

[文章编号] 1004- 0609(2001)06- 0947- 13

微量元素磷在铁镍基变形高温合金中的作用^①

胡壮麒, 孙文儒, 郭守仁, 卢德忠

(中国科学院 金属研究所, 沈阳 110015)

[摘 要] 综述了磷对铁镍基变形合金的影响及机理。简述了磷的性质, 来源及冶炼控制。介绍了磷的凝固偏析及对合金凝固过程的影响与机理。以微量元素对晶界能、晶界扩散和晶界结合力的影响机理为基础, 比较并分析了磷对合金组织结构和力学性能的各种影响机制。

[关键词] 微量元素; 磷; 铁镍基合金

[中图分类号] TG 132. 3⁺ 2; TG 142. 1⁺ 3

[文献标识码] A

微量元素在高温合金中的含量很低(一般为 $10^{-4}\%$), 但由于偏析的作用却可以对合金的组织 and 性能产生显著影响。高温合金中存在着种类繁多的微量元素, 微量元素问题也涉及高温合金生产和应用的各个方面, 包括原材料的选择^[1]、冶炼^[2]、凝固和铸造^[3~7]、焊接^[8~10]、热加工和热处理^[11]、组织和性能^[12~20]、与环境或介质之间的交互作用^[21~28]等等。因此微量元素问题十分复杂。有关微量元素在高温合金中影响机理的研究工作开展得很早, 并且已经形成了比较系统的认识和分类^[29~31]。

近年来, 随着航空发动机性能的不断提高, 高温合金的使用已接近其性能的极限, 其发展面临着严峻的挑战^[32]。此外, 随着人均耗电量和人口数量的增长, 未来十年对于地面大型燃气轮机的需求有了大幅度的增加, 高温合金大型件的制造变得愈加重要。同航空发动机相比, 地面大型燃气轮机在零件尺寸, 运行环境和功率方面存在较大的差异。这无疑给高温合金的发展和应用提出了新的要求^[33]。为适应和满足上述发展需要, 高温合金必须具有均一的组织结构和良好的综合性能。因此必须降低偏析, 特别是对于大型件, 降低偏析尤为重要。因此, 微量元素在高温合金中的作用和控制问题变得比以往任何时候都愈加重要。当然, 深入研究微量元素在高温合金中的作用与影响机理应不仅仅限于降低偏析。高温合金发展到今天, 其合金化程度已趋于极限水平, 各种先进的加工和处理工艺也已十分成熟, 目前尚无可以引起飞跃性发展的新理论和新工

艺。在这种情况下, 深入研究微量元素在高温合金中的作用机理, 能够更充分地消除微量元素的有害影响, 利用其有益作用, 找到提高高温合金使用性能的新方法。

在高温合金中存在的多种微量元素中, P 的作用十分特殊。P 一般被视为有害非金属杂质^[30, 31], 但早期关于 P 在高温合金中的作用及影响机理的研究和报道很少。近年来的研究发现, P 在合金凝固过程中的偏析倾向很大, 并促进其它元素的偏析和有害相析出, 降低合金的凝固速度和终凝温度^[6, 19]。另外, P 在一定含量范围内可以显著地提高合金的持久寿命^[13~19, 35~43]。由于 P 的有益和有害影响都很显著, 对于其在合金中的作用一直存在不同的看法, 如何合理地控制其在合金中的含量也因此成为一个难题。近年来, 国内外对于 P 在合金中的作用十分重视, 例如, 中国科学院金属研究所等单位对于 P 等微量元素在高温合金中的作用和影响机理进行了比较深入和系统的研究^[13~16, 19, 35~43]。作者对现有的研究结果进行了综述和分析, 以期能够比较全面地了解 P 的影响、作用和机理, 明确当前研究所达到的深度或进程以及存在的问题, 使未来的研究更具针对性。

1 P 的性质、来源及冶炼控制

1.1 P 的性质

P 是元素周期表中第 15 号元素。原子量为 30.973 6, 价态为 3 或 5。P 有几种同素异形体, 包

① [基金项目] 国家自然科学基金资助项目(59801013; 59971060)
[作者简介] 胡壮麒(1929-), 男, 中国工程院院士。

[收稿日期] 2001- 04- 16; [修订日期] 2001- 06- 09

括白磷(或黄磷)、红磷、黑磷(或紫磷)等。其中白磷的熔点为 280 ℃, 在 -3.8 ℃ 温度下发生 $\alpha\beta$ 转变。普通的 P 为白色蜡固体, 而纯磷则是无色透明的。P 在空气中易燃, 宜保存在水中。白磷能烧灼皮肤, 应用钳子或镊子夹取。白磷在阳光曝晒或加热到 250 ℃ 时会转变成红磷。红磷虽不如磷那样危险, 但处理时仍需小心, 因为它在一定温度下又可以转变成白磷, 并且在加热时会生成毒性较大的 P 的氧化物。P 主要存在于主成分为矿物磷灰岩的磷酸盐岩石中, 自然界中没有自由态的单质 P 存在。P 在钢铁和磷青铜工业中有重要应用^[34]。

1.2 高温合金中 P 的来源

高温合金中的 P 主要来自于其所包含的合金元素原材料中。高温合金中的合金元素都是从天然矿物冶炼的, P 在这些合金元素中的含量决定于其在矿物中的丰度与冶炼工艺。根据文献[1], P 在 Ni 中的含量为 $(0.5 \sim 1) \times 10^{-4}\%$, 在 Co 中的含量为 $(1 \sim 10) \times 10^{-4}\%$, 在 Cr 中的含量小于 5×10^{-5} 。P 在 Al 中的含量尽管文献中没有提及, 但 Al 的纯度可达 99.999%, 所以可以肯定 Al 中 P 的含量极低。高温合金中的铁一般选用优质工业纯铁, 其 P 含量可达 10^{-5} 以下。随着提纯工艺和技术的改进, P 在合金原料中的含量还可以进一步地降低。

1.3 P 的冶炼控制

由于真空冶炼技术的发明和使用, 高温合金的纯净度和合金化水平都得以大幅度提高^[2]。现在高温合金一般都采用真空感应冶炼(vacuum induction melting), 必要时还要辅以重熔工艺, 包括真空电弧重熔(vacuum arc remelting), 电渣重熔(electroslag remelting), 或电子束重熔(electron beam remelting)^[44]。

熔炼过程中非金属杂质元素的去除主要包括以下 3 个步骤^[2]: 1) 杂质元素在熔体中的扩散; 2) 杂质元素在熔体表面的蒸发或气化; 3) 杂质元素蒸气的传输和凝聚。上述过程即非金属杂质元素从熔体中向熔体表面扩散, 在熔体表面气化、蒸发, 并在炉壁等处冷凝而被去除。然而 P 不能通过上述过程从合金熔体中去除, 所以目前降低合金中的 P 含量只能依靠选择纯净度高的优质合金原料来实现。

由于 P 易氧化, 所以不能以单质的形式加入到合金中。一般以 P 与金属的二元合金的形式加入。

2 P 的凝固偏析及对合金凝固过程的影响

P 不溶于 Ni, 可以与 Ni 形成多种低熔点化合物, 如 Ni_3P , Ni_5P_2 , Ni_6P_5 等。其中 Ni_3P 的熔点最低, 只有 880 ℃^[45]。

高温合金的基体一般是含有多种合金元素(如 Cr, Al, Ti, Nb, Mo, Co, W, C, B 等)的 Ni 的固溶体。因此, P 在高温合金中的偏析行为以及对凝固过程的影响机理远比在纯 Ni 中复杂。研究发现 P 在高温合金基体中的溶解度很低, 凝固过程中, P 大量地向剩余液体中偏聚, 并促进元素偏析和有害相析出, 降低合金的终凝温度^[6, 7, 19, 42, 46]。

文献[46]采用熔化-水淬方法^[19]研究了 P 在 GH761 合金最后凝固的残余液体中的偏析情况。研究发现, P 在最后凝固的少量液体中高度偏聚。通过液体的成分线扫描表明, 在残余熔池周围的固体部分, P 的浓度一直保持极低的水平。而在残余熔池的边界, 即液/固界面处, P 的浓度出现一个陡然急剧跃起。相比之下, Ni, Ti 和 Si 等元素的浓度在残余熔池周围的固体部分是逐渐升高的, 在残余熔池的边界处的升高相对平缓。上述现象说明 P 在合金基体中的浓度不随其在剩余液体中的浓度升高而升高, 即 P 几乎不溶于合金的 γ 基体, 所以 P 的偏析倾向极大。P 浓度在固/液界面处的突然跃起表明它有可能在固/液界面上偏聚。文献[47]的研究表明, P 是表面活性较强的元素, 可以显著降低 Ni-P , Ni-Zr-P 系的表面张力。因此, P 在固/液界面偏聚可以降低固/液界面的表面能。凝固过程中, 由于固/液界面被 P 原子所覆盖, 其它元素同固体生长表面结合必须将 P 原子从固体表面或生长台阶处排斥出去才能进行。这将引起界面能的升高, 需要额外的能量。因此, 凝固速度将被降低。

