

一种新的变形高温合金强化方法 ——磷硼微合金复合强化

胡壮麒, 孙文儒, 宋洪伟

(中国科学院金属研究所, 沈阳 110016)

[摘要] 阐述了磷、硼的微合金强化作用。磷、硼微合金强化可成倍提高变形合金的持久寿命, 降低蠕变速率一个数量级以上。利用磷、硼微合金化技术可发展长寿命高温合金, 提高 IN718 合金的使用温度, 发展可在 700℃ 长期使用并具有优良性能的涡轮盘合金。

[关键词] 变形高温合金; 磷; 硼; 微合金化

[中图分类号] TG142 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1009-1742(2005)03-0017-10

1 引言

高温合金是制造航空、航天、航海和各种地面燃气轮机的关键材料。随着各国在军事和经济领域中的竞争日趋激烈, 要求不断提高各种发动机的性能, 推动了高温合金性能的不断改进。为满足现代高性能发动机苛刻的服役条件, 迫切地需要提高高温合金的性能, 寻找和发展新的强化手段势在必行。

微量元素在合金中的含量很低, 一般为 10^{-6} 的量级。但由于它们极易在局部形成高度偏聚, 因而可以对合金的性能产生显著的影响。根据微量元素的作用, 可以将它们简单地分成有益和有害两种^[1, 2]。通过降低有害元素的含量, 合理地利用有益元素的作用, 可以非常有效地提高合金的性能^[3]。但在许多情况下, 笼统地将微量元素分为有害和有益两种情况是不尽合理的。例如, 硼是典型的晶界强化元素, 但它同时也强烈地促进凝固偏析, 降低熔点, 恶化合金热加工性能^[4]。碳也是典型的晶界强化元素, 但碳化物却容易导致疲劳裂纹的萌生^[5]。因此, 要达到合理地控制微量元素的目的, 必须深入地、多侧面地了解微量元素的作用。微量元素可以与元素、析出相、缺陷以及服役环境

等多种因素产生交互作用, 影响相当复杂, 确定影响作用和机理难度很大。尽管目前比以往任何时候都更加重视微量元素的作用, 有关的研究更加深入和广泛, 但仍然存在许多尚未了解或不甚清楚的领域。正因为如此, 有关微量元素作用的研究不仅具有重要的理论和实际意义, 而且蕴涵很大的潜力。

笔者近年来比较系统地研究了微量元素对高温合金中凝固、偏析、加工以及组织和力学性能的影响。其中取得的一个非常重要的结果, 就是发现适量磷可显著提高变形高温合金的持久和蠕变性能。并且发现磷、硼间具有强烈的交互作用, 可以更加显著地提高合金的持久和蠕变性能。单独加磷以及磷、硼复合加入对合金的其他力学性能均不产生明显的有害影响^[6-9]。过去一直认为, 磷是高温合金中典型的有害元素, 应该尽可能地降低其含量^[1, 2]。但以上的结果表明, 对磷作用的传统认识进行修正极为必要的。到目前为止, 先后选择了 IN718, GH761 和 GH4133 三种合金为对象研究 P 以及 P, B 的影响。IN718 是目前用途最广的 Ni-Fe 基高温合金, 占高温合金年产量 40% 以上。该合金以 γ -Ni₃Nb 相强化, 与 γ 基体间共格应力较大, 具有屈服强度高和综合性能良好的优点, 目前大多数先进

[收稿日期] 2004-09-28

[基金项目] 国家自然科学基金资助项目 (59801013, 59971060, 50271072, 50471083)

[作者简介] 胡壮麒 (1929-), 男, 上海市人, 中国工程院院士, 中国科学院金属研究所研究员

发动机的涡轮盘都采用 IN718 合金制造。GH761 是我国自行研制的一种以 γ' 相强化的 Fe-Ni 基高温合金, 具有较高的屈服强度和优良的综合性能, 使用温度为 700~750℃, 已在我国先进型号发动机上获得了重要应用。GH4133 是一种以 γ' 相强化的镍基高温合金, 具有良好的加工性能及综合力学性能, 也在我国发动机上获得了重要应用。三种合金分属于不同的类型, 因此研究结果具有代表性。

2 实验材料及方法

所有试样均采用相同的加工路线: 为避免其他元素含量变化带来的影响, 选用高纯优质原材料, 用真空感应炉炼制标准成分的母合金。一般情况下母合金成分按中限控制。将母合金重熔成多个约 10 kg 的子合金锭, 分别加入不同含量的磷或磷、硼。各不同合金的子合金锭一般均经过均匀化退火处理, 消除凝固偏析。然后采用各合金标准的锻造工艺锻造成长截面边长为 30~40 mm 的方坯, 并用标准的轧制工艺轧成直径为 16~20 mm 的棒材。各合金轧棒均经过各自标准的固溶和时效处理, 部分试样经过标准的直接时效处理。将热处理试样加工成标准的冲击、拉伸、持久、蠕变和疲劳裂纹扩展样品, 以测试相应的性能, 综合分析磷、硼对合金组织和性能的影响机理。

3 磷硼的合金强化作用

3.1 磷的强化作用及磷硼的复合强化作用——长寿命合金

磷的有益作用最初是在 GH761 合金中发现的^[6, 10]。如图 1 所示, 当磷含量在低于 0.016% (本文所有含量值均为质量百分数) 的范围内增加时, GH761 合金的持久寿命显著增加。含磷量为 0.016% 合金的 650℃/637 MPa 持久寿命长达 650 h 以上, 比含磷量为 0.0005% 合金的寿命 (136 h) 长将近 4 倍。当磷含量升至 0.051% 时, 持久寿命转而迅速下降, 但仍比含磷量为 0.0005% 时高。如图 2 和图 3 所示, 当磷含量低于 0.016% 时, 对合金的室温和 650℃ 拉伸性能均无明显影响。当含磷量达到 0.051% 时, 合金的室温和 650℃ 拉伸强度没有变化, 而拉伸塑性稍有降低。

随后又发现磷在 IN718 合金中具有极为相似的强化作用^[7, 11]。如图 4 所示, 当含磷量在低于 0.013% 范围内增加时, 合金的持久寿命显著延长。

