

利用再結晶熱處理與 δ 相控制製造超細晶鎳基718超合金之新製程

New Process of using recrystallization heat treatment and δ phase control to develop ultra-fine grain Inconel 718 superalloy

李驊登¹ 侯文星^{1,2} 王尙智³ 蔡忠君² 劉昱磊¹ 郭威成¹
H. T. Lee W. S. Hou S. C. Wang C. C. Tsai Y. L. Liu W. C. Kuo

摘要

718 超合金的機械性質及超塑性主要係受到晶粒大小的影響，熱機製程常被應用在製造 718 細晶組織，但是需耗用很大的能源且不易控制，本研究發展新製程先固溶化處理，再施以冷成型應變後，於進行靜態再結晶時，藉由微細 δ 相的快速析出來達到控制細晶的目的。應變前之固溶化處理，讓基地中原有的 δ 相完全固溶，Nb 的固溶量趨於飽和狀態，再結晶處理加速微細 δ 相均勻析出，抑制高溫再結晶時，晶粒的成長而達到細晶的目的，研究結果顯示本製程可以達到平均晶粒大小 $1\mu\text{m}$ 之超細晶，顯然本製程之細晶效果，超越目前 $5.6\mu\text{m}$ 之最佳水準。

關鍵詞: 超合金， δ 相，再結晶，冷成型，超細晶

Abstract

Thermomechanical process is commonly used for manufacturing of the fine grain structure of Inconel 718, but it is energy consumptive and hard for precise control. In this study, cold forming combined with recrystallized treatment was used as an alternative method for achieving an ultra-fine grain structure, wherein proper control of δ phase

formation is quite essential. In this process, specimens were first solution treated at high temperature to ensure thorough dissolution of the precipitated δ phase. Cold forming was followed to enhance the Nb oversaturated matrix with high strain energy. Via the consequent recrystallization process, a fine, uniformly dispersed δ precipitate from the Nb oversaturated matrix was formed promptly, by which the rapid grain growth of the recrystallized grains that usually occurs at high temperature was prohibited. Consequently, a microstructure consisting of fine recrystallized grains with grains of $1\mu\text{m}$ was obtained, superior to the finest grains of $5.6\mu\text{m}$.

Keywords: superalloy, δ phase, recrystallization, cold forming, ultra-fine grains

1. 前言

718 超合金由於兼具優良的高溫機械性質及耐腐蝕特性，被廣泛應用於航太、石化及石油工業，是目前使用量最多的超合金，其特性主要係受顯微組織之影響，尤其是晶粒的大小，細晶的材料已被證實可以大幅改善強度和低週疲勞特性^(1, 2)，而且當晶粒小於 $10\mu\text{m}$ 的等軸細晶，在適當的加熱溫度和應變速率下，可以展現優良的超塑性⁽²⁻⁴⁾。

1.國立成功大學機械系

2.榮剛材料科技股份有限公司

3.工業技術研究院

由於718超合金的基地組織是沃斯田鐵，Park等人的報告中提出⁽⁵⁾，718超合金並不能如傳統鐵基之金屬鍛件，使用熱處理相變態的方法來細化組織，且Camus等人的研究⁽⁶⁾亦顯示未完全再結晶組織，即使再經後續的熱成型製程，仍可能保留原有之不完全再結晶組織，因此，很多的學者和製造廠投入動態再結晶的研究，以使於熱成型製程中獲得細緻且均勻的再結晶組織⁽⁷⁻¹²⁾。

直接時效型718即是以熱機製程藉由動態再結晶，而獲得晶粒號數No.10(11.2 μ m)或更細的晶粒大小，不需再經固溶化處理，直接施以時效強化處理後使用。熱機製程通常係於略低於 δ 相固溶限以下的溫度進行⁽¹¹⁾，過程中針狀的 δ 相會轉變趨於球形，限制晶粒的成長，由Ruiz和Zhang等人的報告^(13, 14)亦指出以Delta製程先使 δ 相充份析出，接續藉由熱機動態再結晶製程，生產均勻細晶鋼胚，提供航太蒸氣渦輪所需之強化元件。

然而於直接時效型之718鍛件成品，可能會有再結晶不完全的現象，因再結晶的程度會受應變量、應變速率和溫度的影響⁽¹²⁾，晶粒的大小主要是受完鍛溫度的影響，然而較低的溫度雖有利於細化晶粒，但是卻會降低再結晶的比例⁽¹⁵⁾，因此，晶粒的控制顯得相當困難，通常必須藉由強而有力的成型鍛機，在高溫階段完成動態再結晶。

Delta製程不僅用於熱鍛成型，亦應用在冷間成形，呂先生等人^(14, 16)則是藉由Delta製程及冷軋獲得ASTM 12 (5.6 μ m)的細晶薄板。

雖然類似的細晶製程可以獲的2.9 μ m (使用截距法量測)的最細晶^[2]，展現了優良之超塑性，然而此製程卻會引起大量的 δ 相析出，由於 δ 相耗用大量的析出強化元素Nb，可能因此降低抗拉強度，此外在這些的研究當中，細晶的前處理、細晶機制及抗拉強度並沒有被探討，本研究則會針對上述主題進行探究，而且能獲得更細的晶粒。

本研究之進行有別於其他應用在718超合金之細晶製程，不論是高溫的熱機成型或是常溫成型，通常均是先進行高溫的時效處理，使有大量的 δ 相析出，利用 δ 相於熱間或靜態再結晶時阻止晶粒的成長。本研究之應用原理(a)固溶化處理：使原始材料已析出的 δ 相完全固溶，使

