

文章编号: 1004-0609(2006)08-1349-06

Inconel 718 合金 δ 相的溶解动力学^①

蔡大勇, 张伟红, 刘文昌, 姚 枚

(燕山大学 亚稳材料科学与技术国家重点实验室, 秦皇岛 066004)

摘 要: 采用 X 射线衍射技术测定了 Inconel 718 合金中 δ 相在 980、1 000 和 1 020 °C 时的溶解动力学, 并采用扫描电镜进行了组织观察。结果表明: Inconel 718 合金在 980、1 000 和 1 020 °C 保温过程中, δ 相含量逐渐降低, 经 1 020 °C 保温 2 h 后, δ 相可完全溶入基体; 当温度为 980 和 1 000 °C 时, δ 相的平衡含量分别约为 3% 及 0.6%。 δ 相的溶解过程可分为两个阶段, 溶解初期主要表现为长针状 δ 相长度方向的断裂, 且很快溶解断裂为短棒状及颗粒状, 同时在厚度方向上尺寸逐渐减小; 随着溶解过程的进行, 后续的溶解过程主要为短棒状及颗粒状 δ 相尺寸的减小。 δ 相溶解动力学过程的控制环节并非 Nb 或 Ni 原子的长程扩散过程, 而为 δ 相分解的界面反应过程。

关键词: Inconel 718 合金; 溶解动力学; 控制环节; 扩散; 界面反应

中图分类号: TG 132.3

文献标识码: A

Dissolution kinetics of δ phase in Inconel 718 alloy

CAI Da-yong, ZHANG Wei-hong, LIU Wen-chang, YAO Mei

(State Key Laboratory of Metastable Materials Science and Technology,
Yanshan University, Qinhuangdao 066004, China)

Abstract: The dissolution kinetics and microstructures evolution of δ phase in Inconel 718 alloy during holding at 980, 1 000 and 1 020 °C were analyzed using X-ray diffraction and scanning electron microscopy. The results indicate that the dynamic equilibrium state reaches after holding at 980 °C for more than 30 min and at 1 000 °C for more than 2 h, the equilibrium contents are 3.0% and 0.6%, respectively. Nearly, the δ phase dissolves into the austenitic matrix holding at 1 020 °C for more than 1 h. The dissolution process of needle-like δ phase can be divided into two stages, the initial stage is mainly characterized as the fracture from long needle shape to short bars or particles. Then, the size of δ phase with short bars or particles decrease at the following stage. The dissolution models of δ phase were established and the controlling step was revealed. The whole dissolution process is governed by the interface reaction mechanism, but not by the long-distance diffusion of Nb or Ni atoms in the austenite matrix.

Key words: Inconel 718 alloy; dissolution kinetics; controlling step; diffusion; interface reaction

近年来, Inconel 718 合金在航天、航空及核能领域的应用日益广泛, 主要用于制造涡轮盘、甩油盘及紧固件等关键零件, 由于各种盘件带有标齿、紧固件上有螺纹, 所以保证合金在 650 °C 无持久缺口敏感是至关重要的, 而其中的关键问题在于组织中 δ (Ni₃Nb) 相的含量^[1~4]。Inconel 718 合金中含有适量的 δ 相时, 可起到提高塑性和改善缺口敏感性

的作用, 一般认为 δ 相过少时会导致合金缺口敏感。在 Inconel 718 合金的锻造及热处理过程中, 已析出的 δ 相有可能部分或完全溶解, 如果工艺控制不当, 将造成奥氏体组织晶粒粗大, 甚至合金表现为严重的缺口敏感^[3, 4]。由此可见, 深入理解 Inconel 718 合金中 δ 相的溶解行为, 通过热加工过程控制合金中 δ 相的形貌、含量及分布是保障合金

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(59971039)

收稿日期: 2005-11-10; 修订日期: 2006-04-20

通讯作者: 蔡大勇, 副教授, 博士; 电话: 0335-8060103; E-mail: dayongcai@sina.com

具有优良强韧性的关键。

本文作者在实验测定 Inconel 718 合金中 δ 相溶解动力学及其溶解过程组织分析的基础上, 通过界面反应及扩散过程的分析确定了 Inconel 718 合金中 δ 相溶解的控制环节。

1 实验

实验材料采用 Inconel 718 合金热轧棒材, 直径为 30 mm, 原始晶粒尺寸约为 20 μm , 化学成分如表 1 所列。

表 1 Inconel 718 合金的主要化学成分

Table 1 Main chemical composition of Inconel 718 alloy (mass fraction, %)

C	Cr	Mo	Al	Ti
0.03	18.88	2.97	0.60	0.98
Nb	Ni	Si	Fe	
5.13	53.28	0.09	Bal.	