含磷量为 0.013% 合金的 650℃/690 MPa 持久寿命长达 420 h, 比含磷量为 0.0008% 时的寿命 (90 h) 长 3 倍以上。含磷量升高至 0.049% 时, 合金的持久寿命转而迅速下降, 但仍然比含磷量为 0.0008% 时长。如图 5 和图 6 所示, 在实验含量范

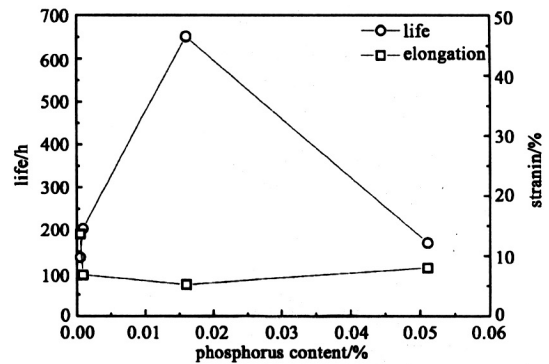


图 1 磷对 GH761 合金 650℃/637 MPa 持久性能的影响

Fig.1 Effect of phosphorus on the 650℃/637 MPa stress rupture properties of GH761 alloy

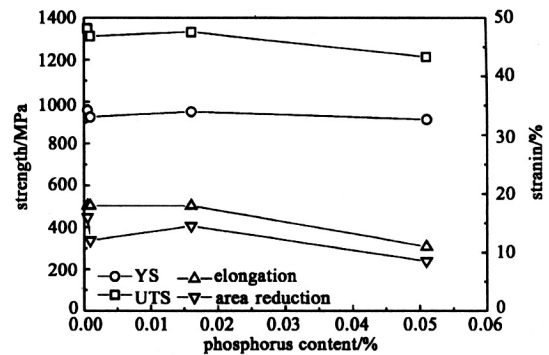


图 2 磷对 GH761 合金室温拉伸性能的影响

Fig.2 Effect of phosphorus on the room temperature tensile properties of GH761 alloy

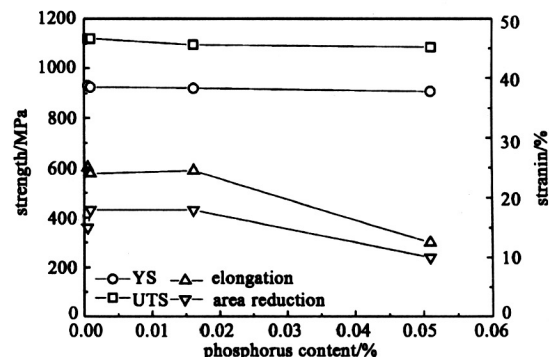


图 3 磷对 GH761 合金 650℃ 拉伸性能的影响

Fig.3 Effect of phosphorus on the 650℃ tensile properties of GH761 alloy

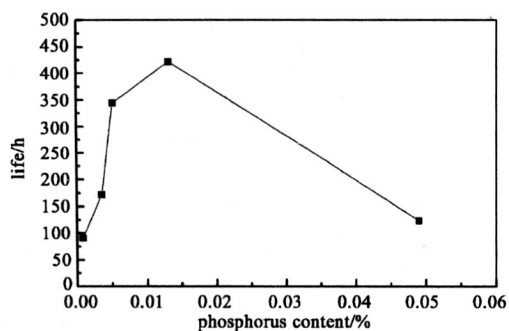


图 4 磷对 IN718 合金 650°C /690 MPa 持久性能的影响

Fig.4 Effect of phosphorus on the 650°C / 690 MPa stress rupture properties of IN718 alloy

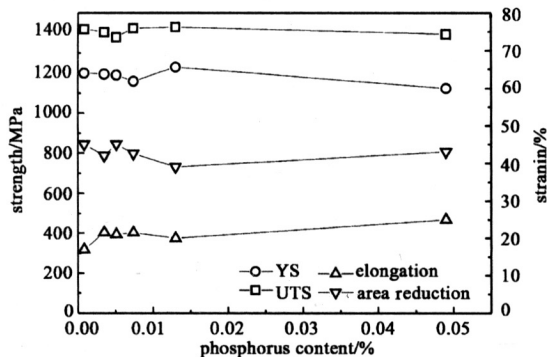


图 5 磷对 IN718 合金室温拉伸性能的影响

Fig.5 Effect of phosphorus on the room temperature tensile properties of IN718 alloy

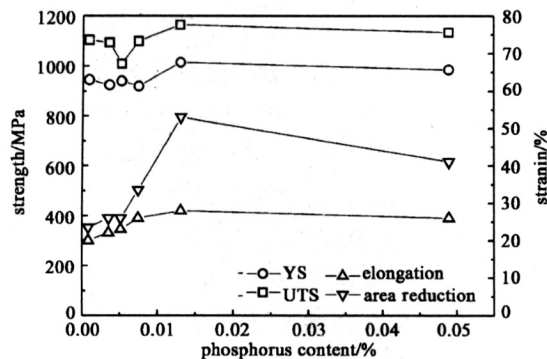


图 6 磷对 IN718 合金 650°C 拉伸性能的影响

Fig.6 Effect of phosphorus on the 650°C tensile properties of IN718 alloy

围内，磷对 IN718 合金的室温和 650°C 拉伸强度和塑性均无不利影响。

适量磷不仅可显著延长合金的持久寿命，同时也能强烈降低蠕变速率^[12]。如图 7 所示，当含磷量在低于 0.016% 范围内升高时，合金的蠕变断裂时间迅速增加，稳态蠕变阶段和第三蠕变阶段均显著延长，并且该两阶段的蠕变速率显著降低。当磷含量升高至 0.040% 时，蠕变断裂时间迅速缩短，蠕变速率迅速升高，但仍明显优于含磷量为 0.0008% 时的情况。和前面所述的实验结果相同，磷对该批次合金的室温和 650°C 拉伸性能均无明显影响。

