



Cu对Inconel 718合金Nb偏析影响机理的第一性原理研究

李亚敏 张瑶瑶 赵旺 周生睿 刘洪军

(兰州理工大学 省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室 兰州 730050)

摘要 采用第一性原理计算与实验相结合的方法探究了Cu元素掺杂所造成的元素之间的交互作用对Inconel 718合金Nb偏析的影响。构建了掺杂前后Ni-Fe-Cr-Nb超晶胞模型,计算了掺杂前后各体系的形成热、结合能、态密度、差分电荷密度以及布居分布。计算结果表明,Cu原子的掺杂降低了体系的稳定性;掺杂改变了体系中元素之间的交互作用,影响了原子之间的键合强度及电荷密度分布,Cu的添加增加了基体中Fe原子和Cr原子之间的结合力,但同时也增加了Fe原子和Nb原子之间的排斥力。实验结果表明,微量Cu元素的加入降低了Fe和Cr的偏析,但促进了Nb元素的偏析。第一性原理计算和实验结果表明,Cu掺杂后Nb原子与周围Fe原子间排斥力的增加是Cu促进Nb偏析的本质原因。

关键词 Inconel 718合金,合金元素交互作用,Nb偏析机理,第一性原理

中图分类号 TG146.1

文章编号 0412-1961(2022)02-0241-09

First-Principles Study on the Effect of Cu on Nb Segregation in Inconel 718 Alloy

LI Yamin, ZHANG Yaoyao, ZHAO Wang, ZHOU Shengrui, LIU Hongjun

State Key Laboratory of Advanced Processing and Reuse of Nonferrous Metals,

Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China

Correspondent: LI Yamin, associate professor, Tel: 13993195230, E-mail: leeyamin@163.com

Supported by Provincial and Ministry Co-Construction of the Open Fund Project of the State Key Laboratory of Advanced Processing and Reuse of Nonferrous Metals (No.SKLAB02019014)

Manuscript received 2020-12-08, in revised form 2021-01-21

ABSTRACT Inconel 718 alloy is an Fe-Ni based superalloy precipitation-strengthened by γ'' phase (Ni_3Nb) and γ' phase ($\text{Ni}_3(\text{AlTi})$). It has been widely used in aviation, energy, chemicals, and other fields because of its outstanding mechanical properties, resistance to high-temperature oxidation, and corrosion resistance. Because the mechanical properties of Inconel 718 alloy are primarily determined by the γ'' precipitates, Nb becomes one of the most important alloying elements. Due to the high content, large atomic radius, and small partition coefficient of Nb, Nb segregation occurs easily during the solidification process of casting, welding, and laser cladding. The segregation drastically degrades mechanical properties and increases the difficulty of subsequent heat treatment. The composition of Inconel 718 alloy comprises many elements, and some trace elements are inevitably introduced from the raw materials. The interaction of the elements has a certain effect on Nb segregation. In this study, the effect of the interaction of elements caused by doping of Cu on Nb segregation in Inconel 718 alloy was studied by first-principles

资助项目 省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室开放基金项目 No.SKLAB02019014

收稿日期 2020-12-08 定稿日期 2021-01-21

作者简介 李亚敏,女,1973年生,副教授,博士

通讯作者 李亚敏,leeyamin@163.com,主要从事高温合金研究

DOI 10.11900/0412.1961.2020.00495

calculation and experiment. The Ni-Fe-Cr-Nb supercell model was constructed with and without Cu doping. The enthalpy of formation, cohesive energy, state density, electron density difference, and population analysis was calculated. The calculation results show that the doping of Cu reduces the stability of the system. Doping will change the interaction between elements and affects the strength and density distribution ratio of the charged density between atomic bonds in the system. The addition of Cu increases the bond strength between the Fe atoms and Cr atoms and the repulsive force between Fe atoms and Nb atoms in the matrix. The experimental results show that the addition of 0.1%Cu (mass fraction) decreases the segregation of Fe and Cr, but promotes the segregation of Nb. Experimental results and first-principles calculations show that the increase in the repulsive force between the Nb atom and Fe atom, which is caused by the interaction between the alloying elements after doping with Cu, is the essential reason for Cu to promote Nb segregation.

KEY WORDS Inconel 718 alloy, alloying element interaction, Nb segregation mechanism, first principle

Inconel 718 合金是以 γ'' 相(Ni_3Nb) 为主要强化相、 γ' 相($\text{Ni}_3(\text{AlTi})$) 为辅助强化相的 Fe-Ni 基高温合金, 具有优异的抗氧化、耐腐蚀、良好的加工性以及焊接等性能, 被广泛用于航空、航天、能源、化工等领域^[1,2]。由于该合金中 Nb 含量较高(4.17%~5.50%, 质量分数), 且 Nb 元素的原子半径大, 分配系数小^[3,4], 因此在铸造、焊接、激光熔覆等凝固过程中极易产生 Nb 偏析^[5,6]。Nb 偏析会改变合金的凝固行为, 促使合金中形成大量的硬脆 Laves 相, Laves 相不仅消耗了大量的 Nb 元素, 还会影响合金后续的热处理工艺及使用性能^[7,8], 因此 Nb 偏析成为了该合金研究的热点之一。Long 等^[9]发现在激光熔覆 Inconel 718 合金时存在 Nb 偏析现象, Nb 偏析影响了合金在快速凝固过程中的相变。张麦仓等^[10]分析了不同 Nb 含量 GH4169 合金钢锭的组织特点及元素偏析规律, 结果表明 Nb 含量越高, 未回溶的析出相残留越多, 主要为富 Nb 的 Laves 相及富 Nb、Ti 元素的碳化物。在 Nb 含量高时, 传统的均匀化工艺无法使 Laves 相完全回溶, 残留析出相的聚合体可能会演化为“黑斑”缺陷而使钢锭报废。为了解决 Inconel 718 合金中 Nb 偏析的问题, 研究人员采用了合金化和均匀化热处理的方法。莫燕等^[11]分析了含 V 元素 Inconel 718 合金铸锭的凝固组织, 发现 V 元素能改善 Inconel 718 合金中 Nb 元素的偏析状态, 对降低合金均匀化热处理难度、提高合金成分和组织均匀性有利。孙文儒等^[12]研究了 Si 对 Inconel 718 合金凝固过程及元素偏析的影响, 结果表明 Si 含量升高会导致合金中的偏析程度加剧。Si 会降低 Nb 在 Laves 相中的溶解度, 因而促进 Laves 相的析出。这些实验研究成果为科研人员认识 Nb 偏析的现象打下了良好的基础, 但采用实验方法往往只能获得经验性数据, 不仅实验量大而且很难从原子层面揭示 Nb 偏析产生的机理。近些年, 第一性原理计算方法的发展为解决

