

## Inconel 690 镍基合金平衡相的热力学计算和实验分析

丰 涵 宋志刚 郑文杰 陈 斌 季祥民 郭志鹏

(钢铁研究总院结构材料研究所,北京 100081)

**摘 要** 采用 Thermo-Calc 软件研究了经 1 t 真空感应炉 + 电渣重熔工艺冶炼的典型 Inconel 690 镍基合金 (0.015C, 29.42Cr, 9.10Fe, 0.26Ti, 0.16Al) 的平衡相析出规律, 以及合金成分对  $M_{23}C_6$  相析出行为的影响。通过扫描电镜、透射电镜、选区电子衍射和 X-射线能谱法对固溶和敏化处理的 Inconel 690 合金的组织进行了实验分析。结果表明, Inconel 690 镍基合金平衡态析出相主要为  $M_{23}C_6$  和  $M(CN)$ ; 当固溶温度  $\geq 1000$  °C 时,  $M_{23}C_6$  完全溶解。计算结果指出, 合金中碳含量对  $M_{23}C_6$  析出量的影响最大。

**关键词** Inconel 690 镍基合金 热力学计算 析出相  $M_{23}C_6$

## Thermodynamic Calculation and Experimental Analysis on Equilibrium Phases in Nickel Base Alloy Inconel 690

Feng Han, Song Zhigang, Zheng Wenjie, Chen Bin, Ji Xiangmin and Guo Zhipeng  
(Institute for Structural Materials, Central Iron and Steel Research Institute, Beijing 10081)

**Abstract** The rules of equilibrium phases precipitation in typical nickel base alloy Inconel 690 (0.015C, 29.42Cr, 9.10Fe, 0.26Ti, 0.16Al) melted by 1t vacuum induction furnace + ESR process and the effect of alloy chemical composition on  $M_{23}C_6$  phase precipitation behavior have been studied by Thermo-Calc software. The structure of solid solution and sensitizing treated alloy Inconel 690 was tested and analyzed by SEM, TEM, SADP and EDS. Results showed that the main equilibrium precipitates in alloy Inconel 690 were  $M_{23}C_6$  and  $M(CN)$ ; as solid solution temperature was  $\geq 1000$  °C, the  $M_{23}C_6$  dissolved completely. Calculated results indicated that the effect of carbon content in alloy on precipitation amount of  $M_{23}C_6$  was greater than that of other elements in alloy.

**Material Index** Alloy Inconel 690, Thermodynamic Calculation, Precipitated Phases,  $M_{23}C_6$

### 1 实验方法

采用 Thermo-Calc 热力学计算软件与相应的 Ni 基合金数据库进行热力学模拟计算。合金体系为 1 mol, 参照状态为 298.15 K 和  $10^5$  Pa。

实验用料经真空感应炉 (1 t 容量) 加电渣重熔精炼、锻造、热轧, 最终冷轧成 1.1 mm 厚、120 mm 宽的带材, 冷轧变形量为  $(65 \pm 1)\%$ 。合金典型化学成分见表 1。通过扫描电子显微镜 (SEM)、透射电子显微镜 (TEM)、选区电子衍射 (SADP)、X 射线能量散射谱 (EDS) 对 Inconel 690 合金不同热处理状态显微组织进行实验分析, 验证热力学计算结果。

表 1 实验 Ni 基合金 Inconel 690 的化学成分 / %

Table 1 Chemical composition of test nickel base alloy Inconel 690 / %

C	Si	Mn	S	P	N	Cr	Fe	Ti	Al
0.015	0.30	0.32	0.002	<0.005	0.008	29.42	9.10	0.26	0.16

### 2 结果分析与讨论

#### 2.1 Inconel 690 合金的热力学平衡相

经过热力学平衡相计算, 在基体  $\gamma$  相中, 不同温度下 Inconel 690 合金平衡态的可能析出相为  $M_{23}C_6$ 、 $M(CN)$ 、 $\alpha$ -Cr 和  $\eta$  相 (图 1)。进一步计算了 600 °C、700 °C 下 Inconel 690 合金中  $M_{23}C_6$ 、 $M(CN)$ 、 $\alpha$ -Cr 和  $\eta$  相的相组成 (表 2)。可见, Inconel 690 合金基体为  $\gamma$  相。  $M_{23}C_6$  相的完全固溶温度在 1000 °C 左右, 金属原子团 M 主要为铬, 也溶解一部分铁、镍。  $M(CN)$  相的完全固溶温度在 1400 °C 左右, 金属原子团 M 主要为钛, 非金属原子以氮为主, 有小部分的碳取代。  $\alpha$ -Cr 相的完全固溶温度在 730 °C 左右, 几乎为纯铬相, 溶解有小部分铁、镍。  $\eta$  相的完全固溶温度在 660 °C 左右, 为  $Ni_3Ti$  型金属间化合物。