在合金凝固的早期, 由于液体量很多, 且 P 含量很低, P 对合金凝固和偏析的影响几乎可以忽略^[46]。而在凝固的后期, 由于液体量锐减, P 在剩余液体中的浓度剧增, 其对凝固过程的影响则变得十分显著。一方面, P 在固/液界面上的吸附浓度显著增加, 固体生长表面易被金属元素占据的可能位置相应地大幅度减少; 另一方面, 由于剩余液体中 P 的浓度很高, P 由固体生长表面向液体中扩散也逐渐变得困难。这样, 愈到凝固的后期, P 对凝固过程的阻碍作用愈大, 合金的凝固速度愈慢。所以

在熔化-水淬^[19]实验中总是发现少量液体长期不凝, 直到温度降得很低, 合金才完全凝固, 即 P 显著降低合金的终凝温度^[6, 19, 40, 42, 46]。

合金终凝温度的降低对于合金的加工、处理及使用性能都会造成十分有害的影响。例如, 某些合金中加入 Si 元素可导致低熔点的 Ni_3HfSi 相析出, 并在合金定向凝固拉制过程中引起纵向晶界的开裂^[12]。金属热加工过程中由 S 元素引起的热裂也是这样的例子^[11]。因此, 对于 P 降低合金终凝温度这一有害影响必须引起足够的重视。在本节的后面部分还会进一步地分析和讨论这一问题。

不考虑工艺和其它因素的影响, 元素的偏析主要决定于两个方面: 1) 元素本身的性质; 2) 元素之间的交互作用, 即合金的种类。

从元素本身方面考虑, 只有溶解度极低, 且在合金凝固的早期不与其它元素形成化合物者, 才具有较大的偏析倾向, 从而可以对合金的凝固过程产生比较显著的影响。例如 P 和 Si 的化学活性都较低, 在合金凝固的早期一般都不与其他元素形成化合物, 从而向剩余液体中大量偏聚。但是, 由于 Si 在合金基体中的溶解度较大, 因而其偏析倾向较小^[6]。实际上, 当 Si 含量降低到一定程度时, 还可以在有些合金中形成负偏析^[48]。再例如, S 和 P 两种元素在合金 γ 基体中的溶解度都很低。但 S 的化学活性较强, 在合金凝固的早期可以和 Ti 化合形成 $\text{Ti}_2(\text{CS})$ 相, 消除本身的偏析^[31]。因此, S 对合金以后的凝固过程产生的影响作用较轻。相比之下, P 在合金基体中的溶解度及化学活性都较低, 所以偏析倾向极大。

元素之间的交互作用, 或者说合金种类对于元素偏析有时具有决定性的影响。例如, S 在大多数的高温合金中都可以与 Ti 形成 $\text{Ti}_2(\text{CS})$ 相^[31], 从而对合金以后的凝固过程不产生明显的影响。但在 IN718 合金中, 主要的强化元素是 Nb, 而 Ti 的含量较低, S 不能通过高温下析出 $\text{Ti}_2(\text{CS})$ 相而降低其在剩余液体中的偏析程度。因此 S 在剩余液体中的浓度逐渐升高, 直至合金凝固结束时形成一种含 Nb, Ti 的块状硫碳化物^[49]。显然, S 对 IN718 合金凝固过程的影响可以一直持续到凝固过程的结束, 显著大于在其它合金中的影响作用。但对于 P 元素, 现在已经研究了它在多种高温合金中的偏析和影响行为^[6, 19, 42, 46], 尚未发现 P 在合金凝固的早期形成化合物。所以 P 在不同合金中的偏析程度以及对凝固过程的影响作用都很显著。

尽管 P 的化学活性较低, 一般不在合金凝固的

早期形成化合物, 但这并不表明 P 在合金凝固过程中与其它元素没有交互作用。文献[46]指出, P 促进 GH761 合金中 Ni, Ti 和 Si 等元素的偏析, 但降低 Mo 的偏析。文献[7]指出, P 促进 JBK-75 合金 Ti 的偏析, 但降低 Al 和 Si 的偏析。文献[6]指出, P 促进 IN718 合金中 Nb 偏析进而促进 Laves 相的析出。P 作为一种非金属元素, 具有一定的电负性, 在合金熔体中有可能和 Ti, Nb 等活泼金属元素以弱键结合而形成一些原子团簇, 向剩余液体中共同扩散, 从而加剧这些元素的偏析程度。

尽管 P 的化学活性较低, 不能在合金凝固的早期形成化合物。但随着凝固的不断进行, P 在合金剩余液体中的浓度不断升高, 形成新的含 P 化合物或被溶解在合金固有的后期析出相中是必然的。文献[51]在 IN718 合金的焊接熔化区发现了一种 P 化物。文献[7]也在 JBK-75 合金中发现了富 P 相的存在。文献[6, 50]发现 P 被大量溶解于 IN718 合金析出的 Laves 相中。文献[42]在 K417G 合金中也发现了一种 P 化物。文献[51]选择了 Ni-Fe 基变形高温合金中的 GH761 合金和 IN718 合金, Ni 基合金中的 K417G 合金, Co 基合金中的 K40S 合金进行了研究, 以进一步揭示 P 在高温合金凝固过程中的普遍影响规律。结果发现, P 在以上 4 种合金中都以含磷相的形式存在。在 GH761 合金中, 含磷相出现于针状 $\eta\text{-Ni}_3\text{Ti}$ 相之间。在 K40S 合金中, 含磷相在枝晶间的碳化物侧面析出。在 K417G 合金中, 含磷相出现在共晶 ($\gamma + \gamma'$) 相的前沿。在 IN718 合金中, P 富集于 Laves 相中(与文献[6]的结果一致)。

分析表明, GH761, K40S 和 K417G 3 种合金中的含磷相都在合金凝固结束时析出, 即合金的凝固以含磷相的析出结束。含 P 量较低时, GH761 合金以 ($\gamma + \eta$) 共晶反应结束凝固。含 P 时, 共晶反应不能耗尽所有的剩余液体, 最后的少量液体中 P 的浓度急剧升高, 最终导致含磷相的析出。所以 GH761 合金中的含磷相分布于针状 $\eta\text{-Ni}_3\text{Ti}$ 相之间。K417G 合金以共晶 ($\gamma + \gamma'$) 反应结束凝固。共晶 ($\gamma + \gamma'$) 总是由共晶芯开始向一侧生长, 造成其生长前沿剩余液体中的 P 含量显著升高, 最后析出含磷相。所以 K417G 合金中的含磷相总是出现在共晶 ($\gamma + \gamma'$) 相的前沿。类似地可以解释 K40S 合金中的含磷相总是出现于枝晶间的碳化物侧面。

前文提到了 P 显著降低合金的终凝温度, 这里对此问题进行进一步的讨论。根据以前的研究结果, 合金中 P 等微量元素的含量越高, 合金的终凝

温度越低^[6, 19, 42, 46]。但如上所述, 在含磷的情况下, 合金的终凝温度实际上决定于含磷相的熔点。在超过含磷相析出的水平后, 磷含量的进一步升高不会对合金的终凝温度产生明显的影响。特别是当 P 溶解于合金固有的析出相中时, P 含量对合金终凝温度的影响则会更小。例如 IN718 合金是以 (γ + Laves) 共晶反应结束凝固。合金的熔点即为 Laves 相的熔点, 为 1 160 °C。由于 P 富集于 Laves 相中, 含磷 IN718 合金的熔点不会产生大的偏离。文献[5]的结果证明了这一点。

3 P 的晶界偏析及其对变形合金力学性能的影响

3.1 P 的晶界偏析及其对晶界结合力、晶界能和晶界扩散的影响

平衡偏析可以发生在自由表面、相界、堆垛层错以及析出相与基体界面等处, 但平衡偏析对合金力学性能的影响主要表现为对晶界成分的影响。平衡偏析的驱动力是系统总自由能的减少, 一般表现为晶界能的降低^[12]。P 的晶界偏析已为许多工作所证实, 如 Was 和 Martin 等人^[52]发现 P 在 X-750 合金晶界上大量偏聚; Hall 和 Briant^[53]发现 P 在 600 ~ 700 °C 之间可以向 IN600 合金晶界迅速偏聚, 只需 24 h 即可达到平衡; Carceres 等人^[54, 55]发现 P 不仅偏聚于 IN600 合金的晶界上, 而且也在碳化物与基体的界面上偏聚; Nettleship 和 Wild^[56]发现 P 在 Nimonic PE16 合金的晶界和基体与碳化物的界面偏聚; Briant^[57]发现 P 在镍基 182 合金的晶界上偏聚, 且 P 的偏聚量与晶界结构和晶界析出有关; 现已多次证实 P 偏聚于 IN718 合金的晶界^[17, 20, 58~60], 但尚未发现 P 在基体与 γ' , γ'' 或碳化物界面偏聚。P 在合金的晶界偏聚必将对晶界的成分、能量等性质产生重要影响。