这一问题提供了一种新思路。孟凡顺等^[13]采用基于密度泛函理论的第一性原理方法研究了 Zn 偏析对 Cu 晶界力学性能的影响。结果表明 Zn 偏析导致少量电荷集聚于 Zn 与近邻 Cu 之间, 有限地增强了晶界的结合。拉伸过程中 Zn 的 d 轨道定域性增强, Zn 与近邻 Cu 间的电荷密度下降, 削弱了 Zn—Cu 键, 导致晶界断裂发生在 Zn—Cu 间。Wang 等^[14]采用第一性原理方法研究了合金元素在 fcc Cu/Fe 界面处的偏析行为。结果表明偏析的主要驱动力不是晶格畸变, 而是界面处有利的化学相互作用。彭丽军^[15]的实验研究则发现元素与基体合金的交互作用对极限溶解度、脱溶速率以及析出相的析出行为影响很大。Inconel 718 合金中包含大量的合金元素及微量元素, 多种合金元素的交互作用和综合作用对合金析出相和基体组织影响很大, 但目前为止多种合金元素的交互作用对 Inconel 718 合金 Nb 偏析影响的研究还较少。

本工作采用第一性原理的方法研究 Cu 元素掺杂 Inconel 718 合金基体 γ 相后所造成的合金元素之间的交互作用对 Nb 偏析的影响, 旨在从元素键合的角度揭示 Cu 元素掺杂促进 Nb 偏析产生的机理。

1 实验方法

1.1 实验材料与方法

实验合金的名义成分如表 1 所示。实验采用分析纯的金属粉, 为保证合金成分均匀, 将称好的金属粉在 Ar 气保护下用球磨机混合均匀, 并在压力机上压制成块状。然后采用 W-4 型真空非自耗电弧炉在 Ar 气保护下熔炼成纽扣锭, 反复熔炼 3 次, 最终每个纽扣锭重约 70 g。采用 D/max 2400 型 X 射线衍射仪 (XRD) 进行物相分析, 采用 MEF-3 金相显微镜 (OM) 和 JSM-6700 扫描电镜 (SEM) 观察合金的显微组织, 并采用 SEM 自带的能谱仪 (EDS) 对铸态合金析出相

的成分进行分析。

1.2 计算方法与晶体模型

本工作采用基于第一性原理密度泛函理论(DFT)的平面波赝势CASTEP(Cambridge serial total energy package)程序包^[16]进行计算,采用广义梯度近似(GGA)中的PW91进行交换关联函数的修正^[17],截断能 E_{cut} 取400 eV,Brillouin区K点网格数取 $8 \times 8 \times 8$ 。自洽收敛条件为:总能量小于 1.0×10^{-5} eV/atom,每个原子上的力低于0.03 eV/atom,公差偏移小于0.001 nm,应力偏差低于0.05 GPa。同时,自洽收敛精度设置为 5.0×10^{-7} eV/atom。

Inconel 718合金的基体为 γ ,是以Ni为基,Fe、Cr等合金元素为溶质组成的固溶体,目前用于描述该合金基体的模型一般简化为纯Ni的fcc结构,空间群为 $Fm\bar{3}m$,晶格常数 $a = b = c = 0.3527$ nm, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ 。但考虑到该合金中Fe、Cr等元素含量

较高,在综合考虑计算资源的情况下,本工作以纯Ni的晶体结构为基础,依据能量最低、结构对称、体积最小的原则,按合金名义成分优化计算构建了包含32个原子的 γ 超晶胞模型,其中Ni、Fe、Cr原子晶胞占位如图1a所示;然后在此 γ 超晶胞中引入1个Nb原子,由于Nb的原子半径较大且后续还要掺杂其他元素,因此仅考虑Nb替代面心和棱上Ni原子的位置,依据相同的原则经优化计算构建了Ni-Fe-Cr-Nb超晶胞模型,如图1b所示;最后在Ni-Fe-Cr-Nb超晶胞的中心掺杂1个Cu原子,优化计算后构建的Ni-Fe-Cr-Nb-Cu超晶胞模型如图1c所示。

2 实验结果

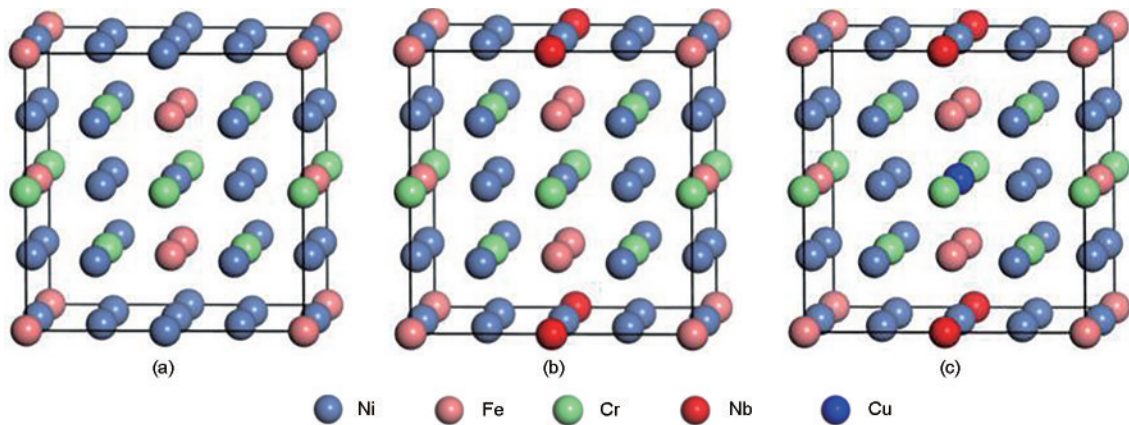
2.1 晶格常数

表2为计算所得各超晶胞模型的平衡晶格常数。可以看出,合金元素固溶于 γ 基体后,均会造成晶格畸变,Nb原子的加入使得Ni-Fe-Cr超晶胞体积

表1 实验合金的名义化学成分

Table 1 Nominal chemical composition of experimental alloy

Alloy	(mass fraction / %)								
	C	Al	Ti	Nb	Mo	Cr	Ni	Cu	Fe
No.0	≤ 0.05	0.55	1.05	5.40	3.05	18.4	52.00	0.00	Bal.
No.1	≤ 0.05	0.55	1.05	5.40	3.05	18.4	52.00	0.10	Bal.