基地均勻固溶Nb元素，並使含量趨於飽和，有利於在結晶處理時 δ 相均勻的析出。(b)施以應變：促成較低溫熱處理靜態再結晶之發生，以獲較細之再結晶組織，並加速 δ 相析出，且呈微細球狀之型態(具較佳之細晶效果)，使差排於基地大量生成，利於基地之成核再結晶，不受僅能於晶界起始成核之限制。(c)細緻球狀 δ 相的快速析出：避免妨礙再結晶之進行，並抑制再結晶晶粒成長，達到細晶的目的，且可改善針狀 δ 相對應力破斷之負面影響。(d)靜態再結晶：使應變組織回復成等軸晶，並藉由前述固溶處理與應變促使細緻均勻的 δ 相快速析出，抑制高溫再結晶時晶粒快速成長，獲得微米晶細晶。

2. 實驗方法

2.1 材料製造製程

本研究所使用的材料，其成份如表一所示，是以尺寸400mm的圓形電極棒經VAR製程產出之鑄錠，先經高溫均質化處理後，再以Press預鍛至約350mm之預鍛圓棒，接續應用GFM SX40四面精鍛機完成133mm \times 133mm的圓角方形鋼胚。經熱軋機軋成20mm的黑皮棒圓棒，施以968 $^{\circ}$ C的固溶化處理後成爲本實驗之研究用材料。

Table 1 The composition of superalloy 718 (wt%)

Item	C	Ni	Cr	P	S
Min		50.00	17.00		
Max.	0.08	55.00	21.00	0.015	0.015
Value	0.05	52.29	18.34	0.006	0.001
Item	Al	Mo	Ti	B	Nb
Min	0.20	2.80	0.65		4.75
Max.	0.80	3.30	1.15	0.006	5.50
Value	0.54	3.12	0.97	0.004	5.15

2.2 試片備製及實驗步驟

將上述718的材料，車成直徑10mm-高度15mm的圓柱狀試片進行相關的研究。首先是 δ 相析出特性之研究：將試片施以1030 $^{\circ}$ C固溶處理後，使用50噸的萬能試驗機施以常溫應變後，將不同應變量的試片，使用Gleeble測試 δ 相析出之特性變化。接續將試片分別在1030 $^{\circ}$ C及1060 $^{\circ}$ C進行固溶化，以獲得不同大小水準晶粒的試片，探討施以的應變量，對不同起始的試片狀態對晶粒細化效果及細晶比例分佈之影響，並測試66%的應變量下，能產生完全靜態在

結晶溫度的變化探討可以使用最低之再結晶溫度，以獲得最細緻之再結晶晶粒，並比較本研究製程與Delta Process細晶效果之差異。

3. 實驗結果與討論

3.1 素材之金相組織

本研究為探究起始晶粒和殘留 δ 相對晶粒細化的影響，所以原始的試片分別再於1030°C和1060°C加熱1小時持溫後水冷的固溶化處理，以使殘留的 δ 相能充份固溶於基地，並藉由高溫加熱使晶粒成長，獲得具不同大小的晶粒組織。

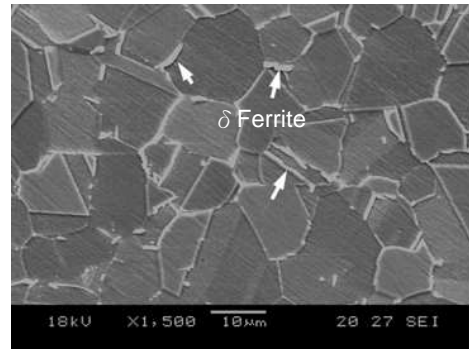
圖1(a)顯示是718使用試片心部的金相組織是典型具雙晶的沃斯田鐵組織，平均晶粒大小約有18 μm ，可以發現桿狀的 δ 相在晶界殘留(如白色箭號之標示)，圖1(b)和1(c)分別是經1030°C和1060°C固溶化處理後的SEM金相組織，具明顯之雙晶組織(白色箭號之標示)，如預期獲得晶粒分別是60 μm 和68 μm 的晶粒大小，原試片所殘留的 δ 相亦已充份固溶於基地中。

3.2 應變量對尺寸變化率之影響

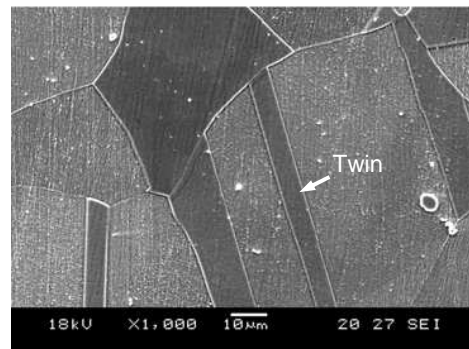
因718有析出物析出時會造成體積的收縮，本研究是將試片施以1030°C固溶處理後，製成直徑10mm-高度15mm的圓柱狀試片進行冷間臥鍛，由直徑控制壓縮量0%、25%和50%之試片，以Gleeble於950°C持溫15分鐘，使用C-gage量測尺寸之變化量來探討應變量對 δ 相析出之影響。結果如下圖2所示，可以看出應變確實會加速 δ 相之析出，使試片之收縮比例明顯增加。