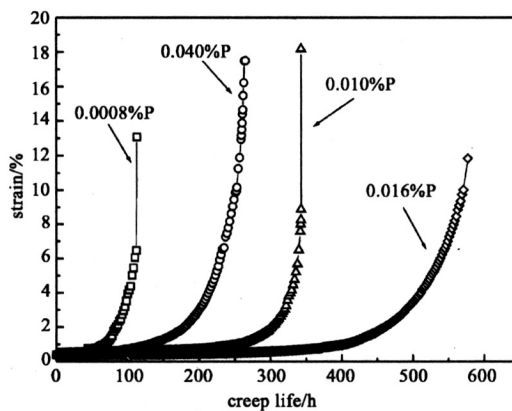


图 7 磷对 IN718 合金 650°C /690 MPa 蠕变性能的影响

Fig.7 Effect of phosphorus on the 650°C / 690 MPa creep properties of IN718 alloy

如表 1 所示，硼和硫含量正常时 (0.004% B, 0.002% S)，含磷量由 0.003% 升至 0.020% 时，IN718 合金的持久寿命显著延长，与前述结果十分相似。硼、硫含量都升高后 (0.010% B, 0.020% S)，当磷含量较低时，IN718 合金的持久寿命不及正常硼、硫含量时的一半，这是由于硫的强烈有害作用造成的^[13]。而当磷含量升至 0.020% 时，持久寿命却明显高于正常硼、硫含量的合金。显然，

表 1 磷、硼、硫对 IN718 合金 650°C /690 MPa 持久性能的影响

Table 1 Effect of phosphorus, boron and sulfur on the 650°C /690 MPa stress rupture properties of the IN718 alloy

content of P, B and S/%	life/h	elongation/%	area reduction/%
0.003P, 0.004B, 0.002S	176.0	11.2	11.4
	164.0	8.0	11.9
0.020P, 0.004B, 0.002S	456.0	13.6	24.3
	396.5	9.2	25.3
0.003P, 0.010B, 0.020S	62.0	8.8	14.1
	88.1	10.0	18.1
0.020P, 0.010B, 0.020S	485.0	12.4	21.9
	563.2	7.6	23.1

磷、硼复合加入时的强化效果比单独加磷时更加强烈,即磷、硼间存在有益的交互作用。图8是含硼量为0.01%时,磷对IN718合金持久性能的影响。最佳磷含量在0.025%附近,此时平均持久寿命长达685 h,比含磷量为0.003%时(86 h)高7倍左右,强化效果极为显著。

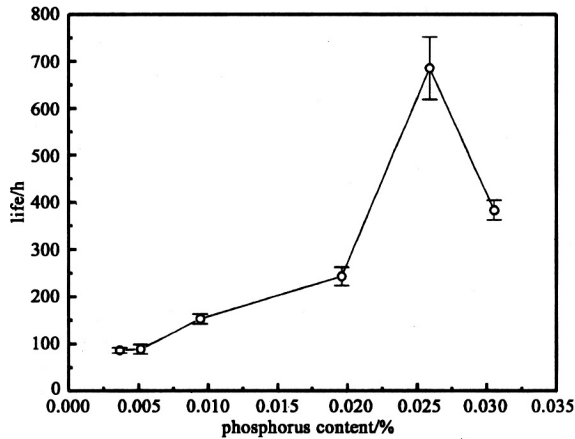


图8 磷对含0.010%硼的IN718合金650℃/690 MPa持久性能的影响

Fig. 8 Effect of phosphorus on the 650℃/690 MPa stress rupture properties of IN718 alloy with 0.010% boron addition

同单独加磷的情况相似,在最佳复合含量以下(0.025% P, 0.010% B),磷、硼对IN718合金的室温和650℃拉伸性能均无明显影响^[8]。此外,如图9和图10所示,磷、硼复合加入对IN718合金的室温冲击和疲劳裂纹扩展性能也无影响。

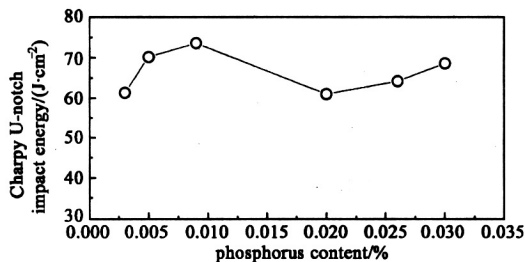


图9 磷对含0.010%硼的IN718合金室温冲击性能的影响

Fig. 9 Effect of phosphorus on the Charpy impact energy of the IN718 alloy with 0.010% boron addition

总而言之,加入适量磷可以大幅度地提高合金的持久寿命,降低蠕变速率。磷、硼间存在强烈的有益作用,二者复合加入比单独加入的强化效果更

大。在最佳含量范围内,无论单独加磷,还是磷、硼复合加入,对合金的室温拉伸,高温拉伸,室温冲击,以及疲劳裂纹扩展速率等性能均无有害影响。因此,磷、硼微合金化是发展长寿命合金的有力手段。

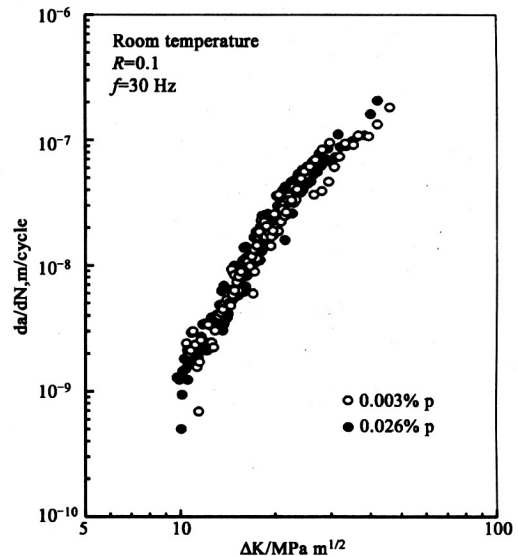


图10 磷对含0.010%硼的IN718合金疲劳裂纹扩展速率的影响

Fig. 10 Effect of phosphorus on the fatigue crack growth at room temperature of the IN718 alloy with 0.010% boron addition

