

磷在变形 IN718 合金中的作用 *

宋洪伟 郭守仁 胡壮麒

(中国科学院金属研究所, 沈阳 110015)

摘要 研究了磷在变形 IN718 合金中的作用. 结果表明, 磷显著改善了该合金的持久性能, 明显延缓蠕变进程. 添加 0.02% 磷可使表观蠕变激活能由 678.6 kJ/mol 提高至 746.1 kJ/mol, 晶界扩散激活能由 276.1 kJ/mol 提高至 349.8 kJ/mol. 磷的作用起因于降低晶界能而偏聚于晶界, 从而抑制晶界扩散、降低晶界结合力.

关键词 IN718 合金, 磷, 晶界, 扩散, 持久试验, 蠕变

中图分类号 TG113.25, TG132.3 **文献标识码** A **文章编号** 0412-1961(1999)04-0387-91

EFFECT OF PHOSPHORUS IN ROLLED IN718 ALLOY

SONG Hongwei, GUO Shouren, HU Zhuangqi

Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110015

Correspondent: SONG Hongwei, associate professor, Tel: (024)23843531-55290, Fax: (024)23891320

Manuscript received 1998-11-21, in revised form 1999-01-18

ABSTRACT The effects of phosphorus in rolled IN718 alloy have been studied. The results show that phosphorus significantly improves the stress-rupture properties and strongly retards the creep process. Increasing phosphorus to 0.02% causes an increase of the apparent creep activation energy from 678.6 kJ/mol to 746.1 kJ/mol and an increase of the diffusion activation energy along grain boundary from 276.1 kJ/mol to 349.8 kJ/mol. It has been proposed that phosphorus segregates to grain boundary due to the reduction of the grain boundary energy by the segregation and thus decreases both grain boundary cohesion and diffusivity. Different effects of phosphorus both observed in this work and in the literature have been discussed in the light of this basic mechanism.

KEY WORDS IN718 alloy, phosphorus, grain boundary, diffusion, stress-rupture test, creep

长期以来, 人们一直认为高温合金中的磷会降低合金性能^[1,2]. 随着研究的深入, 逐渐认识到磷的影响具有复杂性. 近年来, 文献[3—13]报道了适量的磷可以显著改善某些高温合金的持久和蠕变性能. 关于磷的作用机制, 除了可以肯定与某种晶界效应有关这一共识以外, 不同研究者之间存在明显分歧. Was 等人^[3,4]、Cao 等人^[5-7]和 Xie 等人^[8,9]把磷的有益作用归因于晶界结合力的提高. Cao 等人^[6]还推测磷可能提高 γ'' 和 γ' 的稳定性, 但 Horton 等人^[10]随后的分析排除了这种可能性. Hu 等人^[11-13]则认为, 磷的有益作用在于晶界 δ 相及晶界氧化抗力的改善. 已有证据表明, 当含磷量大约为 0.02% 时, 磷对 IN718 合金具有显著的有益作用^[5,6]. 为了深入探讨磷的作用机制, 本文研究了常规和添加 0.02% 磷的变形 IN718 合金的组织 and 性能.

1 实验方法

No.1, 2 两种试验合金均取自工业用 IN718 母合金, 并以同一工艺经真空熔炼成每个重 10 kg 的锭. 其中, No.1 合金中磷的质量分数为 0.003%, No.2 合金在 No.1 合金基础上再添加质量分数为 0.02% 的磷. 熔炼后基体的化学成分 (质量分数, %) 为: Ni 52.65, Cr 18.36, Nb 5.26, Al 0.55, Ti 1.02, Mo 3.03, B 0.005, C 0.038, Si 0.13, S 0.002, Mg 0.004, Fe 余量. 试验合金经 1195 °C, 10 h 均匀化处理, 在 1100 °C 锻造成截面为 35 mm×35 mm 的棒料, 再在 1100 °C 轧制成直径为 16 mm 的棒材.