图 2(a, b) 表明,  $M_{23}C_6$  相沿  $\gamma$  相基体 (220) 面析出并与其共格, 取向关系为  $(220)_M // (220)_\gamma$ 。在  $\gamma$  相为基体的组织中,  $M_{23}C_6$  碳化物沿晶界大量析出, 呈半连续状分布 (图 2c)。晶内有少量富钛的  $M(CN)$  颗粒存在 (图 2d)。这与热力学相计算预测结果一致。

在大量的研究工作<sup>[1-3]</sup>以及本实验中, 合金组织没有发现  $\alpha$ -Cr 和  $\eta$  相的存在, 这可能是由于以上

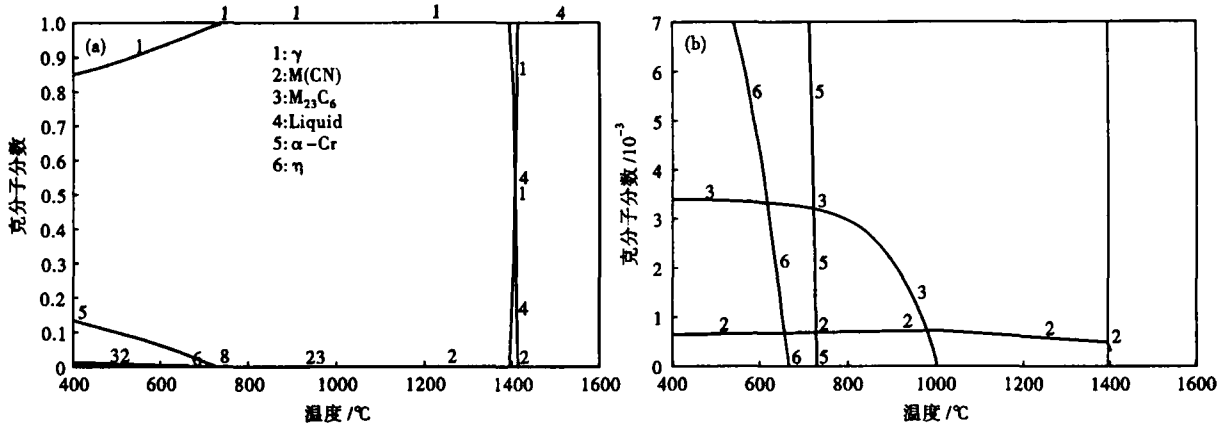


图 1 温度对 Inconel 690 合金中平衡相的析出量的影响 (a); 局部放大 (b)

Fig. 1 Effect of temperature on precipitated amount of equilibrium phases in alloy Inconel 690 (a); partial enlargement (b)

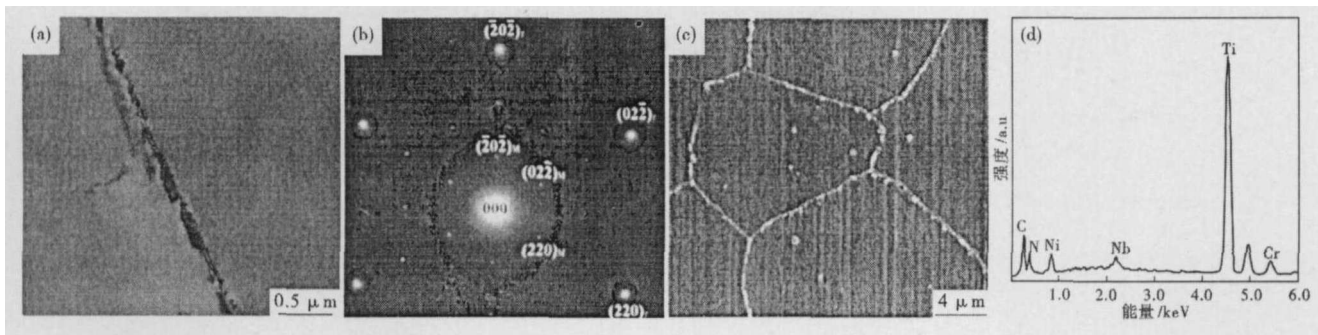


图 2 Inconel 690 合金晶界上析出的富铬  $M_{23}C_6$  碳化物, TEM (a),  $M_{23}C_6$  选区电子衍射谱标定 (b); Inconel 690 合金组织, SEM (c); 晶内  $M(CN)$  颗粒 EDS 成分分布谱线 (d), 1 050 °C 2 min, 700 °C 2 h