3.1.1 P 对晶界结合力的影响

随着元素种类不同, 晶界偏析既可能是有利的, 也可能是有害的。元素在晶界处偏析必然影响晶界的键合状态。Seah^[61]认为元素升华热的相对差值可以定性反映一种元素的偏析是增强还是削弱晶界的结合力。另外, 元素偏析还可以影响晶界的最近邻键合长度。Seah 综合了以上两种影响因素, 就溶质原子对 Ni 的晶界结合力的影响进行了计算, 其结果如图 1 所示。当不与其它元素发生化学反应时, C, B, W, Re 等元素提高 Ni 的晶界结

合力, 而 S, Bi, Pb, Te 等元素则削弱 Ni 的晶界结合力。P 也是降低 Ni 晶界结合力的元素, 但其有害作用没有 S 等元素那样强烈。

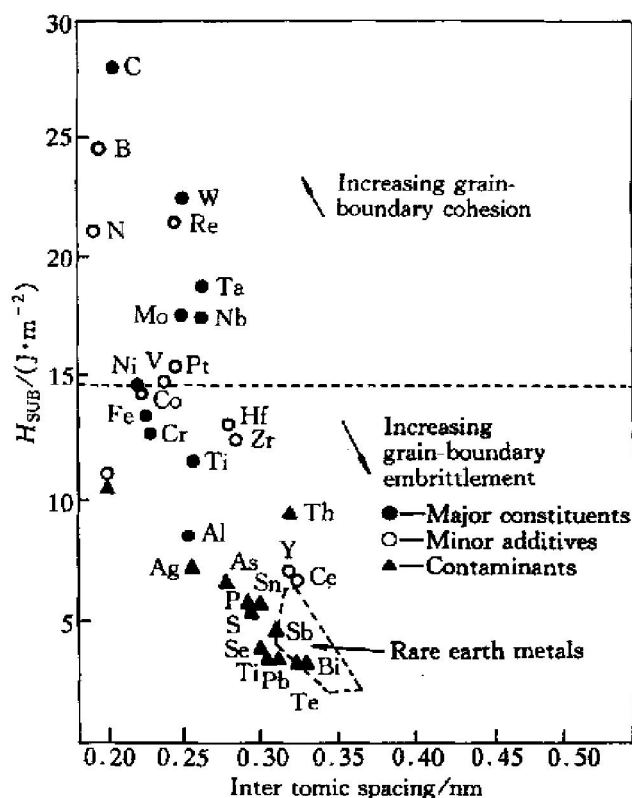


图 1 溶质元素对 Ni 晶界结合力的影响与升华热及原子间距之间的关系^[61]

Fig. 1 Effect of various solutes on grain-boundary strength of Ni as demonstrated by relationship between their enthalpy of sublimation and inter-atomic spacing

3.1.2 P 对晶界能的影响

Hondros 和 Seah^[62]定义了晶界偏析系数, 即溶质的晶界浓度与体浓度之比:

$$\beta_b = K/x_c^0 \quad (1)$$

式中 $K = \exp(-G'/RT)$, x_c^0 是溶质元素的溶解度, RT 是热能。

晶界能 γ 随溶质浓度 x_c 的变化由下式决定:

$$\frac{\partial \gamma}{\partial x_c} \bigg|_{x_c \rightarrow 0} = RT \Gamma_s^0 \beta_b = -K \frac{RT}{x_c^0} \Gamma_s^0 \quad (2)$$

式中 Γ_s^0 是晶界上形成单原子层的溶质原子浓度。由式(2)可知, 溶质原子降低晶界能的程度取决于其在溶剂中的溶解度 x_c^0 。P 在合金基体中的溶解度很低, 降低晶界能的作用应很强烈。

3.1.3 P 对晶界扩散的影响

溶质元素对晶界扩散的影响如式(3):

$$D_b^* = D_b \left[1 + \left(b_v - \frac{2}{m} \frac{a_1^2}{a_2^2} \beta_b \right) x_c \right] \quad (3)$$

式中 D_b^* 和 D_b 是掺杂溶质元素的合金与参考合金的晶界扩散系数; a_1 和 a_2 是溶剂和溶质原子的半径; x_c 是溶质原子的体浓度; m 是远小于 1 的常数; b_v 是常数, 其值在 10 到 100 之间, 与溶质原子的体扩散有关。对于 P 等强烈偏析元素, 晶界偏析系数 β_b 的值较大, 从而使晶界扩散系数降低^[12]。

3.2 P 对变形合金组织性能的影响及机理

文献[6, 13, 14, 16, 63, 64]研究了 P 对 GH761 合金室温拉伸, 高温拉伸和高温持久性能的影响。如图 2 所示, 当 P 含量低于 0.016% (质量分数) 时, GH761 合金的室温拉伸和 650 °C 拉伸性能均无明显变化。当 P 含量高于 0.016% (质量分数) 时, 合金的室温拉伸强度和塑性均有一定程度的降低; 但 650 °C 拉伸强度变化不大, 仅拉伸塑性稍有降低。如图 3(a) 所示, 当 P 含量低于 0.016% (质量分数) 时, 可以大幅度延长合金的持久寿命; 超过 0.016% (质量分数) 时, 合金的持久寿命迅速降低。合金的最佳 P 含量在 0.016% (质量分数) 处, 其持久寿命 (660 h) 是低 P 合金 (0.000 5% P, 质量分

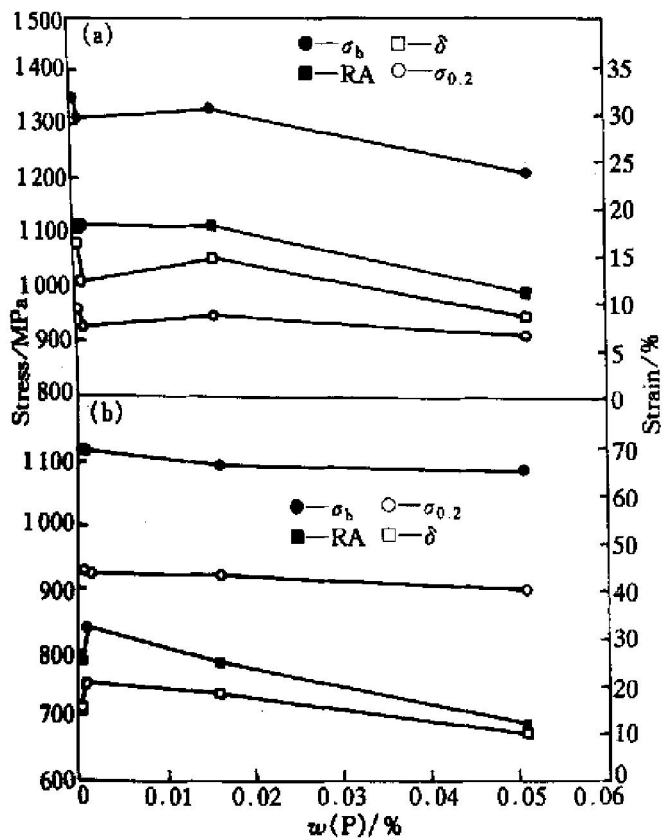


图 2 P 对 GH761 合金室温(a)和 650 °C(b)拉伸性能的影响^[39]