进行了冲击韧性、拉伸持久和蠕变等力学性能试验. 力学性能试棒均经过标准热处理: 965 °C, 1 h 空冷, 720 °C, 8 h 炉冷 (50 °C/h) 至 620 °C, 8 h, 空冷. 蠕变试验均进行至第 3 阶段的指定时间或指定应变.

在试样制备的各阶段进行了光学金相观察. 对冲击断口、持久断口以及持久和蠕变试样的纵向剖面进行了扫描电镜 (SEM) 分析. 金相和 SEM 试样均采用电解抛光和电解腐蚀. 电解抛光液 (体积比) 为 1:4 的硫酸和甲醇溶液; 电

* 收到初稿日期: 1998-11-21, 收到修改稿日期: 1999-01-18

作者简介: 宋洪伟, 男, 1962 年生, 副教授, 博士生

解腐蚀液(体积比)为1:3:5的盐酸、硝酸和甘油溶液。

2 实验结果及其分析

2.1 原始组织

经过热处理后, No.1, 2合金的平均晶粒直径 d 分别为 10.6 和 10.0 μm 。图 1 示出了两种合金的背散射电子负像(invert-BSD)。仔细观察发现, 与 No.1 合金相比, No.2 合金的晶界 δ 相个体略小、呈链状而且分布更加均匀。

2.2 冲击韧性及拉伸性能

冲击韧性及拉伸试验结果见表 1。添加磷对 IN718 合金的室温力学性能影响不大, 但有增加高温强度、降低高温塑性的倾向。

2.3 持久性能

如表 2 所示, 添加磷使合金的持久寿命 τ , 延伸率 δ 和断面收缩率 ψ 都有明显改善, 尤其是 τ 值大幅度提高, 但随着试验温度的提高, 磷延长持久寿命的作用有所减弱。

图 2a, b 是在 650 $^{\circ}\text{C}$ 、690 MPa 持久断口的 SEM 照

片。其中 No.1 合金的断口具有明显的沿晶特征, 而 No.2 合金的断口则是混晶的。这说明添加磷增加了 IN718 合金的高温晶界强度。图 2c, d 是试样纵向剖面的 SEM 照片。从图可见, 两种合金试样内部的裂纹都是沿晶的。

2.4 蠕变性能

图 3a, b 分别给出两种合金稳态蠕变速率对试验应力和试验温度的依赖关系。稳态蠕变速率 $\dot{\epsilon}$ 一般应符合 Dorn 蠕变方程^[14]

$$\dot{\epsilon} = \frac{AD\mu b}{kT} \left(\frac{\sigma}{\mu}\right)^n \quad (1)$$

式中, A 是一个无量纲常数; $D = D_0 \exp(-Q/RT)$, 是晶格扩散系数 (D_0 是频率因子, Q 是扩散激活能, 亦即表观蠕变激活能, kJ/mol); μ 是剪切模量, MPa ; b 是 Burgers 矢量长度; k 是 Boltzmann 常数; T 是绝对温度, K ; σ 是应力, MPa ; n 是应力指数。取 $\mu = 9.019 \times 10^4 - 30T$, MPa , 按 Dorn 方程式 (1) 分别对图 3a, b 的数据进行线性拟合, 结果见表 2。从表可见, 在试验误差范围内, 磷的添