将所制备的试样首先进行固溶处理, 工艺为 980 $^{\circ}\text{C}$, 3 h, 空冷; 然后进行 δ 相时效处理, 工艺为 890 $^{\circ}\text{C}$, 20 h, 水冷, 此时合金组织中析出大量的针状 δ 相(图 1)。将上述经固溶及 δ 相时效处理的试样进行 δ 相溶解处理, 保温温度分别为 980、1 000 和 1 020 $^{\circ}\text{C}$, 保温时间为 3~360 min。

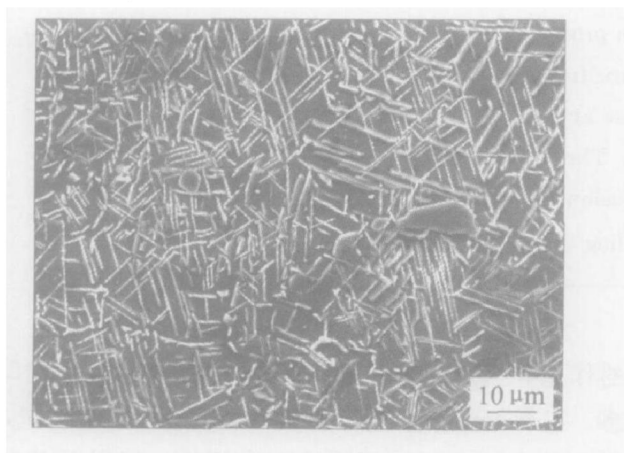


图 1 Inconel 718 合金 δ 相时效态的微观形貌

Fig. 1 Micrograph of Inconel 718 alloy under δ phase aging treatment condition

δ 相溶解处理试样的组织分析采用 KYKY 2800 型扫描电镜(SEM), 加速电压 25 kV, 腐蚀剂为 100 mL $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ + 100 mL HCl + 5 g CuCl_2 。根据文献[5]采用 X 射线衍射(XRD)直接对比法测定不同溶解条件下 δ 相的含量。

2 δ 相溶解过程的动力学行为及组织演变

在 980、1 000 及 1 020 $^{\circ}\text{C}$ 高温保持过程中, Inconel 718 合金中 δ 相含量的变化规律如图 2 所示。由图 2 可见, 在高温保持过程中, 随着保温时间的延长, δ 相含量逐渐降低; 随着温度的升高, δ 相溶解速度明显加快, 达到溶解平衡的时间缩短。于 980 $^{\circ}\text{C}$ 保温时, 还远未达到 δ 相的完全溶解温度, 溶解速度较慢; 保温 30 min 后, δ 相含量基本上保持不变, 约为 3%, 接近溶解平衡; 保温 6 h 后仍存在一定量的 δ 相。于 1 000 $^{\circ}\text{C}$ 保温时, δ 相的溶解速度加快; 保温 2 h 后, δ 相含量低于 1%; 保温 6 h 后, 仍存在少量 δ 相, 约为 0.6%, 说明 δ 相的完全溶解温度略高于 1 000 $^{\circ}\text{C}$ 。当温度为 1 020 $^{\circ}\text{C}$ 时, 溶解速度更快, 保温 30 min 后, δ 相含量就急剧降低; 1 h 后几乎完全溶解。由此可见, δ 相的溶解过程对于温度是非常敏感的, 温度既决定了溶解的速度, 同时又决定了溶解平衡时 δ 相的含量。