Fig. 2 Effect of phosphorus on tensile properties of GH716 alloy

(a) —Room temperature; (b) —650 °C

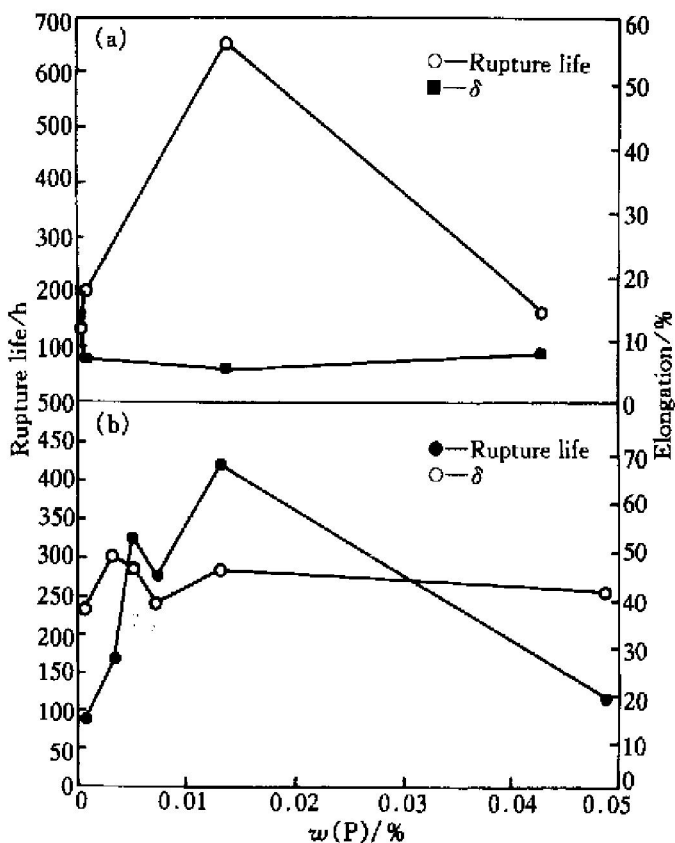


图 3 P 对 GH761(a) 和 IN718(b) 合金持久性能的影响^[14, 15]

Fig. 3 Effect of phosphorus on stress rupture properties of GH761 and IN718 alloys

(a) —GH761 alloy, 650 °C, 637 MPa;

(b) —IN718 alloy, 650 °C, 686 MPa

数)持久寿命(136.5 h)的 5 倍左右(见图 3(a))。文献[13, 15~18, 20]研究了 P 对 IN718 合金力学性能的影响, 其结果与 P 对 GH761 合金的影响极为相似。如图 4 所示, P 对 IN718 合金的拉伸强度影响不大, 只是在 P 含量为 0.005 1% (质量分数) 处, 650 °C 拉伸强度出现一个低谷。P 对 IN718 合金的室温拉伸塑性影响不大。当 P 含量小于 0.013% (质量分数) 时, IN718 合金的 650 °C 拉伸塑性明显提高; 当 P 含量大于 0.013% (质量分数) 时, 拉伸塑性稍呈下降趋势。如图 3(b) 所示, 当 P 含量小于 0.013% (质量分数) 时, 合金的持久寿命显著增加; 当 P 含量超过 0.013% (质量分数) 时, 合金的持久寿命又迅速降低。合金的最佳 P 含量在 0.013% (质量分数) 处, 其持久寿命(421 h)是低 P 合金 (0.000 8% P, 质量分数)持久寿命(90 h)的 4 倍以上(见图 3(b))。显然, 当 P 含量在低于 0.015% (质量分数) 范围内增加时, P 对两种合金的力学性能并未显示出明显的有害影响, 而其有益作用则十分显著。

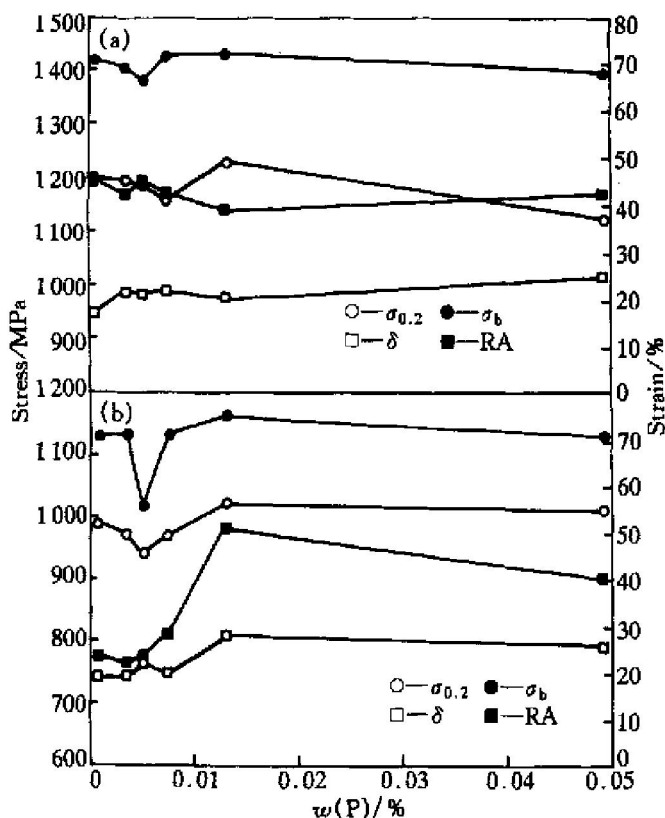


图 4 P 对 IN718 合金室温 (a) 和 650 °C (b) 拉伸性能的影响^[39]

Fig. 4 Effect of phosphorus on tensile properties of IN718 alloy
(a) —Room temperature; (b) —650 °C

GH761 合金是典型的 γ' 强化型合金, 其晶界强化相为碳化物和硼化物^[65]; 而 IN718 合金是典型的 γ'' 强化型合金, 其晶界强化相为 δ 和 Ni_3Nb 相^[66]。两种合金在组织结构和强化机理上差别较大。因此, P 对两种合金的影响机理也不尽相同。下面分别介绍并加以比较。

3.2.1 P 对 GH761 合金及 γ' 相强化型合金的影响机理

3.2.1.1 对晶界析出的影响

GH761 合金的晶界强化相是 MC 型和 M_{23}C_6 型碳化物, 以及 M_3B_2 型硼化物。P 促进 GH761 合金的晶界析出^[14]。当 P 含量较低时, 晶界析出不足, 存在许多无析出的晶界; 当 P 含量较高时, 晶界析出过剩, 碳化物在晶界上连续析出, 硼化物则以细小的颗粒状在晶界上成片析出。当 P 含量为 0.016% (质量分数) 时, 晶界析出呈现最佳状态。碳化物和硼化物的大小和间距适中, 在晶界上分布均匀。

萃取相分析表明, P 促进 GH761 合金微量相的析出。各合金微量相的含量为 (括号内为合金的平均 P 质量分数): 0.029% (0.000 5%); 0.031%

(0.016%); 0.036% (0.051%)。通过化学分析确定各合金微量相中 P 含量为 (括号内为合金的平均 P 质量分数): 0.018% (0.000 5%); 0.33% (0.016%); 4.13% (0.051%)。各合金中微量相的主相为 MC 型碳化物。电子探针分析表明, P 极度不溶于 MC 相中。因而可以断定 P 溶于 M_{23}C_6 或 M_3B_2 中, P 对 GH761 合金晶界析出的影响主要为促进晶界 M_{23}C_6 和 M_3B_2 相的析出。P 对晶界析出的影响主要表现为两个方面。一方面, P 在晶界偏析使晶界能降低, 提高碳化物和硼化物的形核率。晶界能的降低也有利于碳化物和硼化物的球化, 改善析出相形态。另一方面是 P 与 C, B 之间的晶界偏析存在竞争机制。P 在晶界偏析降低 C, B 的晶界浓度。P 不溶于 MC 型碳化物之中, 从而抑制 MC 相晶界析出。同时晶界 C 含量降低有利于含 C 量低的 M_{23}C_6 相析出。 M_{23}C_6 相析出后, P 被吸收, 其偏析程度降低, C, B 将由基体向晶界扩散以供碳化物和硼化物的生长。当 P 含量合适时, 碳化物和硼化物在晶界上均匀形核; 并且 C, B 的晶界偏析被 P 所降低, 碳化物和硼化物不能局部过分长大, 尺寸比较均匀, 形态和分布均得以优化。而当 P 含量过低时, 晶界析出不足; P 含量过高时, 碳化物沿晶界连续析出, 细小的硼化物成片析出。显然, P 含量过低或过高对晶界碳、硼化物的影响都是不利的。

事实上, 很早就发现 P 可以提高 $\text{Ni}-20\text{Cr}$ (%, 质量分数) 合金的强度。当 P 含量较高时, 可以将 C 从 $\text{Ni}-20\text{Cr}$ (%, 质量分数) 合金的晶界排斥出去使晶界 C 浓度降低, 从而形成 Cr_{23}C_6 型碳化物并提高合金的强度^[67]。GH761 合金的 Ti 含量 (约 3.5%, 质量分数) 在变形合金中几乎是最高的, 所以其微量相的主相是 TiC 。而其 Cr 含量较低 (约 12%, 质量分数), 所以难以形成 M_{23}C_6 相。因此, P 能导致 GH761 合金析出 M_{23}C_6 型碳化物, 表明它在大多数 γ' 强化型的变形高温合金中都可以具有这种影响作用。如果 M_{23}C_6 型碳化物的析出是 P 延长 GH761 合金持久寿命的主要原因, 那么 P 在大多数 γ' 强化型变形高温合金中都将表现出这种有益作用。