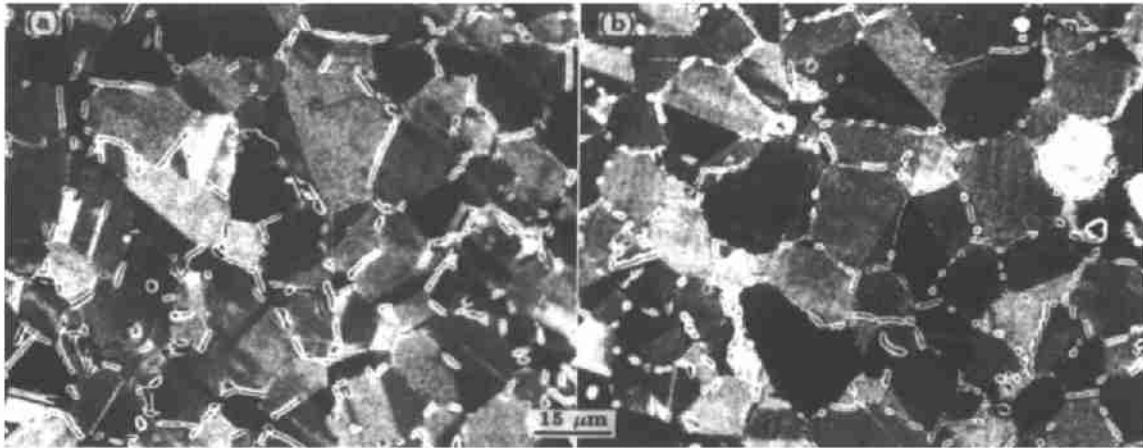


图 1 标准热处理后的原始金相组织

Fig.1 Invert-BSD SEM photographs of the as-standard-heat-treated samples (the rolling direction is horizontal) (a) alloy No.1 (b) alloy No.2

表 1 添加磷对 IN718 合金冲击韧性和拉伸性能的影响

Table 1 Effects of phosphorus on the impact energy and tensile properties of IN718 alloy

Alloy No.	a_k J/cm^2	Room temperature				750 $^{\circ}\text{C}$			
		$\sigma_{0.2}$ MPa	σ_b MPa	δ $\%$	ψ $\%$	$\sigma_{0.2}$ MPa	σ_b MPa	δ $\%$	ψ $\%$
1	77	1235	1423	21	48	704	789	18	33
2	73	1241	1425	21	44	732	818	15	25

表 2 添加磷对 IN718 合金的持久性能及应力指数、表观蠕变激活能的影响

Table 2 Effects of phosphorus on the stress rupture properties and stress exponents (n), apparent creep activation energies (Q) of IN718 alloy

Alloy No.	650 $^{\circ}\text{C}$, 690 MPa			750 $^{\circ}\text{C}$, 294 MPa			n	Q kJ/mol
	τ , h	δ , %	ψ , %	τ , h	δ , %	ψ , %		
1	170	10	13	120	11	24	6.21	678.6
2	426	11	25	212	23	37	6.23	746.1

