

# 几种微量元素在高温合金中的作用与机理

郭建亭

(中国科学院 金属研究所, 沈阳 110016)

**摘要:** 研究几种微量元素对高温合金力学性能和微观组织结构的影响; 从晶界结合力、晶界沉淀和凝固偏析等方面对微量元素的不同作用进行讨论。结果表明: 适量的 B、C、Y、La、Ce、Zr 和 Mg 明显改善高温合金的持久性能; Si 和 S 则明显降低高温合金的持久性能; 而 P 对一些高温合金特别是变形高温合金表现出有益作用, 而对另一些高温合金特别是铸造合金表现出有害作用。

**关键词:** 高温合金; 微量元素; 作用机理; 力学性能; 微观组织

**中图分类号:** TG113.25, TG132.2 **文献标志码:** A

## Effects of several minor elements on superalloys and their mechanism

GUO Jian-ting

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

**Abstract:** The effects of several minor elements on the microstructure and mechanical properties of superalloys were studied. The roles of minor elements in grain boundary cohesion, grain boundary precipitation and solidification segregation were discussed. The results show that a proper quantity of B, C, Y, La, Ce, Zr or Mg can significantly improve the stress-rupture property of superalloys, whereas Si and S degrade it remarkably; in addition, P is beneficial to some wrought superalloys, while it is harmful to some cast superalloys.

**Key word:** superalloys; minor element; mechanism; mechanical property; microstructure

中国科学院金属研究所高温合金与金属间化合物研究组先后研究了 B、C、Y、La、Ce、Zr、Mg 等有益微量元素在高温合金中的作用, 以及 Si、S 等有害元素对高温合金力学性能和组织结构的影响, 同时还研究了 P 在高温合金中的双重作用。

## 1 有益的微量元素

### 1.1 B 在高温合金中的作用

B 是高温合金中应用最广泛的微合金化元素。绝大多数变形高温合金和铸造高温合金中都加入微量 B。B 对高温合金的持久性能和蠕变性能影响最明显, 通常都有一最佳含量范围。本文作者<sup>[1]</sup>在 20 世纪 70

年代初, 系统地研究了 GH2135 合金中 B 含量对组织结构和力学性能的影响, 结果表明, B 对合金的持久性能影响最明显, B 含量在 0.006%(质量分数)左右, 持久时间达到峰值, 比原合金的持久时间提高 3~6 倍, 持久塑性良好, 如图 1 所示<sup>[1]</sup>。B 含量过高或过低时, 合金的持久时间均降低。

用俄歇能谱仪检测发现: 加入微量 B 的 GH2135 合金低温沿晶断口表面富集有 B, 见图 2<sup>[2]</sup>。B 在晶界偏聚, 属平衡偏聚, 一般局限在晶界几个原子层的厚度之内。偏聚在晶界的 B 原子可改变晶界键合状态, 增加结合力, 郭建亭等<sup>[3]</sup>用正电子湮没试验研究了 Fe-40%Al(摩尔分数)合金中加入 1%B(摩尔分数)对晶界结合强度的影响证实了这一结论。结果表明, 对含 B 的 FeAl 合金, 正电子在空位型缺陷中的寿

寿命  $\tau_2(B)=(309\pm 40)ps$ (见表 1)<sup>[3]</sup>, 是所有测试试样中  $\tau_2$  值最小的。这是由于 B 原子的尺寸较小, 容易偏聚到 FeAl 合金的晶界缺陷上。偏聚到 FeAl 合金晶界上的 B 原子增加了晶界处的价电子浓度, 正电子在这种 B-缺陷复合体中的寿命比在无 B-缺陷复合体中的短。B 偏聚到晶界上增强了晶界结合力, 使 FeAl 合金室温拉伸断口由沿晶变为穿晶特征<sup>[4]</sup>。

郭建亭等<sup>[5]</sup>还用正电子湮没技术研究了 B 微合金化对 Ni<sub>3</sub>Al 晶界结合力的影响。从表 2 可以看出, 二元 Ni<sub>3</sub>Al 和含 B 的 Ni<sub>3</sub>Al 合金的  $\tau_2$  相同, 但后者的  $I_2$  小于前者的, 说明 B 原子强烈地偏聚到 Ni<sub>3</sub>Al 合金

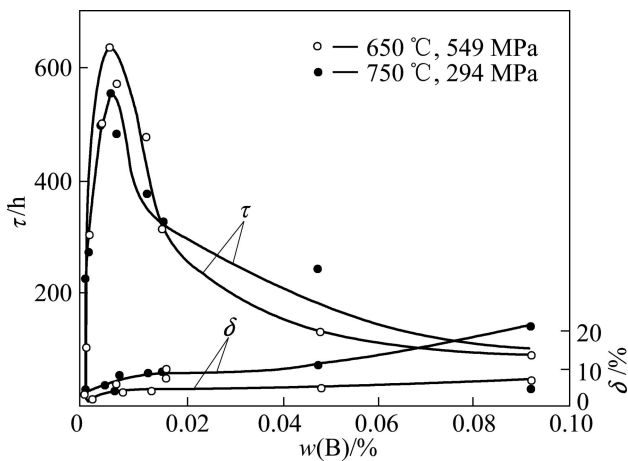


图 1 B 含量对 GH2135 合金持久性能的影响<sup>[1]</sup>  
Fig.1 Effect of boron content on stress rupture properties of GH2135 alloy<sup>[1]</sup>

表 1 B、Si 和 Zr 对 FeAl 合金正电子寿命谱特征参数的影响<sup>[3]</sup>

Table 1 Effect of B, Si and Zr on characteristic parameters of positron lifetime spectra of FeAl alloys<sup>[3]</sup>

Sample No.	Mole fraction/%					Characteristic parameter			
	Al	B	Si	Zr	Fe	$\tau_1/ps$	$\tau_2/ps$	$I_1/\%$	$I_2/\%$
1	40.0	-	-	-	Bal.	186.9±2	380±46	93.1±2	6.9±2
2	40.0	1.0	-	-	Bal.	181.0±3	309±40	88.8±5	11.2±5
3	40.0	-	-	0.2	Bal.	182.7±2	345±41	91.2±2	8.8±2
4	36.0	-	4.0	-	Bal.	184.3±1	415±49	94.4±1	5.6±1

表 2 B 对 Ni<sub>3</sub>Al 合金正电子寿命谱特征参数的影响<sup>[5]</sup>

Table 2 Effect boron on characteristic parameter of positron lifetime spectra of Ni<sub>3</sub>Al alloy<sup>[5]</sup>

Sample No.	Mole fraction/%			Characteristic parameter				
	Al	B	Ni	$\tau_1/ps$	$\tau_2/ps$	$I_2/\%$	$\tau/ps$	$\tau_b/ps$
1	22.89	-	Bal.	106.0±2	210±9	23.0±3	129.9	119.6
2	22.33	1.37	Bal.	111.2±2	210±7	13.8±3	124.7	118.8