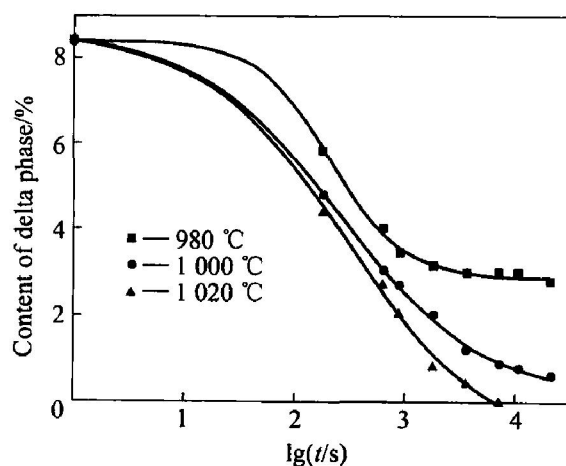


图 2 Inconel 718 合金 δ 相的溶解动力学

Fig. 2 Dissolution kinetics of δ phase in Inconel 718 alloy

分析发现, Inconel 718 合金在高温保持过程中, 已析出的 δ 相逐渐发生溶解, 不同温度下的组织演变特征非常相似, 典型特征如图 3 所示。由图 3 可看出, δ 相的溶解可以分为两个阶段, 溶解初期主要表现为长针状 δ 相长度方向的断裂, 长针状 δ 相在短时间内溶解断裂为短棒状及颗粒状; 随着溶解过程的进行, 后续的溶解过程主要为短棒状及颗粒状 δ 相尺寸的减小, 同时合金晶粒逐渐发生长大。

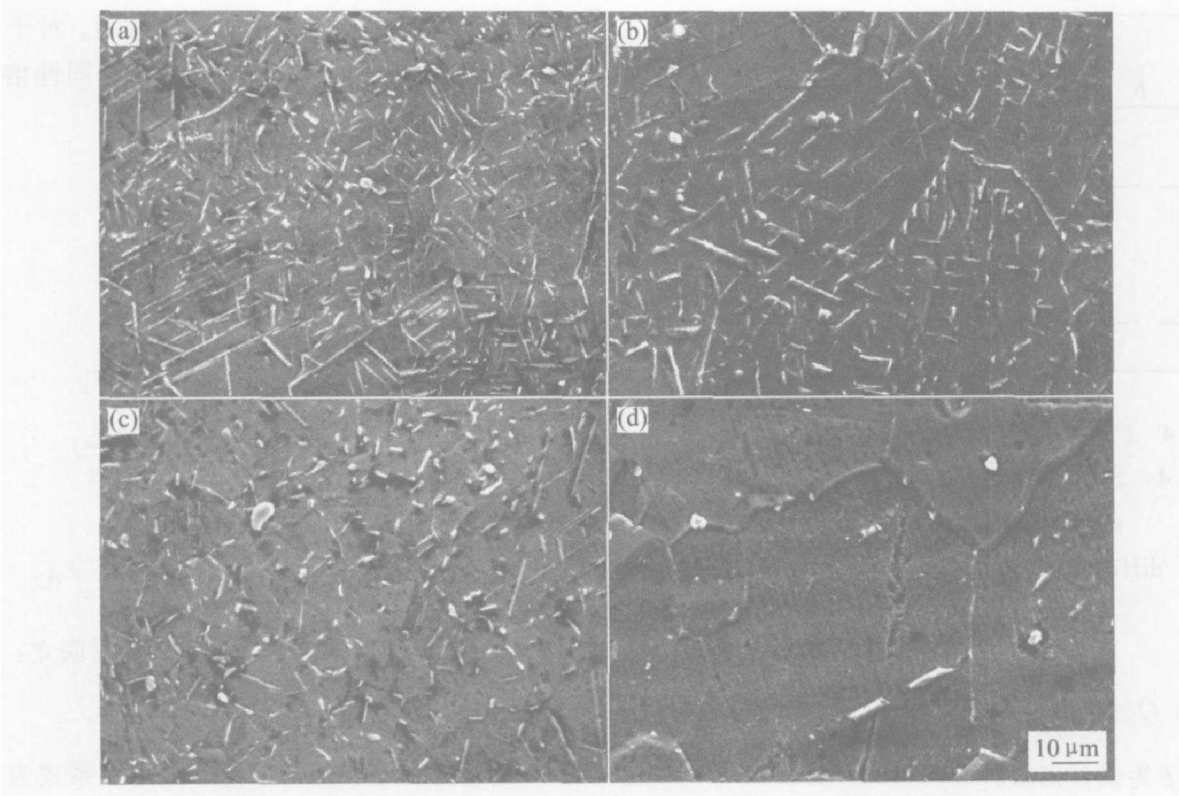


图 3 Inconel 718 合金经不同保温时间于 1 000 °C 溶解时的显微组织

Fig. 3 Microstructures of Inconel 718 alloys during dissolution treatment at 1 000 °C after different holding times