Fig. 2 Cr-rich  $M_{23}C_6$  carbide at grain boundary in alloy Inconel 690, TEM (a), indexing of diffraction pattern of  $M_{23}C_6$  (b); structure of alloy Inconel 690, SEM (c), EDS spectra distribution of  $M(CN)$  in grains (d), 1 050 °C 2 min, 700 °C 2 h

表 2 计算的 Inconel 690 合金各平衡析出相的相组成

Table 2 Calculated chemical composition of each equilibrium precipitates in alloy Inconel 690

温度/ °C	析出相	析出相中的元素含量/%							克分子分 数/ $10^{-2}$
		C	Fe	Cr	Al	Ti	Ni	N	
700	$\gamma$	-	9.22	28.36	0.16	0.23	62.02	-	98.19
	$M_{23}C_6$	5.67	1.09	91.89	-	-	1.35	-	0.32
	$M(CN)$	1.01	0.031	0.001 6	-	77.48	-	21.48	0.068
	$\alpha$ -Cr	-	2.10	97.13	-	-	0.77	-	1.42
600	$\eta$	-	0.15	0.72	0.28	20.22	78.64	-	0.43

注: “-”表示含量  $< 1 \times 10^{-3}$

计算为热力学平衡态结果, 而  $\alpha$ -Cr 和  $\eta$  相析出所需孕育时间较长, 在实际热处理过程中受制于动力学因素没有观察到其析出。

### 2.2 $M_{23}C_6$ 相析出量与温度的关系

根据表 1 的典型成分, 计算不同温度下合金中  $M_{23}C_6$  析出量, 结果见图 3。

Inconel 690 合适的固溶温度为 1 050 ~ 1 100 °C; 特殊热处理温度应选择在  $M_{23}C_6$  相析出量最大的温度, 考虑到温度升高  $M_{23}C_6$  相的生长以及铬对贫铬区的回填速度加快, 从而降低工艺成本, 推荐合适的特

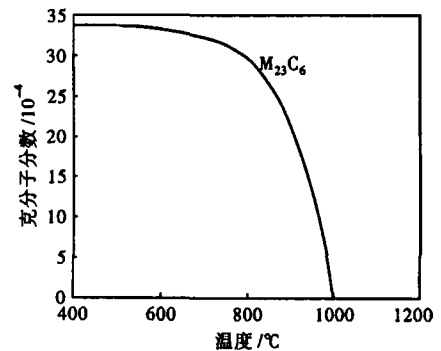


图 3 温度对 Inconel 690 合金  $M_{23}C_6$  相析出量的影响

Fig. 3 Effect of temperature on precipitated amount of  $M_{23}C_6$  in alloy Inconel 690

殊热处理温度为 700 °C 左右。

### 2.3 合金成分变化对合金 $M_{23}C_6$ 相析出量的研究

对碳元素, 选取 5 种质量百分比, 分别计算 700 °C 合金  $M_{23}C_6$  相析出量。其中以  $A = \frac{C_{max} - C_{min}}{C_{min}} \times$

100% 表示碳元素成分变化率,  $B = \frac{(M_{23}C_6)_{max} - (M_{23}C_6)_{min}}{(M_{23}C_6)_{min}} \times 100\%$  表示对应  $M_{23}C_6$  相析出量变化率,  $R = \frac{B}{A}$  表示碳元素每变化百分之一时对应的  $M_{23}C_6$  相析出量变化, 可用  $R$  来表征元素对  $M_{23}C_6$  相析出量的影响能力。同理计算其他元素的影响见表 3。由表 3 可见, 当碳质量百分数从 0.010% 增加到 0.030%, 700 °C 合金  $M_{23}C_6$  相析出量从 0.211% 增加到 0.662%。而铬、铁的影响次之,

钛、铝的影响最为微弱。

2.4 碳含量变化对合金  $M_{23}C_6$  相析出行为的研究

图 4(a) 是碳含量与 Inconel 690 合金中平衡相关系的伪二元相图。图 4(b) 为碳含量对  $M_{23}C_6$  相析出量和完全固溶温度的影响图。随着合金中碳含量的增加,  $M_{23}C_6$  相完全固溶温度呈抛物线升高: 当碳质量百分数从 0.010% 升高到 0.030% 时,  $M_{23}C_6$  相完全固溶温度从 959 °C 上升到 1080 °C。当碳质量百分数超过 0.052%, 温度高于 1150 °C 时, Inconel 690