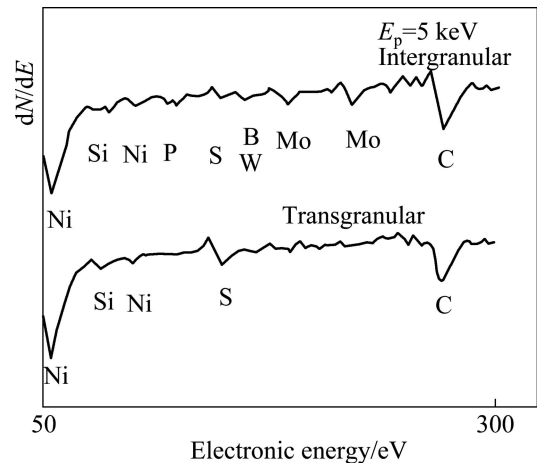


图 2 GH2135 合金晶界和晶内各元素的俄歇能谱<sup>[2]</sup>  
Fig.2 Auger spectrum of grain boundaries and inside grain of GH2135 alloy<sup>[2]</sup>

的晶界等空位型缺陷上, 使该处的价电子密度与基体相同, 从而增加了这些区域的键合力, 相应增强了晶界的结合力。断口特征由沿晶断裂变为穿晶断裂。

B 在 GH2135 合金中的溶解度极限为 0.004%<sup>[1]</sup>, 当 B 含量为 0.006% 时, GH2135 合金的持久寿命达到峰值(见图 1), 即随着 B 含量由 0 增加到 0.006%, 晶界原子间结合力逐渐增加到极值, 因而持久寿命达到峰值。当持久寿命超过峰值时, 由于硼化物的析出改变了晶界组织, 因而使持久寿命降低。对于其他高温合金如 GH2035A<sup>[6]</sup>和 GH2761<sup>[7]</sup>, B 含量对其持久寿命的影响类似于对 GH2135 合金持久寿命的影响。

在高温合金中常加入的有益微量元素有 B、C 和 Mg 等, 这些元素的原子通常都偏聚到晶界, 可降低晶界能, 使系统自由能降低。而晶界能  $\gamma$  与溶质元素的溶解度服从下列方程<sup>[8]</sup>:

$$\left. \frac{\partial \gamma}{\partial x_c} \right|_{x_c \rightarrow 0} = -RT\beta_b^0 = -K \frac{RT}{X_c^0} \Gamma_s^0 \quad (1)$$

式中:  $\beta_b^0 = K / X_c^0$ , 为溶质在晶界和晶内的浓度比。 $\Gamma_s^0$  是晶界上形成单原子密排层的溶质原子浓度。由此可见, 所有偏析的溶质原子都可降低晶界能  $\gamma$ , 降低的程度取决于溶质原子在基体中溶解度  $X_c^0$  的大小, 溶解度越小, 降低的程度愈大。应该指出, 有害微量元素的原子也按这一规律偏析到晶界。因此, 微量元素偏聚到晶界并不一定会起有益作用, 即降低晶界能、改善合金的持久和蠕变性能。上述试验证明: 有益的微量元素原子偏聚到晶界可提高晶界结合力, 而有害的微量元素原子偏聚到晶界可降低晶界结合力, 这才是两者的本质差别。

有益微量元素的原子, 偏聚到晶界时可改变晶界原子间键合状态, 增加晶界结合力, 强化晶界, 从而提高合金的高温强度。而晶界附近被阻挡的位错达到一定密度后, 可能诱发晶内位错的产生和多滑移系的开动, 以协调各晶粒之间的变形而不使相邻晶粒分离, 从而改善合金的断裂塑性。

### 1.2 C 在高温合金中的作用

C 作为晶界强化元素, 几乎被加入到所有的高温合金中, 只有一些单晶合金不用 C 强化晶界。此外, C 还可作为炼钢用精炼剂, 真空感应熔炼精炼期用 C 作脱氧剂, 利用碳氧反应把 O 含量降低。熔入液态合金中的 C 可以提高其流动性, 改善铸造性能, 因此, 铸造高温合金中的 C 含量通常比变形合金中的要高。

本文作者曾系统地研究了 C 含量对 GH2135 合金力学性能和组织结构的影响<sup>[1]</sup>。C 含量对 GH2135 合金的室温和 650℃ 瞬时拉伸性能和冲击韧性的影响不明显, 对持久性能的影响最明显。从图 3 可以看出<sup>[1]</sup>, 当 C 含量由 0.01% 增加到 0.03% 时, 持久时间增加 2~3 倍; C 含量在 0.03%~0.05% 之间, 持久时间达到最高值, 而持久塑性也从原来含 0.01% C 时的 3%~4%, 提高到 7%~12%; 如进一步提高 C 含量, 持久时间急剧下降, 这时持久塑性却稍有增加。C 对缺口敏感性没有影响。因此, 为了得到较高的持久强度和塑性以及良好的拉伸性能, C 含量应控制在 0.03%~0.05% 为佳。

合金经热处理后, 不同 C 含量的合金都存在  $\gamma'$  相,  $M_3B_2$  和 TiC。随着 C 含量的增加, 合金中 TiC 不断增

多。由于 C 在 GH2135 合金中的溶解度小于 0.01%, 从图 3<sup>[1]</sup> 可见, C 含量在 0.01% 时合金的持久时间较低, 而其含量 (0.03%~0.05%) 超过溶解度时, 合金的持久时间才达到峰值, 说明 C 与 B 强化晶界的机理明显不同。尽管 C 也偏聚晶界 (见图 2), 提高晶界结合力, 但其对持久时间峰值的贡献不是主要的, 而是由于在晶界沉淀出的较多颗粒状二次 TiC (见图 4<sup>[9]</sup>) 呈链状分布 (见图 5<sup>[9]</sup>), 阻止了晶界在蠕变过程中滑动和形成裂纹,

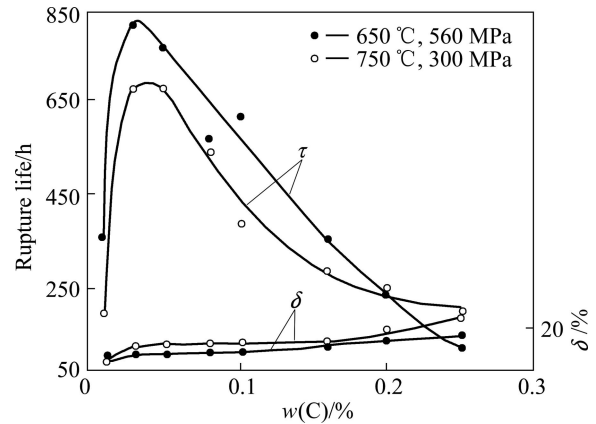


图 3 C 含量对 GH2135 合金持久性能的影响<sup>[1]</sup>

Fig 3 Effect of carbon content on stress rupture properties of GH2135 alloy<sup>[1]</sup>

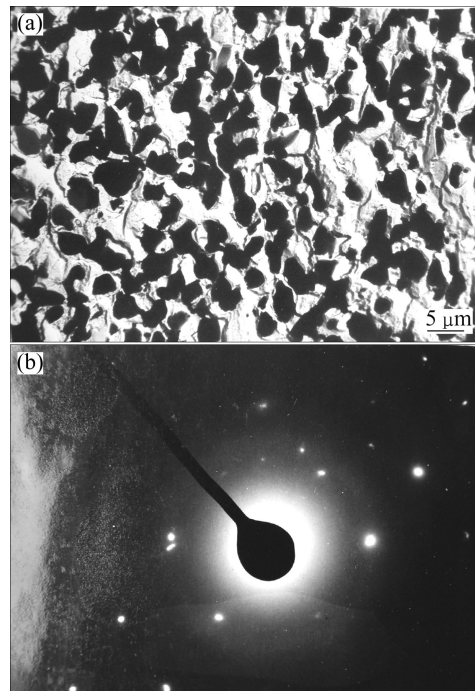


图 4 GH2135 合金标准热处理状态晶界 TiC 形貌及其电子衍射花样<sup>[9]</sup>

Fig.4 Morphology of TiC at grain boundary (a) and its electron diffraction pattern (b) at standard heat treatment of GH2135<sup>[9]</sup> (1 140 °C, 4 h, air cooling)+(830 °C, 8 h, air cooling)+(650 °C, 16 h, air cooling)

