

微量元素磷、硼对直接时效 IN718 合金 持久蠕变性能的影响*

李娜 郭守仁 卢德忠 孙文儒 孟晓娜 胡壮麒

(中国科学院金属研究所, 沈阳 110016)

摘要 在直接时效 IN718 (简称 DA718) 合金中单独添加磷至 0.022% (质量分数, 下同) 及添加磷至 0.022% 和硼至 0.011%, 合金的持久性能都得到了大幅度的提高. 其中在 650 °C /700 MPa, 两种成分合金的持久寿命分别提高至 200% 和 280%, 但后者的塑性有所下降. 磷、硼对蠕变实验中的应力指数影响不大, 但显著提高表观蠕变激活能. 对磷、硼在 DA718 合金中的作用进行了讨论.

关键词 磷, 硼, DA718 合金, 持久性能

中图分类号 TG113.25, TG132.3 **文献标识码** A **文章编号** 0412-1961(2003)12-1255-04

EFFECT OF TRACE PHOSPHORUS AND BORON ON THE STRESS RUPTURE AND CREEP PROPERTIES OF DIRECT AGING IN718 ALLOY

LI Na, GUO Shouren, LU Dezhong, SUN Wenru, MENG Xiaona, HU Zhuangqi

Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016

Correspondent: GUO Shouren, professor, Tel: (024)23971737, E-mail: srquo@imr.ac.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.50271072)

Manuscript received 2003-01-27, in revised form 2003-04-30

ABSTRACT Adding 0.022% phosphorus separately and adding both 0.022% phosphorus and 0.011% boron to direct aging IN718 (DA718) alloy can greatly improve its stress rupture properties, at 650 °C under 700 MPa, the stress rupture lives reach up to over 200% and 280% respectively, while the ductility of the later alloy decreased slightly. Phosphorus and boron do not obviously modify the stress exponent but increase the apparent activation energy for creep markedly. The roles of phosphorus and boron played in the DA718 alloy were discussed.

KEY WORDS phosphorus, boron, DA718 alloy, stress rupture properties

在某些高温合金中适量添加微量元素磷, 能改善合金的持久及蠕变性能, 这一现象已被很多研究所证实^[1-6]. 磷对合金的拉伸强度和塑性等其它性能影响不大^[1,2]. 同时发现磷与硼之间还存在着一定的交互作用^[1,2,7,8], 这种交互作用显著改善了 IN718 合金的持久性能. 718-ER^[9] 即是在标准 IN718 合金基础上增加了磷、硼而形成的新型合金, 其持久和蠕变性能显著提高.

由于磷、硼偏析于合金的晶界处^[10-15], 其作用机理的研究多集中在对晶界的作用, 而很少注意它们对晶内的影响. 同时对于磷在 IN718 合金中的作用, 以前的研究结果都是在标准热处理 (固溶 + 时效) 条件下得到的, 本

文研究了磷、硼对直接时效 (DA) 条件下 IN718 合金持久、蠕变性能的影响.

1 实验方法

用 200 kg 真空感应炉熔炼母合金锭, 再重熔成 10 kg 的小锭, 重熔过程中分别加入不同含量的磷、硼. 母合金的成分分析结果为 (质量分数, %): Fe 17.6; Cr 18.92; Nb 5.35; Ti 1.00; Al 0.56; Mo 3.30; Si 0.07; Mn 0.02; S 0.002; P 0.005; B 0.005; C 0.03; 余为 Ni. 重熔后实验合金中磷、硼的含量分析结果为 No.1: P 0.005, B 0.005; No.2: P 0.022, B 0.005, No.3: P 0.022, B 0.011. 合金锭经均匀化处理, 在 1120 °C 锻造成 40 mm×40 mm 的方坯料, 然后在 1090 °C 下轧制成直径为 18 mm 的棒材. 所有轧棒都经 720 °C 保温 8 h, 以 50 °C / h 冷却至 620 °C, 并保温 8 h, 空冷的直接时效热处理. 然后加工成试样进行持久和蠕变实验, 持久断裂试样的断口和显微

* 国家自然科学基金资助项目 50271072

收到初稿日期: 2003-01-27, 收到修改稿日期: 2003-04-30

作者简介: 李娜, 女, 1973 年生, 博士生

组织在扫描电镜 (S360 SEM 和 JSM-6301F) 下观察.