表 3 不同元素含量对 Inconel 690 合金 700 °C  $M_{23}C_6$  相析出量的影响/%

Table 3 Effect of different element content on precipitated amount of  $M_{23}C_6$  in alloy Inconel 690 at 700 °C / %

编号	C		Cr		Fe		Ti		Al	
	含量	析出量	含量	析出量	含量	析出量	含量	析出量	含量	析出量
1	0.010	0.211	27.00	0.323 3	7.00	0.326	0.05	0.332	0.10	0.323 8
2	0.015	0.324	28.00	0.324 2	8.00	0.325	0.15	0.328	0.16	0.324 1
3	0.020	0.437	29.42	0.324 1	9.10	0.324	0.26	0.324	0.30	0.324 5
4	0.025	0.550	31.00	0.323 3	11.00	0.322	0.35	0.322	0.40	0.324 8
5	0.030	0.662	32.00	0.322 7	12.00	0.321	0.50	0.322	0.50	0.325 0
$B$	214		0.46		1.56		3.1		0.37	
$A$	200		18.5		71		900		400	
$R$	1.07		0.025		0.022		0.003 4		0.000 9	

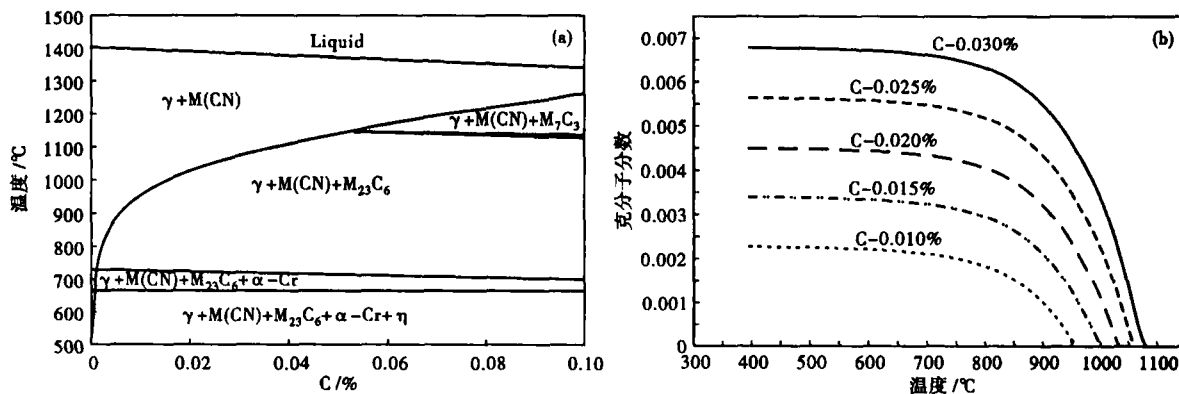


图 4 (a) 碳含量与 Inconel 690 合金中平衡相关系相图; (b) 碳含量对 Inconel 690 合金中  $M_{23}C_6$  相析出量和完全固溶温度的影响  
Fig. 4 (a) Relationship between carbon content and equilibrium phases in alloy Inconel 690; (b) effect of carbon content on precipitated amount and complete solid solution temperature of  $M_{23}C_6$  in alloy Inconel 690

合金碳化物类型由  $M_{23}C_6$  转变为  $M_7C_3$ 。

3 结论

(1) Inconel 690 合金平衡态主要析出相为富铬  $M_{23}C_6$  和富钛  $M(CN)$ 。

(2) 典型成分 Inconel 690 合金中  $M_{23}C_6$  最大析出量为 0.34% (克分子分数), 温度高于 700 °C 时, 析出量发生急剧下降。固溶温度达到 1000 °C 以上时,  $M_{23}C_6$  基本完全溶解。

(3) 该合金碳含量变化对  $M_{23}C_6$  相析出量的影响最大, 铬、铁次之, 钛、铝最弱。随着碳含量增加,  $M_{23}C_6$  完全溶解温度升高, 最大析出量增大。

国家 863 基金项目资助(2006AA03Z525)

参考文献

- 1 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. Metallurgical Transactions A, 1989, 20A: 2057
- 2 李 强, 周邦新. 690 合金的显微组织研究. 金属学报, 2001, 37(1): 8
- 3 朱 红, 董建新, 张麦仓, 等. 固溶处理对 Inconel 690 合金组织影响. 北京科技大学学报, 2002, 24(5): 511

丰 涵(1983-), 男, 硕士研究生, 北京科技大学毕业, 不锈钢及耐蚀合金研究。

收稿日期: 2008-01-22