3.3 不同前處理製程對晶粒細化之影響

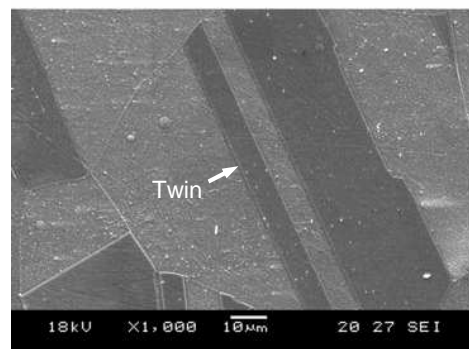
718之細晶不論是高溫鍛造成型或是常溫成型，通常是先施以 δ 相大量析出之前處理，藉由 δ 相於晶界阻擋晶粒的移動與成長，而達到細晶的目的，然而本研究則是先施以固溶化處理，除能有效調降材料硬度，使利於冷間成型外，亦使 δ 相能全數固溶於基地達到過飽和狀態，於再結晶處理時呈細緻均勻的析出，有效抑制再結晶晶粒的成長，且能避免晶粒內之長條桿狀 δ 相抑制再結晶之進行⁽¹⁷⁾，第二階段而於常溫施加應變，使基地儲存大量的應變能，及生成大量的差排與空孔有助於成爲 δ 相析出或再結晶之位置，於再結晶處理能迅速產生再結晶，第三階段進行再結晶細化處理。



(a)



(b)



(c)

Fig.1 Micrographs at various solution annealing conditions: (a) heat treated at 968°C; (b) heat treated at 1030°C; (c) heat treated at 1060°C.

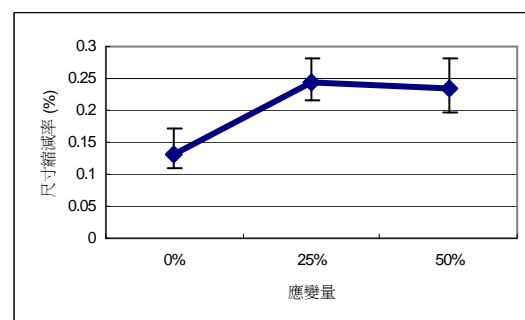


Fig.2 Effect of strain on the shrinkage dimension at 950°C x 15min heat treated

由以下的四種製程進行比較：

- a. 素材 → 910°C × 5hr 時效 → 66% 壓縮 → 950°C 時效再結晶
- b. 素材 → 66% 壓縮 → 950°C 時效再結晶
- c. 素材 → 1030°C × 1hr 固溶化 → 66% 壓縮 → 950°C 時效再結晶
- d. 素材 → 1060°C × 1hr 固溶化 → 66% 壓縮 → 950°C 時效再結晶

由圖3~6可以明顯看出，於長條狀之 δ 相析出附近之晶粒均較粗大，而製程a.因為經910°C x 5hr時效處理，殘留有最大量的長條狀 δ 相析出，相較之下缺乏較微細的 δ 相析出，平均晶粒更為粗大，製程b.因為素材也殘留有長條狀 δ 相，但是殘留量低於製程a.，平均較其細緻，而製程c.和製程d.之平均晶粒相近，且最為細緻。

由以上結果研判，以常溫應變的製程，若使用Delta-process，於加工前先使 δ 相大量析出，易生成長條狀殘留之 δ 相，由於長條的 δ 相會抑制再結晶之進行，且因 δ 相已析出將Nb耗用將近，不易有細緻的 δ 相再次析出，然反觀先經1030°C和1060°C固溶化處理之製程，因為固溶處理能將原析出的 δ 相固溶在基地，使基地之Nb

含量趨於飽和，當於再結晶處理的過程中，析出大量相當均勻細緻的 δ 相，可以有效抑制再結晶晶粒的成長，而達到細晶的目的！

3.4 試片起始晶粒大小及應變量對晶粒細化及細晶分佈比例之影響

使用經原素材(完軋968°C固溶處理)與再經1030°C和1060°C處理之試片經不同應變量處理後，一致以950°C進行再結晶處理後，觀察晶粒大小之變化及細晶分佈之比例，結果如圖7所示：雖然素材之起始晶粒最為細緻，應變量50%即可以獲的5 μ m之細晶，然而當應變量達66%時，反較是經1030°C和1060°C固溶處理具較粗大晶粒之試片較為細緻且細晶分佈之比例亦較高。

由圖5及圖6之金相可知，先經1030°C和1060°C固溶化處理之試片，於固溶處理能將原析出的 δ 相固溶在基地，使基地之Nb含量趨於飽和，當應變量達66%時，於再結晶處理的過程中，更容易促使析出大量均勻細緻的 δ 相，有效抑制再結晶晶粒的成長，反較容易達到細晶的目的。

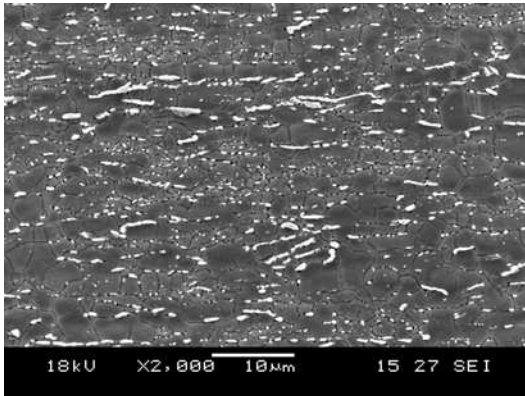


Fig.3 (a) Raw material → Aging: 910°C × 5hr → Compress: 66% → 950°C × 15min.