(a) -3 min; (b) -15 min; (c) -30 min; (d) -60 min

3 Inconel 718 合金 δ 相溶解动力学分析

合金中第二相质点的溶解过程是材料科学中一个重要的相变过程,但相对于相变析出过程而言,远未得到广泛关注,关于溶解过程的一些本质问题,迄今为止尚未得到解决^[8-17]。从 Inconel 718 合金 δ 相溶解动力学过程分析,其溶解过程包括 3 个环节,即 δ 相的分解、Nb 原子及 Ni 原子由相界面 δ 相一侧向基体相一侧的短程扩散以及在固溶体中的长程扩散。上述 3 个过程中进行最慢的过程为整个溶解过程的控制因素,其中前两个过程为界面反应控制过程,后一过程为扩散控制过程,即 Inconel 718 合金中 δ 相溶解的动力学过程或受界面反应过程控制,或受溶质原子的扩散过程控制。

本文作者首先假设 Inconel 718 合金中 δ 相溶解动力学过程受 Nb 或 Ni 原子的长程扩散过程所控制,而在界面处存在溶质成分的局域平衡,以扩散过程为基础,建立 δ 相溶解的动力学模型,根据 δ 相形态的差异分两种情况考虑,即一维模型和三维模型。

为了用数学模型来研究问题,做如下假设:

- 1) 针状及颗粒状 δ 相具有相同的半厚度或直径,棒状 δ 相近似为颗粒状,且 δ 相在基体中均匀分布;
- 2) 在固溶体中,溶质原子扩散系数独立于时间和成分;
- 3) 固溶体中的初始浓度均匀一致。

3.1 一维模型

在处于 δ 相时效态时,Inconel 718 合金中 δ 相的形状为长针状,可用一维模型描述其溶解的初期过程。在扩散控制的溶解过程中,固溶体中溶质浓度分布如图 4 所示。其中 b 为 δ 相半厚度, c_p 和 c_0 分别为 δ 相及基体中溶质元素浓度, c_i 为相界面基体一侧的溶质局域平衡浓度。

溶解过程的扩散方程满足 Fick 定律^[8-11],则:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \tag{1}$$

代入初始条件及边界条件:

$$c(x, t = 0) = c_0 \tag{2}$$

$$c(b, t) = c_i \tag{3}$$

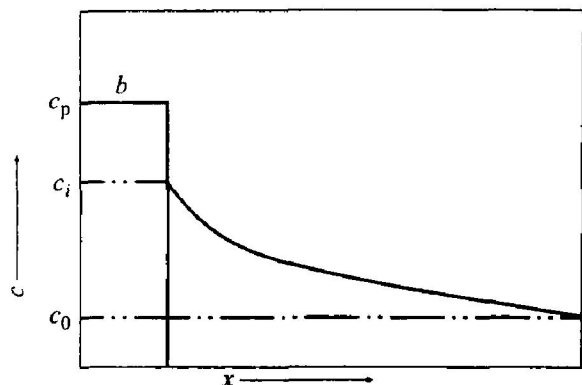


图4 扩散控制溶解时固溶体中的溶质分布

Fig. 4 Solute concentration profile near a δ phase particle during diffusion-controlled dissolution

解(3)式则可得界面前沿溶质浓度分布函数 ($x > b$):

$$x(x, t) = A + \operatorname{erfc}\left(\frac{x-b}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (4)$$

式中 erfc 为误差函数:

$$\operatorname{erfc}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} e^{-\eta^2} d\eta \quad (5)$$

界面满足流体平衡方程:

$$(c_p - c_i) \frac{db}{dt} = -D \left(\frac{dc}{dx} \right)_{x=b} \quad (6)$$

将(4)式微分, 代入(6)可得:

$$\frac{db}{dt} = -\frac{k}{2} \sqrt{\frac{D}{\pi t}} \quad (7)$$

式中 k 为与浓度有关的常数:

$$k = 2 \left(\frac{c_i - c_0}{c_p - c_i} \right) \quad (8)$$

将(7)式进行积分:

$$b = b_0 - \frac{k}{\sqrt{\pi}} \sqrt{Dt} \quad (9)$$

b_0 为 δ 相初始半厚度, 为了以质量分数 w 的变化来描述 δ 相的溶解速率, 引入表示 δ 相体积分含量的参数 f , 由于 $b/b_0 = f/f_0 = w/w_0$, 则(9)式可变换为^[16]:

$$\frac{w}{w_0} = 1 - \frac{k}{b} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad (10)$$