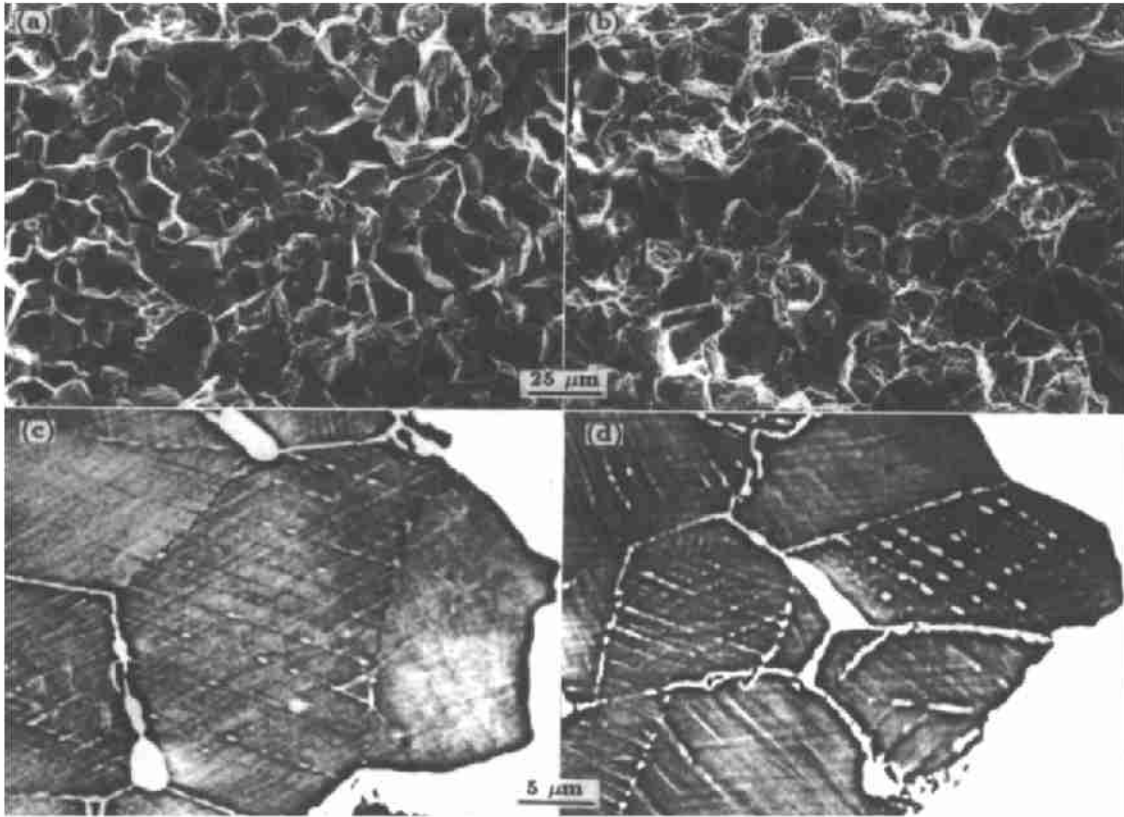


图 2 持久断裂试样的 SEM 照片

Fig.2 SEM photographs of the samples of alloy No.1 (a, c) and alloy No.2 (b, d) stress-ruptured at 650 °C under 690 MPa (a), (b) near the cracking original zone (c), (d) the tensile axis is horizontal

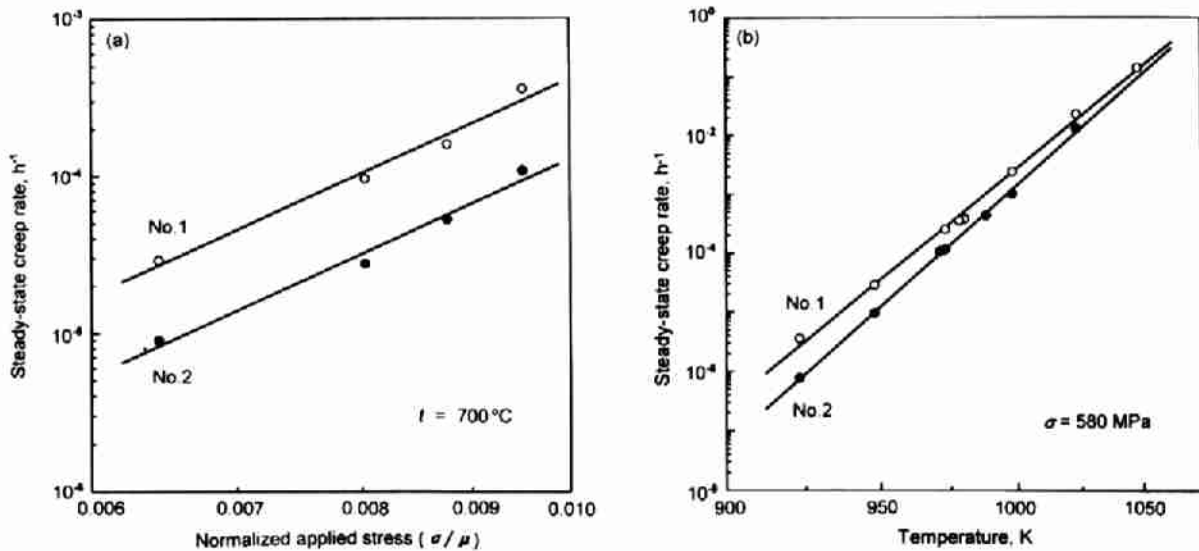


图 3 稳态蠕变速率对应力和温度的依赖关系

Fig.3 Steady state creep rate vs stress (a) and temperature (b) for IN718 alloy

加对应力指数 n 无明显影响, 却使表观蠕变激活能 Q 值由 678.6 kJ/mol 提高至 746.1 kJ/mol.