Color online

图1 计算用超晶胞模型

Fig.1 Supercell model for calculation

(a) γ matrix (b) Ni-Fe-Cr-Nb (c) $\text{Ni}_{18}\text{Fe}_6\text{Cr}_6\text{Cu}$

表2 各超晶胞的平衡晶格常数

Table 2 Equilibrium lattice constants of each supercell

Formula	a / nm	b / nm	c / nm	α / ($^\circ$)	β / ($^\circ$)	γ / ($^\circ$)	V / nm^3
$\text{Ni}_{20}\text{Fe}_6\text{Cr}_6$	0.6988	0.7086	0.7041	90.0034	89.9982	90.0058	0.3487
$\text{Ni}_{19}\text{Fe}_6\text{Cr}_6\text{Nb}$	0.7063	0.7114	0.7081	90.0018	89.9990	90.0058	0.3558
$\text{Ni}_{18}\text{Fe}_6\text{Cr}_6\text{NbCu}$	0.7077	0.7124	0.7067	89.0081	90.0010	90.0010	0.3563

V 显著变大;而Cu原子的掺杂则使Ni-Fe-Cr-Nb超晶胞体积增加的较小。合金元素对超晶胞体积的影响取决于合金元素的原子半径以及元素之间的交互作用。在Inconel 718合金基体超晶胞模型中原子半径大小为 $r_{\text{Ni}} < r_{\text{Cr}} = r_{\text{Fe}} < r_{\text{Cu}} < r_{\text{Nb}}$,其中Nb原子的半径最大,因此Nb原子的加入使得Ni-Fe-Cr超晶胞体积明显变大,但有一点必须明确指出,合金元素对超晶胞体积的影响不仅取决于元素原子半径的大小,还与合金元素原子之间的交互作用有关。

2.2 形成热与结合能

形成热^[18]是物质反应后释放或吸收的能量,用于表征金属间化合物形成的难易程度,其值越小,表明体系越容易形成。结合能则为自由原子结合为晶体所释放的能量,当结合能为负值时,表明体系热力学结构稳定,且其值越小,体系的稳定性越高。形成热(H)与结合能(E)的计算式^[19]如公式(1)和(2)所示:

$$H = \frac{1}{x + y + z} (E_{\text{tot}} - xE_{\text{solid}}^A - yE_{\text{solid}}^B - zE_{\text{solid}}^C) \quad (1)$$

$$E = \frac{1}{x + y + z} (E_{\text{tot}} - xE_{\text{atom}}^A - yE_{\text{atom}}^B - zE_{\text{atom}}^C) \quad (2)$$

式中, E_{tot} 为晶胞总能量, E_{solid}^A 、 E_{solid}^B 、 E_{solid}^C 分别表示固态A、B、C单个原子的平均能量, E_{atom}^A 、 E_{atom}^B 、 E_{atom}^C 分别表示A、B、C自由原子的能量, x 、 y 和 z 分别表示A、B和

C原子在晶胞结构模型中的原子个数。计算用超晶胞模型的形成热和结合能的计算结果如表3所示。

从表3可以看出,体系掺杂前后形成热均为负值,表明2种体系结构都是稳定的。 $\text{Ni}_{19}\text{Fe}_6\text{Cr}_6\text{Nb}$ 的形成热较小,说明Cu掺杂后体系的形成更难。从表3还可以看出,掺杂前后体系的结合能均为负值,其绝对值的大小关系为 $\text{Ni}_{19}\text{Fe}_6\text{Cr}_6\text{Nb} > \text{Ni}_{18}\text{Fe}_6\text{Cr}_6\text{NbCu}$,表明 $\text{Ni}_{18}\text{Fe}_6\text{Cr}_6\text{Nb}$ 的稳定性较好,即Cu的掺杂降低了体系的稳定性。

2.3 态密度

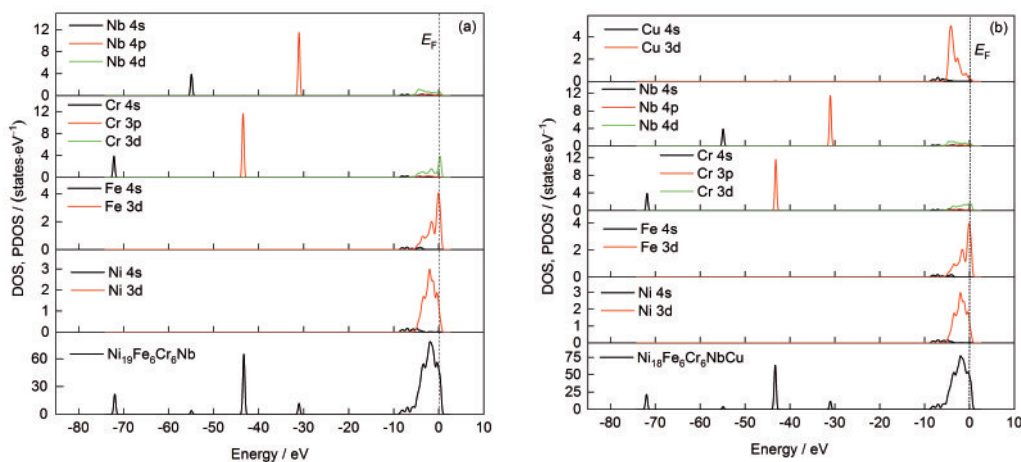
态密度是对某一能量空间电子态分布的表述,是反映材料的电子结构、决定其结构稳定性的重要参数。根据态密度图可以得到不同电子在不同轨道的分布状况,因而间接反映出原子间化学键的信息。为了从电子特性角度考察Cu掺杂 γ 相的原子结合状况以及成键情况,计算了Cu掺杂Inconel 718合金 γ 相前后Fermi能级附近总态密度(DOS)和分波态密度(PDOS),如图2所示。计算时分别将Ni的 $3d^84s^2$ 、Fe的 $3d^64s^2$ 、Cr的 $3d^54s^1$ 、Nb的 $4d^45s^1$ 、Cu的 $3d^{10}4s^1$ 做为价电子,其他轨道电子视为芯电子。