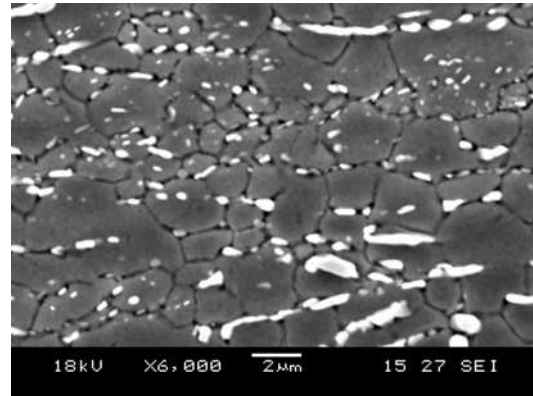


Fig.3 (b) Enlargement of Fig.3 (a)

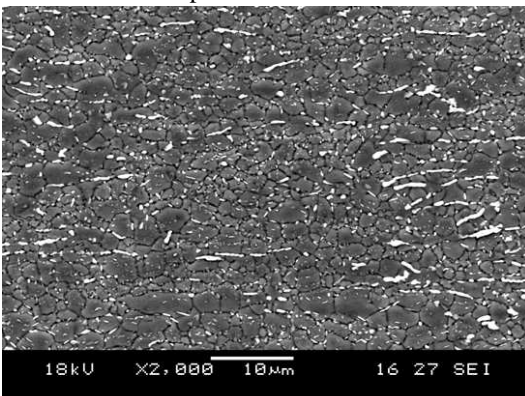


Fig.4 (a) Raw material → Compress: 66% → 950°C × 15min.

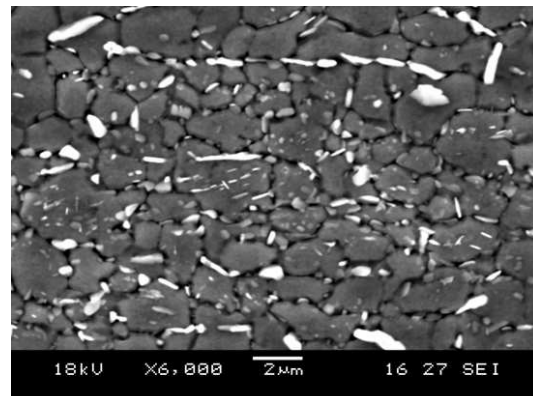


Fig.4 (b) Enlargement of Fig.4 (a)

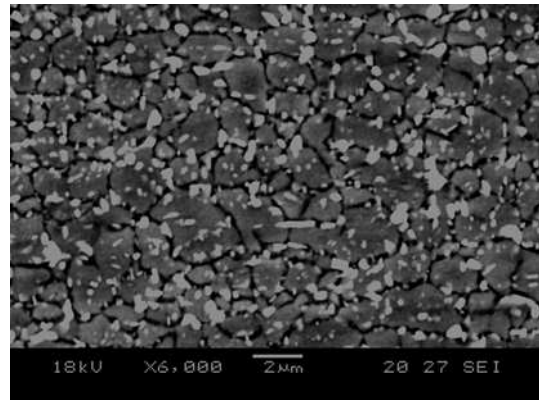
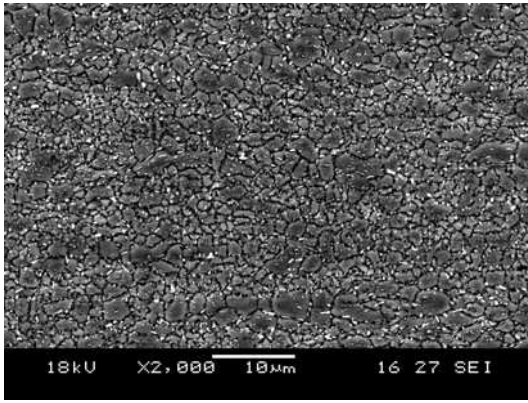


Fig.5 (a) Raw material → Solution: 1030°C × 1hr
→ Compress: 66% → 950°C × 15min.

Fig.5 (b) Enlargement of Fig.5 (a)

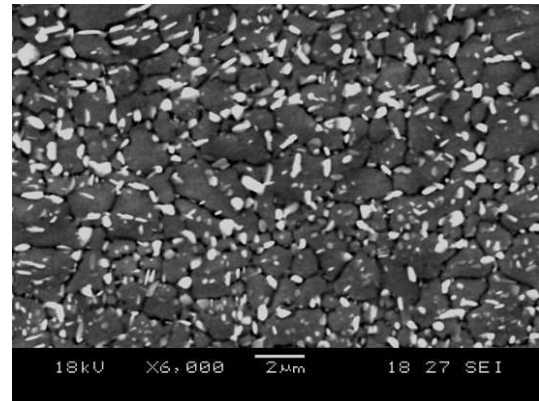
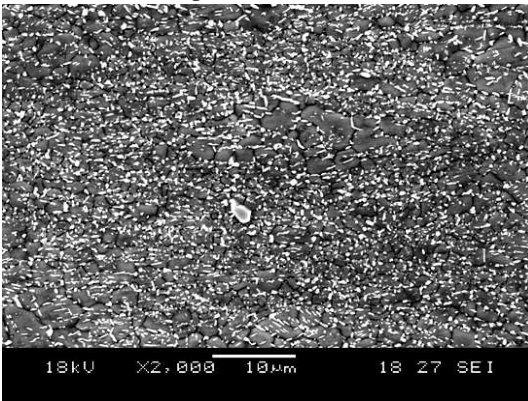
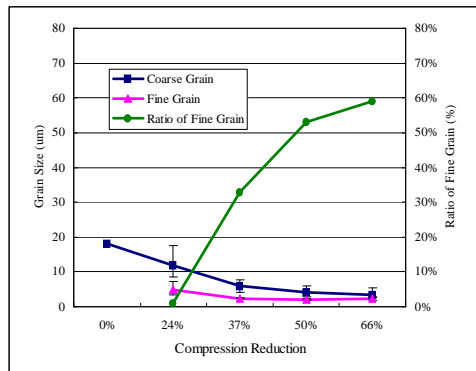
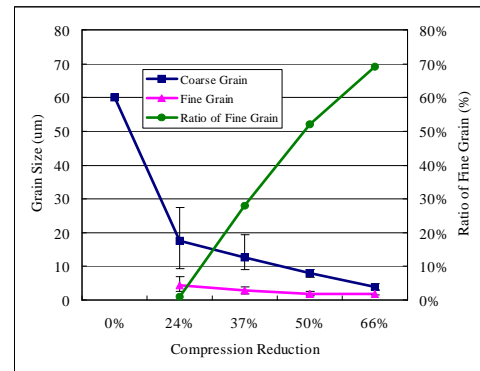