从而有利于持久时间和持久塑性的提高。但 C 含量过高或者中间热处理不当时,晶界二次 TiC 析出过多,且呈薄膜状包围整个晶界面,构成 TiC 膜层(见图 6<sup>[9]</sup>),使晶界变脆,导致裂纹易于形核与扩展,蠕变断裂时间快速缩短。

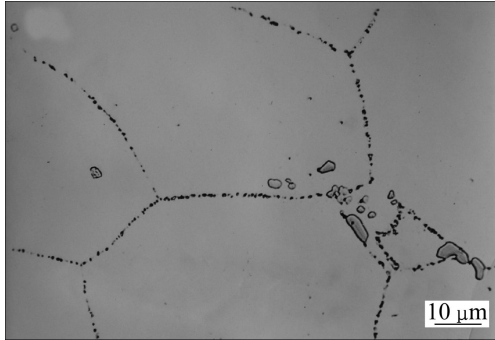


图 5 GH2135 合金在标准热处理状态下的组织<sup>[9]</sup>

Fig.5 Microstructure of GH2135 alloy at standard heat treatment condition<sup>[9]</sup>

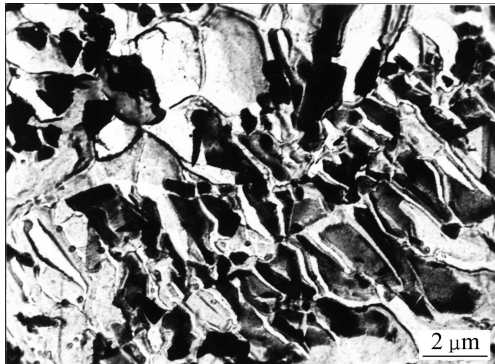


图 6 GH2135 合金经 850 °C 中间处理后低温冲击沿晶断口上显示的密集薄膜状 TiC 形貌<sup>[9]</sup>

Fig.6 Morphology of TiC phase on intergranular impact fracture after intermediate heat treatment at 850 °C<sup>[9]</sup>

### 1.3 稀土元素在高温合金中的作用

许多高温合金中都加入 0.01%~0.05% 的稀土元素 Ce, 如 GH2135、GH2035A、GH2761、GH2107、GH4033、GH4037 和 GH4049 等, 还有些高温合金中加入 0.1%~0.15% 的稀土元素 La, 如 GH3170、GH4586、GH4742 和 GH5188 等, 也有少量高温合金加入 0.03% 左右的稀土元素 Y, 如 K435、K444、K452 和 IC6A 等。稀土元素加入到高温合金中可明显提高其持久寿命, 改善其抗氧化性。为了深入了解稀土元素在高温合金中的作用, 特别是了解稀土元素改善抗氧化性能的机理, 郭建亭等<sup>[10]</sup>研究了稀土元素 Y、La 和 Ce 对高温合金 801(主要成分与 Inconel801 相近)和 310 合金力学性能和化学性能的影响。

#### 1.3.1 稀土元素 Y、La 和 Ce 对力学性能的影响

将 0.036%~0.054% 的稀土元素 Y、La 和 Ce 加入到 801 和 310 合金, 可使其在 900 °C、31 MPa 条件下的持久寿命分别提高 50% 和 100%, 结果如表 3 所列<sup>[11]</sup>。但稀土元素对这两种合金的室温拉伸强度和塑性无明显影响。稀土元素的加入可明显提高持久性能的原因是固溶在  $\gamma$  基体中的稀土在晶界发生偏聚<sup>[11]</sup>, 进而强化了晶界, 延缓了裂纹的形成和扩展。

#### 1.3.2 稀土元素 Y、La、Ce 对抗氧化性能的影响

将以 La 和 Ce 为主要成分的混合稀土元素加入到 801 和 310 合金中, 进行 750~1 050 °C 的氧化试验。结果表明, 添加稀土元素可降低 801 和 310 合金的氧化质量增加和氧化速率。这种作用随温度的升高更加明显。试验合金的氧化动力学曲线符合抛物线规律, 而且有两个抛物线速率常数。根据 Arrhenius 方程求出每一种合金的两个不同的氧化激活能, 如表 4 所列<sup>[11]</sup>。由表 4 可以看出, 在氧化试验初期, 混合稀土对氧化激活能影响很小, 而在氧化试样后期, 即氧化超过 25 h 后, 稀土元素明显降低合金的氧化激活能,

表 3 稀土元素对 801 和 310 合金力学性能的影响<sup>[11]</sup>

Table 3 Effects of rare earth elements on mechanical properties of 801 and 310 alloys<sup>[11]</sup>

Alloy	$\tau/h$	Room temperature tensile property			
		$\sigma_b/MPa$	$\sigma_{0.2}/MPa$	$\delta/\%$	$\varphi/\%$
801	92.3	579	224	45.8	68.8
801+Y	150.1	575	207	41.2	73.0
801+La	185.9	574	219	46.3	71.4
801+Ce	133.8	570	225	43.2	70.7
310	87.3	534	219	52.2	81.0
310+Y	159.8	546	239	45.2	75.1
310+La	156.5	538	238	46.2	77.3
310+Ce	145.0	532	218	50.6	79.9

表4 稀土元素对801和310合金氧化激活能的影响<sup>[11]</sup>Table 4 Effect of rare earth element on oxidation activation energy of 801 and 310 alloy<sup>[11]</sup>

Alloy	Oxidation activation energy(kJ·mol <sup>-1</sup> )	
	Initial oxidation stage	Last oxidation stage
801	50	94
801+RE	51	55
310	38	61
310+RE	39	42

激活能的变化与氧化膜的结构、成分及厚度等因素有关。氧化膜的金相观察表明: 在氧化初期, 加入稀土或不加稀土的801和310合金氧化膜均很薄。而在氧化后期, 不加稀土元素合金的氧化膜变厚, 而稀土元素的加入使氧化膜较薄, 并在氧化膜与基体交界处形成两种内氧化物, 即黑块相和灰色条状相。电子探针分析表明, 灰色条状相是含47.6%La的稀土氧化物, 它像树根一样, 将氧化膜和基体紧密结合在一起, 使氧化膜不易剥落<sup>[11]</sup>。

稀土元素的加入可促进Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜的形成, 增加膜中Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的含量。X射线结构分析表明, 310合金的氧化膜以Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>为主, 并含有少量的NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 加入混合稀土后, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量增加, NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>含量减少。电子探针的分析结果与此完全一致。这种作用是由于La、Ce等稀土元素的原子半径大于Ni、Cr等元素的原子半径, 从而使 $\gamma$ 基体造成晶格畸变, 降低了Cr<sup>3+</sup>的扩散激活能, 增大了Cr<sup>3+</sup>的扩散系数, 促进Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>快速而大量地形成, 起到了良好的保护作用。

