

(3) 1240-1243

微量元素 P 对 Ni 基铸造高温合金组织和持久性能的影响 *

徐岩 郭守仁 卢德忠 王玉兰 胡壮麒
(中国科学院金属研究所, 沈阳 110015)

TG146.15

摘要 研究了微量元素 P 对一种 Ni 基铸造高温合金组织和 950 ℃ 不同应力条件下持久性能的影响。结果表明, 随着 P 含量的升高, 合金的持久寿命和持久延伸率不断提高, 当 P 含量 (质量分数, 下同) 为 0.017% 时持久寿命达到峰值; P 含量超过 0.017% 时合金在 $(\gamma + \gamma')$ 共晶前沿析出磷化物相。P 对合金持久性能的有益作用是由于 P 偏聚到枝晶间和晶界, 抑制晶界扩散, 从而提高合金的晶界强度。

关键词 磷, Ni 基铸造高温合金, 显微组织, 持久性能

中图分类号 TG113

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2000)12-1240-04

TG132.32

EFFECT OF PHOSPHORUS ON MICROSTRUCTURE AND STRESS RUPTURE PROPERTY OF A Ni BASED CAST SUPERALLOY

XU Yan, GUO Shouren, LU Dezhong, WANG Yulan, HU Zhuangqi
Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110015

Correspondent: XU Yan, assistant professor, Tel: (024) 23843531-55290, Fax: (024) 23891320

Manuscript received 2000-03-28, in revised form 2000-06-06

ABSTRACT The effect of phosphorus on microstructure and stress-rupture property of a cast nickel-based superalloy has been studied. The results show that the stress-rupture lives and elongations at 950 ℃ under the stress of 235 MPa and 206 MPa were improved with the increase of phosphorus content. The stress-rupture life attains a peak value when phosphorus content (mass fraction) is 0.017%; phosphide precipitated at the front of $(\gamma + \gamma')$ eutectic when the phosphorus content of the experimental alloy exceeded 0.017%. It has been proposed that the beneficial effect of phosphorus is related to the increase of grain boundary strength because of the segregation of phosphorus to the interdendritic region and grain boundary, which can inhibit the diffusion along grain boundary.

KEY WORDS phosphorus, Ni based cast superalloy, microstructure, stress-rupture property

元素 P 长期以来被认为是高温合金有害的杂质元素^[1,2]。由于 P 可以显著地促进合金凝固偏析, 降低终凝温度^[3-6], 对高温合金组织和力学性能产生不利影响。因而在高温合金中被严格限制。然而随着研究的深入, P 作用的复杂性被逐渐认识到。近年来一些研究^[7-17]发现, 适量添加元素 P 可以显著提高某些变形高温合金的持久和蠕变性能。但是 P 对铸造高温合金持久和蠕变性能是否存在有益作用的研究尚未见报道。为此, 本研究以一种典型的铸造高温合金为研究对象, 重点研究了 P 元素在合金铸态组织中的分布, 以及对合金铸态组织、高温持久性能的影响机理。为了简化研究, 更清楚地显示 P 元素

的作用机理。本研究去掉了合金中的 Zr 和 B 两种晶界强化元素。

1 实验方法

采用先熔炼母合金, 然后添加元素 P 进行重熔的方法, 浇注一系列不同 P 含量的实验合金试棒。真空感应熔炼母合金的化学成分 (质量分数, %, 下同) 为: C 0.08, Cr 8.59, Co 10.20, Mo 2.99, Al 5.60, Ti 4.50, S 0.003, P 0.001, Ni 余量。添加 P 元素后实验合金 1,2,3 号 P 的分析含量分别为: 0.004, 0.017, 0.038。测定了不同 P 含量试棒在 950 ℃, 应力为 235 和 206 MPa 条件下的持久性能。

采用光学显微镜、扫描电镜对不同 P 含量合金的原始组织、持久试样断口以及持久试样纵向剖面进行了观察和能谱分析。

* 收到初稿日期: 2000-03-28, 收到修改稿日期: 2000-06-06

作者简介: 徐岩, 男, 1969 年生, 助理研究员, 博士生

2 实验结果

2.1 不同 P 含量合金的显微组织

在低 P 含量 ($\leq 0.004\%$) 范围内, P 对合金的枝晶组织形貌影响不明显; 但当合金中 P 含量不断升高 ($\geq 0.017\%$) 时, P 对枝晶生长有一定扰乱作用, 抑制二次枝晶轴的生长, 造成部分二次枝晶形貌球化. 随着 P 含量的增加, 合金中 ($\gamma + \gamma'$) 共晶组织的数量略有增加. 当 P 含量达到 0.038% 时, 可以看到一些 ($\gamma + \gamma'$) 共晶前沿有新相析出 (图 1). 通过场发射 SEM 观察和能谱分析证实为磷化物相 (图 2), 成分约为 $(\text{Ni}_{0.36}\text{Ti}_{0.26}\text{Cr}_{0.18}\text{Co}_{0.15}\text{Mo}_{0.05})_3\text{P}$.