Fig.6 (a) Raw material → Solution: 1060°C × 1hr
→ Compress: 66% → 950°C × 15min.

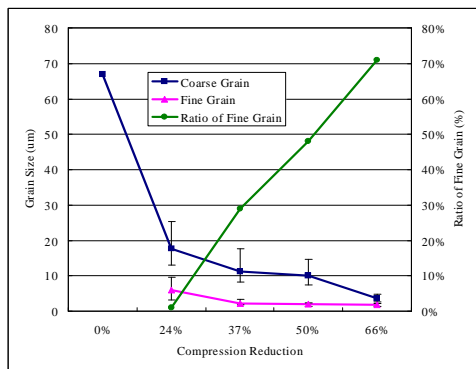
Fig.6 (b) Enlargement of Fig.6 (a)



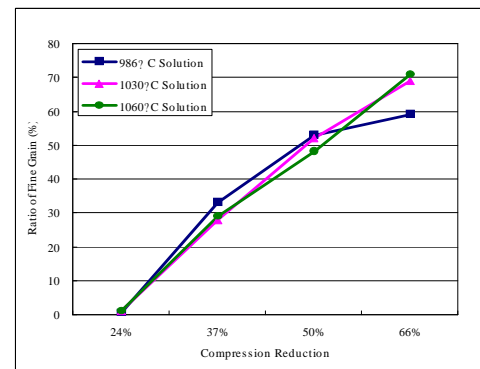
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig.7 Relationships among starting grain size, the recrystallized grain size distribution, and induced strain at various heat treated condition: (a) at 968°C; (b) at 1030°C; (c) at 1060°C; (d) comparison of the ratios of fine grains under various conditions.

3.5 熱穩定性測試

通常細晶材料易受加熱溫度的影響而成長粗大化⁽⁴⁾，為測試細晶對溫度之穩定性，將細晶試片分別於960°C、980°C和1000°C加熱持溫30分鐘後觀察金相之變化如圖8~11，當於960°C持溫30分鐘可以看出雖無晶粒粗大化之明顯現

象，但 δ 相有凝聚粗化之現象，溫度升至980°C時可能因 δ 相的固溶量增加，已可觀察到晶粒粗大化之現象，當加熱溫度達1000°C時，因局部的 δ 相完全固溶，晶粒快速成長，造成混晶之結果。

