

[文章编号] 1004-0609(2000)03-0301-05

磷含量对 IN718 合金持久和蠕变性能的影响^①

宋洪伟, 郭守仁, 卢德忠, 徐岩, 王玉兰, 胡壮麒

(中国科学院金属研究所, 沈阳 110015)

[摘要] 研究了不同含量的磷在 IN718 合金中的作用。结果表明, 磷对持久和蠕变性能有显著的影响, 可提高 IN718 合金晶界抗蠕变开裂的能力。将磷含量由 0.003% 提高至 0.03%, 持久寿命先是增加而后降低, 并在含磷 0.025% 处达到持久寿命峰值。磷对应力指数影响不大, 但对表观蠕变激活能影响显著。磷的有益作用主要来自于抑制晶界扩散和改善晶界 δ 相。

[关键词] IN718 合金; 磷; 晶界; 扩散; 持久性能; 蠕变

[中图分类号] TG113.25; TG132.3

[文献标识码] A

研究表明, 适量的磷可以显著改善 IN718 合金的持久和蠕变性能^[1~6]。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的分歧。Cao 等人^[1,2,6]和 Xie 等人^[4]把磷的有益作用归因于提高晶界结合力。Hu 等人^[3,5]则认为磷的有益作用在于改善晶界 δ 相及晶界氧化抗力。本文测定了含磷量不同的 6 种 IN718 合金的组织 and 性能, 以深入探讨磷的作用机制。

1 试验方法

六种试验合金均取自同一工业 IN718 母合金, 并以同一工艺经真空感应熔炼成每个重 10 kg 的锭。各试验合金分别添加不同含量的磷, 其余元素的含量保持不变。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, C 0.038, Si 0.13, S 0.002, B 0.01, Mg 0.004, Fe 余量。各试验合金的磷含量(质量分数, %)为: No. 1, 0.003; No. 2, 0.005; No. 3, 0.010; No. 4, 0.020; No. 5, 0.025; No. 6, 0.030。试验合金首先锻轧成直径为 16 mm 的棒材, 然后经过如下的标准热处理: 965 °C, 1h 空冷, 720 °C, 8h 炉冷(50 °C/h)至 620 °C, 8h, 空冷。

持久性能在 650 °C 和 690 MPa 下进行。蠕变试验在空气中进行至第 3 阶段的指定时间或指定应变。对热处理态显微组织和持久断口进行了扫描电镜(SEM)分析。

2 试验结果及分析

2.1 原始组织

经过热处理后, 各试验合金的平均晶粒直径在 8.0~10.5 μm 之间。图 1 示出了 No. 1 和 No. 5 合金的显微组织。仔细观察可发现, 磷对 δ 相有一定的改善作用, 两种合金中 δ 相的形态和分布略有不同。No. 1 合金中的 δ 相多数呈棒状散布在晶界和晶内, 而 No. 5 合金的 δ 相多数呈链状均匀分布于晶界。

2.2 持久性能

持久寿命与磷含量之间的关系如图 2 所示。可见, 随着磷含量的增加, 持久寿命先是缓慢提高, 超过 0.02% 之后提高的幅度明显增大, 并在含磷 0.025% 左右达到峰值; 继续增加磷含量, 持久寿命反而降低, 但在含磷 0.03% 时寿命仍然高于常规磷含量(0.003%)合金。

各试验合金持久开裂的方式有明显的差别。图 3(a)和(b)是 No. 1 和 No. 5 合金持久断口裂纹源区的 SEM 照片, 其中 No. 1 合金的裂纹源是完全沿晶的, 而 No. 5 合金的裂纹源则是混晶的。这说明, 磷增加了 IN718 合金晶界抗蠕变开裂的抗力。

2.3 蠕变性能

图 4 示出了 No. 1, No. 4 和 No. 5 合金在 700 °C 和 580 MPa 下的蠕变曲线。可见, 磷的有益作用突出表现在对蠕变第二阶段的影响上: No. 1 合金的蠕变第二阶段很不明显, No. 5 合金具有较长的蠕变第二阶段, 而 No. 4 合金则介于 No. 1 与