2 实验结果及讨论

2.1 热处理组织

合金中磷、硼含量变化对时效组织影响不大, 各实验合金的平均晶粒直径都在 9.5—10 μm 之间, 比经标准热处理的合金晶粒更细, 如图 1 所示. 由于磷、硼偏析于晶界, 而晶粒度的变化引起晶界面积的变化, 因而可能影响到合金中磷、硼的分布, 进而影响其作用效果.

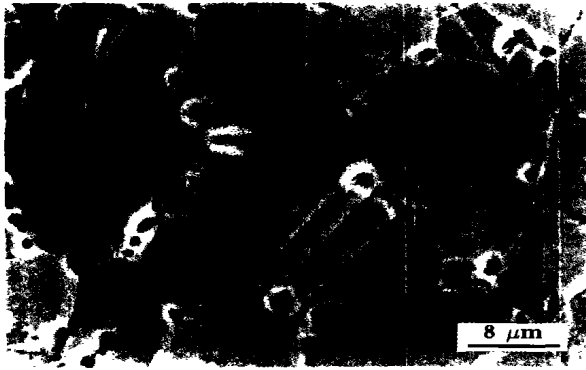


图 1 3 号合金直接时效态组织的二次电子像

Fig.1 SEM second electron image of the direct aged microstructure of alloy No.3 containing P 0.022 and B 0.011 (the maculas to be the precipitates fallen off)

2.2 持久性能

各成分合金在不同条件下的持久实验结果见图 2. 由图 2a 可知, 磷、硼含量增加, 合金的高温持久性能提高, 且提高的幅度较大. 其中在 650 $^{\circ}\text{C}$, 700 MPa 条件下 (当持久寿命超过 800 h 后, 实验应力增加至 750 MPa), No.2 合金的持久寿命提高了一倍以上; 而 No.3 合金的持久寿命提高近二倍. 但随着实验温度的提高, 调整合金成分所带来的性能优势趋缓, 这一特点与标准热处理条件下的实验结果相近^[16]. 然而持久延伸率并不与持久寿命的变化完全一致, 其中 No.2 合金表现出较高的持久塑性 (图 2b). 在标准热处理条件下, 这一成分的合金也表现出较好的延伸率^[16]. 而 No.3 合金在断裂前延伸最小.

各合金持久开裂的方式有明显差别. No.1 和 No.2 合金的断口都表现出一定程度的混晶特征, 而 No.3 试样的断口形貌表现出更为明显的沿晶特征 (图 3). 对比合金断口附近纵向扫描照片 (图 4) 可见, No.2 合金晶粒和晶界的变形程度较大, 因而合金的持久塑性较高, 而 No.3 合金断口附近晶粒的变形程度小 (图 4b), 并且晶界处已有微裂纹产生, 因此表现为较低的持久塑性. 分析可知, No.2 合金由于加入了适量的磷, 使得其晶界强度比 No.1 合金有显著的提高, 因而在持久实验中, 晶内发生了很大的变形, 不仅使持久寿命大幅度延长, 而且使持久延伸大幅度增加. No.3 合金是在 No.2 合金的基础上又加入了

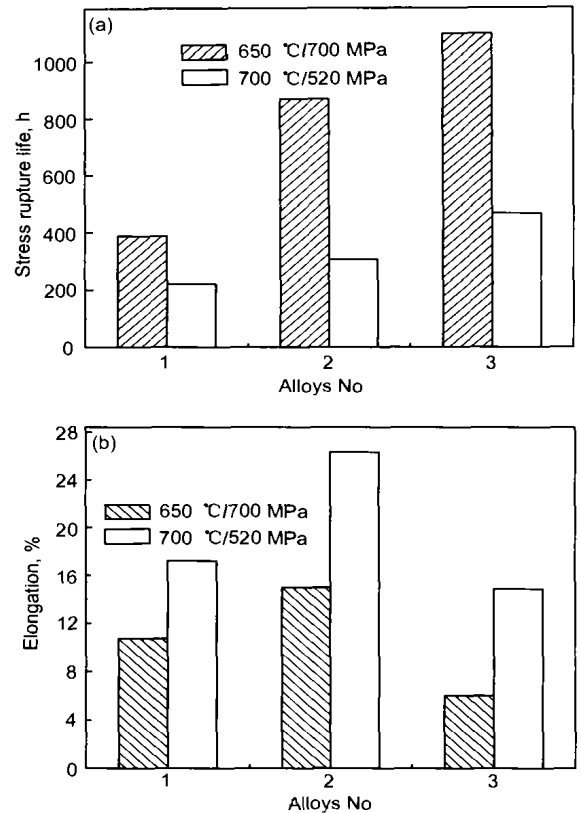


图 2 合金的持久寿命及延伸率

Fig.2 The stress rupture life (a) and the elongation (b) of tested alloys (No.1: containing P 0.005 and B 0.005; No.2: containing P 0.022 and B 0.005)

适量的硼, 由于磷、硼的交互作用, 不仅使晶界强度进一步提高, 而且使晶内强度也显著增加, 因而持久寿命更长, 晶内变形减小, 出现明显的沿晶断裂, 使持久延伸低于 No.2 合金.