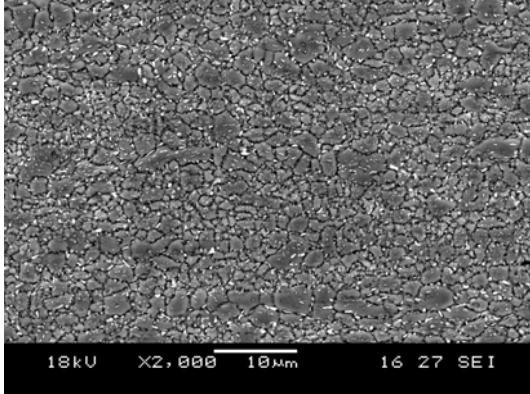


Fig.8 Solution:1060°C → Compress: 66%
→ 950°C × 15min

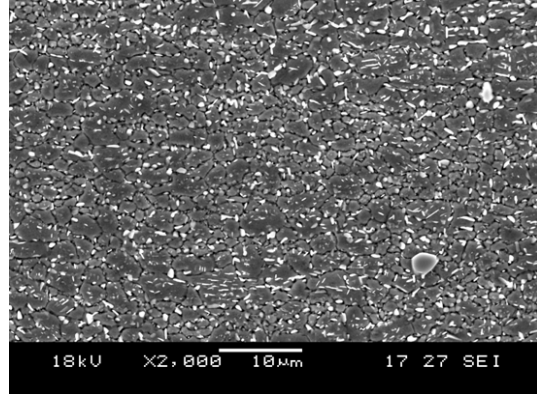


Fig.9 Solution:1060°C → Compress: 66%
→ 950°C × 15min → 960°C × 30min

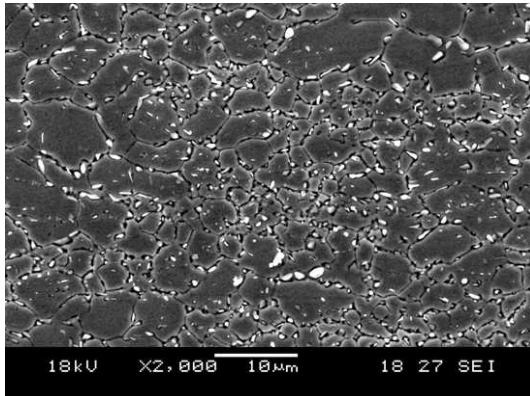


Fig.10 Solution:1060°C → Compress: 66%
→ 950°C × 15min → 980°C × 30min

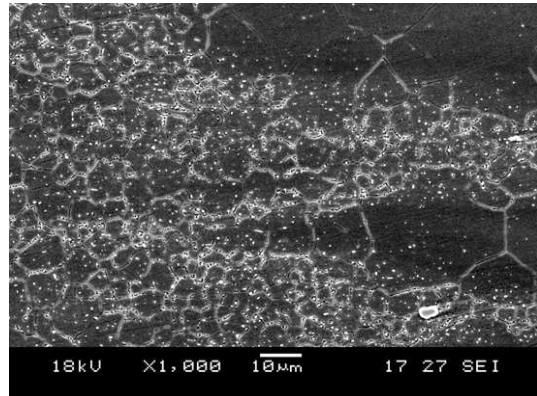


Fig.11 Solution:1060°C → Compress: 66%
→ 950°C × 15min → 1000°C × 30min

因此，由以上的測試結果，當加熱溫度達960°C仍能維持細晶狀態，而無明顯粗大化的現象，本製程之晶粒具良好的熱穩定性。

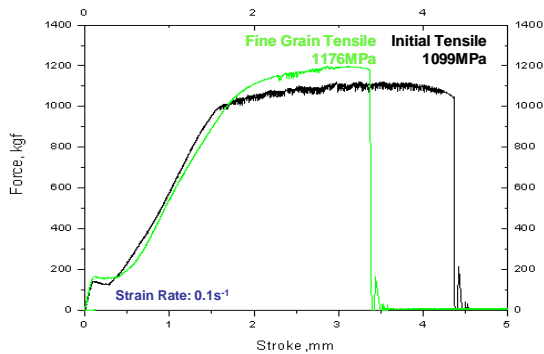


Fig.12 650°C tensile strength of fine grain structure was increased about 77MPa (N/mm²)

3.6 高溫機械性質測試

以原軋棒與經冷鍛再經950°C再結晶處理的試片(b.製程)，兩試片均經718°C×8hrs + 621°C×8hrs的時效硬化處理後，使用Gleeble進行650°C的高溫拉伸試驗，結果如圖12，雖然本研究之製程有大量的 δ 相析出可能影響其析出強化後之強度，然由測試結果本細晶製程之高溫強度仍較原軋棒材料高約77MPa。

3.7 多道次應變對晶粒細化之影響

使用1030°C固溶化處理之試片，比較多道次應變與再結晶處理之晶粒度分佈和細晶的效果，製程是經66%應變和950°C再結晶處理的程序，一次和三次進行比較，由圖13和圖14可以

看出經反覆三次製程的心部 (平均晶粒約 $2.2\ \mu\text{m}$) 與應變量最小的表面位置 (平均晶粒約 $2.9\ \mu\text{m}$)，兩位置之晶粒大小非常相近。

然而單道次(平均晶粒約 $2.1\ \mu\text{m}$)和三道次(平均晶粒約 $2.2\ \mu\text{m}$)之晶粒大小如圖15和圖13 (b) (心部位置)所示，單道次之晶粒較多道次細緻，由多道次的金相可以看出 δ 相經三次之加熱已較凝聚粗化，但密度反較疏鬆，因此研判此乃因，第一次再結晶處理時， δ 相已大部份析出，且於反覆再結晶加熱時， δ 相聚集粗大化而數量變少，致將晶粒固定的效果變差，因此並未隨多道次之製程產生細化，但使晶粒的分佈更為

均勻。

3.8 應變量66%試片之最低再結晶溫度探 (持溫時間-15min)

晶粒受再結晶時之加熱溫度影響很大，當然溫度越低晶粒會越細緻，但是當溫度偏低時，則無法產生再結晶組織，本研究係探討應變量66%試片之臨界再結晶溫度，使用最低的再結晶溫度進行再結晶，以達晶粒極細化之目的，因為再結晶溫度會受試片應變量之影響，而本測試則是以 1060°C 固溶化處理再經66%應變量之試片加熱持溫15分鐘進行。

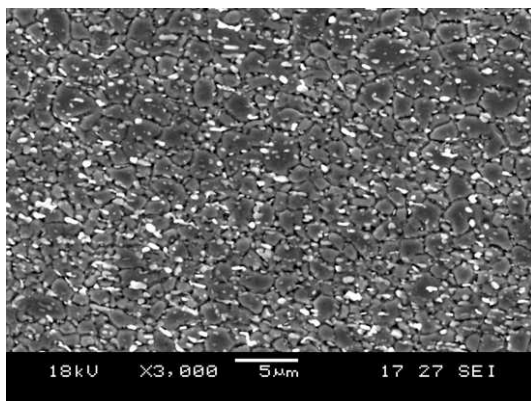


Fig.13 (a) Grain structure of multi-compress process at center location

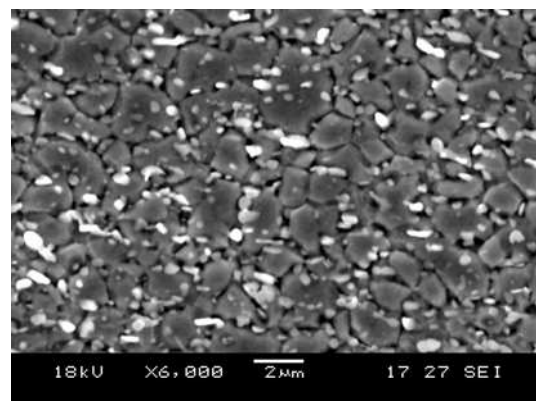


Fig.13 (b) Enlargement of Fig.13 (a)