① [收稿日期] 1999-03-29; [修订日期] 1999-09-21

[作者简介] 宋洪伟(1962-), 男, 副教授, 博士。

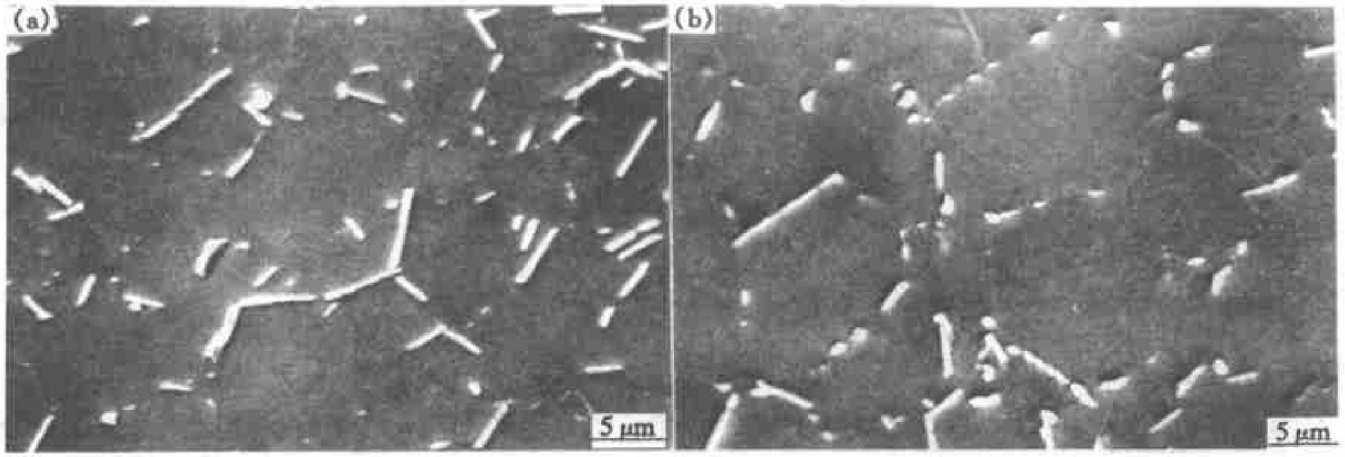


图1 No. 1和No. 5合金热处理后的原始组织

Fig. 1 SEM photographs of as-heat-treated microstructures of alloys

(a) —Alloy No. 1; (b) —Alloy No. 5

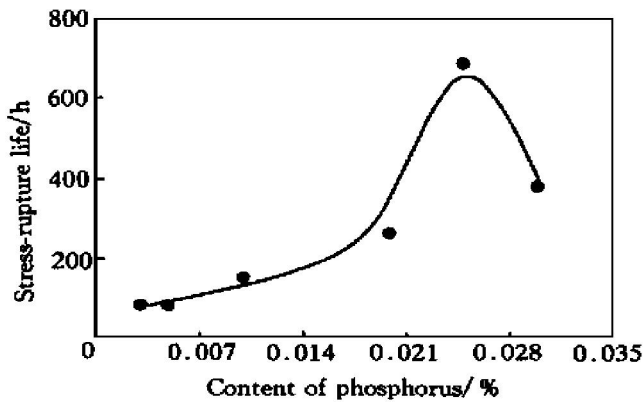


图2 磷对IN718合金在650℃和690MPa下持久寿命的影响

Fig. 2 Effect of phosphorus on stress-rupture life of IN718 alloy at 650℃ under 690MPa