代入扩散系数, 则有:

$$\ln\left(1 - \frac{w}{w_0}\right) = \ln\left(\frac{k\sqrt{Dt}}{b\sqrt{\pi}}\right) + \frac{1}{2} \ln D_0 - \frac{Q}{RT} \quad (11)$$

3.2 三维模型

随着溶解过程的进行, Inconel 718 合金中针状 δ 相很快转变为短棒状及颗粒状, 同时在初期也存

在缺陷处的优先溶解。因此, 有理由以球形粒子的三维模型来描述 δ 相后续的溶解过程。对于固溶体中一个半径为 r_0 的球形粒子的各向同性溶解, 其浓度变化关系为:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{D}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial c}{\partial r} \right) \quad (12)$$

代入边界条件:

$$c(r, t=0) = c_0 \quad (13)$$

$$c(r=r_0, t) = c_i \quad (14)$$

则界面前沿溶质浓度分布函数为:

$$c(r, t) = \frac{(c_i - c_0)r_0}{r} + \operatorname{erfc}\left(\frac{r-r_0}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (15)$$

式中 erfc 为反误差函数:

$$\operatorname{erfc}(x) = 1 - \operatorname{erf}(x) = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-\eta^2} d\eta \quad (16)$$

将式(15)与界面处溶质平衡方程联立:

$$-4\pi r^2 (c_p - c_i) \frac{dr}{dt} = -4\pi r^2 \left(\frac{dc}{dr} \right)_{r=r_0} \quad (17)$$

则可得到球状粒子的溶解速率关系式为:

$$\frac{dr}{dt} = -\frac{k}{2} \left(\frac{D}{r} + \sqrt{\frac{D}{\pi t}} \right) \quad (18)$$

对比式(11)与(18)可以发现, 片状与球状相的溶解动力学是相似的, 都受 $t^{1/2}$ 项控制。但对于球形相来讲, 多了一项 D/r 。一般认为 D/r 项是由扩散场的稳态部分导出的, 而 $t^{1/2}$ 则由瞬态部分导出的^[8, 10]。但式(18)是关于 dr/dt 的常微分方程, 该方程无解析解, 按照 Bjornekleit 的处理方法可简化为^[16]:

$$r^2 = r_0^2 - kDt \quad (19)$$

类似于式(10), $(r/r_0)^3 = f/f_0 = w/w_0$, 则得到:

$$\frac{w}{w_0} = \left(1 - \frac{kDt}{r_0^2}\right)^{3/2} \quad (20)$$

代入扩散系数, 则有:

$$\ln\left[1 - \left(\frac{w}{w_0}\right)^{2/3}\right] = \ln\left(\frac{k t}{r_0^2}\right) + \ln D_0 - \frac{Q}{RT} \quad (21)$$

由溶解过程中 δ 相的组织演变可知, 在整个溶解过程中, δ 相主要表现短棒状及颗粒状。因此, 如果 δ 相溶解动力学过程的控制环节为扩散过程, 则可由公式(11)及(21)通过线性拟合得到控制 δ 相溶解的表观激活能, 拟合结果如图5所示。

根据图5的拟合结果, 得到 δ 相溶解的表观激活能为 120~180 kJ/mol。根据文献[18, 19], Inconel 718 合金中 Nb 的扩散激活能为 451 kJ/mol, Ni 的自扩散激活能一般为 413~485 kJ/mol。