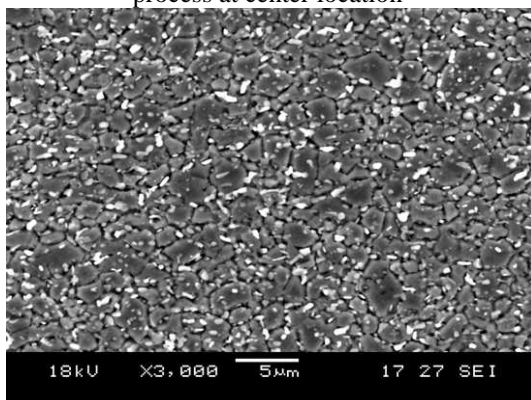


Fig.14 (a) Grain structure of multi-compress process at surface location

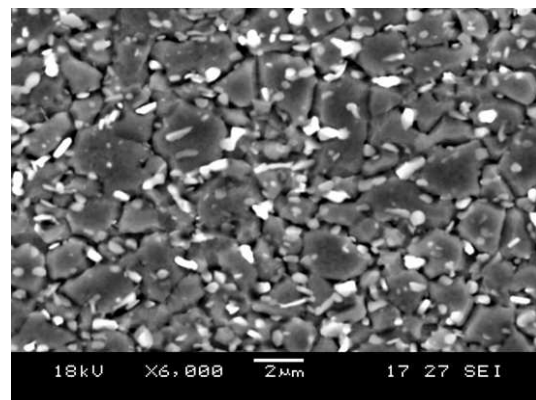


Fig.14 (b) Enlargement of Fig.14 (a)

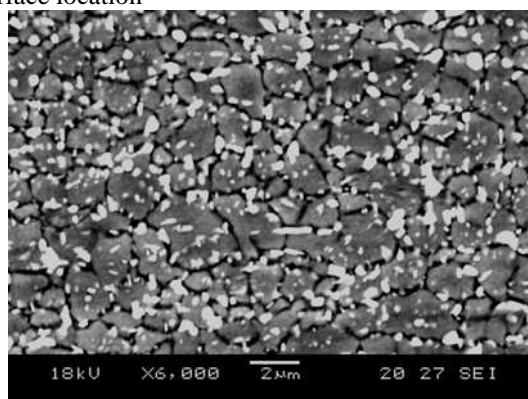


Fig.15 Single compress \rightarrow 950°C recrystallization

由測試結果如圖16，當溫度為875°C時，已可達約95%以上之再結晶，加熱溫度高於875°C，已可達到完全再結晶之目的。

3.9 微米細晶之製程

由以上的測試結果，應變前先使 δ 相完全固溶，於再結晶處理時析出細均勻緻散佈的 δ 相能有較佳的細晶效果，應變量66%的最低再結晶溫度高於875°C，多道次可以促使晶粒分佈的均

勻，利用以上之測試結論，使用先經1060°C固溶處理的試片，經66%之端壓後以880°C進行再結晶退火，再經一次的端壓與880°C再結晶退火，可以達獲得如圖17之1 μ m的超細晶組織。

由以上的測試結果，經66%應變試片之完全靜態再結晶溫度約為880°C，而Delta Process熱成型之再結晶溫度約為850°C⁽¹⁸⁾，較其之再結晶溫度高約30°C。

