

# 微量元素磷对 Rene' N4 单晶镍基高温合金组织和性能的影响\*

中国科学院金属研究所 于熙泓 张静华 胡壮麒  
张志亚 李英敖

本文着重研究了微量元素磷(P)对 Rene' N4 单晶镍基高温合金组织和性能的影响。研究表明:随着 P 含量的增加,凝固组织中  $\gamma/\gamma'$  共晶量越来越多,且当 P 含量达 0.056% 时,在  $\gamma/\gamma'$  共晶前沿出现了大量的磷化物共晶;凝固组织的枝晶间距也随着 P 含量的增加而减小。在 850℃/500MPa 条件下,该合金的持久寿命随 P 含量的增加而显著降低;其持久断口的分形维数  $D_f=1.41\pm0.01$ 。

关键词:微量元素 P, 单晶高温合金, 持久性能, 分形维数

## 一、前言

Rene' N4 单晶镍基高温合金是美国通用电气公司专门为铸造单晶叶片在航空燃气涡轮发动机上应用而设计的新一代单晶高温合金,是研制 21 世纪航空发动机叶片材料的理想合金<sup>[1,2]</sup>。

随着高温合金的发展,合金化程度越来越高,凝固偏析也越来越严重,如何减少凝固偏析成为目前一个重大研究课题。中科院金属所的专家们<sup>[3~5]</sup>对铸造高温合金中微量元素行为进行了广泛的研究,取得了重大的成果,并获得了低偏析技术专利。但微量元素 P 对单晶高温合金的影响还未曾见报道。因此,本文的目的就是利

用低偏析技术来研究微量元素 P 对 Rene' N4 单晶镍基高温合金组织和性能的影响,为完善低偏析理论提供实验数据,因而该项目的研究必将具有非常重要的理论意义和现实意义。

## 二、实验方法

本实验所用的试样均采用螺旋选晶法在高速定向凝固炉中控制的单晶试棒,抽拉速度为 4mm/min。采用低偏析技术冶炼出低偏析母合金,然后通过加入不同数量的 Ni-P 中间合金,得到不同 P 含量的试验合金,其化学成分如表 1 所示。

表 1 不同 P 含量试验合金的化学成分 (wt%)

	Al	Ti	Nb	Ta	W	Mo	Cr	Co	S	C	P	Ni
2#	3.72	4.15	0.62	3.94	5.79	1.58	8.9	7.59	<0.003	0.0052	<0.0005	余
4#	3.72	4.15	0.62	3.94	5.79	1.58	8.9	7.59	<0.003	0.0052	0.0054	余
7#	3.72	4.15	0.62	3.94	5.79	1.58	8.9	7.59	<0.003	0.0052	0.056	余

用 S-360 型扫描电镜观察持久样品的断口形貌及用该扫描电镜附件能谱仪对磷共晶进行成分定性分析,凝固组织的观察是在 S-360 型扫描电镜和 MeF3 型光学显微镜上完成的。

断口的分形维数的测量和计算是采用二次电子线扫描曲线法在 IBAS KAT386 型图像分析仪上完成的。

## 三、实验结果与分析

### 1. 微量元素 P 对单晶高温合金凝固组织的影响

Rene' N4 单晶镍基高温合金的凝固组织是由定向生长的树枝晶所组成,其横截面的“+”字偏析花样排列异常整齐,在枝晶间有大量的  $\gamma/\gamma'$  共晶,图 1 是不同 P 含量试验合金的凝固组织。可以看出,随着 P 含量的增

加,枝晶间距明显减小,枝晶间的  $\gamma/\gamma'$  共晶量显著增加,且在  $\gamma/\gamma'$  共晶前沿出现磷化物共晶,图 1d 是 P 含量为 0.056% 的合金中出现的磷化物共晶。经能谱分析表明,该骨架状磷化物共晶为  $Ni_3P$  与基体  $\gamma$  形成的  $Ni_3P/\gamma$  共晶。