2.3 蠕变性能

图 5 为蠕变曲线, 可以看出, 磷的有益作用表现在对蠕变第二阶段和第三阶段的影响上, 而同时增加磷、硼, 其作用则突出表现在延长蠕变第二阶段.

大量的实验研究^[17,18]及理论分析^[19-21]表明, 多晶合金的高温蠕变是一个热激活过程, 通常表示为

$$\dot{\epsilon}_s = Af(\sigma, n)\exp(-Q_c/RT) \quad (1)$$

其中, $\dot{\epsilon}_s$ 为稳态蠕变速率, A 为依赖于晶体结构的常数, σ 为实验应力, T 为实验温度, R 为气体常数, Q_c 为蠕变激活能, $f(\sigma, n)$ 为应力函数. 对于适中的应力, 可以近似表示成指数式 $(\sigma/E)^n$, 其中 E 为各向同性多晶合金的弹性模量, n 为应力指数. 按照公式 (1), 合金的蠕变激活能及应力指数分别可以根据以下公式用图解法加以确定.

$$n = \{d\ln\dot{\epsilon}_s/d\ln\sigma\}_{T=\text{cons}} \quad (2)$$

$$Q_c = -[d\ln\dot{\epsilon}_s/d(1/RT)]_{\sigma=\text{cons}} \quad (3)$$

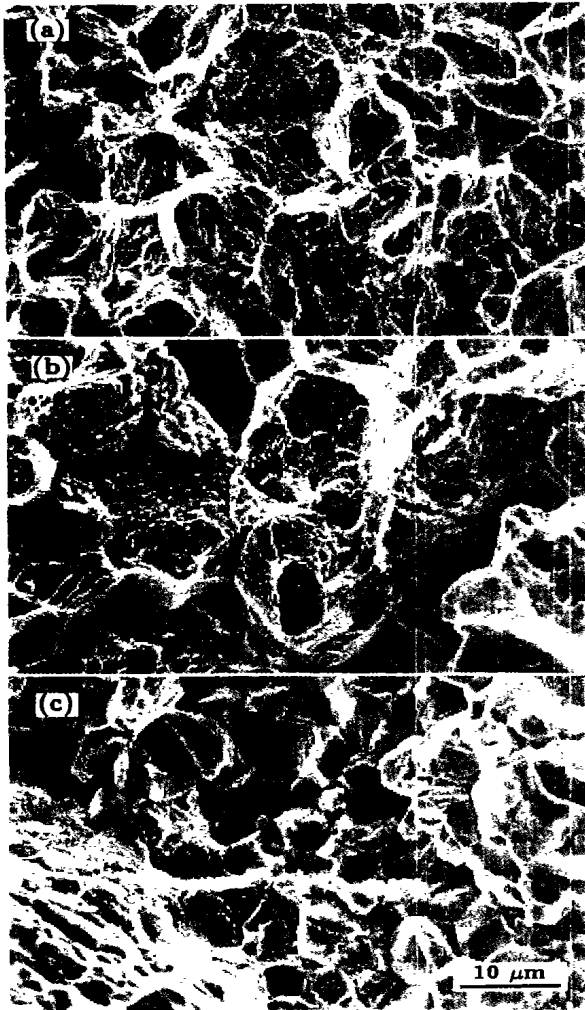


图 3 650 °C, 700 MPa 持久试样的裂纹源区断口照片

Fig.3 Fractographs near the crack initiation region of the stress rupture samples No.1 (a), No.2 (b) and No.3 (c) at 650 °C and 700 MPa

图 6 为实验合金的稳态蠕变速率对实验应力和实验温度的依赖关系曲线. 应用式 (2), (3) 对图 6 中的数据点进行线性拟合, 分别计算出表观蠕变激活能及应力指数, 结果列于表 1. 可见, 磷、硼对应力指数 n 无明显影响, 其主要作用表现在提高表观蠕变激活能上, 提高的幅度均较大. 但还值得注意的是, 将求得的应力指数及蠕变激活能的数值代入公式 (1) 后, 所得的 A 值并不是一个常数, A 平均值也列于表 1. A 的数值与合金的结构有关, 这说明磷、硼的加入对合金组织可能有很大影响.