在氧化初期, 无论是801和310合金, 还是其含稀土的合金, 由于Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>氧化膜较薄, 氧化激活能较小, 差别不大。对照Cr<sup>3+</sup>在Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>中的扩散激活能值, 发现都比较接近, 说明此时受Cr<sup>3+</sup>在Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>中的扩散控制。在氧化后期, 由于Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>变厚, 氧化激活能明显增加, 与Cr<sup>3+</sup>在Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>中的扩散激活能相等; 加入稀土后, 由于Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>快速形成, 氧化膜厚度较薄, 氧化激活能减小。

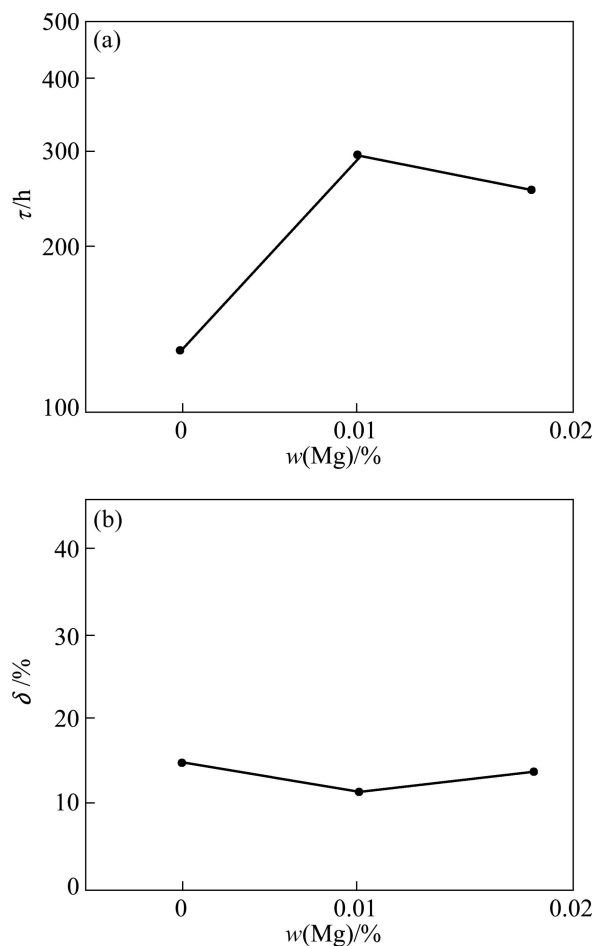
稀土元素除固溶在合金基体中外, 还微量地溶解于氧化膜中。离子探针分析发现, 含稀土的310合金的表层氧化膜中存在Ce<sup>+</sup>和La<sup>+</sup>, 而且还存在CeO<sup>+</sup>和LaO<sup>+</sup>离子团。用离子探针还测定了含稀土的310合金和310合金表面氧化膜中铬的二次束流强度 $J_R$ 与阻止电压 $V_R$ 的关系<sup>[11]</sup>, 从而得到二者的阻止电压差, 求得其结合能差 $\Delta E_{Cr}$ 为3.6 eV, 表明加入混合稀土可以提

高氧化膜中Cr<sup>3+</sup>的结合能, 从而提高了氧化膜的热稳定性。

#### 1.4 Mg和Zr在高温合金中的作用

20世纪70年代末期, 我国在研制GH4220合金时, 发现此高温合金中必须加入0.007%Mg才能保证在950℃时的瞬时拉伸塑性和在940℃, 216MPa条件下的持久寿命达到技术条件要求。1983年以后, 逐步在中国高温合金界掀起了一股研究镁作用的热潮。Mg在高温合金中的优异作用已广泛地得到证实<sup>[12-15]</sup>。

本文作者等<sup>[6]</sup>研究了微量Mg对GH1035合金力学性能的影响。在GH1035合金中加入0.01%和0.02%Mg(见图7), 由于Mg烧损较严重, 合金中残留的Mg仅为0.00028%和0.0013%。Mg对GH1035合金室温拉伸性能影响并不明显。然而, 微量Mg对持久性能影响显著, 不含镁合金的持久时间约150h, 而加入微量Mg后, 含镁合金的持久时间达250~300h, 提高1倍左右, 而对持久伸长率没有明显影响。这主

图7 GH1035合金中镁含量与持久性能的关系<sup>[6]</sup>Fig.7 Effect of trace Mg content on rupture properties of GH1035 alloy<sup>[6]</sup>

要是由于 Mg 偏聚在晶界, 提高了晶界强度, 延缓了裂纹的形成, 从而延长了合金的持久寿命<sup>[11]</sup>。

本文作者等<sup>[11]</sup>研究了定向凝固高温合金 DZ417G 中合金元素的作用, 发现合金中加入 0.07%Zr, 对合金的室温和 900 °C 拉伸性能的影响不明显(见表 5)<sup>[11]</sup>, 但这明显提高持久时间和持久伸长率(见表 6)<sup>[11]</sup>, 这显然是 Zr 原子偏聚于晶界可提高晶界强度, 改善 C 化物形貌和分布的结果。然而, 微量 Zr 明显增加定向凝固合金凝固结晶时的热裂倾向, 这将影响 DZ417G 合金定向凝固时的工艺性能和成品率, 考虑到这一点, DZ417G 合金中不加 Zr 元素<sup>[11]</sup>。

表 5 钨含量对 DZ417G 合金室温和 900 °C 拉伸性能的影响<sup>[11]</sup>

Table 5 Effect of Zr content on tensile properties of DZ417G alloy at RT and 900 °C<sup>[11]</sup>

w(Zr)/%	Room temperature			900 °C		
	$\sigma_b$ /MPa	$\sigma_{0.2}$ /MPa	$\delta$ /%	$\sigma_b$ /MPa	$\sigma_{0.2}$ /MPa	$\delta$ /%
0	1155	825	17.0	818	675	17.0
0.07	1124	812	20.0	799	654	19.0

表 6 钨含量对 DZ417G 合金持久性能的影响<sup>[11]</sup>

Table 6 Effect of Zr content on rupture properties of DZ417G alloy<sup>[11]</sup>

w(Zr)/%	760 °C, 725 MPa		980 °C, 216 MPa	
	$t_r$ /h	$\delta$ /%	$t_r$ /h	$\delta$ /%
0	30.5	7.8	42.5	19.6
0.07	74.5	24.0	52.5	34.0

## 2 有害微量元素的作用

有害的微量元素是指杂质元素在很低的含量范围甚至百万分之一量级时, 也会对合金的力学性能和组织产生明显的有害影响。杂质元素种类繁多, 残留在高温合金中的多达 40~50 种, 它们对高温合金的影响机理与杂质元素的种类、数量和偏析程度以及高温合金种类有关。

### 2.1 Si 在高温合金中的作用

本文作者等<sup>[14-16]</sup>曾经用俄歇能谱仪分析高温合金的沿晶断口, 发现铁基变形高温合金 GH2135 晶界上存在明显的 Si 俄歇峰(见图 8)。

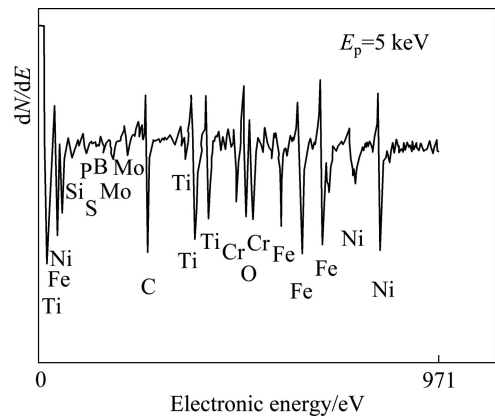


图 8 含 1.07%Si GH2135 合金晶界上的俄歇能谱<sup>[15]</sup>

Fig.8 Auger spectrum on grain boundary of GH2135 alloy with 1.07%Si<sup>[17]</sup>