### 2. 微量元素 P 对高温持久性能的影响

微量元素 P 对凝固组织的影响决定了 P 对持久性能的影响规律。表 2 为 850℃/500MPa 条件下的持久性能及延伸率。持久性能结果表明:随着 P 含量的增加,高温合金的持久性能显著降低, P 含量对 Rene' N4 单晶镍基高温合金的持久性能有强烈的影响。可见,采用低偏析技术,获得高纯低磷合金,将大大提高合金的力学性能。由表 2 还可以看出,不同 P 含量的试验合金均具有较好的塑性,其持久延伸率均大于 10.0%,且随着 P 含量的增加而升高。从宏观断口上看,均有明显的“颈缩”现象,说明在此条件下的高温持久断裂均属韧性断

\* 该项目为国家自然科学基金资助项目

裂。图2为不同P含量试验合金在850℃/500MPa条件下持久断裂的断口形貌。可见,持久断口主要是由一些具有特定晶体取向的晶面所组成。其中,小方形平面为垂直于应力轴的(001)面,每个小方形平面之间则由具有特定晶向的(110)、(110)和(111)面相连接。图3则说明了(001)面是由在铸造缺陷(缩孔)或 $\gamma/\gamma'$ 共晶前沿的初始显微裂纹形成并扩展而最终形成的小方形平面。可见,裂纹总是在铸造缺陷处和 $\gamma/\gamma'$ 共晶前沿形成并沿(001)面扩展。用图像分析仪测定了三种试验合金的断口分形维数,  $D_f=1.41\pm0.01$ , 说明不同P含量试验合金虽然持久性能有较大差异但断裂方式是相同的。

表2 不同P含量试验合金的持久寿命及持久延伸率

试样号	P含量 (wt%)	持久寿命 (hr)	平均持久 寿命 (hr)	持久延 伸率 (%)	平均持久延 伸率 (%)
2-1#	P<0.0005	255.0	259.2	13.6	12.5
2-2#		224.0		14.0	
2-3#		298.5		10.0	
4-1#	P=0.0054	180.0	194.0	18.4	16.6
4-2#		208.0		14.8	
7-1#	P=0.056	153.8	142.3	19.6	18.6
7-2#		130.7		17.6	

## 四、讨论

### 1. 微量元素P对凝固组织的影响

在单晶镍基高温合金中,弥散分布的细小 $\gamma'$ 相是合金的主要强化相,提高合金中 $\gamma'$ 相体积百分数成为单晶合金设计的指导思想,从而不可避免地提高了合金中Al、Ti元素的含量,使得 $\gamma/\gamma'$ 共晶在高Al、Ti合金中以Al、Ti、Ni为主要成分的液体析出相形式存在。 $\gamma/\gamma'$ 共晶的形成除与Al、Ti合金含量有关外,还与凝固过程中正偏析元素Al、Ti在枝晶间的偏析程度有关。P的加入,降低了合金的终凝温度,扩大了糊状区两相温度区间,使Al、Ti的偏析程度随两相区温度区间的加大而加剧,从而为 $\gamma/\gamma'$ 共晶的形核和长大创造了客观条件, $\gamma/\gamma'$ 共晶量便随着P含量的增加而增加。

微量元素P的偏析行为与Al、Ti元素相似。增加P含量,在促进Al、Ti元素在枝晶间偏析的同时,P本身也在枝晶间大量偏聚,尤其在 $\gamma/\gamma'$ 共晶前沿偏析尤甚,以至于P含量达到形成磷化物共晶的含量,形成了 $Ni_3P/\gamma$ 共晶。

### 2. 微量元素P对高温持久性能的影响

由于在铸态组织中有大量 $\gamma/\gamma'$ 共晶及 $Ni_3P/\gamma$ 共晶的存在,固溶处理也未能完全消除 $\gamma/\gamma'$ 共晶,所以在高温高应力状态下,枝晶间的 $\gamma/\gamma'$ 共晶便和铸造缺陷一起成为裂纹源,显微裂纹几乎总是在缩孔或 $\gamma/\gamma'$ 共晶前沿