采用扩散模型拟合得到的 δ 相溶解表观激活能

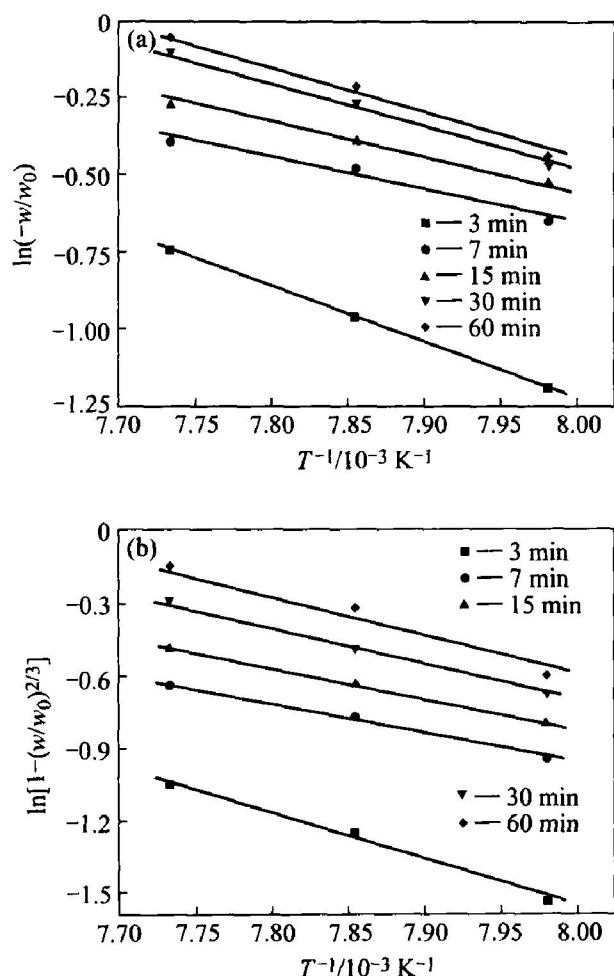


图 5 δ 相溶解扩散激活能的线性拟合结果

Fig. 5 Linear regression results of active energy during dissolution of δ phase

(a) —One dimension model;

(b) —Three dimension model

既不同于 Nb 的扩散激活能, 也不同于 Ni 的自扩散激活能。造成以上差异的原因主要由于在于扩散模型建立的过程中, 建模时认为 Nb 或 Ni 原子的长程扩散为 δ 相溶解动力学过程的控制环节, 而认为界面反应过程的速度为无限大的, 即相对于长程扩散过程, 界面反应过程瞬时完成, 不是整个溶解过程的控制因素, 但事实可能并非如此。在很多情况下, 由于界面反应速率较低, 使得溶质进入固溶体的速度减慢, 造成界面处的局域平衡破坏, 甚至成为整个溶解过程的控制因素^[9, 15, 18]。由此可见, Inconel 718 合金中 δ 相溶解的动力学过程为其分解的界面反应过程。

4 结论

1) Inconel 718 合金在 980、1000 和 1020 °C 保温过程中, δ 相含量逐渐降低; 于 1020 °C 保温 2 h

后, δ 相可完全溶入基体; 当保温温度为 980 和 1000 °C 时, δ 相的平衡含量分别约为 3% 及 0.6%。在保温开始阶段, δ 相的溶解速度较快并近似为常数, 且随着保温时间的延长, 溶解速度逐渐降低。

2) δ 相的溶解过程可分为两个阶段, 溶解初期主要表现为长针状 δ 相长度方向的断裂, 且很快溶解断裂为短棒状及颗粒状, 同时在厚度方向上尺寸逐渐减小。随着溶解过程的进行, 后续的溶解过程主要为短棒状及颗粒状 δ 相尺寸的减小。

3) δ 相溶解动力学过程的控制环节并非 Nb 或 Ni 原子的长程扩散过程, 而为 δ 分解的界面反应过程。

REFERENCES

- [1] LU Hong-jun, JIA Xin-chao, ZHANG Kaifeng. Fine-grained pretreatment process and superplasticity for Inconel 718 superalloy[J]. Materials Science and Engineering, 2002, 326 A (2): 382 - 385.
- [2] 李树祺, 庄景云, 杨锦炎, 等. Inconel 718 合金显微组织对冲击韧性的影响[J]. 北京科技大学学报, 1991, 13(增刊): 182 - 187.
LI Shu-qi, ZHUANG Jing-yun, YANG Jin-yan, et al. Influence of microstructure of Inconel 718 on the impact toughness[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 1991, 13(S): 182 - 187.
- [3] 邓波, 张荣武, 杨玉荣, 等. GH4169 合金时效动力学与强韧化的研究[J]. 北京科技大学学报, 1991, 13(增刊): 253 - 259.
DENG Bo, ZHANG Rong-wu, YANG Yu-rong, et al. Study on the aging kinetics, hardening and toughness of GH4169[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 1991, 13(S): 253 - 259.
- [4] 李树祺, 庄景云. Inconel 718 合金显微组织对合金裂纹扩展速率的影响[J]. 材料工程, 1998(5): 26 - 27.
LI Shu-qi, ZHUANG Jing-yun. Influence of microstructure of Inconel 718 on the crack propagation rate[J]. Materials Engineering, 1998(5): 26 - 27.
- [5] 刘文昌, 陈宗霖, 姚枚, 等. 冷轧变形对 Inconel 718 合金 δ 相析出动力学的影响[J]. 金属学报, 1998, 34(10): 1049 - 1054.
LIU Wen-chang, CHEN Zong-lin, YAO Mei, et al. Influence of cold rolling on the precipitation kinetics of δ phase of Inconel 718[J]. Acta Metallurgica Sinica, 1998, 34(10): 1049 - 1054.
- [6] Sagaradze V V, Koloskov V M, Goshchitskii B N. Dissolution kinetics of intermetallics in aging austenitic steels during neutron irradiation[J]. Journal of Nucle-