图 4 为试验合金在 650 °C 蠕变至指定时间的显微组织

形貌. 对比图 4a, b 可见, 在蠕变 176 h 后, No.1 合金发生了强烈的塑性变形, 而 No.2 合金则未观察到变形的迹象. 这表明添加磷明显延缓了 IN718 合金的蠕变进程. 图 4c, d

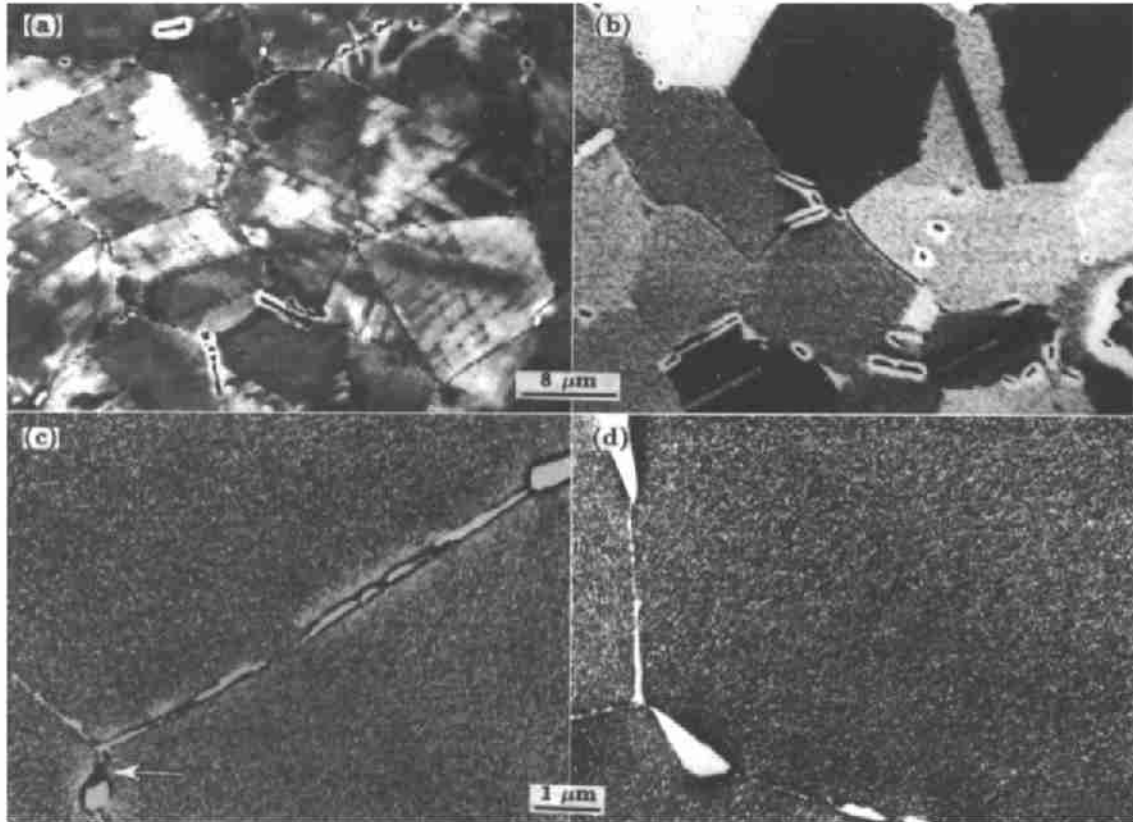


图4 蠕变至指定时间的试样纵向剖面的 SEM 照片

Fig.4 SEM photographs of the longitudinal section of the samples of alloy No.1 (a, c) and alloy No.2 (b, d) crept at 650 °C (the tensile axis is horizontal)

(a), (b) 690 MPa, 176 h

(c), (d) 580 MPa, 600 h

则示出了蠕变 600 h 后的显微组织, 其中 No.1 合金的晶界有明显的滑动, 并在三叉点与晶界相间形成一孔洞(图 4c 中箭头所指); 而 No.2 合金的晶界处却未见变形和开裂. 本文作者认为, 磷对 IN718 合金蠕变进程的延缓作用很可能与抑制晶界滑动有关.