响; 磷的作用主要表现在影响表观蠕变激活能 Q 值上, 添加0.025%的磷使 Q 值由582.7kJ/mol提

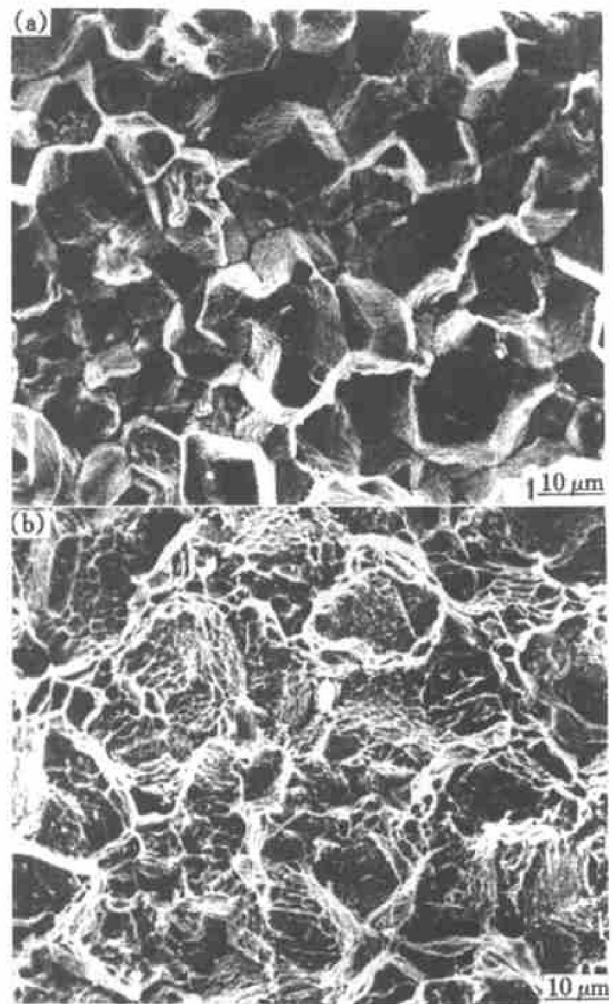


图3 No. 1(a)和No. 5(b)合金持久断口的SEM照片
Fig. 3 Fractographs near cracking original zone of alloy No. 1 (a) and No. 5 (b) stress-ruptured at 650℃ under 690MPa
(The tensile axis is horizontal.)

No. 5合金之间。

图5(a)和(b)分别给出No. 1, No. 4和No. 5合金稳态蠕变速率对试验应力和试验温度的依赖关系。通常, 稳态蠕变速率 $\dot{\epsilon}$ 符合如下的Dorn方程^[7]:

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

式中 σ 为应力; n 为应力指数; D 为晶格扩散系数, $D = D_0 \exp(-Q/RT)$, D_0 为频率因子, Q 为扩散激活能(亦即表观蠕变激活能); μ 为剪切模量; b 为 Burgers 矢量; k 为 Boltzmann 常数; T 为绝对温度; A 为一个无量纲常数。

取 $\mu/\text{MPa} = 9.019 \times 10^4 - 30T$, 分别对图5(a)和(b)的数据进行线性拟合, 结果列于表1。可见, 在试验误差范围内, 磷对应力指数 n 无明显影

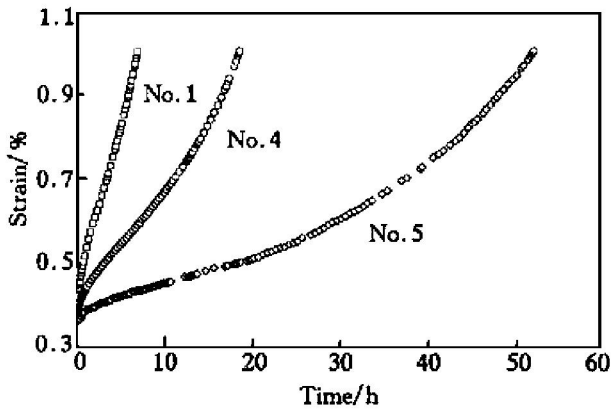


图 4 合金在 700 °C 和 580 MPa 下的蠕变曲线

Fig. 4 Creep curves of alloys at 700 °C under 580 MPa

(The tests were terminated at 1% total strain.)

表 1 根据式(1)和(3)确定的蠕变参数

Table 1 Creep parameters obtained according to Eqns. (1) and (3) respectively

Alloy	n	Q / (kJ·mol ⁻¹)	Q_{gb} / (kJ·mol ⁻¹)	Q_g / (kJ·mol ⁻¹)	n_g	n_{gb}
No. 1	6.28	582.7	179.6	415.0	4.5	2.0
No. 4	6.36	692.5	302.4	415.0	4.5	2.0
No. 5	6.24	843.6	458.5			