3.2 磷硼复合强化——高使用温度涡轮盘合金

磷、硼的复合强化作用不仅显著延长合金的持久寿命,而且还可以提高合金的使用温度^[14]。如图11所示,磷、硼复合加入显著地降低IN718合金的蠕变速率。磷、硼复合强化合金的蠕变速率不仅大大低于正常磷、硼含量合金,而且明显低于单独加磷的合金。在650℃,磷、硼复合加入合金的蠕变速率比正常磷、硼含量合金高一个数量级还多。该复合强化作用随温度升高而有所减弱,但直到750℃仍然十分明显。图12是磷、硼对700℃不同应力下IN718合金蠕变速率的影响,其影响规律与图11的结果非常相似。

由于磷、硼的强化作用直到750℃仍然十分显著,所以采用磷、硼复合强化的IN718合金可以突破650℃的使用温度极限。

将IN718合金进行标准的直接实效处理。如表2所示,加入磷、硼不降低合金的室温和680℃拉伸性能,保持了原合金高强高韧的优点。如表3

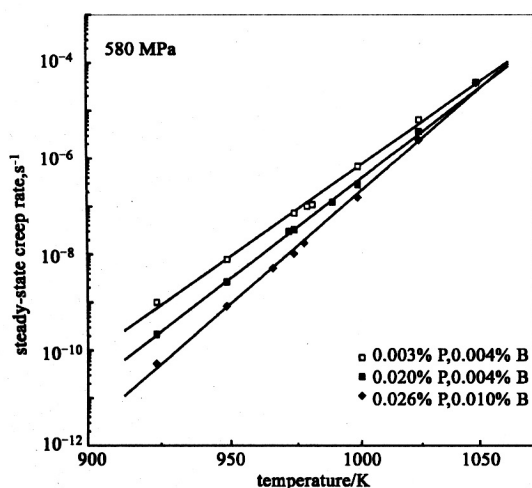


图 11 磷硼对 IN718 合金 580 MPa 不同温度下稳态蠕变速率的影响

Fig. 11 Effect of phosphorus and boron on the steady creep rate under 580 MPa at various temperatures of IN718 alloy

和表 4 所示，磷、硼复合加入强烈地提高细晶 IN718 合金的 650℃/700 MPa 和 680℃/690 MPa 持久性能。虽然磷、硼的强化作用随温度升高而降低，但在 680℃ 仍延长寿命 1 倍以上，效果还很显著。如图 13 所示，磷、硼复合加入显著地降低合金的 680℃/750 MPa 蠕变速率^[15]。磷、硼对 IN718 合金直接时效组织的影响与其对标准热处理组织的影响是一致的。所以，磷、硼在提高持久和蠕变性能的同时，还可以提高 IN718 合金的使用温度。

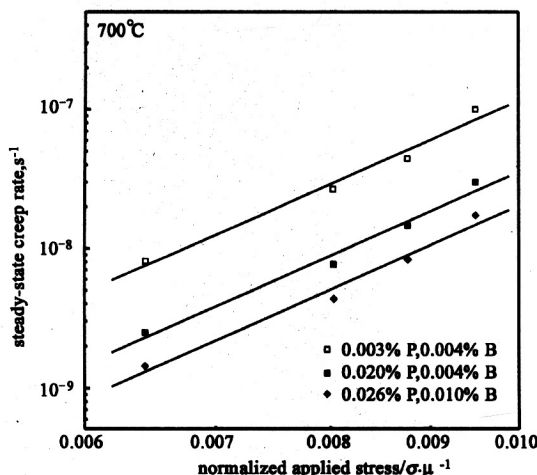


图 12 磷和硼对 IN718 合金 700℃ 不同应力下稳态蠕变速率的影响

Fig. 12 Effect of phosphorus and boron on the steady creep rate of IN718 alloy at 700℃ under various stress

表 2 磷和硼对直接时效 IN718 合金室温拉伸性能的影响

Table 2 Effect of phosphorus and boron on the tensile properties of directed aged IN718 alloy at room temperature and 680℃

Temperature /℃	Content of P and B/%	YS/MPa	UTS/MPa	elongation /%	area reduction/%
25	0.005P, 0.005B	1263	1420	20.0	52.0
	0.023P, 0.011B	1330	1484	17.5	49.5
680	0.005P, 0.005B	1057	1216	26.5	58.5
	0.023P, 0.011B	1087	1243	22.0	50.0

表 3 磷和硼对直接时效 IN718 合金 650℃/700 MPa 持久性能的影响

Table 3 Effect of phosphorus and boron on the 650℃/700 MPa stress rupture properties of the direct aged IN718 alloy

content of P and B/%	life/h	elongation/%	area reduction/%
0.005P, 0.005B	389	10.7	37.9
0.0238P, 0.011B	1097*	6.0	21.2

* 800 h 后应力增为 750 MPa

表 4 磷和硼对直接时效 IN718 合金 680℃/690 MPa 持久性能的影响

Table 4 Effect of phosphorus and boron on the 680℃/690 MPa stress rupture properties of the direct aged IN718 alloy

content of P and B/%	life /h	elongation /%	area reduction δ/%
0.005P, 0.005B	87	17.2	46.3
0.0238P, 0.011B	189	14.9	30.7
0.0238P, 0.011B (notch)	200 (未断)	1.1	-

如图 14 所示，磷具有延长直接时效 GH4133 合金持久寿命的作用，其最佳含量在 0.010% 附近。如图 15 所示，直接时效 GH4133 合金的强度较高，屈服强度约为 1 100 MPa，断裂强度约为 1 400 MPa。磷对 GH4133 合金的室温拉伸性能无明显影响。GH4133 是以 γ' 相强化的合金，相对于以 γ'' 相强化的 IN718 合金，它具有更高的稳定性，可以在 700℃ 以上使用。