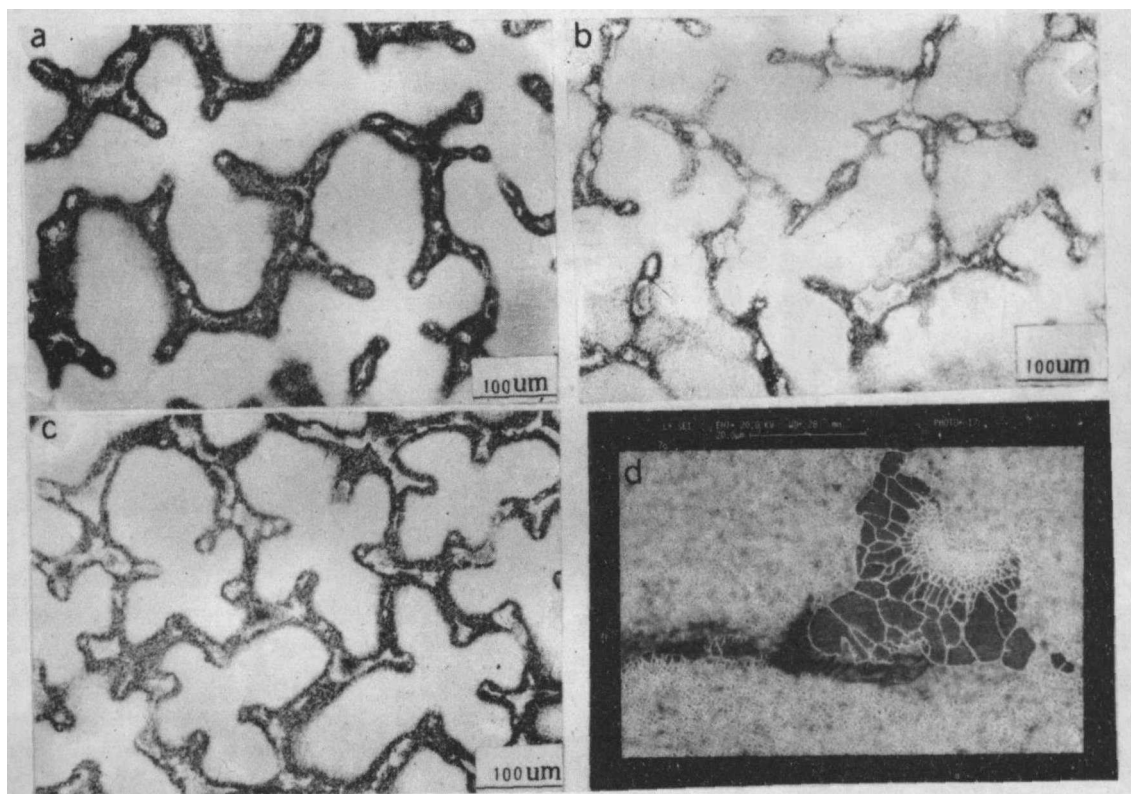


图1 不同P含量试验合金的凝固组织

(a) P<0.0005%; (b) P=0.0054%; (c) P=0.056%

(d) P含量为0.056%合金中的 $Ni_3P/\gamma$ 共晶

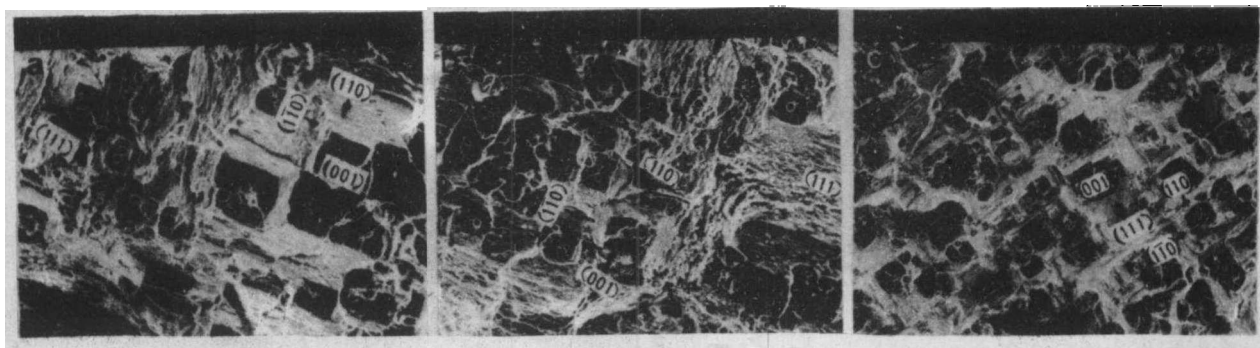


图2 不同P含量试样的断口形貌  
(a)  $P < 0.0005\%$ ; (b)  $P = 0.0054\%$ ; (c)  $P = 0.056\%$

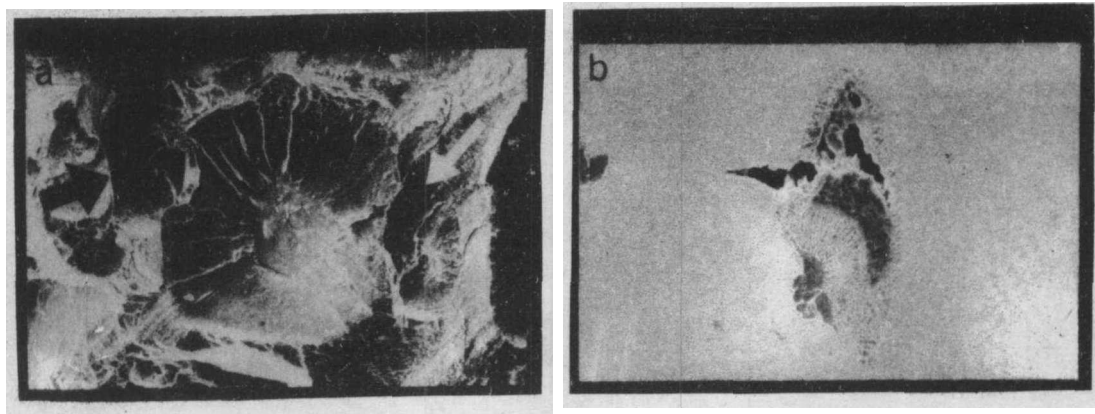


图3 裂纹在缩孔(a)(箭头所示)和 $\gamma/\gamma'$ 共晶前沿处(b)形成和扩展 条件:  $850^\circ\text{C}/500\text{MPa}$

形成(见图3),然后沿着垂直于应力轴的(001)面穿过 $\gamma'$ 粒子而各向异性地沿某些晶面扩展,在(001)面形成小方形平面,而小方形平面之间则由具有高度晶体取向的(110)和(1 $\bar{1}$ 0)面连接,最后导致沿{111}面的剪切断裂。微量元素P的增加,一方面增加了 $\gamma/\gamma'$ 共晶含量,增加了合金中的裂纹源,导致其持久性能降低;另一方面,枝晶间距的减小,相当于多晶体中细化了晶粒,提高了塑性,故持久延伸率随P含量增加而增加,标距处截面积越来越小,使得断裂应力增大,从而导致了大应力断裂,使断口表面的单一(001)小方形平面的面积随P含量的增加而减小。这与文献[6]中大应力断裂时小方形平面较小而在小应力状态下小方形平面较大的结论一致。