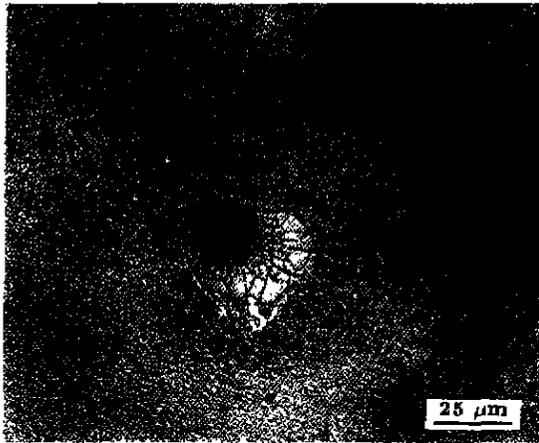


图 1 P 含量为 0.038% 合金中 ($\gamma + \gamma'$) 共晶前沿的析出相
Fig.1 Precipitates at the front of ($\gamma + \gamma'$) eutectic in alloy with 0.038% P

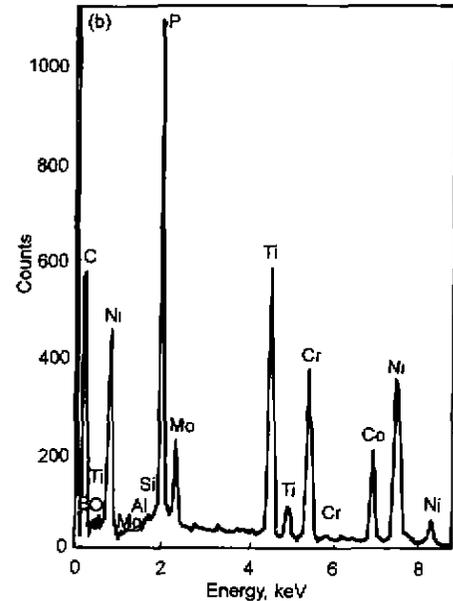
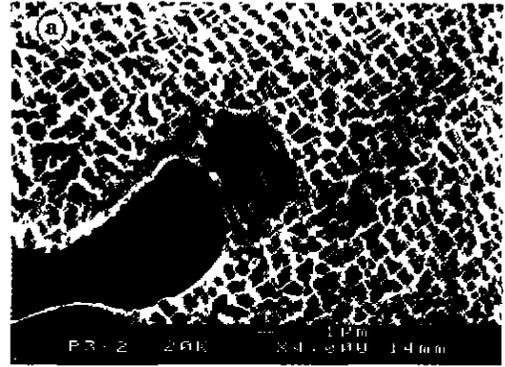


图 2 磷化物相 SEM 形貌及能谱结果
Fig.2 SEM micrograph of phosphide (a) and its corresponding X-ray EDS spectrum (b)

2.2 不同 P 含量合金 950 ℃ 持久性能

不同 P 含量合金在 950 ℃, 应力为 235 和 206 MPa 条件下的持久性能如图 3 所示.

从图上可以看到, 随着 P 含量的增加, 合金的持久寿命和持久延伸率升高, 在 P 含量达到 0.017% 时持久寿命出现了一个峰值. 并且合金中 P 含量为 0.017% 时, 其低应力 (206 MPa) 条件下持久寿命的增加幅度大于高应力 (235 MPa) 条件下的增加幅度.

2.3 不同 P 含量的持久试样断口及纵向剖面裂纹形貌

不同试样的持久断口形貌如图 4 所示. 在低 P 含量 ($\leq 0.004\%$) 下, 持久断口具有明显的枝晶花样 (图 4a); 在持久寿命为峰值的 P 含量 (0.017%) 下, 持久断口已很难看到枝晶花样 (图 4b). 对于持久试样纵向剖面裂纹的观察发现, 在低 P 含量 ($\leq 0.004\%$) 下, 裂纹易在晶界产生, 并沿晶界和枝晶界扩展 (图 5); 而含 0.017%P 的合金虽然试样表面有沿晶界氧化微裂纹, 但裂纹长度最大不超过 0.2 mm, 未沿晶界进一步扩展.