3 讨论

文献 [3—13] 认为, 磷的作用与某种晶界效应有关. Auger 分析证实, 磷偏聚于 IN718 合金的晶界 [5,9,10,15]. Hondros 和 Seah [16] 则指出, 偏聚元素在晶界能、晶界扩散和晶界结合力三方面对晶界有直接作用, 其它(如晶界析出相的改善和晶界强度的增加对 IN718 合金的影响)均为这三个作用的间接反映.

3.1 磷对晶界能的影响

根据 McLean 和 Strang [2] 的分析, 10^{-6} 级的微量元素只有通过局部富集才可能对高温合金的性能产生明显影响. 晶界偏聚的驱动力来源于晶界能的降低 [16], 对于本工作所添加的磷含量 (0.02%) 而言, 晶界偏聚是其能够直接影响晶界扩散和晶界结合力的先决条件.

3.2 磷对晶界扩散的影响

磷的影响主要是通过晶界实现的, 而 Dorn 方程式 (1)

并未直接包含晶界参数. 为了解决这一问题, 可以应用本文作者导出的多晶体蠕变的宏观方程 [17]

$$\dot{\epsilon}' = (1 + \beta \dot{\epsilon}'_{gb}) \dot{\epsilon}'_g \quad (2)$$

式中, $\dot{\epsilon}'$ 是多晶体总的宏观稳态蠕变速率; β 是与试验温度及应力无关的材料常数(称为晶内—晶界交互作用系数); $\dot{\epsilon}'_g$ 和 $\dot{\epsilon}'_{gb}$ 分别是晶内和晶界的平均稳态蠕变速率, 二者都具有式 (1) 的形式. 式 (2) 可写为

$$\dot{\epsilon}' = \left[1 + \beta \frac{A_{gb} D_{gb} \mu_{gb} b_{gb}}{kT} \left(\frac{b_{gb}}{d} \right)^p \left(\frac{\sigma}{\mu_{gb}} \right)^{n_{gb}} \right] \frac{A_g D_g \mu_g b_g}{kT} \left(\frac{\sigma}{\mu_g} \right)^{n_g} \quad (3)$$

式中, d 和 p 分别是晶粒平均直径和晶粒尺寸指数, 其余参数的意义与式 (1) 中相似, 只是各材料参数加下标 g 和 gb 以区别晶内和晶界. 根据本文的研究结果, 假设就稳态蠕变而言, 磷只影响 IN718 合金的晶界扩散系数 D_{gb} , 而对晶内扩散系数 D_g 和应力指数 n_g 以及晶界应力指数 n_{gb} 均无影响. 令 $p=0$ (由于晶粒尺寸差别不大, 该取值只是略微影响式 (3) 中的常数项), $\mu_g = \mu_{gb} = 9.019 \times 10^4 - 30T$ (文献中对 μ_g 和 μ_{gb} 通常不加区别, 该取值只对 Q_{gb} 的计算

结果略有影响), 利用非线性最小二乘法程序, 按式 (3) 拟合本文图 3 的蠕变数据, 结果见表 3. 由表可见, 晶内扩散激活能 $Q_g (=415.0 \text{ kJ/mol})$ 高于纯镍的自扩散激活能 Q_{isd}' , 而与 Nimonic 90 合金的自扩散激活能 Q_{isd}'' 大体一致. 表 3 还清楚地表明, 添加 0.02% 磷使 IN718 合金的晶界扩散激活能 Q_{gb} 由 276.1 kJ/mol 提高至 349.8 kJ/mol, 从而有效地抑制了晶界扩散.