郭建亭等<sup>[3]</sup>用正电子湮没技术研究了 Si 对 FeAl 合金微观缺陷的影响, 发现含 Si FeAl 合金的  $\tau_2(\text{Si})=(415\pm 49)\text{ps}$ (见表 1), 是所有测试样品中最大的。在 FeAl 合金中加入 Si, 由于 Si 原子半径较大, 不易形成间隙原子, 通常占据 Al 原子位置。且由于 Si 原子的电负性较大, 当它在晶界出现时, 与邻近的原子形成强的共价键。由于共价键电子的局域性, 使得参与形成金属键的自由电子数少, 正电子在晶界处的寿命增大。因而, 金属键合力减弱, 晶界结合力降低。高温合金的基体为  $\gamma$  奥氏体, 尽管不是有序相, 但晶界都是一个晶粒与另一个晶粒的过度区。加入的有害杂质偏聚于晶界, 改变晶界区域原子的键合状态, 降低了晶界结合力, 导致高温持久强度和蠕变性能降低<sup>[11]</sup>。

Si 对合金持久性能的影响如图 9 所示<sup>[14]</sup>。由图 9 可以看出, 在 750 °C, 294 MPa 应力下, 硅含量对合

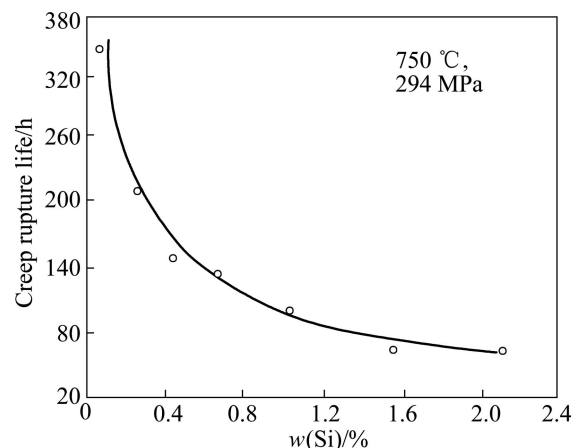


图 9 Si 含量对 GH2135 合金持久时间的影响<sup>[14]</sup>

Fig.9 Effect of Si content on stress rupture time of GH2135 alloy<sup>[14]</sup>

金持久时间的影响很大, 可用如下方程表示:  
 $\tau = 338.8 \exp[-2.1w(\text{Si})] + 50$ 。其中:  $\tau$  为持久时间, h;  
 $w(\text{Si})$  为 Si 的质量分数, %; 常数项是由坐标变换带来的。当 Si 含量小于 0.5% 时, 随着 Si 含量的增加, 持久时间急剧降低。

### 2.2 S 在高温合金中的作用

郭建亭等<sup>[16]</sup>还研究了 S 含量对镍基铸造高温合金 K424 合金力学性能和组织的影响。从图 10<sup>[16]</sup>可见:

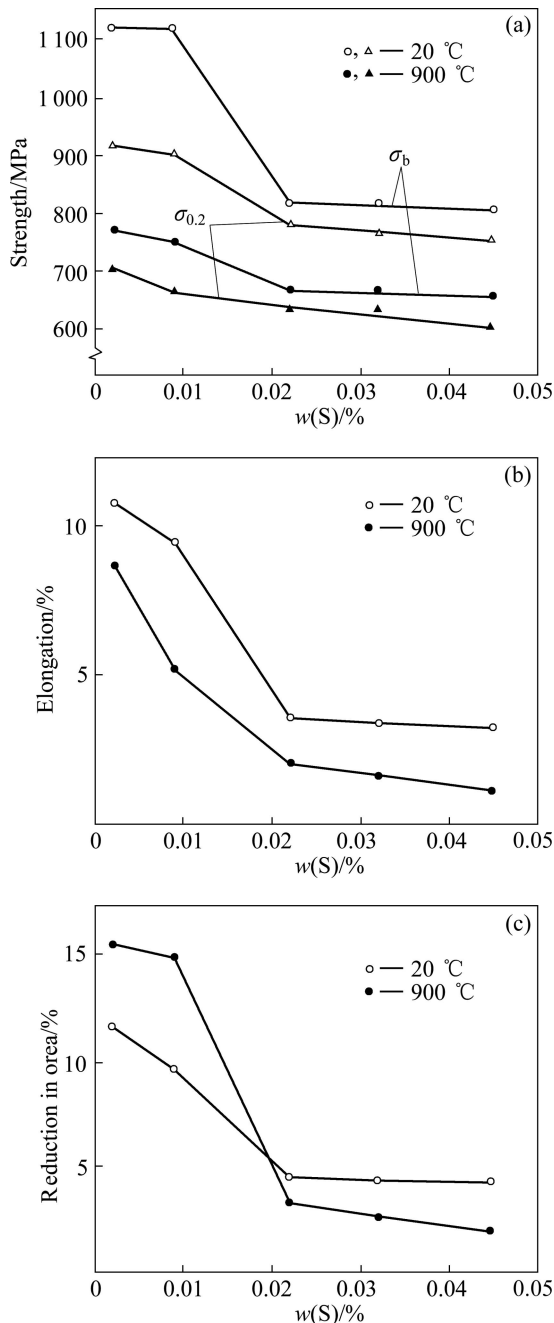


图 10 硫含量对 K424 合金室温和 900 °C 拉伸性能的影响<sup>[16]</sup>  
**Fig.10** Effect of S content on tensile properties of K424 alloy at 20 and 900 °C<sup>[16]</sup>

室温和 900 °C 抗张强度和拉伸塑性随 S 含量的增加而降低, 其含量小于 0.009% 时, 性能降低较少; 其含量在 0.009%~0.022% 之间时, 性能下降幅度很大; 其含量超过 0.022% 时, 合金性能已降低到最低值。

S 很容易在晶界处偏聚, 随着其含量的增加, 晶界处 S 含量增加, 或生成 Y 相, 或以固溶形式存在。S 在晶界处的微量固溶可以造成晶界附近微区硬化, 这对晶界没有什么危害, Y 相含量极少时, 强度降低幅度很小, 同时 MC 相中溶硫能力对减少晶界处 S 含量和 Y 相的作用相对较大, 因此, 在 S 含量小于 0.009% (质量分数) 时, S 对合金的危害作用小。当 S 含量大于 0.009% 后, Y 相增加, 结果如图 11 所示<sup>[16]</sup>, 晶界处的 S 也大量增加, 降低了晶界能, 强烈地弱化了晶界, 晶界易于滑移、开裂, 造成合金强度急剧下降。

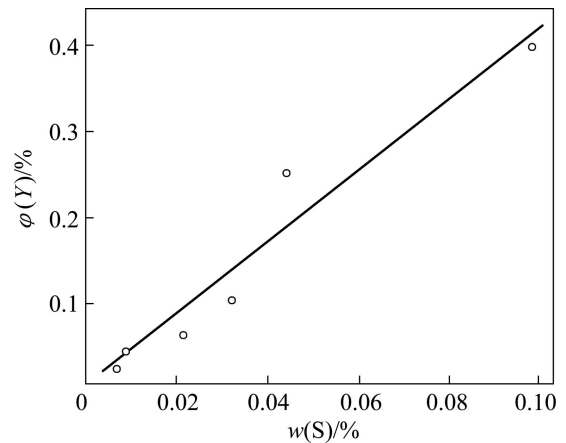


图 11 S 含量对 K424 合金 Y 相含量的影响<sup>[16]</sup>  
**Fig.11** Influence of S content on volume fraction of Y phase<sup>[16]</sup>