3 讨论

由于元素 P 在 Ni 和 Ni 基固溶体中的溶解度极低,

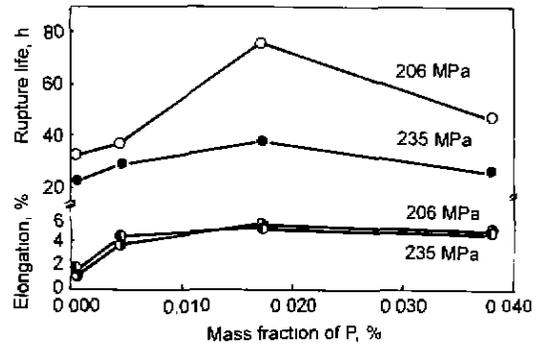


图 3 950 ℃, 应力为 235 和 206 MPa 时 P 含量对持久性能的影响
Fig.3 Effects of P content on stress-rupture properties at 950 ℃ under the stress of 235 and 206 MPa

因而合金在凝固过程中 P 原子被排斥到固-液界面的前沿, 而且 P 原子在固液界面前沿的富集程度与合金中 P

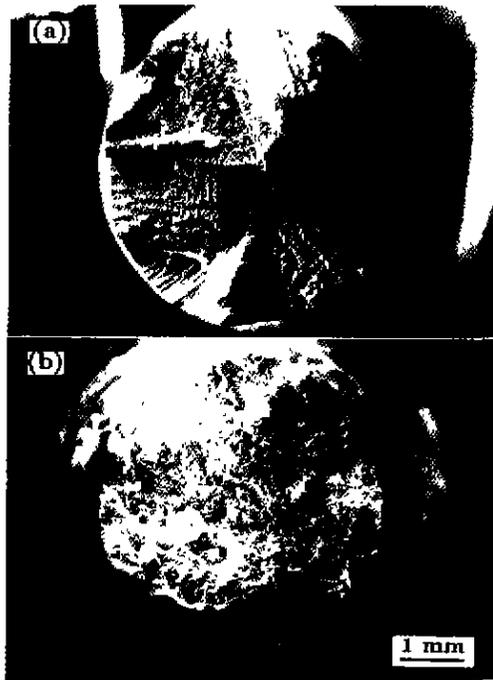


图4 不同P含量试样的持久断口形貌

Fig.4 Fractographs of stress-rupture specimens with different P contents

(a) 0.001% P (b) 0.017% P

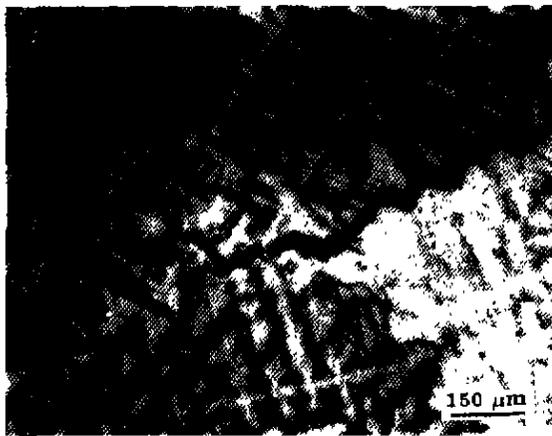


图5 母合金(0.001%P)持久试样纵剖面裂纹形貌

Fig.5 Crack morphology of the longitudinal section of the stress-rupture specimen of the primary alloy with 0.001% P

含量有关。当固液界面前沿P含量的富集达到一定程度时,就会阻碍枝晶的进一步生长,从而反映出P对枝晶生长的扰乱作用。合金中P原子的存在,加大了两相区温度范围,促进了正偏析元素Ti在枝晶间的富集,从而容易达到 $(\gamma+\gamma')$ 共晶形核和生长所需的Ti含量,促进 $(\gamma+\gamma')$ 共晶数量的增加。但是由于P元素不溶于 $(\gamma+\gamma')$ 相,因此 $(\gamma+\gamma')$ 相的形核和长大也受周围P含量的制约。结果表明,随P含量的增加, $(\gamma+\gamma')$ 共晶数量略有增

加。尽管枝晶间、晶界等原子排列的缺陷处能容纳一定量的P原子,但在合金凝固后期,当 $(\gamma+\gamma')$ 共晶前沿富集的P元素达到一定程度时,它则会以磷化物相的形式析出。