3.2.1.2 元素之间的交互作用

文献[18]研究了 P 对 Waspaloy 合金持久性能的影响。P 与 B 之间具有较强的交互作用。当无 B 时, P 延长 Waspaloy 合金的持久寿命, 但作用不甚显著; 无 P 时, B 则显著地延长该合金的持久寿命; P, B 共存时, P 含量升高降低 B 的强化作用。Was-

paloy 合金的持久断口都是沿晶断口, 因此晶界强化具有重要的作用。P 在晶界偏析降低 B 的晶界浓度, B 的晶界强化作用大于 P, 所以 P 降低 B 的强化作用。需要指出的是, 文献[18]认为 P 是晶界强化元素, 这与 3.1.1 节的结论是不一致的。另外, 文献[18]也未对 P 在合金中的分布及对组织结构的影响做进一步的分析。根据 3.2.1.1 的结论, P 极有可能促进 Waspaloy 合金中 $M_{23}C_6$ 型碳化物的析出。而根据文献[18]的结果, P 促进 $M_{23}C_6$ 型碳化物析出的作用只能是其影响 Waspaloy 合金持久性能的一个次要因素。文献[18]提出 P 与 B 交互作用的机制同样也无法解释 P 对 GH761 合金持久性能的显著影响作用^[14]。因为 P 对 GH761 合金持久寿命的显著影响作用是在正常 B 含量的条件下表现出来的。

3.2.1.3 对位错运动的阻碍作用

文献[63, 64]的研究发现, P, S 和 Si 在低含量范围内对 GH761 合金的持久性能表现出一种非常相似的影响。在极低含量范围内, P, S 和 Si 任何一种元素的少量增加都会引起合金持久寿命的急剧增长。

3 种元素在低含量范围内对 GH761 合金这种共同的影响不可能是由于: 1) 晶界偏析的作用, 因为 P, S 和 Si 具有不同的元素性质, 如 S 就是一种强烈的晶界弱化元素^[61]; 2) 晶界相析出的作用, 因为 S 促进 Ti_2CS 相的析出^[6], Si 促进 Laves 和 M_6C 相的析出^[68], 这些相都是有害相; 3) 对 γ' 相稳定性的影响, 因为 3 种元素的含量都很低, 不可能对合金中大量的 γ' 相产生如此显著的作用。并且文献[14]发现 3 种元素都具有增大 γ' 相粒子直径的作用, 即它们降低 γ' 相的稳定性。因此, 最可能的影响机制是由于 P, S 和 Si 在位错处的偏聚并阻碍位错运动。

但是, P, S 和 Si 阻碍位错运动的机制可能只在低含量范围内对合金的持久寿命产生有益作用。含量继续上升, 这些元素在位错处的吸附量达到饱和, 转由其它机制影响合金的持久性能。由于 S 和 Si 都是有害元素, 所以合金的持久寿命随其含量的继续上升而降低。这也从侧面证明了高 P 含量对合金持久寿命的影响不是通过阻碍位错运动的机制, 尽管具体的控制机制现在还不能最终确定。

3.2.1.4 与环境或介质之间的交互作用

文献[16]的研究发现, P 强烈地阻碍 GH761 合金持久试样表面晶界的氧化和开裂。当 P 含量很低时, 持久试样表面晶界上形成大量的氧化物。垂

直于拉伸方向的氧化物在应力的作用下开裂, 导致氧沿晶界进一步侵入和晶界的进一步氧化。所以表面氧化裂纹可以扩展到试样内部很深处。但是可以断定, 试样表面晶界的氧化开裂并不是低 P 含量 GH761 合金寿命短的根本原因。如图 3(a) 所示, 低 P 含量的合金具有最高的断裂延伸率。如果晶界氧化开裂是合金断裂的控制机制, 则合金的变形应该极小, 延伸率不会很高。

上述分析并不表明 P 阻碍晶界氧化开裂的作用对合金的持久寿命没有贡献。对于寿命短的合金, 晶界的氧化开裂可能并不严重。但对于寿命长的合金(如图 2(a) 中 P 含量为 0.016% (质量分数) 合金的寿命为 660 h), 氧可以沿晶界充分地向试样内部扩散, 晶界氧化开裂则不能忽视。如果晶界氧化开裂很严重, 将降低试样的有效承力面积, 不能发挥其全部潜在寿命。

P 阻碍环境氧沿试样表面晶界侵入的机制可能跟 P 与 C, B 之间的偏析竞争机制是一样的。即 P 在晶界的偏聚占据了晶界上可以容纳 O 原子的缺陷位置, 使氧沿晶界的扩散受到阻碍。这也从侧面说明尽管 P 可以参与并促进 GH761 合金中 $M_{23}C_6$ 型碳化物的析出, P 在该合金中同样可以以原子态偏聚于晶界, 并且这种偏聚具有不可忽视的作用。

此外, Costas^[22]发现 P 可以降低铜-镍合金的汞脆倾向。Funkenbusch^[23]等人发现提高 P 含量可以抑制 Monel 400 合金的汞脆和氢脆。Cornet^[25]等人发现 P 抑制 IN600 合金的氢脆。添加 0.039% (质量分数) 的 P 可提高 IN600 合金的蠕变抗力, 从而抑制该合金在 430 °C 氩^[26], 360 °C 高纯水^[27], 140 °C 氢氧化钠溶液^[28]中的沿晶开裂。

3.2.2 P 对 IN718 合金的影响

3.2.2.1 P 对晶界析出的影响

IN718 合金的主要晶界强化相为 $\delta-Ni_3Nb$ 相。因此 δ 相的析出对合金的性能有重要的影响, P 对 δ 相析出的影响也受到重视。可能是由于变形比和冷却速度等参数的不同, 目前关于 P 对 δ 相析出影响的研究结果不尽相同, 对影响机理的解释也各有侧重。

文献[15]的研究表明, 高 P 含量合金的 $\delta-Ni_3Nb$ 相易于沿晶界长成较长的板条状, 甚至在晶界转折处深入相邻的晶粒内部; 而低 P 含量合金则易于在晶界上形成“膜状 δ 相”^[15]。所谓“膜状 δ 相”是指细小 δ 相沿晶界紧密排列的结构^[69]。这种结构在低倍下一般不能分清, 如同一个 δ 相板条整体。只有在高倍下才能看清是由许多小 δ 相粒子构

成的。由于 $\delta\text{-Ni}_3\text{Nb}$ 相的含 Nb 量很高,因此在 δ 相的表面上有一个极薄的无 γ'' 相析出层,该无 γ'' 相析出层的强度较低,但塑性良好,可以诱导晶界裂纹沿 δ 相表面扩展。当 δ 相板条较长时,裂纹可以沿 δ 相板条进入相邻晶粒的内部,从而避免沿晶断裂,并延缓裂纹扩展的速度,显然,“膜状 δ 相”没有这种作用,一般讲,这是有害的^[69]。文献[15]认为,尽管 P 也可以在晶界处偏析^[17]从而降低晶界能,但却降低 $\delta\text{-Ni}_3\text{Nb}$ 相的晶界形核率。这是由于 P 不溶于 $\delta\text{-Ni}_3\text{Nb}$ 相中, $\delta\text{-Ni}_3\text{Nb}$ 相的形核必须将 P 从形核处排斥出去。当 P 含量较高时,形核点周围的晶界 P 偏析程度也较高, P 由形核处向四周晶界扩散很难。所以,随着 P 含量升高, $\delta\text{-Ni}_3\text{Nb}$ 相的晶界形核率降低。低 P 含量合金的 δ 相核心较多,易于长成所谓的“膜状 δ 相”。而高 P 合金的 δ 相核心较少,易于长成长板条状。

文献[70]的研究发现,低 P 合金中的 δ 相呈长棒状,而高 P 合金中的 δ 相呈短棒状且均匀分布于晶界。P 抑制时效过程中 δ 相的长大。这是由于 P 在晶界偏析阻碍晶界扩散的原因。文献[18]认为, P 对 δ 相析出形态影响不大。

3.2.2.2 P 与元素之间的交互作用及对晶界扩散的影响

文献[43, 71~ 73]利用 Dorn 方程对不同 P 含量合金的蠕变曲线进行拟合计算得出,添加 0.02% P(质量分数)可使蠕变表观激活能由 678.6 kJ/mol 提高至 746.1 kJ/mol。文献[41]推导出包含晶界和晶内参数的多晶体蠕变宏观方程。将 Dorn 方程代入蠕变宏观方程^[72],并对蠕变曲线进行拟合计算得出,添加 0.02% P(质量分数)可使晶界扩散激活能由 276.1 kJ/mol 提高至 349.8 kJ/mol。由此解释了 P 延长合金持久寿命的机理。