图2中虚线位置表示Fermi能级(E_F)。可以看出,Fermi能级处的态密度不为零,说明Cu掺杂前后体系均呈现明显的金属性。掺杂前后超晶胞模型总

表3 计算体系的形成热与结合能

Table 3 Calculated formation heats and binding energies of the system

Formula	Formation enthalpy / (eV·atom ⁻¹)	Cohesive energy / (eV·atom ⁻¹)	Total energy / eV
$\text{Ni}_{19}\text{Fe}_6\text{Cr}_6\text{Nb}$	-81.6314	-10.3420	-47349.2553
$\text{Ni}_{18}\text{Fe}_6\text{Cr}_6\text{NbCu}$	-81.6141	-10.2053	-47470.1808



Color online

图2 掺杂前后体系的态密度图

Fig.2 Diagrams of density of states (DOS) of the system before and after doping (PDOS—partial density of states, E_F —Fermi level)

(a) $\text{Ni}_{19}\text{Fe}_6\text{Cr}_6\text{Nb}$ (b) $\text{Ni}_{18}\text{Fe}_6\text{Cr}_6\text{NbCu}$

态密度的成键电子分布区间基本一致。图 2a 中 $\text{Ni}_{19}\text{Fe}_6\text{Cr}_6\text{Nb}$ 的成键电子主要分布在 $-10\sim 1$ eV, 在 Fermi 能级处有明显的成键峰, 主要是由 Ni 3d、Fe 3d 以及少量的 Cr 3d 及 Nb 4d 轨道所贡献。在 -2 eV 存在一个尖细的杂化峰, 说明该价带区域内电子轨道发生强烈的轨道杂化, 主要由 Fe 3d、Ni 3d 以及微量的 Cr 3d、Nb 4d 轨道价电子贡献; 图 2b 为掺杂 Cu 后体系的态密度图, 成键电子依然主要分布在 $-10\sim 1$ eV, 主要是由 Ni 3d、Fe 3d、Cu 3d 以及少量的 Cr 3d、Nb 4d 轨道电子贡献, Cu 的加入降低了 Ni 3d 能态的峰高, 提高了 Fe 3d 能态的峰高。这些电子轨道在 Fermi 能级处重叠杂化, 改变了原体系中电子的相互作用。Cu 的加入使 Fermi 能级处总态密度提高, 再次说明 Cu 的掺杂降低了体系的稳定性, 这与掺杂前后体系结合能的分析相一致。

2.4 差分电荷密度

差分电荷密度图可表述原子组成体系之后电荷的重新分布。对掺杂前后体系(010)面上的差分电荷密度图进行分析, 结果如图 3 所示。其中红色表示电子集聚, 蓝色代表电子缺失。可以看出, Cu 原子取代中心的 Ni 原子后, 原子间得失电子变化很大, Fe-Ni、Fe-Cr、Fe-Nb、Ni-Nb、Cr-Nb、Cr-Ni 之间的电荷均进行了重新分布, 其中 Fe、Ni、Nb 得失电子变化显著。由于形成稳定结构的能力主要和掺杂元素与最近邻原子间的相互作用有关, Cu 原子与近邻原子之间的电荷转移及键合强度的变化会导致体系稳定性改变。总之, Cu 掺杂后造成了体系内原子间的键合强度发生了不同程度的改变, 要定量分析这些变化, 必须进行布居分析(population analysis)。

2.5 布居分析

布居分布分为原子布居数和重叠聚居数。原子

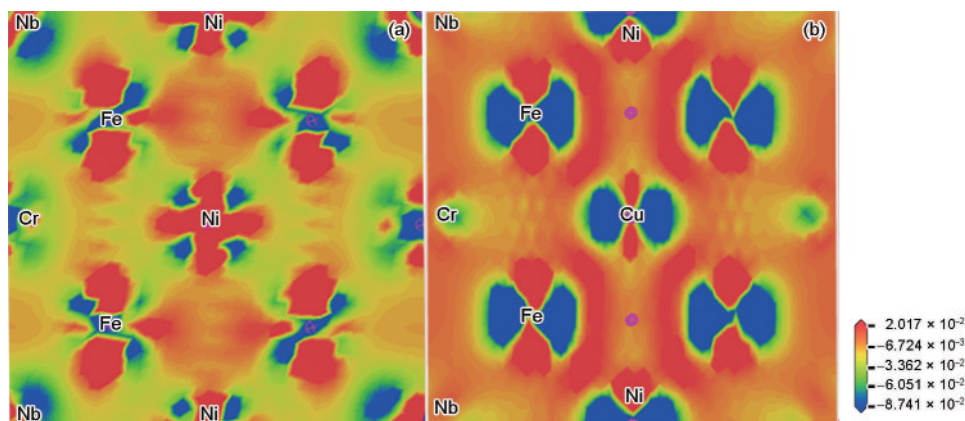
布居数是通过分析原子电荷数来判断原子得失电子的能力。重叠聚居数表示 2 个成键原子电子云的重叠程度, 可判断化学键的类型^[20]。当重叠聚居数为正时, 说明原子间结合是共价键, 且数值越大共价键性越强, 若为负值, 说明原子间结合为反键, 且数值越负表明原子间的排斥越强。计算所得掺杂前后各体系的原子布居数与重叠聚居数分别如表 4 和 5 所示。