表 3 按式 (2, 3) 确定的蠕变参数

Table 3 Creep parameters determined according to Eqs.(2,3). Also included are the activation energies for lattice self-diffusion, Q_{isd}' and Q_{isd}'' , in pure Ni and Nimonic 90 from Refs. [18, 19] respectively

Alloy No.	n_g	n_{gb}	Q_g kJ/mol	Q_{gb} kJ/mol	Q_{isd}' kJ/mol	Q_{isd}'' kJ/mol
1	4.5	2.0	415.0	276.1	279.5 ^[18]	364 — 502 ^[19]
2	4.5	2.0	415.0	349.8		

3.3 磷对晶界结合力的影响

由图 2a, b 可知, 磷增加了 IN718 合金的高温晶界强度 (strength). 但这并不等于说磷提高了 IN718 合金的晶界结合力. 其原因在于, 晶界强度不仅与晶界结合力有关, 还与晶界能以及晶界扩散有关. 而高温晶界强度与晶界扩散的关系尤为密切. 例如, 高的晶界扩散速率因加速高温晶界滑动而促进沿晶开裂^[20]. 在特定条件下, 晶界能和晶界扩散的影响完全有可能超过晶界结合力, 从而出现晶界强度变化与晶界结合力变化趋势相反的现象. 理论计算^[21,22]表明, 磷降低镍的晶界结合力 (尽管这些计算结果不能直接应用于复杂的高温合金系统, 但其参考价值是不容忽视的).

综上所述, 磷的添加降低了 IN718 合金的晶界能, 磷偏聚于晶界, 从而抑制了晶界扩散, 降低了晶界结合力.

4 结论

(1) 磷对 IN718 合金的冲击韧性和拉伸性能影响不大, 但显著改善了 IN718 合金的持久性能、明显延缓其蠕变进程. 添加 0.02% 磷使该合金的持久寿命明显延长, 表观蠕变激活能由 678.6 kJ/mol 提高至 746.1 kJ/mol.

(2) 添加 0.02% 磷显著抑制 IN718 合金的晶界扩散, 使该合金的高温晶界强度有所增加, 断裂模式由沿晶变为混晶, 晶界扩散激活能由 276.1 kJ/mol 提高至 349.8 kJ/mol.

(3) 磷的添加降低了 IN718 合金的晶界能, 磷偏聚于晶界, 从而抑制了晶界扩散, 降低了晶界结合力.

参考文献

- [1] Holt R T, Wallace W. *Int Metall Rev*, 1976; 21: 1
- [2] McLean M, Strang A, *Met Technol*, 1984; 11: 454
- [3] Was G S, Sung J K, Angeliu T M. *Metall Trans*, 1992; 23A: 3343
- [4] Sung J K, Was G S. *Corrosion*, 1991; 47: 824
- [5] Cao W D, Kennedy R L. In: Loria E A ed., *Superalloys 718, 625, 706 and Various Derivatives*, Warrendale, PA: TMS, 1994: 463
- [6] Cao W D, Kennedy R L. 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*, Warrendale, PA: TMS, 1996: 589
- [7] McKamey C G, Carmichael C A, Cao W D, Kennedy R L. *Scr Mater*, 1998; 38: 485
- [8] 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*, Warrendale, PA: TMS, 1996: 599
- [9] Xie X S, Liu 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
- [10] 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*, Warrendale, PA: TMS, 1997: 401
- [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] Mukherjee A K, Bird J E, Dorn J E. *Trans ASM*, 1969; 62: 158
- [15] Thompson R G, Koopman M C, King B H. In: Loria E A ed., *Superalloys 718, 625 and Various Derivatives*, Warrendale, PA: TMS, 1991: 53
- [16] Hondros E D, Seah M P. In: Cahn R W, Haasen P eds., *Physical Metallurgy*, 3rd revised and enlarged ed., Amsterdam: North-Holland Phys, 1983: 855
- [17] Song H W, Guo S R, Hu Z Q. *Mater Sci Eng*, in press
- [18] Hoffman R E, Pikus F W, Ward R A. *Trans AIME*, 1956; 206: 483
- [19] Helsop J. *J Inst Met*, 1962-63; 91: 28
- [20] Evans H E. *Mechanisms of Creep Fracture*. London: Elsevier Applied Science, 1984: 1
- [21] Seah M P. *Acta Metall*, 1980; 28: 955
- [22] Wang C Y. *Acta Metall Sin*, 1997; 33: 54
(王崇恩. 金属学报. 1997; 33: 54)