高至 843.6 kJ/mol。

3 讨论

3.1 磷对晶界扩散的影响

关于磷的具体作用机制, 目前尚无定论。不过, 可以肯定的是磷的作用与某种晶界效应有关^[1~8]。根据 McLean 和 Strang^[9]的分析, 微量元

素只有通过局部富集才可能对高温合金的力学性能产生明显影响。Auger 分析已经证实, 磷偏聚于 IN718 合金的晶界^[2, 4, 8, 10]。这表明, 磷对 IN718 合金持久和蠕变性能的影响主要是通过晶界实现的。但是, Dorn 方程(1)并未直接包括晶界参数。因此, 表 1 中所列的表观应力指数和蠕变激活能不能反映磷的直接作用。实际上, 表 1 中常规含磷量的 No. 1 合金的 Q 值(582.7 kJ/mol) 不仅远远高于纯镍的晶格自扩散激活能(279.5 kJ/mol^[11]), 而且也明显高于另一种镍基高温合金 Nimonic90 的晶格自扩散激活能(364~ 502 kJ/mol^[12])。为了解决上述问题, 可以应用本文作者导出的多晶体蠕变的宏观方程^[13]:

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

式中 $\dot{\epsilon}$ 为多晶体总的宏观稳态蠕变速率, β 为与试验温度及应力无关的材料常数, $\dot{\epsilon}_g$ 和 $\dot{\epsilon}_{gb}$ 分别为晶内和晶界的平均稳态蠕变速率, 二者都具有 Dorn 方程式(1)的形式, 即

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

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 Dorn 方程式(1)中相似, 只是给材料参数加下标 g 和 gb 以区别晶内和晶界。为了简化计算, 假设磷只影响 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 $p = 0$, 同时, 按文献中通行的做法, 对 μ_g 和 μ_{gb} 不加区别, 并取 $\mu_g = \mu_{gb} = 9.019 \times 10^4 - 30 T$ (MPa), 利用非线性最小二乘法程序, 按式(3)拟合本文图5的蠕变数据,

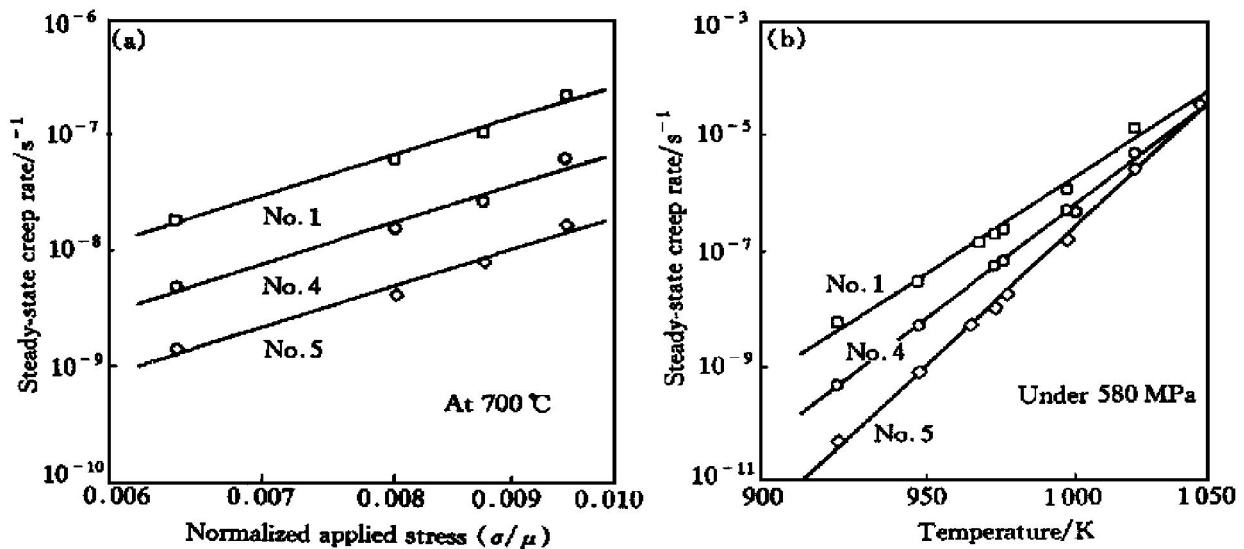


图 5 稳态蠕变速率对应力和温度的依赖关系

Fig. 5 Stress and temperature dependence of steady-state creep rate

结果也列于表1。其中IN718合金的晶格扩散激活能 $Q_g (= 415.0 \text{ kJ/mol})$ 虽然仍高于纯镍的晶格自扩散激活能,但是与Nimonic90合金的晶格自扩散激活能大体一致;而常规含磷量的No.1合金的晶界自扩散激活能 $Q_{gb} (= 179.6 \text{ kJ/mol})$ 与纯镍在 $600 \sim 950 \text{ }^\circ\text{C}$ 的晶界自扩散激活能($170 \sim 188 \text{ kJ/mol}^{[14]}$)非常接近。这说明,根据式(3)确定的蠕变参数更有意义。