从表 4 可知, Ni 原子与 Cr 原子在掺杂前后均表现为得电子, Fe 原子与 Nb 原子则表现为失电子。在 $\text{Ni}_{18}\text{Fe}_6\text{Cr}_6\text{CuNb}$ 体系中, Fe 原子失电子数明显增加, 且 Cr 得电子数减少, 而 Cu 得电子数非常明显, 说明掺杂后电子向 Cu 原子转移。表 5 为掺杂前后各体系的重叠聚居数。由于体系中的原子较多, 各个键之间的重叠布居数存在多种数值, 为了简便起见, 取平均值进行分析。从表 5 可以看出, 当 Cu 取代中心的 Ni 原子时, 原子内部的成键方式发生了改变。Cu 的掺杂对 Cr-Fe 键影响很大, 使其由反键变为共价键, 说明元素间的交互作用使 Cr-Fe 原子间的共价键性增强, 同时 Fe-Ni、Cr-Ni、Ni-Ni 之间的共价键均有不同程度的增强, 但 Fe-Nb 之间的反键增强, Ni-Nb 键没有发生变化。计算结果表明 Cu 的掺杂增大了 Fe 原子和 Nb 原子之间的排斥力。

2.6 Cu 掺杂对铸态 Inconel 718 合金 Nb 偏析的影响

图 4 为掺杂 Cu 前后铸态 Inconel 718 合金析出相的 XRD 谱。可以看出, 2 种合金的基体相均为 γ 相, 但添加 Cu 后, 铸态合金中析出了 Laves 相 Fe_2Nb 。

图 5 为掺杂 Cu 前后铸态 Inconel 718 合金显微组织的 OM 像。可以看出, 2 种合金的铸态组织均呈枝晶状。加入 Cu 元素之后, 枝晶间的析出相明显增



Color online

图 3 掺杂前后体系(010)面的电荷差分密度图

Fig.3 Differential charge density diagrams of the system (010) before and after doping

(a) $\text{Ni}_{19}\text{Fe}_6\text{Cr}_6\text{Nb}$ (b) $\text{Ni}_{18}\text{Fe}_6\text{Cr}_6\text{NbCu}$

表4 掺杂前后各体系的原子布居数

Table 4 Atomic populations of systems before and after doping

System	Atom	s	p	d	Total	Charge
Ni ₁₉ Fe ₆ Cr ₆ Nb	Ni	0.58	0.82	8.65	10.05	-0.04
	Fe	0.50	0.64	6.73	7.87	0.13
	Cr	2.66	6.53	4.97	14.16	-0.18
	Nb	2.67	5.31	3.93	11.91	1.09
Ni ₁₈ Fe ₆ Cr ₆ NbCu	Ni	0.58	0.81	8.65	10.04	-0.04
	Fe	0.49	0.62	6.73	7.85	0.17
	Cr	2.65	6.53	4.98	14.16	-0.15
	Cu	0.79	0.98	9.62	11.39	-0.39
	Nb	2.69	5.33	3.93	11.95	1.05

表5 掺杂前后各体系的重叠聚居数

Table 5 Overlapping populations of systems before and after doping

Atom	Ni ₁₉ Fe ₆ Cr ₆ Nb		Ni ₁₈ Fe ₆ Cr ₆ NbCu	
	Population	Length / nm	Population	Length / nm
Fe-Ni	0.19	0.251086	0.20	0.251930
Cr-Fe	-0.02	0.247538	0.03	0.248490
Cr-Ni	0.04	0.250789	0.05	0.250421
Ni-Ni	0.19	0.250051	0.19	0.250101
Fe-Nb	-0.17	0.258629	-0.18	0.257657
Ni-Nb	-0.13	0.253356	-0.13	0.253710
Ni-Cu	-	-	0.13	0.250674
Cr-Cu	-	-	-0.16	0.249645
Fe-Cu	-	-	0.11	0.244092

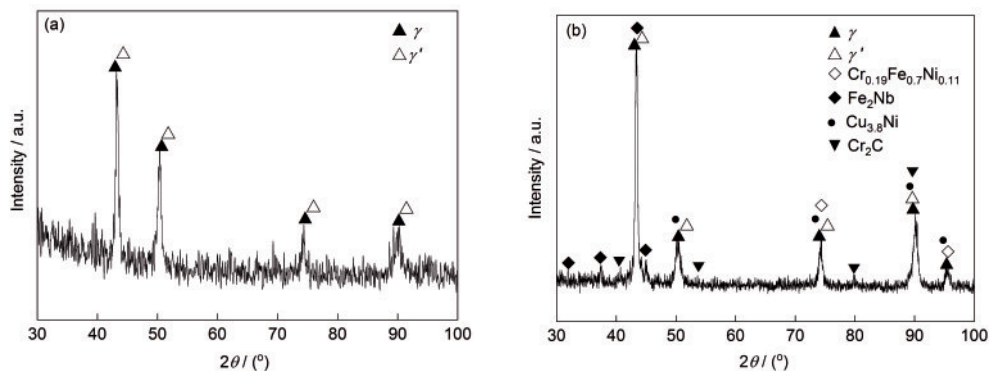


图4 添加Cu前后铸态Inconel 718合金的XRD谱

Fig.4 XRD spectra of as-cast Inconel 718 alloy before and after Cu doping

(a) No.0 alloy (b) No.1 alloy

多,二次枝晶臂长大。SEM分析表明,枝晶间黑色的析出相多为Laves相或 $\gamma + \text{Laves}$ 共晶相。由XRD谱和金相分析可知,微量Cu元素的加入促进了Laves相的生成,严重的Nb偏析才会导致Laves相的析出,因而Cu元素的加入会造成Inconel 718合金凝固时产生严重的Nb偏析。

进一步对2种合金的铸态组织进行EDS分析,

其SEM像及EDS选区分析结果如图6和表6所示。由图6可以看出,掺杂前后铸态Inconel 718合金均由 γ 基体、偏析区和偏析区上呈筛网状或块状的Laves相组成。EDS结果表明,添加Cu元素之后,铸态合金Laves相中的Nb和Mo元素的含量显著增多,说明Cu的添加促进了Nb和Mo元素的偏析并在晶界处形成了Laves相。