显然，利用磷、硼的有益作用发展以 γ' 相强化型合金是发展高使用温度涡轮盘材料的有效方法。

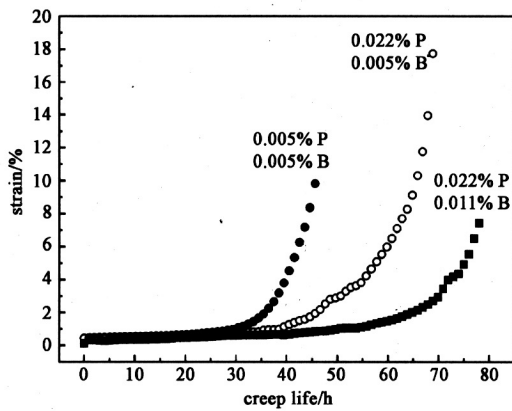


图 13 磷和硼对直接时效 IN718 合金 680°C / 750 MPa 蠕变性能的影响

Fig. 13 Effect of phosphorus on the 680°C /750 MPa creep properties of the direct aged IN718 alloy

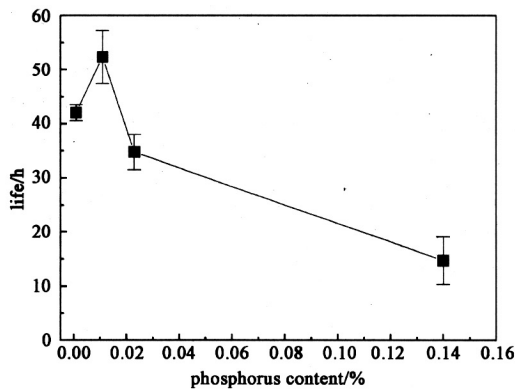


图 14 磷对直接时效 GH4133 合金 700°C /500 MPa 持久性能的影响

Fig. 14 Effect of phosphorus on the 700°C /500 MPa stress rupture properties of the direct aged GH4133 alloy

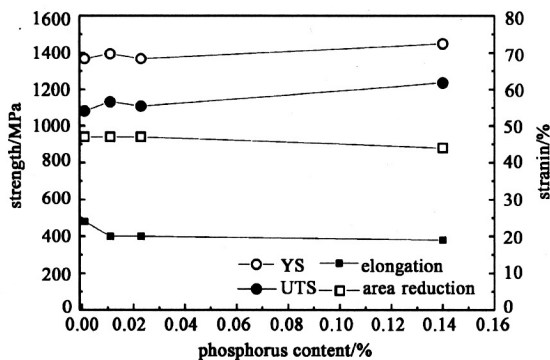


图 15 磷对直接时效 GH4133 合金室温拉伸性能的影响

Fig. 15 Effect of phosphorus on the room temperature tensile properties of the direct aged GH4133 alloy

4 磷硼的微合金强化机理

由于原子半径的差异,磷、硼溶解于高温合金的镍固溶体中时将引起较大的晶格畸变和应力。为了降低系统的能量,磷、硼一般倾向于在晶界、相界、位错等缺陷处偏聚。因此,尽管其平均浓度很低,却可以对合金的性能产生显著的影响。笔者的研究表明,磷、硼即可以显著地强化晶界,又可以对晶内产生一定程度的强化,有益作用非常强烈。

4.1 磷硼对晶界的强化机理

4.1.1 改善晶界析出 俄歇能谱分析证实,磷在 IN718 等合金的晶界显著偏聚^[17]。对于 GH761 合金,其晶界强化相主要有 MC 和 $M_{23}C_6$ 型碳化物,以及 M_3B_2 型硼化物。磷可以溶解于 $M_{23}C_6$ 或 M_3B_2 微量相中,并提高该两种相的析出量。此外,磷在 GH761 合金晶界偏聚降低晶界能,从而降低 $M_{23}C_6$ 和 M_3B_2 晶界相的形核能,提高形核率。当磷含量较低时,由于形核能较高并且磷、硼、碳的总量较低,晶界 $M_{23}C_6$ 和 M_3B_2 相析出不足,晶界强化效果不充分。当磷含量过高时,形核能显著降低,易导致细小成片的膜状 M_3B_2 相析出,以及沿晶界紧密相接的 $M_{23}C_6$ 相析出。这种不利的析出相形态和过分的晶界析出降低晶界强度。当磷含量合适时 ($\sim 0.016\%$), $M_{23}C_6$ 和 M_3B_2 相大小适中,间距合理,有效地提高了晶界强度。磷的以上作用是其对 GH761 合金的持久性能产生显著影响(见图 1)的重要原因之一^[10]。

磷在 IN718 合金的晶界析出同样将降低晶界能。但同 GH761 合金不同, IN718 合金的晶界强化相为 $\delta-Ni_3Nb$ 相。P 高度不溶于 $\delta-Ni_3Nb$ 相中,该相在晶界析出时必须将磷从原位扩散排出至很低的浓度才能进行,所以磷在晶界处偏聚将降低 $\delta-Ni_3Nb$ 相的形核率。添加磷合金中较少的 $\delta-Ni_3Nb$ 相核心将容易长成沿晶界延伸的板条状,这种形态有利于阻碍晶界裂纹的萌生和扩展。低磷时,由于晶界形核率增高,易形成由细小颗粒组成的“膜”状 $\delta-Ni_3Nb$ 相,诱发裂纹沿晶界萌生和扩展。但磷含量过高时,晶界易形成含磷相,晶界强度降低^[12]。以上也是磷对 IN718 合金持久性能产生重要影响的原因之一^[11]。

4.1.2 阻碍环境氧沿晶侵入 各种微量元素在晶界处偏聚存在位置竞争机制。当磷在晶界偏聚后,其他元素要占据晶界缺陷位置必须将磷原子从晶界

处排出才能进行，这将需要额外的能量。高温持久过程中，环境中氧将沿晶界向试样内部扩散，而磷在晶界处偏聚将阻碍氧的沿晶扩散。实验观察证实，低磷 IN718 合金持久试样极易形成脆性晶界氧化物，导致试样表面沿晶开裂，即持久裂纹在试样表面萌生，向心部扩展。磷含量升高后，表面晶界氧化显著减轻，持久裂纹转而在试样心部萌生^[11]。磷在 GH761 合金中具有同样的作用^[18]。