## 五、结 论

1. 微量元素P对Rene' N4单晶镍基高温合金的凝固组织有影响。随着P含量的增加,枝晶间 $\gamma/\gamma'$ 共晶量增加,枝晶间距减小,并在 $P = 0.056\%$ 时出现 $\text{Ni}_3\text{P}/\gamma$ 共晶。

2. 微量元素P显著影响Rene' N4单晶镍基高温合

金的持久性能。随着P含量的增加,显著降低持久性能,但提高合金的持久延伸率。

3. 持久断口主要由一些具有特定晶向的晶面所组成,断口的分形维数 $D_f = 1.41 \pm 0.01$ 。微量元素P含量对断裂方式无影响。

## 参考文献

1. T. P. Gabb, J. Gayda and R. V. Miner, Metall. Trans. A, Vol. 17A, 1986, P497
2. R. V. Miner, R. C. Voigt, J. Gayda and T. P. Gabb, Metall. Trans. A, Vol. 17A, 1986, P491
3. Yaoxiao Zhu, Shunnan Zhang, Tianxiang Zhang, Jinghua Zhang, Zhuangqi Hu, Xishan Xie and Chang xu Shi, Superalloys, ed by S. D. Antolovich et al., The Minerals, Metals & Materials Society, 1992, P145
4. 李英敏等, 材料科学进展, No. 1, 1993, P1
5. 郭守仁, 范鹤鸣, 卢德忠, 《金属学报》, Vol. 24, 1988, PA29
6. S. H. Ai, V. Lupinac and Maldini, Scripta Metall. et Metal. Vol. 26, 1992, P579