对于铸造高温合金来说,由于其组织为枝晶结构,因而存在大量的枝晶界面,晶界本身就是不同晶粒的枝晶相交的界面。在高温蠕变条件下,这些界面尤其是晶界由于其结构的不完整性,容易发生扩散、滑移,从而成为材料失效的薄弱环节。在通常情况下通过添加B和Zr等元素来强化高温合金的晶界和枝晶界面。在本实验合金中,由于没有晶界强化元素B和Zr,因而其晶界高温强度低,表现为明显的沿晶界的枝晶开裂(图5)。由于铸造高温合金晶粒粗大,因而宏观上表现为持久断口具有明显的枝晶花样(图4a),相应地持久寿命低。然而当合金中掺杂一定量的P元素后,P元素在枝晶间和晶界富集,由于P元素具有提高晶界扩散激活能、抑制晶界高温扩散的作用^[9,15-17],因而P元素提高了晶界的强度,从而表现为合金混晶开裂,宏观上持久断口很难看到明显的枝晶花样(图4b),合金的持久寿命相应提高。元素P对晶界扩散的抑制作用也可从P含量为0.017%的2号合金在不同应力条件下持久寿命增加幅度的不同中得到验证(图3):低应力持久更接近于蠕变,在该条件下,扩散机制对晶界强度的影响越来越明显,因此P元素对于扩散的抑制作用使得其在较高应力条件下对持久寿命提高的幅度更大。但当P含量过高时,合金元素的偏析严重,枝晶形貌部分变化, $(\gamma+\gamma')$ 共晶数量增加,并且有脆性磷化物相的析出,这些因素对合金持久寿命不利。

4 结论

(1) 添加适量P元素对于本研究的Ni基铸造高温合金的950℃持久性能可起有益作用。随着P含量的增高,持久性能存在一峰值,继续增加P的含量,持久性能随之下降。

(2) 随着P含量的增加,合金中 $(\gamma+\gamma')$ 共晶组织的数量略有增加。当合金中P含量超过0.017%时, $(\gamma+\gamma')$ 共晶前沿有磷化物相析出。

(3) 由于P元素偏聚到晶界,枝晶界面,抑制了高温下晶界的扩散,提高了晶界强度,从而提高了合金的持久性能。

参考文献

- [1] Holt R T, Wallace W. *Int Met Rev*, 1976; 21: 1
- [2] McLean M, Strang A. *Met Technol*, 1984; 11: 454
- [3] Wang A C, Li Y Y, Fan C G, Shi C X. *Mater Lett*, 1994; 19: 251
- [4] Wang A C, Li Y Y, Fan C G, Yang K, Li D F, Zhao X, Shi C X. *Scr Metall Mater*, 1994; 31: 1695
- [5] Zhu Y X, Zhang S, Zhang T X, Lou L H, Tong Y J, Ning

- X F, Hu Z Q, Xie X S. In: Loria E A ed., *Superalloys 718, 625, 706 and Various Derivatives*. Warrendale, PA: TMS, 1994: 89
- [6] Chen C, Thompson R G, Davis D W. In: Loria E A ed., *Superalloys 718, 625, 706 and Various Derivatives*, Warrendale, PA: TMS, 1991: 81
- [7] Cao W D, Kennedy R L. In: Loria E A ed., *Superalloys 718, 625, 706 and Various Derivatives*. Warrendale, PA: TMS, 1994: 463
- [8] McKamey C G, Carmichael C A, Cao W D, Kennedy R L. *Scr Mater*. 1998; 38: 485
- [9] Song H W, Guo S R, Hu Z Q. *Scr Mater*. 1999; 41: 215
- [10] Xie X S, Lin X B, Dong J X, Hu Y H, Xu Z C, Zhu Y X, Luo W B, Zhang Z W, Thompson R G. In: Loria E A ed., *Superalloys 718, 625, 706 and Various Derivatives*, Warrendale, PA: TMS, 1997: 531
- [11] Hu Z Q, Sun W R, Guo S R. *Acta Metall Sin (Engl Lett)*, 1996; 9: 443
- [12] Sun W R, Guo S R, Lu D Z, Hu Z Q. *Metall Mater Trans*. 1997; 28A: 649
- [13] Guo S R, Sun W R, Lu D Z, Hu Z Q. In: Loria E A ed., *Superalloys 718, 625, 706 and Various Derivatives* Warrendale, PA: TMS, 1997: 521
- [14] Was G S, Sung J K, Angelin T M. *Metall Mater Trans*, 1992; 23A: 3343
- [15] Song H W, Guo S R, Hu Z Q. *Acta Metall Sin*. 1999, 35 387
(宋洪伟, 郭守仁, 胡壮麒. 金属学报, 1999; 35: 387)
- [16] Song H W, Guo S R, Lu D Z, Xu Y, Wang Y L, Hu Z Q. *Chin J Mater Res*, 1999; 13: 523
(宋洪伟, 郭守仁, 卢德忠, 徐 岩, 王玉兰, 胡壮麒. 材料研究学报, 1999; 13: 523)
- [17] Guo S R, Song H W, Lu D Z, Sun W R, Xu Y, Wang Y L, Hu Z Q. *Acta Metall Sin*, 1999; 35(Suppl 2): 18
(郭守仁, 宋洪伟, 卢德忠, 孙文儒, 徐 岩, 王玉兰, 胡壮麒. 金属学报, 1999; 35(增刊 2): 287)