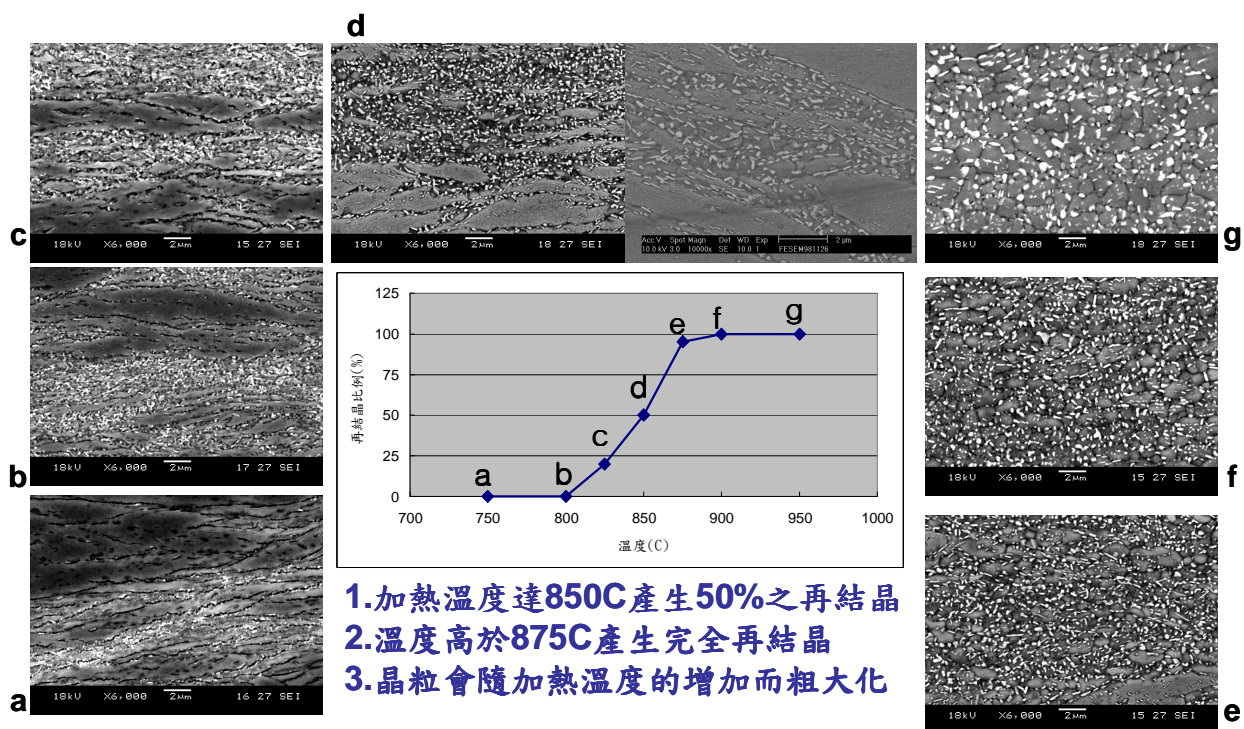


Fig.16 Relationship between recrystallization ratio and heating temperature

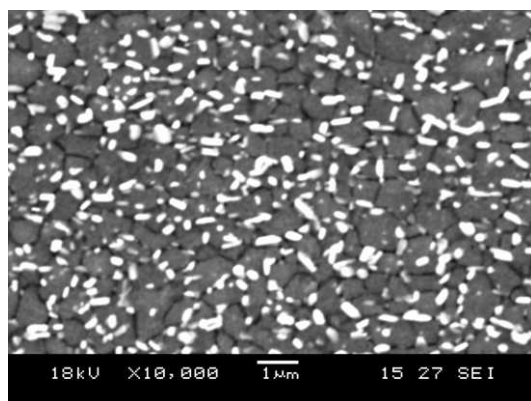


Fig.17 Ultra-fine grains of 1 μ m

4. 結論

4.1 本研究製程由於固溶處理能將原析出的 δ 相固溶在基地，使基地之Nb含量趨於飽和，當於再結晶處理的過程中，再析出相當均

勻細緻的 δ 相，較之Delta製程可以更有效抑制再結晶晶粒的成長，有較佳之細晶效果。

- 4.2 當加熱溫度高於960°C，會使 δ 相固溶於基地，容易產生晶粒粗大或混晶之現象。
- 4.3 雖然本細晶製程雖有大量的 δ 相析出，然而高溫強度仍提升約77MPa。
- 4.4 使用950°C進行再結晶時，多道次之應變再結晶製程之細晶效果，並不及單道次製程，但能有效改善晶粒分佈之均勻性。
- 4.5 應變量66%試片之完全再結晶溫度約為880°C，以兩道次應變和880°C再結晶，可以達到1 μ m的細晶組織。

[參考資料]

1. L.A. Jackman, G.J. Smith, A.W. Dix, and M.L. Lasonde: Superalloys 718, 625 and Various Derivatives, ed. by E.A. Loria, (TMS, 1991) pp. 125-132.
2. B.P. Kashyap and M.C. Chaturvedi: Mater. Sci. Eng. A. 445 (2007) 364-373.
3. X.J. Hongjun Lu, Kaifeng Zhang and Caogen Yao: Mater. Sci. Eng. A. 326 (2002) 382-385.
4. V.A. Valitov, S.K. Mukhtavrov, and Y.A. Raskulova: Rev. Adv. Mater. Sci. 11 (2006) 159-166.
5. N.K. Park, I.S. Kim, Y.S. Na, and J.T. Yeom: J. Mater. Process. Technol. 111 (2001) 98-102.
6. D.E. Camus, R.A. Jaramillo, J.A. Plybum, and F.S. Suarez: Superalloys 718, 625 and Various Derivatives, ed. by E.A. Loria, (TMS, 1997) pp. 291-302.
7. G. Sjöberg, T. Antonsson, S. Azadian, R. Warren, and H. Fredriksson: Superalloys 718, 625 and Various Derivatives, ed. by E.A. Loria, (TMS, 2005) pp. 351-362.
8. H. Yuan & W.C. Liu: Mater. Sci. Eng. A. 480 (2005) 281-289.
9. M.C. Mataya: Superalloy 718 - Metallurgy and Application, ed. by E.A. Loria, (TMS, 1989) pp. 155-178.
10. R.M.F. Jones and L.A. Jackman: JOM. 51 (1999) 27-31.
11. J.L. Russell, M.L. Lasonde, and L.A. Jackman: Superalloys 718, 625 and Various Derivatives, ed. by E.A. Loria, (TMS, 2005) pp. 363-372.
12. N.A. Wilkinson: Superalloy 718-Metallurgy and Application, ed. by Edward E.A. Loria, (TMS, 1989) pp. 119-133.
13. C. Ruiz, A. Obabueki and K. Gillespie: Superalloys 1992, ed. by S.D. Antolovich, R.W. Stusrud, R.A. MacKay, D.L. Anton, T. Khan, R.D. Kissinger and D.L. Klarstrom, (TMS, 1992) pp. 33-42.
14. H.Y. Zhanga, S.H. Zhanga, M. Chenga, and Z.X. Li: Mater. Charact. 61 (2010) 49-53
15. S. Mukhtarov, V. Valitov, M.F.X. Giglitti, P. Subramanian, J.S. Mate, and N. Dudova: Mater. Sci. Forum. 584 (2008) 458-463.
16. H.J. Lu, C.G. Yao, K.F. Zhang, and X.C. Jia: Materials for Mechanical Engineering (in Chinese). 27 (2003) 15-17 50.
17. 侯文星, 李驊登, 王尚智, 蔡忠君和劉昱磊, δ 相析出對718鎳基超合金再結晶之影響研究, 金屬熱處理, 105 (2010) 20-28。
18. A. Thomas, M. El-Wahabi, J.M. Cabrera, and J.M. Prado: J. Mater. Process. Technol. 177 (2006) 469-472.