相析出的实验结果得以证实 [8]. 因此, Cr 含量的偏析对于 IN718 合金中  $\alpha$ -Cr 相的析出起着重要的作用.

图 8 显示出了 Cr 在  $\delta$  相中溶解度随温度的变化规律, 从中可以看出, 随温度降低, Cr 在  $\delta$  相中的溶解度急剧下降. 因此可以认为, 在  $\delta$  相析出及随后的粗化过程

中,  $\delta$  相界面附近富集 Cr, 由于 Cr 扩散非常慢, 结果造成  $\delta$  相附近 Cr 含量远远高于基体中的含量, 从而导致了  $\alpha$ -Cr 相的析出, 这正好说明了 IN718 合金中  $\alpha$ -Cr 为什么总是在  $\delta$  相界面附近析出, 有关  $\alpha$ -Cr 相的析出机理有待于进一步研究.

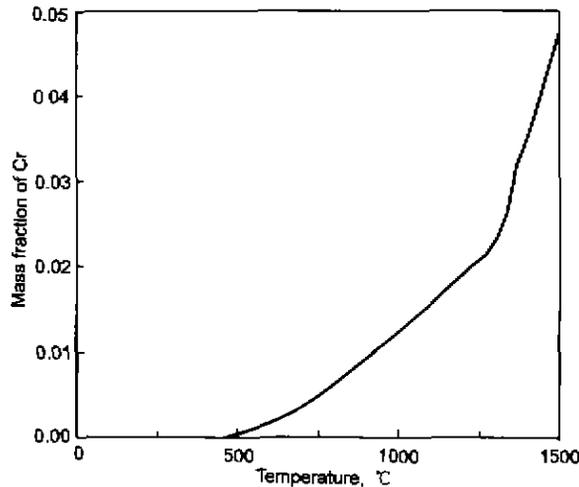


图 8 IN718 合金中温度对 Cr 在  $\delta$  相中的溶解度的影响

Fig. 8 Effect of temperature on the mass fraction of Cr in  $\delta$  phase in IN718 alloy

#### 4 结论

计算表明 IN718 合金中  $\alpha$ -Cr 相的析出在一定温度与成分范围内符合热力学条件; Cr, Nb, Mo 对  $\alpha$ -Cr 相析出条件具有明显影响, 当合金中其它成分为典型成分

时,  $\alpha$ -Cr 相析出的 Cr 的临界成分为 16.2%, 即当 Cr 含量大于 16.2%. . 同样, 当合金中其它成分为典型成分时,  $\alpha$ -Cr 相析出 Nb 的临界成分为 1.8%; Mo 的临界成分为 6.6%. 而且 Cr, Nb, Mo 含量与  $\alpha$ -Cr 开始析出温度与析出量呈线性关系. 另外, 计算同时获得了 Cr-Fe-IN718 三元等温截面图. 同时, 通过 XRD 和 SEM 实验方法显示了体心立方结构的  $\alpha$ -Cr 相经长期时效后在 IN718 合金中的析出, 证实了热力学计算结果.

#### 参考文献

- [1] Radavich J F, Korth G E. In: Antolovich S D ed, *Superalloys 1992*, PA: The Minerals, Metals & Materials Society, 1992: 497
- [2] Dong J X, Xie X S, Xu Z, Zhang S, Chen M, Padavich J F. *Superalloy 718, 625, 706 and Various Derivatives*, PA: The Minerals, Metals & Materials Society, 1994: 649
- [3] Wlodek S T. In: Fuchs G E ed, *Long Term Stability of High Temperature Materials*, PA: The Minerals, Metals & Materials Society, 1999: 1
- [4] Korth G E. *JOM*, 2000; 1: 40
- [5] Deng Q, Zhuang J Y, DU Jinghui. *J Iron Steel Res*, 1998; 4: 33  
(邓 群, 庄景云, 杜金辉. 钢铁研究学报, 1998; 4: 33)
- [6] Miller M K, Babu S S, Chang K M ed, *Advanced Technology for Superalloy Affordability*. PA: The Minerals, Metals & Materials Society, 2000: 63
- [7] Jansson B, Schalin M. *The Thermo-Calc Database System*, Sweden: Division of Computational Thermodynamics, Royal Institute of Technology, S10044 Stockholm, 98:1
- [8] Radavich J F. *Superalloys 718, 625, 706 and Various Derivatives*, PA: The Minerals, Metals & Materials Society, 1997: 409