将 IN718 合金轧棒进行固溶处理 (965℃, 1 h) 后，加工成标准的拉伸试样，在空气中进行标准的时效处理 (720℃, 8 h, 50℃/h 炉冷至 620℃; 620℃, 8 h, 空冷)，然后测试 650℃ 拉伸性能。如表 5 所示，经空气暴露时效处理后，正常磷、硼含量 (0.005% P, 0.005% B) 合金的拉伸强度稍低于高磷正常硼 (0.022% P, 0.005% B) 和高磷高硼 (0.023% P, 0.011% B) 合金。高磷正常硼合金的拉伸塑性最高，高磷高硼合金和正常磷、硼合金的拉伸延伸率和面缩率都相对较低。正常磷、硼合金的断面收缩率由于断口崩裂掉渣而未能测出，但目测可以看出明显低于高磷正常硼合金。断口崩裂掉渣同时说明合金局部处于高脆性状态。图 16 是热暴露样品的断口形貌，正常磷、硼和高磷正常硼合金的断口都在试样外缘区域存在明

显的沿晶断裂区，并且该区存在氧化的痕迹，说明表面晶界发生早期开裂。正常磷、硼合金的沿晶断裂区面积相对更大，氧化也更加严重，显然磷具有明显的抗氧化作用。因此，高磷正常硼合金的强度和塑性均明显高于正常磷、硼含量的合金。高磷高硼合金断口的外缘区域也存在沿晶断裂区，但断面新鲜，没有氧化痕迹，说明磷、硼复合加入具有更好的保护作用。由于该合金的强度最高，所以其塑性的降低不是由于晶界氧化开裂引起的。一个可能的原因是磷、硼复合加入在强化晶界的同时，对晶内也产生一定的强化作用，使晶粒变形困难，塑性降低。磷、硼复合强化显著地降低蠕变速率 (见图 11)，与其对晶内的强化作用具有直接的关系。

表 5 磷和硼对经热暴露的 IN718 合金 650℃ 拉伸性能的影响

Table 5 Effect of phosphorus and boron on the 650℃ tensile properties of the IN718 alloy after thermal exposure

content of P and B/%	YS /MPa	UTS /MPa	elongation /%	area reduction/%
0.005P, 0.005B	895	1053	16	—
0.022P, 0.005B	983	1117	23	29
0.023P, 0.011B	996	1134	16	17.3

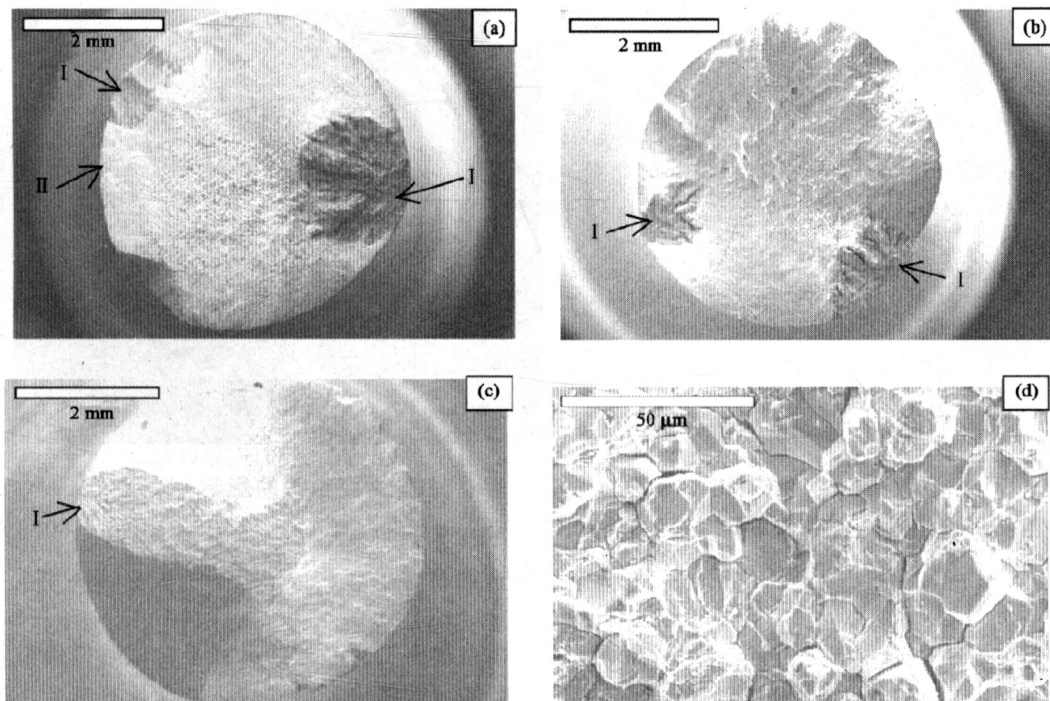


图 16 磷和硼对经热暴露处理的 IN718 合金 650℃ 拉伸断口形貌的影响

Fig.16 Effect of P and B on the 650℃ tensile properties of IN718 alloy after thermal exposure (I—indicated intergranular fracture area; II—indicated transgranular fracture area) . (a) 0.005% P, 0.005% B; (b) 0.022% P, 0.005% B; (c) 0.023% P, 0.005% B; (d) magnification of the area 'I' in Fig. (a)

由以上看出,磷、硼阻碍环境氧沿晶侵入的作用是其提高合金持久和蠕变性能的一种非常重要的机制。

4.1.3 提高晶界扩散激活能 晶界滑动导致沿晶开裂是持久和蠕变断裂的重要机制。高的晶界扩散速率将加速晶界滑动;因而将降低持久寿命。经理论分析和计算,在 IN718 合金中添加 0.02% 磷可使晶界扩散激活能由 276.1 kJ/mol 提高至 349.8 kJ/mol。因而磷可以通过降低晶界扩散速率而提高合金的持久寿命。但另一方面,磷偏聚降低晶界能和晶界结合力,所以磷含量过高时同样将引起晶界早期开裂,降低持久寿命^[19]。

4.2 磷硼对晶内的强化机理

分析发现, IN718 合金通过形成孪晶进行蠕变^[12]。如图 17 所示,在最佳磷含量附近, IN718 合金可以沿三个方向形成孪晶(见图 17b),而低磷和高磷合金最多只有两个孪晶方向(见图 17a 和 c)。孪晶沿三个方向形成有助于协调晶粒间变形,延缓沿晶裂纹的萌生,延长合金的持久寿命。孪晶互相交叉通过时将产生转折,需要额外的能量,三个方向互相交叉的孪晶形成的三角结构非常稳定(见图 17b),有助于阻碍晶粒变形,降低蠕变速率。因而最佳磷含量合金的持久寿命显著延长,蠕变速率显著降低。

