

# P 在 DD6 单晶高温合金中的存在形态和作用

杨金侠, 李金国, 金涛, 孙晓峰, 胡壮麒

(中国科学院金属研究所, 辽宁 沈阳 110016)

**摘要:** 使用扫描电镜和俄歇能谱仪研究了 P 在 DD6 单晶中的分布状态及其对 DD6 合金力学性能的影响。结果表明: P 质量分数在 0.1% 以上时, 在 DD6 单晶合金中形成了 P 偏聚区, P 偏聚时吸引 Cr、Mo 和 Nb 等元素, 排斥  $\gamma'$  的主形成元素 Al, 使界面附近  $\gamma'$  贫乏, 形成  $\gamma'$  贫化区。P 含量在 0.01% 时, 在低温淬断的断口上检测到 O、P 和 S 等元素。P 减弱合金中的界面结合强度; 随着 P 含量增加, DD6 合金的持久性能和抗拉伸性能下降。

**关键词:** 高温合金; 偏析; 磷; 持久性能; 拉伸性能

中图分类号: TG146.1<sup>+</sup>5

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)05-1253-04

P 是高温合金中不可避免的杂质或微量元素之一。早期普遍认为 P 是高温合金中的有害元素<sup>[1,2]</sup>。以后虽然有人仍认为 P 为有害元素, 但认为相关的研究并不充分。已有研究表明, P 的作用具有两重性<sup>[3-6]</sup>。孙文儒认为, P 在变形高温合金 GH761 和 IN738 凝固过程中发生偏析, 但控制 P 含量适当时对变形高温合金有利<sup>[3,4]</sup>。徐岩发现适量的 P 能够提高铸造高温合金 M2 的持久性能, 适量的 P 通过抑制晶界扩散, 改善持久断裂方式来提高 M2 合金的持久性能; P 过高和过低对合金持久性能都不利<sup>[5,6]</sup>。但未见 P 对铸造高温合金 K17G 的持久性能有利<sup>[7]</sup>。

关于 P 在合金中的存在状态已有一些研究成果。虽然因含量较高主要体现在有害性方面, 但值得借鉴。归纳为三方面: (1) P 在 Fe 中和钢中晶界上的驻留导致了晶界结合性降低, 引起晶界弱化<sup>[8-10]</sup>。(2) 作为杂质原子, P 原子在 Ni-Sb、Ni-P 和 Ni-Sn 等二元系合金中与合金原子 Cr 相互吸引, 在晶界上产生共偏析。同时提出了 P 原子和合金原子之间吸引促进偏析, 排斥阻碍偏析的机制。在 Fe-Ti-P 合金中增加 Ti 含量会降低 P 在晶界的浓度及晶间断裂趋势, 在 Fe-P 合金中 V 不影响 P 在晶界偏析, 但 V 的碳化物阻碍 P 向晶界扩散<sup>[10-15]</sup>。(3) P 偏聚在晶界, 并进入 Cr 的碳化物中, 起到净化晶界作用。P 在 PE16 高温合金的晶界上发生偏聚<sup>[16-18]</sup>。实际上, 大多数高温合金中 P 含量都是控制在 0.01% 以下的, 考虑到它的有害性, 一般认为越低越好。遗憾的是, 虽然普遍推测 P 在高温合金的晶界和界面上偏聚, 但是 P 在高温合金中含量很低, 有

时到 0.01% 以下, 甚至更低到 0.001% 以下, 即使偏聚, 也只是微米级甚至纳米级的微区, 由于测试水平和显微分析技术的局限, 使得 P 在高温合金中的存在形式和分布特征至今不清楚。P 的存在状态及其对界面的作用机制也不明确。

本实验通过二次离子质谱仪、俄歇能谱仪、场发射扫描电镜等分析手段, 研究单晶高温合金中 P 在枝晶间区、共晶界面及亚晶界上的分布状态、存在位置及界面产物形态。采用场发射扫描电镜, 借助断口观察和成分分析, 研究高温合金中 P 对界面结合强度的影响。通过测试不同 P 含量的高温合金的持久和拉伸性能, 研究 P 对高温合金力学性能的影响机制。为高温合金化学成分和组织结构的优化设计提供理论参考, 为高温合金的失效分析和断裂机制的研究奠定基础。