由No.1, No.4和No.5合金 Q_{gb} 值的大小可知,磷的有益作用至少部分来自于晶界扩散激活能的提高。由于磷提高晶界扩散激活能,添加磷能降低晶界扩散速率、延缓蠕变进程,从而提高晶界抗蠕变开裂的能力和合金的蠕变抗力。因此,高磷合金呈现出长的持久寿命、低的蠕变速率。磷降低晶界扩散速率的微观机制可能与晶界“适配”的改善^[15]或者晶界“自由体积”的减少^[16]有关。

3.2 磷对晶界 δ 相的影响

虽然按式(3)确定的蠕变参数比按Dorn方程式(1)确定的更有意义,但是, No.5合金的 Q_{gb} 值却异常地高,甚至略高于 Q_g 值。众所周知,与晶内相比,晶界是扩散的捷径,因此,晶界扩散激活能总是低于晶内扩散激活能。No.5合金异常高的 Q_{gb} 值意味着除了扩散之外, Q_{gb} 中还包含了其它因素的贡献。本文对热处理态组织的观察表明,添加0.025%的磷能明显改善IN718合金晶界 δ 相的形态和分布(见图1)。根据文献[17]的研究,析出相能够对蠕变激活能做出部分贡献。因此, No.5合金异常高的 Q_{gb} 值中,除了晶界扩散激活能以外,还包含了由于晶界析出的改善所作出的贡献。换言之,磷对IN718合金的有益作用部分来自于对晶界扩散的抑制,部分来自于对晶界析出的改善。

值得注意的是,磷在变形IN718合金中并非总是有益的,过多的磷($> 0.025\%$)对持久和蠕变性能不利(见图2)。这说明,在磷的作用中,必定同时存在着有益和有害的两类矛盾因素。理论计算发现,磷可降低镍的晶界结合力^[18,19],因此,有害因素很可能来自于磷对IN718合金晶界结合力的降低作用。由此可见,磷在IN718合金中的作用是复杂的,不可能简单地归因于任何单一的原因。

4 结论

1) 磷对IN718合金晶内组织没有明显影响,但改善晶界 δ 相。提高磷含量使晶界 δ 相个体变

小、分布更加均匀。

2) 磷对IN718合金的持久性能影响显著。随着磷含量的增加,持久寿命先是提高而后降低,并在最佳磷含量(0.025%左右)达到峰值。磷提高了IN718合金晶界抗蠕变开裂的能力,常规含磷量合金的裂纹源是沿晶的,而最佳磷含量合金的裂纹源则是混晶的。

3) 磷对蠕变第二阶段的影响最为显著。与常规磷含量合金相比,最佳磷含量合金的蠕变速率降低了一个数量级以上。改变试验应力并不改变磷对蠕变速率的影响规律。磷对应力指数影响不大,但对表观蠕变激活能影响显著,添加0.025%磷使其由 582.7 kJ/mol 提高至 843.6 kJ/mol 。

4) 磷的作用是一种复杂的晶界效应。磷的有益作用主要来自于抑制晶界扩散,其次来自于改善晶界 δ 相。

[REFERENCES]