2.4 讨论

由于各成分合金的持久裂纹源都表现为以沿晶断裂为主要特征, 说明在该实验条件下, 合金晶界的强度较晶内强度低, 即实验温度高于等强温度, 因此在持久及蠕变过程中, 晶界首先发生变形, 而整个蠕变过程遵循扩散蠕变方程. 计算表明磷的有益作用至少部分来自于提高晶界



图 4 持久试样纵向剖面二次电子像

Fig.4 SEM second electron images of the longitudinal section near the crack of the stress rupture samples No.1 (a), No.2 (b) and No.3 (c), showing grains in sample No.2 deformed obviously and grain boundary cracks appearing in sample No.3

扩散激活能^[22], 添加磷能降低晶界扩散速率、延缓蠕变进程, 因而添加磷的合金具有较低的稳态蠕变速率和较高的蠕变激活能, 而硼的增加无疑促进了这一作用的发挥. 晶界析出相的数量, 尺寸及相本身的强度等特征也会影响晶界运动. No.2 和 No.3 合金中晶界析出的 δ 相 (Ni_3Nb) 细小且分布均匀 (见图 4). δ 相的这种分布有利于合金持久性能的提高^[23], 对蠕变激活能也有一定的贡献^[24].

此外, 蠕变过程中晶粒对晶界变形的协调作用不可忽视, 晶界发生一定变形后的应力集中可以通过晶内变形得到及时缓解, 利于晶界的继续变形. No.2 和 No.3 合金持久及蠕变性能的大幅度提高及 No.2 试样较长的蠕变第三阶段必然与其较高的整体变形协调能力有关. 由于磷、硼主要偏析于晶界, 晶内的磷、硼含量较低, 它们在晶内的分布及作用有待继续研究.

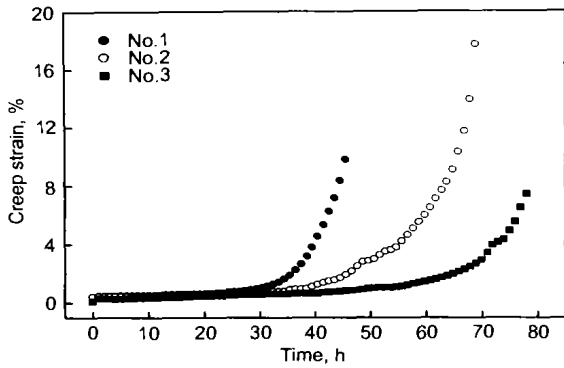


图5 合金在 680 °C, 750 MPa 下的蠕变曲线
Fig.5 Creep curves of alloys at 680 °C under 750 MPa

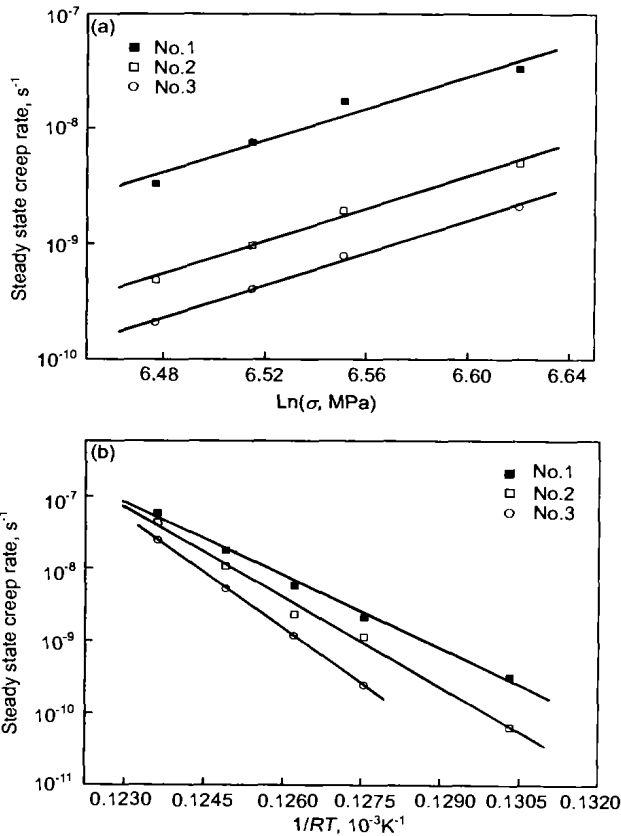


图6 稳态蠕变速率对应力和温度的依赖关系

Fig.6 Stress and temperature dependences of steady state creep rate for the tested alloys