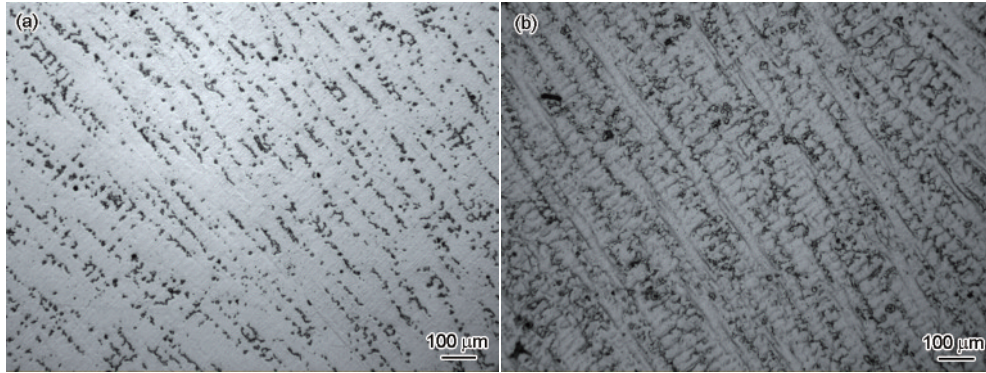


图5 掺杂Cu前后铸态Inconel 718合金显微组织的OM像

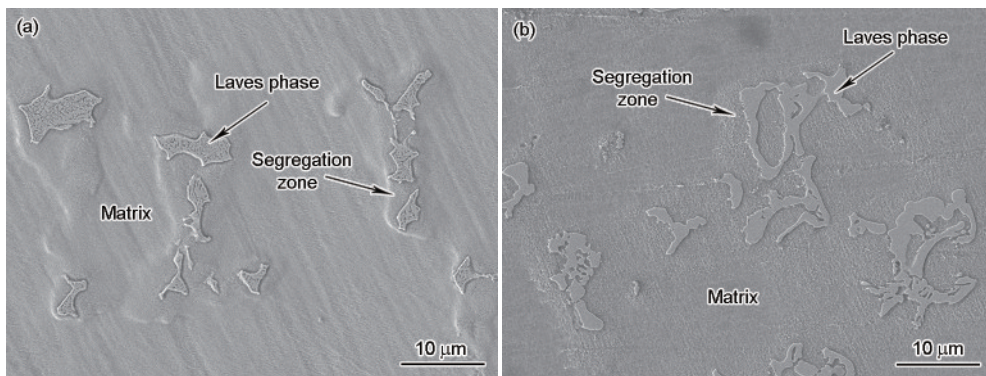
Fig.5 OM images of microstructures of as-cast Inconel 718 alloy before and after Cu doping
(a) No.0 alloy (b) No.1 alloy

图6 掺杂Cu前后铸态Inconel 718合金显微组织的SEM像

Fig.6 SEM images of microstructures of as-cast Inconel 718 alloy before and after Cu doping
(a) No.0 alloy (b) No.1 alloy

表6 铸态Inconel 718合金不同区域EDS分析结果

Table 6 EDS results of different regions of as-cast Inconel 718 alloy

		(mass fraction / %)							
Alloy	Area	Ni	Nb	Al	Ti	Cr	Fe	Mo	Cu
No.0	Matrix	51.74	3.76	0.39	0.72	20.68	19.93	2.78	-
	Segregation zone	51.90	7.59	0.26	1.31	18.56	17.35	3.03	-
	Laves phase	46.46	15.53	-	1.23	16.94	15.66	4.18	-
No.1	Matrix	48.79	1.94	0.42	0.29	21.25	24.22	3.02	0.08
	Segregation zone	45.52	4.69	0.46	0.29	20.92	22.09	3.84	0.18
	Laves phase	37.15	23.04	0.15	0.31	14.29	14.78	10.0	0.29

3 分析讨论

合金的凝固组织形貌与凝固过程中固/液界面的形态息息相关,而固/液界面的形态则取决于合金凝固温度区间的宽度和冷凝参数之间的相互作用,这种相互作用可以用公式(3)表达^[21]:

$$ISD = \frac{G}{V'} - \frac{FR}{D} \quad (3)$$

式中, G 为固/液界面液相中的温度梯度; V' 为合金的凝固速率; FR 为合金的结晶温度区间; D 为液相中

溶质原子的扩散系数; ISD 为微观界面形状因子, $ISD > 0$ 时,固/液界面是光滑的,当 ISD 变得愈来愈负时,相界面上首先形成大量的凹陷区,继而出现拉长的晶胞、规则的六边形晶胞、不规则的晶胞,最后形成树枝晶。Inconel 718合金的结晶温度区间很宽,加之实验合金在水冷铜坩锅中凝固, $ISD < 0$,以致合金的铸态组织均为树枝晶,如图5所示。但从图5还可以看出,少量Cu的添加便显著改变了合金的铸态组织形貌,表明Cu的添加对 ISD 影响较大。

Inconel 718合金中包含大量的合金元素和微量元素,其中大部分微量元素来自于熔炼合金用的原材料^[22]。Cu元素在Inconel 718合金中属于需要控制的元素,一般建议控制在0.3% (质量分数)以下^[23]。Nb作为Inconel 718合金中主要的强化元素,由于加入量大且原子半径大,加之在合金凝固过程中分配系数小,其本身就属于易偏析的合金元素^[24-26]。本实验采用了分析纯的金属粉(含量大于99.9%),通过添加少量的Cu来模拟原材料带入的微量元素的影响,实验结果表明微量元素可以在很大程度上影响合金的凝固行为。但是Cu的添加对ISD的影响是复杂的,Cu的添加会影响合金的结晶温度区间,同时Cu的添加造成合金中元素之间的交互作用促进了Nb元素的偏析,导致固/液界面液相中的温度梯度发生变化,从而也影响了合金的凝固速率。