- [1] Cao W D and Kennedy R L. The effect of phosphorus on mechanical properties of alloy 718 [A]. Loria E A. Superalloys 718, 625, 706 and Various Derivatives [C]. Warrendale, PA: TMS, 1994. 463- 477.
- [2] Cao W D and Kennedy R L. Phosphorus-boron interaction in nickel base superalloys [A]. Kissinger R D, Deye D J, Anton D L, et al. Superalloys 1996 [C]. Warrendale, PA: TMS, 1996. 589- 606.
- [3] Hu Z Q, Sun W R and Guo S R. Effect of P, S, and Si on the solidification, segregation, microstructure, and mechanical properties in Fe-Ni base superalloys [J]. Acta Metall Sin (Engl Lett), 1996, 9(6): 443- 452.
- [4] Xie X S, Liu X B, Dong J X, et al. Segregation behavior of phosphorus and its effect on microstructure and mechanical properties in alloy system Ni-Cr-Fe-Mo-Nb-Ti-Al [A]. Loria E A. Superalloys 718, 625, 706 and Various Derivatives [C]. Warrendale, PA: TMS, 1997. 531- 542.
- [5] Guo S R, Sun W R, Lu D Z, et al. Effect of minor elements on microstructure and mechanical properties of IN718 alloy [A]. Loria E A. Superalloys 718, 625, 706 and Various Derivatives [C]. Warrendale, PA: TMS, 1997. 521- 530.
- [6] McKamey C G, Carmichael C A, Cao W D, et al. Creep properties of phosphorus + boron modified alloy 718 [J]. Scripta Mater, 1998, 38 (3): 485- 491.
- [7] Mukherjee A K, Bird J E and Dorn J E. Experimental correlations for high-temperature creep [J]. Trans ASM,

- 1969, 62: 155– 179.
- [8] Horton J A, McKamey C G, Miller M K, et al. Microstructure characterization of superalloy 718 with boron and phosphorus additions [A]. Loria E A. Superalloys 718, 625, 706 and Various Derivatives [C]. Warrendale, PA: TMS, 1997. 401– 408.
- [9] McLean M and Strang A. Effects of trace elements on mechanical properties of superalloys [J]. Metals Technol, 1984, 11 (10): 454– 464.
- [10] Thompson R G, Koopman M C and King B H. Grain boundary chemistry of alloy 718-type alloys [A]. Loria E A. Superalloys 718, 625, 706 and Various Derivatives [C]. Warrendale, PA: TMS, 1991. 53– 70.
- [11] Hoffman R E, Pikus F W and Ward R A. Self-diffusion in solid nickel [J]. Trans AIME, 1956, 206: 483– 486.
- [12] Helsop J. Creep fracture in nickel-chromium-base creep resistant alloys [J]. J Inst Metals, 1962-63, 91: 28– 33.
- [13] SONG Hong-wei (宋洪伟). 磷对 IN718 合金组织演化和力学性能的影响[D]. Shenyang: Institute of Metal Research of The Chinese Academy of Science, 1999.
- [14] Canon R F and Stark J P. Grain boundary diffusion [J]. J Appl Phys, 1969, 40: 4366– 4373.
- [15] Nix W D, Yu K S and Wang J S. The effects of segregation on the kinetics of intergranular cavity growth under creep conditions [J]. Metall Trans A, 1983, 14A (4): 563– 570.
- [16] Ogura T, McMahon C J Jr, Feng H C, et al. Structure dependent intergranular segregation of phosphorus in austenite in a Ni-Cr steel [J]. Acta Metall, 1978, 26: 1317– 1320.
- [17] Carreño F and Ruano O A. Separated contribution of particles and matrix on the creep behavior of dispersion strengthened materials [J]. Acta Mater, 1998, 46 (1): 159– 167.
- [18] Seah M P. Adsorption-induced interface decohesion [J]. Acta Metall, 1980, 28: 955– 962.
- [19] WANG C Y (王崇愚). 金属缺陷能量学基础及掺杂晶界电子结构[J]. Acta Metall Sinica (金属学报), 1997, 33: 54– 68.

Effects of phosphorus content on stress-rupture and creep properties of IN718

SONG Hong-wei, GUO Shou-ren, LU De-zhong, XU Yan, WANG Yu-lan, HU Zhuang-qi
(*Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110015, P. R. China*)

[Abstract] The effect of phosphorus on IN718 alloy was studied. The results showed that phosphorus can significantly affect the stress-rupture properties. With increasing content of phosphorus from 0.003% to 0.03%, the stress-rupture life increases firstly and then decreases and reaches the peak value at 0.025%. Phosphorus does not appear to modify the stress exponent but influences the apparent activation energy for creep markedly. The beneficial effects of phosphorus mainly arise from the suppression of diffusion along grain boundary and the improvement of grain boundary δ -phase.

[Key words] IN718 alloy; phosphorus; grain boundaries; diffusion; stress-rupture test; creep

(编辑 袁赛前)