表 1 各成分合金的蠕变参数
Table 1 Creep parameters of alloys

Alloy	<i>n</i>	<i>Q_c</i> , kJ·mol ⁻¹	<i>A</i>
No.1	6.93	773.05	65.08
No.2	7.05	951.04	86.65
No.3	7.00	1167.87	112.95

3 结论

(1) 添加磷至 0.022% 的 DA718 合金在 650 °C, 700 MPa 时的持久寿命比母合金延长一倍, 并表现出较

好的塑性; 同时再添加硼至 0.011%, 持久寿命增加近二倍, 但合金的塑性有所下降.

(2) 含适当磷、硼的合金的蠕变速率大幅度降低, 但合金蠕变的应力指数差别不大, 而蠕变激活能显著提高.

(3) 合金中添加磷、硼提高了合金的蠕变激活能, 并且改善了晶界 δ 相的析出, 增加晶界强度, 使得合金的持久及蠕变性能得到大幅度提高.

参考文献

- [1] Cao W D, Kennedy R L. In: Loria E A ed, *Superalloys 718, 625, 706 and Various Derivatives*, TMS, 1994: 463
- [2] Kennedy R L, Cao W D, Thomas W M. *Adv Mater Process*, 1996; 150(3): 33
- [3] Xie X S, Liu X B, Hu Y H, Tang B, Xu Z C, Dong J X, Ni K Q, Zhu Y X, Tien S S, Zhang L P, Xie W. In: Kissinger R D, Deye D J, Anton D L, Cetel A D, Nathal M V, Pollock T M, Woodford D A eds, *Superalloys 1996*, TMS, 1996: 599
- [4] Guo S R, Sun W R, Lu D Z, Hu Z Q. In: Loria E A ed, *Superalloys 718, 625, 706 and Various Derivatives*, TMS, 1997: 521
- [5] Sun W R, Guo S R, Lu D Z, Hu Z Q. *Metall Mater Trans*, 1997; 28A: 649
- [6] Liu X, Dong J X, Tang B, Hu Y, Xie X S. *Mater Sci Eng A*, 1999; 270: 190
- [7] Horton J A, McKamey C G, Miller M K, Cao W D, Kennedy R L. In: Loria E A ed, *Superalloys 718, 625, 706 and Various Derivatives*, TMS, 1997: 401
- [8] McKamey C G, Carmichael C A, Cao W D, Kennedy R L. *Scr Mater*, 1998; 38: 485
- [9] Cao W D, Kennedy R L. In: Loria E A ed, *Superalloys 718, 625, 706 and Various Derivatives*, TMS, 2001: 45510
- [10] Funkenbusch A W, Heldt L A, Stein D F. *Metall Trans*, 1982; 13A: 611
- [11] Yonezawa T, Onimura K, Sakamoto O, Sasaguri N, Nakata H, Susukida H. *Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors*, NACE, Houston, TX, 1984: 345
- [12] Was G S, Martin G R. *Metall Trans*, 1985; 16A: 349
- [13] Hall E L, Briant C L. *Metall Trans A*, 1985; 16A: 1225
- [14] Briant C L. *Metall Trans*, 1988; 19A: 137
- [15] Miller M K, Horton J A, Cao W D, Kennedy R L. *J Phys (France)*, 1996; 6(5): 241
- [16] Song H W. *PhD Thesis*, Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Science, Shenyang, 1999 (宋洪伟, 博士学位论文, 中国科学院金属研究所, 1999)
- [17] Sherby O D. *Acta Met*, 1962; 10: 135
- [18] Dorn J E, Mech J. *Phys Solids*, 1964; 2: 85
- [19] Weertman J. *J Appl Phys*, 1957; 28: 362
- [20] Barrett C R, Nix W D. *Acta Met*, 1965; 13: 1247
- [21] Nabarro F R N. *Report of Conference on Strength of Solids*, The Physical Society, Bristol, England, 1948: 75
- [22] Song H W, Guo S R, Lu D Z, Xu Y, Wang Y L, Hu Z Q. *Chin J Nonferrous Met*, 2000; 10(3): 301 (宋洪伟, 郭守仁, 卢德忠, 徐岩, 王玉兰, 胡壮麒. 中国有色金属学报, 2000; 10(3): 301)
- [23] Stroup J P, Heacox R A. *JOM*, 1969: 46
- [24] Carreno F, Ruano O A. *Acta Mater*, 1998; 46(1): 159