文献[71]的研究表明, S 降低合金的蠕变和持久性能。S, P 同时加入合金时, S 削弱 P 对合金的有益作用,其作用机理也归结于两种元素对蠕变表观激活能的影响。复合添加 P 和 Al 可以细化晶界 δ 相,但 Al 对 P 提高合金持久寿命的作用没有影响^[74, 75]。文献[77, 78]的研究表明, P 与 Mo 具有共同的偏析机制。

P 和 B 都可以向 IN718 合金的晶界偏聚,因此 P 和 B 之间具有较强的交互作用。在一定含量范围内, P 和 B 都可以显著地提高 IN718 合金的持久寿命。但 P 和 B 复合加入的强化效果比各自单独加入更加强烈[18]。文献[71]认为 P 和 B 之间的交互作用及其强烈的影响效果,可能与 P, B 和基体金属

元素的晶界集团扩散有关^[78],而文献[18]则认为与 P 和 B 在析出相与基体的界面偏聚增加析出相的稳定性,或阻碍晶界扩散有关。

3.2.2.3 P 与环境之间的交互作用

同在 GH761 合金中一样^[14], P 对 IN718 合金的表面晶界氧化开裂具有比较强的阻碍作用^[15]。对持久试样的解剖分析发现,持久寿命较短的低 P 合金表面晶界氧化开裂严重; P 含量为 0.013%(质量分数)合金的持久寿命是低 P 合金持久寿命的 4 倍以上,但其表面晶界只是出现了氧化的痕迹,并未开裂。然而,由此还不能断定 P 对晶界氧化具有阻碍作用,因为也有可能是晶界在应力作用下先张开,而后发生氧化过程,即氧化不是晶界开裂的原因而是结果。

断口分析发现,低 P 合金持久试样的裂纹由表面萌生,并向心部扩展。当 P 含量大于 0.013%(质量分数)以后,裂纹转而由试样心部萌生并向四周扩展,形成心部沿晶断口区;表层金属被最后拉断,形成一个明显且完整的穿晶断裂壳层^[15]。裂纹萌生部位的转移以及表面穿晶断裂壳层的形成表明, P 对 IN718 合金晶界氧化开裂确有阻碍作用,尽管目前还不能断定这种作用是 P 影响 IN718 合金持久寿命的控制因素。

3.2.2.4 对晶内变形的影响

微量元素在合金中的含量很低,一般通过偏析的方式对合金产生影响。由于持久断裂多是沿晶断裂,所以一般认为微量元素对合金的影响主要是对晶界的影响^[12]。由前述内容可以看出对 P 的影响机理的研究也多集中于 P 对合金晶界的影响。但除了晶界以外, P 还可以偏析于相界、层错、孪晶界和位错等处。实际上,晶内变形也是引起持久晶界裂纹的一个重要原因,如晶界楔形裂纹就是由位错滑移并在晶界处堆积到一定程度后引起的。本文 3.2.1.3 中所述 P 阻碍位错运动的作用实际上就是对晶内变形的影响。因此,在关注 P 对晶界影响的同时,不应忽视 P 对晶内的影响。只有晶内和晶界强度达到良好配合的合金才有可能表现出最佳的力学性能。

最近的研究表明, P 对 IN718 合金中孪晶的形成具有重要的影响^[79]。P 不仅可以在合金中的缺陷处偏聚,而且可以在某些特殊的晶面上偏聚。如 P 可以在 Fe 的 {110} 晶面偏聚^[80]。变形合金的持久试验一般都在 500~ 700 °C 的中温范围,在这一温度范围内 P 在晶内存在是完全可能的,如由 P 引起的钢的回火脆性可以通过中温回火而消除^[81]。P 在

某一晶面的偏聚必然会对孪晶的形成产生影响, 尽管目前对具体的影响机理还不清楚。

研究^[79]发现, IN718 合金的蠕变变形机制为孪晶变形机制。含 0.02% P (质量分数) 的合金具有最低的蠕变速率和最长的持久寿命。该合金具有 3 个蠕变变形方向, 并且孪晶带密集, 宽度很小。因此可以很好地协调晶粒之间的变形, 延缓晶界裂纹产生的速度并延长合金的持久寿命。P 含量高于和低于 0.02% (质量分数) 的合金, 只出现两个方向的孪晶, 持久寿命显著降低。孪晶形成是 IN718 合金软化的一种重要机制^[82]。观察发现, 低 P 合金的孪晶带较宽。孪晶的形成可以导致晶粒相对于孪晶面扭折。很显然, 较宽的孪晶带引起的局部形变相对较大, 周围晶粒难以通过扭转和形变来协调这种大的局部变形, 因而容易导致晶界裂纹的产生, 这很可能也是低 P 合金的持久寿命较低的一个原因。

3.2.3 P 对 γ' 和 γ'' 强化型变形合金影响的分析比较

如前所述, 现有的研究已经揭示出 P 对变形合金持久性能的多种影响机理。这些影响机理都可能对合金的持久性能产生不同程度的影响, 但到目前为止还不能确定 P 影响合金持久性能的根本原因是哪一种机制, 或几种影响机制的联合作用结果, 亦或真正的重要影响机制现在还未发现。因此, 对现有研究结果进行初步分析是必要的。

由 3.2.1.2 和 3.2.2.4 的分析可知, 低 P 合金的晶内强化不足, 在应力的作用下易于变形, 从而诱发晶界裂纹的产生, 这可能是低 P 合金或纯净合金寿命短的一个重要原因。因此, 在低含量范围内, P 对晶内的强化可能比晶界的强化效果更加显著。

对于 P 含量继续升高以后的主要强化机制则难以确定。尽管 γ' 和 γ'' 强化型合金在组织结构上差别很大, 但目前所提出的 P 的影响机理, 如改善晶界析出、阻碍晶界扩散、以及阻碍晶界氧化开裂等等, 对两种合金的作用却是共同的。虽然目前还没有提出 P 偏析对 GH761 合金的晶界扩散具有阻碍作用, 但由式(3)知, 这种作用是存在的。

对于 IN718 合金, 由裂纹萌生位置的转移和断口特征的显著差别可以断定, P 对表面晶界氧化开裂的阻碍作用是一个重要的影响机制^[15]。可能是由于热加工的影响, 文献[15]和[70]所述 P 对晶界 $\delta\text{Ni}_3\text{Nb}$ 相形态的影响差别较大, 但对合金蠕变和持久性能的影响规律却相同, 说明 P 的这一影响机制只是决定 IN718 合金持久性能的一个次要因素,

但无论是文献[15]还是[70]都表明 P 对 δ 相的析出形态有影响。由于 $\delta\text{Ni}_3\text{Nb}$ 相对晶界强化的重要性, 并且 IN718 合金的持久断裂主要为沿晶断裂, 所以现在还不能确定 P 的这一影响机制是否可以忽略。

对于 GH761 或 γ' 强化型合金, P 对晶界 M_{23}C_6 相析出的影响是一个比较认可的机制^[67]。虽然 3.2.1.4 中已经指出表面晶界氧化开裂不是引起低 P 合金寿命短的主要原因, 但却不能否定它是造成合金寿命短的原因。事实上 O 对合金持久性能的破坏并不仅限于形成晶界氧化物并导致晶界开裂。研究表明, O 可以在晶界上与碳化物反应生成 CO 或 CO_2 气泡, 产生很大的压力, 大大地降低材料的塑性^[12]。P 在晶界上偏聚一方面可以降低晶界 O 的偏聚浓度, 另一方面也可以降低晶界 C 的偏聚浓度, 导致低 C 的碳化物, 即 M_{23}C_6 的形成。这就大大地降低了晶界碳化物氧化生成 CO 或 CO_2 气泡可能性, 从而提高了晶界强度。因此, P 的抗晶界 O 侵入的作用是一个重要的影响机制。

由于实验证据的缺乏, 现在还无法比较 P 抑制晶界扩散机制与其它影响机制的重要程度。P 抑制晶界扩散的作用主要是降低裂纹的生长速度。在这方面有一些反对的意见。McLean 和 Strang^[12]认为, 限制在狭小区域的裂纹扩展主要决定于晶格形变, 因此体扩散更为重要。而微量元素对于体扩散的影响是可以忽略的。但 McLean 和 Strang 的观点只能说明在这一问题上还存在争议。要正确地评定 P 抑制晶界扩散这一影响机制对合金持久性能的影响程度还有赖于足够的实验证据的支持。

[REFERENCES]