凝固理论从枝晶形貌层面解释了Cu的添加促进Inconel 718合金凝固过程中Nb偏析产生的原因,第一性原理计算则可以从原子键合层面揭示Nb偏析产生的机理。第一性原理计算表明,Cu元素的添加会降低Inconel 718合金基体 γ 相的稳定性,其根本原因在于Cu的加入改变了 γ 超晶胞中各原子之间的电子分布及键合强度。实验表明,Cu的添加影响了合金的凝固行为,进而引起合金元素在奥氏体基体和偏析区的偏析比发生了变化(偏析比是基体上测得的最大(小)溶质浓度和在偏析区测得的最小(大)溶质浓度之比,其数值越接近于1,合金元素的偏析程度越低)。Cu添加前后,Cr原子的偏析比由0.897变为0.984,Fe原子的偏析比则由0.87变为0.91,这可以用Cu掺杂前后Cr-Fe键的改变来说明:Cu掺杂前后, γ 超晶胞中的Cr-Fe键由反键转变为了共价键,即Cu掺杂前后基体中的Cr原子和Fe原子之间的作用力由斥力转变为了引力,当基体中原子间的引力增强时元素的偏析程度会降低,因此Cu的添加导致了Cr和Fe偏析程度的降低,这表明 γ 超晶胞中元素之间的交互作用所引起的原子之间键合的变化会影响合金元素的偏析程度。从表6可以看出,Cu添加前后,基体中的Nb含量由3.76%降低到1.94%,降幅为48.4%。布居分析表明, γ 超晶胞中的Fe原子和Nb原子之间为反键,加之Nb原子固溶于 γ 中会引起显著的晶格畸变,造成体系稳定性降低,因此在凝固过程中Nb原子更易被排挤到 γ 基体外,偏析于枝晶间;Cu掺杂后, γ 基体中元素之间的交互作用发生了较大的改变,其中Fe原子和Nb原子之间的反键增强,排斥力增大,导致Cu添加后Nb元素在 γ 基体中的含量大大降低。实验结果还表明,Cu

添加前后,Nb在偏析区与 γ 基体中的偏析比由2.02增加到2.42,即添加Cu后Nb偏析更为严重,第一性原理计算和实验表明Cu促进Nb偏析的本质在于Cu原子的加入增强了 γ 基体中Nb原子与周围Fe原子之间的排斥力。需要进一步说明的是,在 γ 基体中,由于元素之间的交互作用,造成了Fe原子与Nb原子之间相互排斥,再加上Nb的固溶会造成 γ 基体稳定性的降低,因此凝固过程中Nb原子更易偏析于枝晶间,当枝晶间残余液相中的Nb元素达到一定浓度后,Fe原子与Nb原子便会生成Laves相 Fe_2Nb 。Fe-Nb的混合焓为 -16 kJ/mol ,第一性原理计算表明, Fe_2Nb 相的生成热为 -289.6981 eV/atom ,结合能为 -11.4643 eV/atom ,根据混合焓的含义、第一性原理计算和实验结果均可证实凝固时枝晶间残余液相中的Fe和Nb会形成 Fe_2Nb 相,这与 γ 基体中固溶的Fe原子与Nb原子相互排斥的结论并不矛盾,反而恰恰说明了 γ 固溶体中多种合金元素之间的交互作用会改变元素之间的键合性质。

总之,对于包含大量合金元素和微量元素的Fe-Ni基高温合金而言,微量元素含量的改变所造成的元素之间交互作用的变化会对合金凝固偏析和凝固组织产生显著影响,在实际生产中应严格控制原材料的质量。

4 结论

(1) 构建了Inconel 718合金 γ 基体超晶胞模型,Cu掺杂超晶胞体系后,由于原子半径及元素之间交互作用的影响,使得超晶胞发生了晶格畸变,且Cu原子的掺杂降低了体系的稳定性。

(2) 对掺杂前后体系的差分电荷密度和布居分析发现,掺杂后元素之间的交互作用导致体系中原子之间的键合强度及电荷密度发生了改变,Cu的加入增大了基体中Fe原子和Cr原子之间的结合力,但同时也增加了Fe原子和Nb原子之间的排斥力。

(3) 实验结果表明微量Cu元素的加入降低了Fe和Cr的偏析,但却促进了Nb元素的偏析。基体中Nb原子与周围Fe原子间排斥力的增强是微量Cu促进Nb偏析的本质原因。在实际生产Fe-Ni基合金时要严格控制原材料的质量。

参考文献

- [1] Pereira J M, Lerch B A. Effects of heat treatment on the ballistic impact properties of Inconel 718 for jet engine fan containment applications [J]. Int. J. Impact Eng., 2001, 25: 715
- [2] Qi H. Review of INCONEL 718 alloy: Its history, properties, processing and developing substitutes [J]. J. Mater. Eng., 2012, (8): 92 (齐欢. INCONEL 718(GH4169)高温合金的发展与工艺 [J]. 材