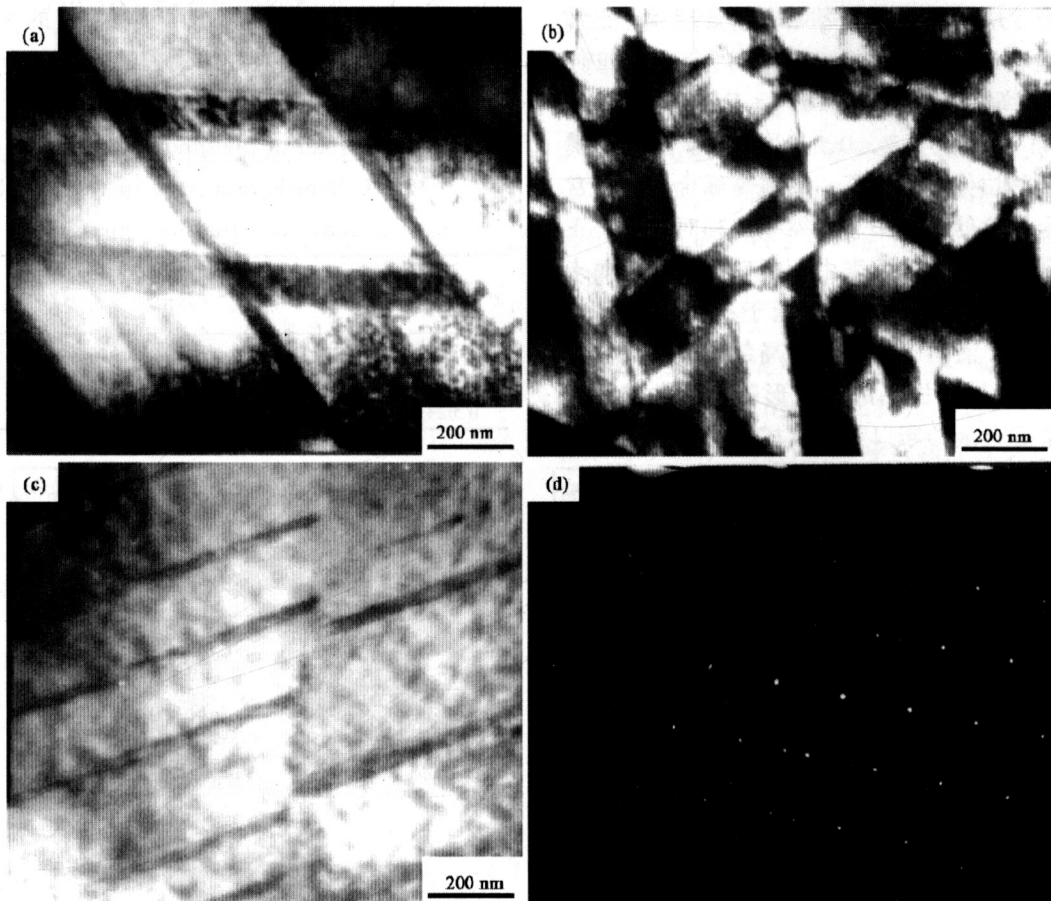


图 17 磷对 IN718 合金 650°C /690 MPa 蠕变组织的影响

Fig. 17 Effect of phosphorus on the microstructure of IN718 alloy crept at 650°C and 690 MPa (a) 0.0008% P; (b) 0.016% P; (c) 0.040% P; (d) selected area diffraction pattern of the twins shown in Fig. (c)

同 γ' 相强化的 IN718 合金不同,大多数以 γ' 相强化的变形合金,如 GH761 和 GH4133 等,都是通过位错滑移进行蠕变。同在晶界偏聚的机理相同,磷也可以在位错处偏聚,降低系统能量。对 GH4133 合金的观察发现,低磷合金的持久试样中

存在很多贯穿晶粒的滑移带,说明位错很容易由晶粒的一端滑移到另一端。磷含量升高后,位错呈杂乱的团簇状分布,说明其运动受到了阻碍。由于磷阻碍位错运动,所以可降低蠕变速率,延缓沿晶裂纹的萌生,延长持久寿命。当然过高的磷含量将降

低晶界强度，虽然可降低晶粒的蠕变速率，但却会对持久寿命产生不利影响。

磷、硼的作用与合金承受的载荷方式密切相关。在持久和蠕变实验条件下，由于外加应力相对较小，位错运动的速度较慢，磷、硼在位错处形成的原子气团可以和位错同步运动，并对位错运动产生阻力，从而降低蠕变速率，延长持久寿命。但在冲击和拉伸等瞬时加载条件下，位错运动速度很快，可以快速挣脱原子气团的束缚，因而磷、硼对晶内变形不产生明显影响。由于快速加载条件下，大多数变形合金都表现为穿晶断裂，所以磷、硼对晶界的影响可以忽略。所以磷、硼对冲击和拉伸等瞬时性能不产生明显的影响^[16]。这是磷、硼微合金强化的一个非常显著的优点。

5 结语

长寿命高温合金是航空发动机安全可靠性的主要保障，同时有助于延长检修周期，提高连续作战能力。在国际争端不断加剧的形势下，我国的海上防御和进攻能力亟待提高，相对于航空发动机，长寿命对于舰船发动机是更加至关重要的性能指标。随着我国经济的迅猛发展，电能短缺的程度不断加重。工业燃气轮机由于具有洁净、环保、高效等优点，是缓解电能短缺的有效手段，市场需求很大。目前我国的燃气轮机主要从国外进口，需要花费大量的外汇，同时还有可能受国际关系的制约和掣肘。发展国产燃气轮机不仅可以创造可观的经济价值，还可以加强我国民族工业的自主性，势在必行。对于工业燃气轮机，一旦停机将对供电地区的工农业生产和居民生活产生不利影响。因此，延长燃气轮机的检修和部件更换周期具有重要的意义，发展长寿命合金是达到这一目的的关键。