- [1] Bromley A B, Parker R H. Sources of trace elements in primary raw materials used in production of superalloys [J]. Met Technol, 1984, 11: 419–427.
- [2] Durber G L R, Boneham M. Trace element control in vacuum induction and consumable electrode melted Ni superalloys [J]. Met Technol, 1984, 11: 428–437.
- [3] Ford D A. Importance of trace element control on mechanical and foundry properties of cast superalloys [J]. Met Technol, 1984, 11: 438–445.
- [4] Zhu H Q, Guo S R, Guan H R, et al. The effect of silicon on the microstructure and segregation of directionally solidified IN738 superalloy [J]. Materials at High Temperatures, 1994, 12: 285–291.
- [5] Chen C, Thompson R G, Davis D W. A study of effects

- of phosphorus, sulfur, boron and carbon on Laves and carbide formation in alloy 718 [A]. Loria E A. Superalloys 718, 625 and Various Derivatives [C]. Warrendale, PA: TMS-AIME, 1991. 81– 96.
- [6] Hu Z Q, Sun W R, Guo S R. Effect of P, S and Si on the solidification, microstructure and mechanical properties in Fe-Ni base superalloys [J]. Acta Metall Sinica (English Letters), 1996, 9: 443– 452.
- [7] Wang A C, Li Y Y, Fan C G, et al. Effect of P and Si (Mn) on the solidification segregation in an iron-based superalloy [J]. Script Metall Mater, 1994, 31: 1695– 1770.
- [8] Gittos M F, Scott M H. Effects of minor elements on weld cracking in superalloys [J]. Met Technol, 1984, 11: 453.
- [9] Binkley N C, Goodwin G M, Harman D G. Effect of electrode coverings on elevated temperature properties of austenitic stainless steel weld metals [J]. Weld J, 1973, 52(Suppl): 306– 311.
- [10] King R T, Stiegler J O, Goodwin G M. Relation between mechanical properties and microstructure in CRE type 308 weldments [J]. Weld J, 1974, 53: 307s– 313s.
- [11] Turner F. Effect of trace elements on forgeability of superalloys [J]. Met Technol, 1984, 11: 446– 452.
- [12] McLean M, Strang A. Effects of trace elements on mechanical properties of superalloys [J]. Met Technol, 1984, 11: 454– 464.
- [13] Guo S, Sun W, Lu D, 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-AIME, 1997. 521– 530.
- [14] Sun W R, Guo S R, Lu D Z, et al. Effect of phosphorus on the microstructure and stress rupture properties in an Fe-Ni-Cr base superalloy. Metall [J]. Mater Trans, 1997, 28A: 649– 654.
- [15] Sun W R, Guo S R, Hu Z Q. Effect of phosphorus on the δ -Ni₃Nb phase precipitation and stress rupture properties in alloy 718 [J]. Mater Sci Eng, 1998, A247: 173– 179.
- [16] GUO Shou-ren (郭守仁), SONG Hong-wei (宋洪伟), LU De-zhong (卢德忠), et al. 磷在高温合金中的复杂作用 [J]. Acta Metall Sinica(金属学报), 2000, 35 (10, 增): 18– 23.
- [17] Cao W D, 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-AIME, 1994. 463– 477.
- [18] Cao W D, 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-AIME, 1996. 589– 598.
- [19] Zhu Y X, et al. A new way to improve superalloys [A]. Antolovich S D. Superalloys 1992 [C]. Warrendale, PA: TMS-AIME, 1992. 145– 154.
- [20] XIE Xi-shan, LIU Xing-bo, DONG Jian-xin, et al. Segregation behavior of phosphorus and its effect on microstructure and mechanical properties in alloy system Ni-Cr-Fe-Mo-Nb-Al-Ti [A]. Loria E A. Superalloys 718, 625, 706 and Various Derivatives [C]. Warrendale, PA: TMS-AIME, 1997. 531– 542.
- [21] Saunders S R J. Effects of trace elements and environmental impurities on oxidation and hot-corrosion characteristics of superalloys [J]. Met Technol, 1984, 11: 465– 473.
- [22] Costas L P. Effect of phosphorus on the embrittlement of copper-nickel alloys by mercury [J]. Corrosion, 1975, 31: 91– 96.
- [23] Funkenbusch A W, Heldt L A, Stein D F. The influence of grain boundary phosphorus concentration on liquid metal and hydrogen embrittlement of Monel 400 [J]. Metall Trans, 1982, 13A: 611– 618.
- [24] White C L, Padgett R A. Effects of Sb, Sn, As, and P additions on the high temperature ductility of Ni [J]. Scripta Metall, 1982, 16: 461– 466.
- [25] Cornet M, Bertrand C, Da Cunha Belo M. Hydrogen embrittlement of ultra pure alloys of the Inconel 600 type: Influence of the addition of elements (C, P, Sn, Sb) [J]. Metall Trans A, 1982, 13A: 141– 144.
- [26] Was G S, Sung J K, Angeliu T M. Effect of grain boundary chemistry on the cracking behavior of Ni-16Cr-9Fe in high temperature water [J]. Metall Trans A, 1992, 23A: 3343– 3359.
- [27] Sung J K, Was G S. Intergranular cracking of Ni-16Cr-9Fe alloys in high temperature water [J]. Corrosion, 1991, 47: 824– 834.
- [28] Sung J K, Koch J, Angeliu T M, et al. Effect of grain boundary chemistry on intergranular stress corrosion cracking of Ni-Cr-Fe alloys in 50% NaOH at 140 °C [J]. Metall Trans A, 1992, 23A: 2887– 2904.
- [29] Bieber C G, Decker R F. The melting of malleable nickel and nickel alloys [J]. Trans Metall Soc AIME, 1961, 221: 629– 636.
- [30] Meetham G W. Trace elements in superalloys—an overview [J]. Met Technol, 1984, 11: 414– 418.
- [31] Holt R T, Wallace W. Impurities and trace elements in nickel-base superalloys [J]. Inter Met Rev, 1976, 21:

- 1– 24.
- [32] FU Heng-zhi(傅恒志). 未来航空发动机材料面临的挑战与发展趋向 [J]. J Aeronautical Materials(航空材料学报), 1998, 18(4): 52– 61.
- [33] Seth B B. Superalloys—the utility gas turbine perspective [A]. Pollock T M, Kissinger R D, Bowman R R, et al. Superalloys 2000 [C]. Warrendale PA: TMS-AIME, 2000. 3– 6.
- [34] Weast R C, Astle M J. CRC Hand Book of Chemistry and Physics, 70th edition [M]. Inc Boca Baton, Florida: CRC Press, 1989– 1990.
- [35] SUN Wen-ru(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 [R]. Shenyang: Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, 1993.
- [36] YU Xi-hong(于熙泓). Rene N4 单晶镍基高温合金非平衡凝固若干理论问题研究 [D]. Shenyang: Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, 1994.
- [37] SUN Li-ling(孙力玲). 高温合金定向凝固组织形态的研究和分形理论的应用 [D]. Shenyang: Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, 1994.
- [38] ZHU Hong-qun. Effect of phosphorus, zirconium, boron and silicon on microstructure and segregation of directionally solidified IN738 nickel superalloy [D]. Shenyang: Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, 1993.
- [39] SUN Wen-ru(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 [D]. Shenyang: Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, 1996.
- [40] DONG Li-min(董利民). 微量元素对 K17G 合金凝固偏析, 组织和性能的影响 [D]. Shenyang: Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, 1997.
- [41] 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, Chinese Academy of Sciences, 1999.
- [42] XU Yan(徐岩). 微量元素对镍基铸造高温合金组织和性能的影响 [D]. Shenyang: Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, 2000.
- [43] Song H W, Guo S R, Hu Z Q. Beneficial effect of phosphorus on the creep behavior of Inconel 718 [J]. Scripta Mater, 1999, 41: 215– 220.
- [44] Siddall R J. Comparison of the attributes of VIM+ ESR and VIM+ VAR alloy 718 [A]. Loria E A. Superalloys 718, 625 and Various Derivatives [C]. Warrendale, PA: TMS-AIME. 1994. 29– 42.
- [45] YU Jue-qi(虞觉奇), YI Wen-zhi(易文质), CHEN Bang-di(陈邦迪), et al. 二元合金相图集 [M]. 上海科学技术出版社, 1987.
- [46] SUN Wen-ru(孙文儒), GUO Shou-ren(郭守仁), GUO Jian-ting(郭建亭), et al. 磷含量对 GH761 合金凝固、偏析及 γ/γ' 相析出的影响 [J]. Acta Metall Sinica(金属学报), 1995, 31: 346– 350.
- [47] WANG Jing-tang(王景唐), CHEN Qiu(陈秋), YU Yong-tian(于永田), et al. 液态 Ni-P, Ni-Zr-P 系的表面张力及其对 Al_2O_3 的润湿性 [J]. Acta Metall Sinica(金属学报), 1985, 21: 477– 484.
- [48] SUN Wen-ru(孙文儒), GUO Shou-ren(郭守仁), LU De-zhong(卢德忠), et al. Si 对 IN718 合金凝固偏析的影响 [J]. J Aeronautical Materials(航空材料学报), 1996, 16(2): 7– 11.
- [49] Sun W R, Guo S R, Lu D Z, et al. Effect of sulfur on the solidification and segregation in Inconel 718 alloy [J]. Mater Lett, 1997, 31: 195– 200.
- [50] Guo J T, Zhou L Z. The effect of phosphorus, sulfur and silicon on segregation, solidification and mechanical properties in cast alloy 718 [A]. Kissinger R D, Deye D J, Anton D L, et al. Superalloys 1996 [C]. Warrendale, PA: TMS-AIME, 1996. 451– 456.
- [51] Sun Wen-ru(孙文儒), GUO Shou-ren(郭守仁), LU De-zhong(卢德忠), et al. 磷对几种典型高温合金凝固偏析行为的影响 [J]. Submitted to J of Materials Engineering(投材料工程).
- [52] Was G S, Martin G R. The influence of grain boundary precipitation on the measurement of chromium redistribution and phosphorus segregation in Ni-16Cr-9Fe [J]. Metall Trans, 1985, 16A: 349– 359.
- [53] Hall E L, Briant C L. The microstructural response of mill-annealed and solution-annealed Inconel 600 to heat treatment [J]. Metall Trans, 1985, 16A: 1225 – 1236.
- [54] Caceres P G, Ralph B, Allen G C, et al. Sensitization of Inconel 600, (I)—scanning auger and optical microscopy [J]. Philos Mag, 1989, 59A: 1119– 1136.
- [55] Caceres P G, Ralph B, Allen G C, et al. Sensitization of inconel 600, (II)—Analytical electron microscopy [J]. Philos Mag, 1989, 59A: 1137– 1162.
- [56] Nettlehip D J, Wild R K. Segregation to grain boundaries in Nimonic PE16 superalloy [J]. Surf Interface Anal, 1990, 16: 552– 558.
- [57] Briant C L. Grain boundary segregation in the Ni-base alloy 182 [J]. Metall Trans, 1988, 19A: 137– 143.
- [58] Thompson R G, Koopman M C, King B H. Grain boundary chemistry of alloy 718 type alloys [A]. Loria E A. Superalloys 718, 625 and Various Derivatives [C]. Warrendale, PA: TMS-AIME, 1991. 53– 70.