在高温时, 温度促进了 S 的热激活, 使得一部分 S, 尤其是枝晶间处的 S 向晶界扩散, 原来在室温下没弱化的晶界在高温下也被弱化, 因此, 合金的高温拉伸性能随 S 含量的增加而均匀下降。

持久试验是合金在高温低应力下的损伤积累过程, 在 900 °C 时是合金以蠕变损伤为主, S 对持久时间的影响更加显著, 结果如图 12 所示<sup>[18]</sup>。对于铸造合金, Y 相、MC 相、共晶与基体之间呈非共格或半共格关系, 其交界处极易存在 S。在高温和低应力的共同作用下, 于垂直应力方向上会逐渐开裂并积累, 裂纹萌生。但是, ( $\gamma + \gamma'$ ) 共晶、块状 MC 相处产生的裂纹与条状 Y 相处裂纹相比较小, 量也少, 且不易扩展。

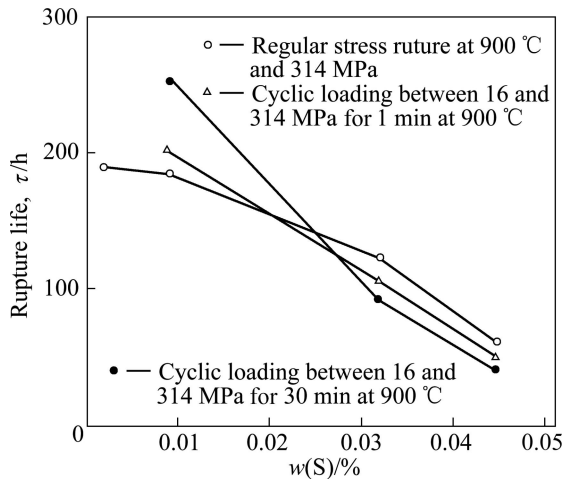


图 12 S 含量对 K424 合金持久性寿命的影响<sup>[16]</sup>

Fig.12 Effect of sulphur content on stress-rupture life of K424 alloy<sup>[16]</sup>

S 含量的变化影响合金的蠕变-疲劳交互作用, 在 S 含量较低时, 表现为强化效应, 周期持久强度高于持久强度; 而 S 含量较高时, 由于条状 Y 相存在及晶界的弱化, 造成弱化效应, 周期持久强度低于单调持久。

### 3 P 的双重作用

通常人们认为 P 在高温合金中是有害的。郭建亭等<sup>[17]</sup>研究了 P 对铸造高温合金 K4169 的偏析、凝固和力学性能的影响, 测试了 P 含量对 K4169 合金力学性能影响。结果表明, 当 P 含量小于和等于 0.008% (质量分数) 时, 对合金室温瞬时拉伸性能影响不大。P 含量大于 0.008% 时, 合金的抗拉强度 ( $\sigma_b$ ,  $\sigma_{0.2}$ ) 下降, 伸长率 ( $\delta$ ) 和面缩率 ( $\varphi$ ) 下降更为明显, 如图 13(a) 所示。图 13(b) 所示为合金 650 °C 瞬时拉伸性能与 P 含量的关系曲线。当 P 含量  $\leq 0.008\%$  时, 合金的拉伸强度稍有上升, 塑性略有下降。当 P 含量大于 0.008% 时, 合金的强度和塑性下降。图 13(c) 所示为 P 含量对 650 °C、620 MPa 条件下合金持久性能的影响曲线。随着合金中 P 含量的增加, 持久寿命和持久塑性都降低。所以, 总体上看, P 在 K4169 铸造合金中是有害的。

P 含量对力学性能的影响与它对偏析和组织的影响密切相关。观察 P 含量对 K4169 合金组织和偏析影响的结果表明, 合金的组织随着 P 含量的变化而变化。P 促进 Laves 相形成, 随着 P 含量的增加, 白色块状

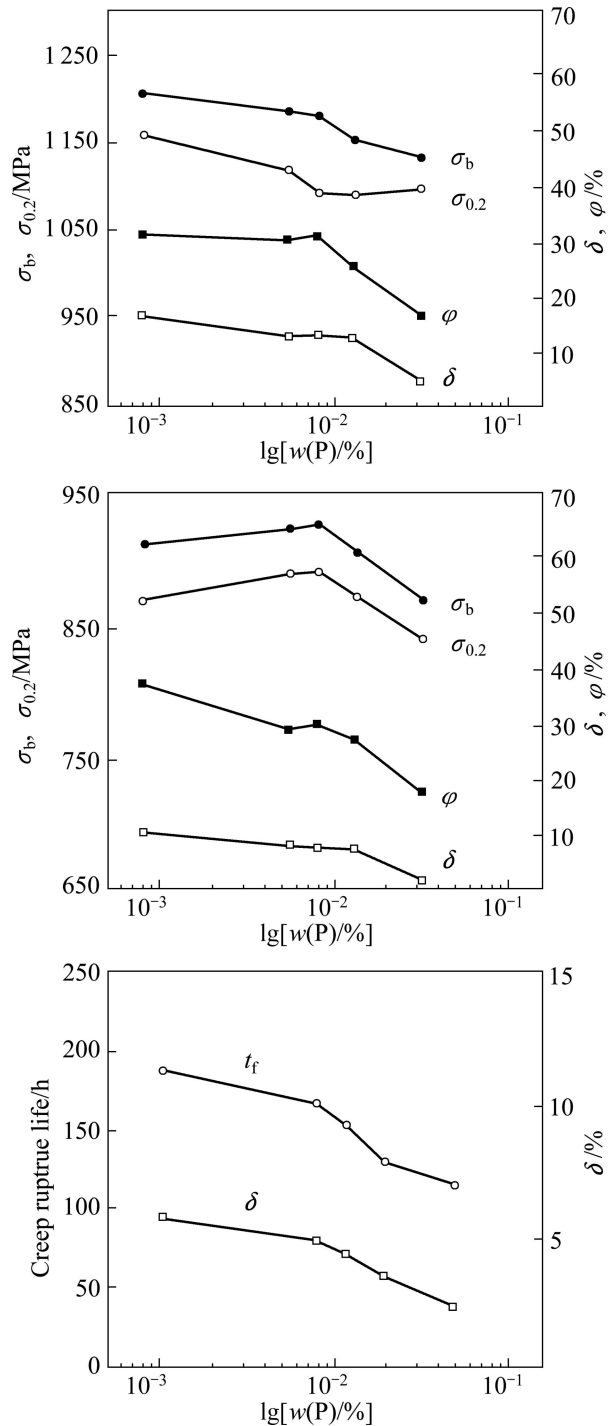


图 13 P 含量对 K4169 合金力学性能的影响<sup>[17]</sup>

Fig.13 Effect of P content on mechanical properties of K4169 alloy<sup>[17]</sup>: (a) Room temperature tensile properties; (b) 650 °C, tensile properties; (c) Stress rupture properties at 650 °C and 620 MPa

Laves 相含量也随着增加, 形状由小块转变为大块。合金的枝晶组织也随之粗化。所有的 Laves 相都存在于凝固组织的枝晶间区, 表明它是最终凝固产物。电



表7 P含量对K4169合金中Laves相成分的影响<sup>[17]</sup>Table 7 Effect of P content on composition of Laves phase in K4169 alloy<sup>[17]</sup>

w(P)/%	Mass fraction/%						
	P	Nb	Fe	Ti	Cr	Mo	Ni
0.000 8	0.036	26.619	9.957	1.608	10.649	3.558	Bal.
0.008	0.243	29.904	9.455	1.927	10.059	3.792	Bal.
0.032	0.982	30.886	11.391	0.950	12.818	4.738	Bal.