- ar Materials, 2002, 307-311: 317-321.
- [7] Martin J W, Doherty R D. 金属系中显微结构的稳定性[M]. 李新立, 译. 北京: 科学出版社, 1984. 66-72.
- Martin J W, Doherty R D. Stability of Microstructure in Metal System[M]. LI Xin-li, transl. Beijing: Science Press, 1984. 66-72.
- [8] ZHANG Rong, CAO Qiu-fang, PANG Shu-xian, et al. Dissolution kinetics of primary silicon in hypereutectic Al-Si melt[J]. Science and Technology of Advanced Materials, 2001, 2(1): 3-5.
- [9] Ulrich J, Stávek J, Momonaga M. Interpretation of dissolution rates by the reaction fractal dimensions[J]. Journal of Crystal Growth, 1996, 166(1-4): 1053-1057.
- [10] 张 荣, 曹秋芳, 庞述先, 等. Al-Si 过共晶合金中初生硅的溶解动力学[J]. 中国有色金属学报, 2000, 10(2): 89-91.
- ZHANG Rong, CAO Qiu-fang, PANG Shu-xian, et al. Dissolution kinetics of primary silicon for hypereutectic Al-Si alloy[J]. The Chinese Journal of Non-ferrous Metals, 2000, 10(2): 89-91.
- [11] 张 荣, 赵志龙, 刘汉武, 等. 初生硅在溶体中的溶解动力学[J]. 金属学报, 2002, 38(4): 397-399.
- ZHANG Rong, ZHAO Zhi-long, LIU Han-wu, et al. Dissolution kinetics of primary silicon[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2002, 38(4): 397-399.
- [12] Chen S P, Vossenbergh M S, Vermolen F J. Dissolution of β particles in an Al-Mg-Si alloy during DSC runs[J]. Mater Sci Eng A, 1999, A272(2): 250-256.
- [13] Vermolen F, van der Zwaag S, Vuik K. The dissolution of a stoichiometric second phase in ternary alloys: a numerical analysis[J]. Mater Sci Eng A, 1998, A246(1-2): 93-103.
- [14] Vermolen F J, Vuik S C. Particle dissolution and cross-diffusion in multicomponent alloys[J]. Mater Sci Eng A, 2003, A347(1-2): 265-279.
- [15] Vermolen F J, van der Zwaag S. A numerical model for the dissolution of spherical particles in binary alloys under mixed mode control[J]. Mater Sci Eng A, 1996, A220(1-2): 140-146.
- [16] Bjørneklett B I, Grong Ø, Myhr O R. Additivity and isokinetic behaviour in relation to particle dissolution[J]. Acta Materialia, 1998, 46(17): 6257-6266.
- [17] Vermolen F, Vuik K, van der Zwaag S. A mathematical model for the dissolution kinetics of Mg_2Si phases in Al-Mg-Si alloys during homogenisation under industrial conditions[J]. Mater Sci Eng A, 1998, 254(1-2): 13-32.
- [18] Rodriguez R, Hayes R W, Berbon P B, et al. Tensile and creep behavior of cryomilled Inco625[J]. Acta Materialia, 2003, 51: 911-929.
- [19] 刘文昌. Inconel 718 合金在冷热变形条件下组织变化的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 1997.
- LIU Wen-chang. Microstructure Evolution of Inconel 718 on the Cold and Hot Deformation Conditions [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 1997.

(编辑 李艳红)