- [59] Dong J X, Thompson R G, Xie X S. Multi-component intergranular and interfacial segregation in alloy 718 with correlations to stress rupture behavior [A]. Loria E A. Superalloys 718, 625, 706 and Various Derivatives [C]. Warrendale, PA: TMS, 1997. 553– 566.
- [60] Horton J A, McKamey C G, Miller M K, et al. Microstructural and characterization of superalloy 718 with boron and phosphorus addition [A]. Loria E A. Superalloys 718, 625, 706 and Various Derivatives [C]. Warrendale, PA: TMS-AIME, 1997. 401– 408.
- [61] Seah M P. Adsorption-induced interface decohesion [J]. Acta Metall, 1980, 28: 955– 962.
- [62] Hondros E D, Seah M P. Physical Metallurgy [M]. 3rd edition, Amsterdam, Holland, 1984.
- [63] SUN Wenru(孙文儒), GUO Shouren(郭守仁), LU Derzhong(卢德忠), et al. 磷、硫和硅对 GH761 合金持久性能的一种共同的特殊影响 [J]. Acta Metall Sinica(金属学报), 2000, 35(10): S37– S39.
- [64] Sun W R, Guo S R, Guo J T, et al. The common strengthening effect of phosphorus, sulfur, and silicon in lower contents and a problem of a net superalloy [A]. Pollock T M, Kissinger R D, Bowman R R, eds. Superalloys 2000 [C]. TMS, 2000. 467– 476.
- [65] GUO Shouren(郭守仁), LU Derzhong(卢德忠). 高 Ti 合金中液析 η 相的研究 [J]. Acta Metall Sinica(金属学报), 1991, 27A: A421– 426.
- [66] Radavich J F. Superalloy 718—a look at the first 30 years [J]. J Metals, 1988(7): 35– 41.
- [67] Kupper-Feser J, Grabke H J. Effect of grain boundary composition on tensile strength and hydrogen induced stress corrosion cracking of Ni70Cr [J]. Mater Sci Technol, 1991, 7(2): 111– 118.
- [68] Sun W R, Guo S R, Hu Z Q, et al. Effect of Si on grain boundary precipitation in the Inconel 718 alloy [J]. High Temperature and Materials Science, 1997, 38: 13– 21.
- [69] Sjöberg G, Ingsten N G, Carlson R G. Grain boundary δ phase morphologies, carbides and notch rupture sensitivity of cast alloy 718 [A]. Loria E A. Superalloys 718, 625 and Various Derivatives [C]. Warrendale, PA: TMS-AIME, 1991. 603– 620.
- [70] SONG Hongwei(宋洪伟), GUO Shouren(郭守仁), LU Derzhong(卢德忠), et al. 磷对 IN718 合金 δ 相的影响 [J]. Acta Metall Sinica(金属学报), 1999, 35: 1024– 1026.
- [71] SONG Hongwei(宋洪伟), GUO Shouren(郭守仁), LU Derzhong(卢德忠), et al. 复合添加磷和硼对 Inconel718 合金的影响 [J]. J Materials Engineering(材料工程), 1999(8): 3– 5.
- [72] SONG Hongwei(宋洪伟), GUO Shouren(郭守仁), HU Zhuangqi(胡壮麒). 磷在变形 IN718 合金中的作用 [J]. Acta Metall Sinica(金属学报), 1999, 35: 387– 391.
- [73] SONG Hongwei(宋洪伟), GUO Shouren(郭守仁), LU Derzhong(卢德忠), et al. 磷对 IN718 合金蠕变性能的影响 [J]. Chinese Journal of Materials Research(材料研究学报), 1999, 13: 523– 526.
- [74] SONG Hongwei(宋洪伟), GUO Shouren(郭守仁), HU Zhuangqi(胡壮麒). IN718 合金中磷与硫的交互作用 [J]. Acta Metall Sinica(金属学报), 1999, 35: 573– 576.
- [75] SONG Hongwei(宋洪伟), GUO Shouren(郭守仁), LU Derzhong(卢德忠), et al. 磷含量对 IN718 合金持久和蠕变性能的影响 [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报), 2000, 10: 301– 305.
- [76] Dong J X, Liu X B, Xie X S, et al. The segregation of sulfur and phosphorus in nickel-base alloy 718 [J]. Acta Metall Sinica(English Letters), 1997, 10: 510– 514.
- [77] LIU X, DONG J, TANG B, et al. Investigation of the abnormal effects of phosphorus on mechanical properties of Inconel 718 superalloy [J]. Mater Sci Eng, 1999, A270: 190– 196.
- [78] Molodov D A, Gottstein G, Heringhaus F, et al. True absolute grain boundary motion of specific planar boundaries in B2-bicrystals under magnetic driving forces [J]. Acta Mater, 1998, 46: 5627– 5646.
- [79] Sun W R, Guo S R, Lu D Z, et al. A mechanism of phosphorus on the creep properties of alloy 718 [A]. (Accepted by Fourth Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing [C]).
- [80] ZHANG Lixin(张立新), NING Hua(宁 华), ZHOU Jing(周 敬), et al. 冷轧 Fe-P 合金中磷的非平衡偏聚与取向间变化的关系 [J]. Acta Metall Sinica(金属学报), 1992, 28(5): 218– 225.
- [81] Hondros E D, Seah M P. Int Met Rev, 1977, 22: 262– 272.
- [82] Garcia C I, Camus D E, Loria E A, et al. Microstructural refinement of as-cast alloy 718 via thermomechanical processing [A]. Loria E A. Superalloys 718, 625, 706 and Various Derivatives [C]. Warrendale, PA: TMS-AIME, 1991. 925– 939.

Effect of trace P on Fe-Ni based wrought superalloy

HU Zhuang-qi, SUN Wen-ru, GUO Shou-ren, LU De-zhong

(The Institute of Metal Research, Chinese Academy of Science, Shenyang 110015, P. R. China)

[Abstract] The effects and mechanisms of phosphorus on Fe-Ni based wrought superalloys are reviewed. The property and source of phosphorus, and its control during the melting of alloys are briefly depicted. The segregation of phosphorus and its effects on the solidification of alloys are considered. Three types of changes due to the addition of trace elements are described: energetic (lowering of surface energy), kinetic (changing diffusivities), mechanical (weakening the interface). Accordingly, the various mechanisms by which phosphorus influencing the microstructure and mechanical properties of alloys are outlined and discussed by comparison.

[Key words] trace element; P; Fe-Ni based alloy

(编辑 黄劲松)