IN718合金具有优良的使用和加工性能，是理想的涡轮盘合金，目前许多先进发动机的涡轮盘都用该合金制造。但该合金的稳定性较低，一般其使用温度不超过650℃。随着发动机效率和速度的不断提高，未来先进发动机涡轮盘的工作温度将超过650℃，IN718合金的使用将面临严峻的挑战。如能将IN718合金的使用温度提高至650℃以上，使之能继续应用于未来先进型号的发动机中，将产生显著的经济和社会效益。特别是我国目前尚未掌握加工高合金化水平合金和粉末合金航空涡轮盘的能力，提高IN718合金的使用温度具有更重要的意

义。

从发动机更长远的发展趋势看，发展可在700℃长期使用的大型涡轮盘势在必行。利用磷、硼的有益作用提高 γ' 强化型合金的性能是一种具有良好前景的强化方法。

因此，利用磷、硼微合金化方法不仅可以发展长寿命合金，提高IN718合金的使用温度，而且还有可能发展出可在700℃长期使用的高性能涡轮盘合金。目前对磷、硼的作用机理已经进行了比较深入的研究，从理论和实验两个方面确证了磷、硼的显著强化作用，为未来的应用研究奠定了基础。今后应大力发展这种强化变形合金的新技术，并逐步推向实用化。

参考文献

- [1] Meetham G W. Trace elements in superalloys—an overview [J], *Met Technol*, 1984, (11): 414~418
- [2] Holt R T, Decker R F. Impurities and trace elements in nickel-base superalloys[J]. *Int Met Rev*, 1976, 21: 1~24
- [3] George E P, Kennedy R L, Pope D P. Review of trace element effects on high temperature fracture of Fe- and Ni-base alloys[J]. *Phys Stat Sol (A)*, 1998, 167: 313~333
- [4] Zhu Yaoxiao, Zhang Shunnan, Zhang Tianxiang, et al. A new way to improve the superalloys, *Superalloys 1992 [C]* (eds. Antolovich S. D). Pennsylvania: TMS, 1992. 145~154
- [5] Banik T, Keefe T W, Maurer G E. Ultra fine grain/ultra low carbon 718, superalloys 718, 625, 706 and various derivatives [C] (eds. E. A. Loria), Pennsylvania: TMS, 1990. 913~924
- [6] 孙文儒. P, S, Si对一种高温合金凝固偏析和组织性能的影响[A]. 中国科学院金属研究所硕士学位论文[D]. 1993
- [7] 孙文儒. 微量元素P, S和Si对IN718和GH761合金凝固过程、元素偏析、组织结构和力学性能的影响[A]. 中国科学院金属研究所博士学位论文[D]. 1996
- [8] 宋洪伟. 磷对IN718合金组织演化和力学性能的影响[A]. 中国科学院金属研究所博士学位论文[D]. 1999
- [9] 李娜. 微量元素磷、硼、碳在DA718合金中的作用及机理研究[A]. 中国科学院金属研究所博士学位论文[D]. 2004

- [10] Sun Wenru, Guo Shouren, Hu Zhuangqi. Effect of phosphorus on the microstructure and stress rupture properties in an Fe-Ni-Cr base superalloy [J], *Metall Mater Trans*, 1997, 28A: 649~654
- [11] Sun Wenru, Guo Shouren, Hu Zhuangqi. Effect of phosphorus on the δ -Ni₃Nb phase precipitation and the stress rupture properties in alloy 718 [J], *Mater Sci Eng*, 1998, A247: 173~179
- [12] Sun Wenru, Guo Shouren, Hu Zhuangqi. A mechanism of phosphorus on the creep properties of alloy 718 [C], *The Forth Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing (PRICM4)* (eds. Harada S, Zhong Z, Nam S W, Wright R N), Honolulu, Hawaii, USA: The Japan Institute of Metals, December 11~15, 2001, 2719~2722
- [13] 宋洪伟, 郭守仁, 胡壮麒. IN718 合金中磷与硫的交互作用 [J], *金属学报*, 1999, 35: 573~576
- [14] 宋洪伟, 郭守仁, 卢德忠, 等. 复合添加磷和硼对 IN718 合金的影响 [J], *材料工程*, 1999, (8): 3~29
- [15] 李娜, 郭守仁, 卢德忠, 等. 微量元素磷硼对 IN718 合金持久性能的影响 [J], *金属学报*, 2003, 39: 1255~1258
- [16] 孙文儒, 郭守仁, 孟晓娜, 等. 磷含量对细晶 GH4133 合金力学性能的影响 [J], *金属学报*, 2004, 40: 477~482
- [17] Cao W D, Kennedy R L. The effect of phosphorus on mechanical properties of alloy 718 [C], *Superalloys 718, 625, 706 and various derivatives* (ed. Loria E A.), Pennsylvania: TMS, 1994, 463~477
- [18] Sun Wenru, Guo Shouren, Guo J T, *et al.* The common strengthening effect of phosphorus, sulfur, and silicon in lower contents and a problem of a net superalloy [C], *Superalloys 2000* (eds. Pollock T M, *et al.*), Pennsylvania: TMS, 2000, 467~476
- [19] 宋洪伟, 郭守仁, 胡壮麒. 磷在变形 IN718 合金中的作用 [J], *金属学报*, 1999, 35: 387~391

A New Method for Strengthening Wrought Superalloys: micro-alloying with Phosphorus and Boron

Hu Zhuangqi, Sun Wenru, Song Hongwei

(*Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China*)

[**Abstract**] The strengthening effect of phosphorus and boron on wrought superalloys is reviewed and discussed. The addition of phosphorus and boron can prolong the rupture life of some wrought superalloys over 3 times, and lowers the constant creep rate by an order of magnitude. By micro-alloying with phosphorus and boron, alloys with extended rupture life are developed, the service temperature of IN718 alloy is enhanced, and the alloys which can be used for a long time at 700°C with higher combined properties can be developed.

[**Key words**] wrought superalloy; phosphorus; boron; micro-alloying