子探针分析结果表明, P 严重偏析到终凝区的 Laves 相或 $\gamma$ /Laves 共晶相中, 并促进了 Nb 和 Mo 的偏析。在高 P 含量合金(0.032%)中, P 在 Laves 相中的含量达到 0.982%, 大约是合金中 P 加入量的 30 倍。电子探针测定枝晶轴中 P 含量为 0.020%, P 的偏聚系数约为 50。Nb 在 Laves 相中的含量也随着合金中 P 含量的增加而增加(见表 7)<sup>[17]</sup>。可见, 由于 P 引起的凝固偏析非常严重, 并且 P 还促进 Nb 和 Mo 等元素偏析, 促进 Laves 相析出。P 对凝固偏析的影响主要是 P 降低了合金的终凝温度, 扩大了凝固温度范围。从表 8<sup>[17]</sup>可以看出, 随着 P 含量增加, 凝固温度降低, 但对初凝温度和碳化物析出温度影响较小。由 DTA 曲线测得的凝固过程为  $L \rightarrow L' + \gamma + MC \rightarrow \gamma + MC + \gamma/Laves$ , 因此, 共晶温度就是终凝温度。

表8 DTA 测定的 K4169 合金的特征温度<sup>[17]</sup>Table 8 Characteristic temperature of K4169 alloy determined by DTA<sup>[17]</sup>

w(P)/%	$T_p$ /K	$T_{MC}$ /K	$T_{eu}$ /K	$\Delta T$ /K
0.000 8	1 329	1 229	1 157	172
0.008	1 321	1 225	1 139	182
0.032	1 321	1 225	1 129	192

$\Delta T$  is solidified temperature range;  $T_p$  is primary solidified temperature;  $T_{eu}$  is eutectic temperature.

总之, 随着 P 含量的增加, K4169 合金枝晶组织粗化, 元素偏析增大, Laves 相含量增多。Laves 相作为一种有害相, 一方面, 它消耗大量的铌, 导致合金在时效过程中, 析出强化相 $\gamma'$ (Ni<sub>3</sub>Nb)的数量减少(这在透射电镜实验中已得到证实), 从而降低合金的强度; 另一方面, Laves 相是一种脆性相, 即使在较高的温度下, 它仍作为裂纹形核和扩展的源泉, 从而降低合金的塑性, 导致材料的过早断裂。合金中的 Laves 相越多, 裂纹沿 Laves 相解理面断裂或沿 $\gamma$ /Laves 相界面扩展的可能性就越大, 对合金的危害性就越大。

然而, P 在另一些合金中又是一种有益的微量元素。当 P 含量在 0.016% 时, 在 650 °C、637 MPa 条件

下, GH2761 合金持久寿命出现峰值, 达 660 h, 为 P 含量为 0.000 5% 时的 4.7 倍<sup>[18]</sup>。最有意思的试验结果是, 同样一批不同 P 含量的 GH4169 铸锭, 每一 P 含量铸锭的一部分用于锻造, 由兄弟组开展 GH4169 变形合金研究, 而每一 P 含量铸锭的另一部分, 由本课题组进行精密铸造, 开展 K4169 合金研究。本文作者的结果在上面已介绍, P 不利于铸造合金 K4169 的持久性能, 随着 P 含量增加, 其持久时间不断降低。

然而, P 对变形合金 GH4169 持久性能的影响表现出有益作用。随着合金中 P 含量增加, 650 °C、690 MPa 持久寿命不断增加, 当 GH4169 合金 P 含量为 0.026% 时, 持久寿命到达峰值, 约 700 h, 为 P 含量 0.000 8% 合金的 7 倍<sup>[19]</sup>。对蠕变速率的影响有类似规律。所以, P 对变形合金表现出有益作用, 而对铸造合金表现出有害作用。

从本文作者的试验结果可以看出, 在高温合金中, P 具有双重作用。对有些高温合金, 特别是变形高温合金, 适量的 P 含量改善合金的持久和蠕变性能。而对另一些高温合金, 特别是铸造高温合金, P 对力学性能有害, 应控制得愈低愈好。P 在高温合金中的作用机理主要有如下两个方面: 1) P 原子偏聚于晶界, 增加晶界结合力, 提高晶界强度, 并改变晶界相的形态; 2) 增加凝固偏析, 影响凝固过程, 促进元素偏析和有害相析出。很显然, 变形高温合金经过热加工和热处理, 使凝固偏析基本消除或大为减轻。因而第一方面的影响机理将起主要作用, 即适量 P 表现出有益作用。相反地, 铸造合金保持或基本保持了铸造时的凝固偏析, 枝晶间与枝晶轴偏析严重, 因而, 第二方面的影响起主导作用, 即 P 对高温合金力学性能产生有害作用。

本文作者等在微量元素对高温合金的作用方面取得的研究成果已用于工业生产, 并取得了显著的经济效益和社会效益。1985 年中国科学院金属研究所与北京科技大学、北京钢铁研究总院等 5 个单位联合, 将各单位在微量元素方面取得的成果联合申报科技成果

奖。1986年微量元素在高温合金中的作用及其控制获冶金工业部科技进步奖一等奖,1987年获国家科技进步奖三等奖。

## 4 结语

1) 研究了 B、C、Y、La、Ce、Zr 和 Mg 等有益微量元素对高温合金力学性能和组织结构的影响,将适量的有益微量元素加入到高温合金中可显著提高其持久性能,这是由于微量元素的原子偏聚于晶界,提高晶界结合力,增加晶界强度,或者在晶界析出链状沉淀,阻止晶界滑动和裂纹形成所致。

2) 研究了 Si 和 S 等有害微量元素对高温合金的影响,有害微量元素降低合金的力学性能,特别是持久性能,这是由于有害微量元素偏聚于晶界,降低其晶界结合力,使晶界强度恶化,或者增加凝固偏析,促进有害相析出,从而降低力学性能。