- 料工程, 2012, (8): 92)
- [3] Tian Y, Zhao M C. Segregation of Nb and its formation mechanism of high strength casing steel [J]. *J. Iron Steel Res.*, 2020, 32: 344
(田研, 赵明纯. 高强度油井管钢中的Nb偏析及形成机制分析[J]. *钢铁研究学报*, 2020, 32: 344)
- [4] Sun K, Lin H B, He Y B, et al. Microscopic inspection and improvement of GH4169G alloy forging banded structure defects [J]. *Spec. Cast. Nonferrous Alloys*, 2020, 40: 694
(孙凯, 蔺虹宾, 何跃斌等. GH4169G合金锻件条带缺陷微观检测及改进[J]. *特种铸造及有色合金*, 2020, 40: 694)
- [5] Chen Y, Guo Y B, Xu M J, et al. Study on the element segregation and Laves phase formation in the laser metal deposited IN718 superalloy by flat top laser and gaussian distribution laser [J]. *Mater. Sci. Eng.*, 2019, A754: 339
- [6] Zhang Y, Li X X, Wei K, et al. Element segregation in GH4169 Superalloy large-scale ingot and billet manufactured by triple-melting [J]. *Acta Metall. Sin.*, 2020, 56: 1123
(张勇, 李鑫旭, 韦康等. 三联熔炼GH4169合金大规格铸锭与棒材元素偏析行为[J]. *金属学报*, 2020, 56: 1123)
- [7] DuPont J N, Rohino C V. The influence of Nb and C on the solidification microstructures of Fe-Ni-Cr alloys [J]. *Scr. Mater.*, 1999, 41: 449
- [8] Li A L, Tang X, Gai Q D, et al. Effect of heat treatment on microstructure of K4169 superalloy [J]. *J. Aeronaut. Mater.*, 2006, 26: 311
(李爱兰, 汤鑫, 盖其东等. 热处理工艺对K4169合金微观组织的影响[J]. *航空材料学报*, 2006, 26: 311)
- [9] Long Y T, Nie P L, Li Z G, et al. Segregation of niobium in laser cladding Inconel 718 superalloy [J]. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 2016, 26: 431
- [10] Zhang M C, Zheng L, Yao Z H, et al. Effect of Nb content on micro-segregation evolution of GH4169 ingots [J]. *Hot Work. Technol.*, 2013, 42(10): 45
(张麦仓, 郑磊, 姚志浩等. Nb含量对GH4169合金铸锭偏析规律的影响[J]. *热加工工艺*, 2013, 42(10): 45)
- [11] Mo Y, Wang D Z, Jiang B, et al. Effect of micro alloying vanadium on micro-segregation behavior of niobium in 718 alloy [J]. *Heat Treat. Met.*, 2017, 42(4): 37
(莫燕, 王东哲, 蒋斌等. 钒微合金化对718合金中铌元素偏析行为的影响[J]. *金属热处理*, 2017, 42(4): 37)
- [12] Sun W R, Guo S R, Lu D Z, et al. Effect of Si on solidification and segregation in Inconel 718 alloy [J]. *J. Aeronaut. Mater.*, 1996, 16(2): 7
(孙文儒, 郭守仁, 卢德忠等. Si对In718合金凝固过程及元素偏析的影响[J]. *航空材料学报*, 1996, 16(2): 7)
- [13] Meng F X, Li J H, Zhao X. First-principles study on the effects of Zn-segregation in Cu55 grain boundary [J]. *Acta Phys. Sin.*, 2014, 63: 237102
(孟凡顺, 李久会, 赵星. 第一性原理研究Zn偏析对Cu55晶界的影响[J]. *物理学报*, 2014, 63: 237102)
- [14] Wang J L, Enomoto M, Shang C J. First-principles study on the interfacial segregation at coherent Cu precipitate/Fe matrix interface [J]. *Scr. Mater.*, 2020, 185: 42
- [15] Peng L J. Study on microstructure evolution of Cu-Cr-Zr system alloys and interaction mechanism between alloying elements [D]. Beijing: General Research Institute for Nonferrous Metals, 2014
(彭丽军. Cu-Cr-Zr系合金微观组织演变规律及合金元素交互作用机理的研究[D]. 北京: 北京有色金属研究总院, 2014)
- [16] Huang Z W, Zhao Y H, Hou H, et al. Point defects structure and alloying effects of V atoms into Ni₃Al alloy: A first-principles study [J]. *Rare Met. Mater. Eng.*, 2011, 40: 2136
(黄志伟, 赵宇宏, 侯华等. V掺杂Ni₃Al点缺陷结构及合金化效应的第一性原理研究[J]. *稀有金属材料与工程*, 2011, 40: 2136)
- [17] Perdew J P, Wang Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy [J]. *Phys. Rev.*, 1992, 45B: 13244
- [18] Li Y M, Jiang L, Zhao W, et al. First-principle study of the effects of Cu doped on γ' phase [J]. *Mater. Rev.*, 2019, 33: 3085
(李亚敏, 江璐, 赵旺等. 铜掺杂对 γ' 相影响的第一性原理研究[J]. *材料导报*, 2019, 33: 3085)
- [19] Zhao Y H, Huang Z W, Li A H, et al. First principles study on substitution behavior and alloying effects of Nb in Ni₃Al [J]. *Acta Phys. Sin.*, 2011, 60: 047103
(赵宇宏, 黄志伟, 李爱红等. Nb在Ni₃Al中取代行为及合金化效应的第一性原理研究[J]. *物理学报*, 2011, 60: 047103)
- [20] Zhang X Y, Zheng B J, Guo B, et al. Theoretical study on bonding characteristics of Cr, Mn, Mo and N in high nitrogen austenitic stainless steel [J]. *Mater. Rev.*, 2017, 31(18): 146
(张旭昀, 郑冰洁, 郭斌等. 高氮奥氏体不锈钢中N与Cr、Mn、Mo键合性质研究[J]. *材料导报*, 2017, 31(18): 146)
- [21] Chen Z M, Yu W Q. Principle of Solidification of Casting Metal [M]. Beijing: Peking University Press, 2014: 116
(陈宗民, 于文强. 铸造金属凝固原理[M]. 北京: 北京大学出版社, 2014: 116)
- [22] Hu Z Q, Sun W R, Guo S R, et al. Effect of trace P on Fe-Ni based wrought superalloy [J]. *Chin. J. Nonferrous Met.*, 2001, 11: 947
(胡壮麒, 孙文儒, 郭守仁等. 微量元素磷在铁镍基变形高温合金中的作用[J]. *中国有色金属学报*, 2001, 11: 947)
- [23] Xu Z L. Performance, Strength Design and Engineering Application of High Temperature Metal Materials [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006: 77
(徐自立. 高温金属材料的性能、强度设计及工程应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 77)
- [24] Zhang Q C. A new type of turbine disc and blade material—low segregation superalloy [J]. *Aeroengine*, 1995, (2): 14
(张庆春. 新型涡轮盘及叶片材料——低偏析高温合金[J]. *航空发动机*, 1995, (2): 14)
- [25] Zhu Y X. Low segregation superalloys [J]. *Trans. Mater. Heat Treat.*, 1997, 18(3): 16
(朱耀霄. 低偏析高温合金[J]. *金属热处理学报*, 1997, 18(3): 16)
- [26] Wang A C, Li Y Y, Li D F, et al. Effect of Nb and Ti contents on micro-segregation of J-90 alloy [J]. *Acta Metall. Sin.*, 1995, 31: 216
(王安川, 李依依, 李冬法等. Nb, Ti含量对J-90合金凝固偏析的影响[J]. *金属学报*, 1995, 31: 216)