3) P 具有双重作用,对有些高温合金特别是变形合金持久强度的提高起有益作用,而对另一些合金特别是铸造高温合金往往起有害影响。

## REFERENCES

- [1] 郭建亭. C 和 B 对一种 35Ni-15Cr 型铁基高温合金力学性能和组织的影响[J]. 金属学报, 1990, 26(1): 30-37.  
GUO Jian-ting. Effect of carbon and Boron on mechanical properties and microstructure of an iron-base superalloy[J]. Acta Metallurgica Sinica, 1990, 26(1): 30-37.
- [2] 郭建亭, 张金岩, 范鹤鸣, 纪世辰, 毕敬. C 和 B 对 GH135 合金力学性能和组织结构的影响[C]//徐志超, 马培立. 高温合金中微量元素的作用与控制. 北京: 冶金工业出版社, 1987: 379-386.  
GUO Jian-ting, ZHANG Jin-yan, FAN He-ming, JI Shi-chen. Effect of carbon and Boron on mechanical properties and microstructure of GH135 alloy[C]//XU Zhi-chao, MA Pei-li. Effect and control of Trace elements in Superalloys. Beijing: Metallurgical Industry Press. 1987: 379-386.
- [3] 邓文, 熊良钺, 郭建亭, 王淑荷, 龙期威. B、Zr 和 Si 对 FeAl 合金微观缺陷的影响[J]. 科学通报, 1994, 39(8): 696-699.  
DENG Wei, XIONG Liang-yue, GUO Jian-ting, WANG Shu-he, LONG Qi-wei. Effect of B、Zr and Si on microdefects in FeAl alloys[J]. Chinese Science Bulletin, 1994, 39(12): 993-996.
- [4] GUO Jian-ting, SUN Chao, TAN Ming-hui, LI Hui, LAI Wan-hui. Effect of alloying element on mechanical properties of Fe<sub>3</sub>Al and FeAl alloys[J]. Acta Metallurgica Sinica: English Edition, 1990, 3(4): 249-255.
- [5] 邓文, 熊良钺, 郭建亭, 王淑荷, 龙期威. 用微合金化和宏合金化改变 Ni<sub>3</sub>Al 合金的晶界结构[J]. 核技术, 1994, 17(10): 587-589.  
DENG Wei, XIONG Liang-yue, GUO Jian-ting, WANG Shu-he, LONG Qi-wei. Improvement of grain-boundary structure in Ni<sub>3</sub>Al alloys by microalloying and macroalloying methods[J]. Nuclear Techniques, 1994, 17(10): 587-589.
- [6] 郭守仁, 卢德忠, 郭建亭, 吴晰. 微量元素对 GH35 合金力学性能的影响[C]//徐志超, 马培立. 高温合金中微量元素的作用与控制. 北京: 冶金工业出版社, 1987: 431-437.  
GUO Shou-ren, LU De-zhong, GUO Jian-ting, WU Xin. Effects of trace elements on the mechanical properties of superalloy GH35[C]//XU Zhi-chao, MA Pei-li. The Effects and Controls of Trace Elements in Superalloys. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1987: 431-473.
- [7] 郭守仁, 范鹤鸣, 卢德忠. C、B、硅对 GH761 合金力学性能和组织的影响[C] //徐志超, 马培立. 高温合金中微量元素的作用与控制. 北京: 冶金工业出版社, 1987: 387-391.  
GUO Shou-ren, FAN He-ming, LU De-zhong. Effect of C、B and Si on Mechanical properties and microstructure of GH761 alloy[C]//XU Zhi-chao, MA Pei-li. Effects and Controls of Trace Elements in Superalloys. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1987: 387-391.
- [8] HONDROS E D, SEAH M P. Physical metallurgy [M]. 3rd ed, Amsterdam, North Holland: physics publishing 1983: 855.
- [9] 郭建亭. 高温合金材料学(下册)[M]. 北京: 科学出版社, 2010.  
GUO Jian-ting. Materials science and engineering for superalloys(III)[M]. Beijing: Science Press, 2010.
- [10] 郭建亭, 张匀, 赵洪恩, 黄荣芳, 陈桂云. 稀土元素对铁-镍-铬基合金力学性能和化学性能的影响[J]. 中国稀土学报, 1987, 5(1): 51-56.  
GUO Jian-ting, ZHANG Yun, ZHAO Hon-gen, HUANG Rong-fang, CHEN Gui-yun. Effect of rare-earth elements on the mechanical properties and chemical properties of a Fe-Ni-Cr system heat resisting alloys[J]. Journal of the Chinese Rare Earth Society, 1987, 5(1): 51-56.
- [11] 郭建亭. 高温合金材料学(上册)[M]. 北京: 科学出版社, 2008.  
GUO Jian-ting. Materials science and engineering for superalloys (I) [M]. Beijing: Science Press, 2008.
- [12] 郭建亭, 殷为民, 金欧. 微量镁对长程有序金属间化合物 Fe<sub>3</sub>Al 和 FeAl 力学性能的影响[J]. 材料工程, 1992, (7/9): 42-47.  
GUO Jian-ting, YIN Wei-min, JIN Ou. Effects of trace Mg on mechanical properties of long-range ordered intermetallic compounds Fe<sub>3</sub>Al and FeAl Journal of Materials Engineering. 1992, (7/9): 42-47.
- [13] 殷为民, 郭建亭, 胡壮麒. Mg 在铸造 Fe<sub>3</sub>Al 合金中的行为及对力学性能的影响[J]. 金属学报, 1993, 29(5): A193-A196.  
YIN wei-min, GUO Jian-ting, HU Zhuan-qi. Behavior of Mg in cast Fe<sub>3</sub>Al and its effect on the mechanical properties[J]. Acta

- Metallurgica Sinica, 1993, 29(5): A193-A196.
- [14] 郭建亭, 师昌绪. 铬和硅对一种 35Ni-15Cr 型铁基高温合金力学性能和组织结构的影响[J]. 金属学报, 1978, 14(4): 348-357. GUO Jian-ting, SHI Chang-xu. The effect of Cr and Si on the mechanical properties and microstructure of an iron-base alloy[J]. Acta Metallurgica Sinica, 1978, 14(4): 348-357.
- [15] 郭建亭, 范鹤鸣, 张金岩, 纪世辰, 毕敬, 王明贤. 硅对 GH135 合金力学性能和组织结构的影响[C]//徐志超, 马培立. 高温合金中微量元素的作用与控制. 北京: 冶金工业出版社, 1978: 412-418. GUO Jian-ting, FAN He-ming, ZHANG Jin-yan, JI Shi-chen, BI Jing, WANG Ming-xian. Effect of Si on the mechanical properties and microstructure of GH2135 alloy[C]//XU Zhi-chao, MA Pei-li. The Effect of Controls of Trace Elements in Superalloys. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1978: 412-418.
- [16] SUN C, HUANG R F, GUO J T, HU Z Q. Sulphur distribution in K24 cast nickel-base superalloy and its influence on mechanical properties[J]. High Temp Technol, 1988, 6(3): 145-148.
- [17] GUO Jian-ting, ZHOU L Z. The effect of phosphorus, sulphur and silicon on segregation solidification and mechanical properties of cast alloy 718[C]//KISSINGER R D, DEYE D J, ANTON D L, CETEL A D, NATHAL M V, POLLOCK T M, WOODFORD D A. Superalloys 1996, Warrendale, Pennsylvania: TMS, 1996: 451-455.
- [18] SUN W R, GUO S R, GUO J T, TONG B Y, YANG Y S, SUN X F, GUAN H R, HU Z Q. The common strengthening effect of phosphorus, sulfur, and silicon in lower contents and a problem of net superalloy[C]//POLLOCK T. M, KISSINGER R D, et al. Superalloys 2000, Pennsylvania: TMS, 2000: 467-476.
- [19] 郭守仁, 宋洪伟, 卢德忠, 孙文儒, 徐岩, 王玉兰, 胡壮麒. 磷在高温合金中的复杂作用[J]. 金属学报, 1990, 35(增刊 2): S18-S23. GUO Shou-ren, SONG Hong-wei, LU De-zhong, SUN Wen-ru, XU Yan, WANG Yu-lan, HU Zhuang-qi. Complicated effects of phosphorus in superalloys[J]. Acta Metallurgica Sinica, 1999, 35(Supple 2): S18-S23.

(编辑 龙怀中)