## 1 实验

实验合金为第 2 代单晶高温合金 DD6, 含有 Ni、Cr、Ta、Re、Co、W、Mo、Al、Nb 和 Hf 等金属元素, 还含有 C、B、Ti 等微量元素及 Fe、C、O、N、S、P 和 Si 等杂质元素, 余量为 Ni (表 1)。

在真空感应炉中熔炼母合金。分别按配比 0.01%、0.05%、0.1%、0.3% 和 0.5% 添加 O、N、S 和 P。在单晶生长炉中制备单晶试样和定向凝固试样。用 CS 分析仪测定 S 含量, 用 TC-436 氧氮测定仪测定 O 和 N 含量, 采用化学分析法和光谱法分析合金的化学成分。

采用  $\text{CuSO}_4$  腐蚀液对金相试样进行腐蚀, 腐蚀液组分与配比为 44%  $\text{CuSO}_4$  + 33%  $\text{HCl}$  + 23%  $\text{H}_2\text{O}$ ; 通

收稿日期: 2015-04-09

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(2010CB631200, 2010CB631206)

作者简介: 杨金侠, 女, 1970 年生, 博士, 副教授, 中国科学院金属研究所, 辽宁 沈阳 110016, 电话: 024-23971787, E-mail: jxyang@imr.ac.cn

表1 DD6单晶合金的化学成分  
Table 1 Chemical compositions of SC DD6 (wt%)

Cr	Co	W	Mo	Al	Nb	Ta	Re	Hf	Ti	B	C	Zr	Fe	S	P	O	N	Ni
4.37	8.95	7.5	2.02	5.72	1.05	6.7	2.02	0.09	0.022	0.01	0.03	<0.005	0.03	0.001	0.002	0.0005	0.001	Bal.

过金相显微镜、电子探针、俄歇能谱仪、二次离子质谱仪和场发射扫描电镜，观察O、N、S、P及Ni、Ta、Re、Cr、Co、W、Mo、Al、Nb、Hf、B、Zr、Fe、C和Si在高温合金中存在状态与分布。分别按行业标准HB2591-S034和HB2591-S034加工成持久和拉伸试样。室温拉伸在SANS-CMT5205型电子万能试验机上进行。持久试验在FC-20型高温持久试验机上进行。试验期间温度波动在± 2 °C，形变量测量精度为10<sup>-4</sup>。

## 2 结果与讨论

P含量在0.1%以上时，在DD6单晶合金中形成了偏聚区(图1)。图1b~1d富P区在二次电子像上显黑色，主要位于共晶附近(图1a中箭头所示)和疏松附近(图1d)，形状不规则，有沿界面长成膜状和片状的趋势，周围是灰白色γ基体，也称γ'贫化区。图1b和1c显示，由于形成了P富集区，枝晶界面和γ'/γ共晶与γ基体界面的组织结构与形态发生了明显改变。在高温时，晶界是合金强度的薄弱区域，单晶高温合金没有晶界，但存

在界面，如亚晶界、枝晶间区、小角度晶界等，这些界面是单晶高温合金在高温下服役时裂纹的起源地和快速扩展路径。因此，P在界面上的偏聚将影响界面的结合性，对裂纹的发生和扩展具有促进作用。

P偏聚时，合金中主元素与之发生协同作用。图2是由电子探针获得的添加0.1%P单晶中包含富P区在内的某微区面扫描。结果显示，偏聚区内P、Cr、Nb和Mo含量较高(图2b~2e)，而Al贫乏(图2f)。可见P偏聚时吸引Cr、Mo和Nb等元素，排斥γ'的主形成元素Al，使界面附近γ'贫乏，形成γ'贫化区。这种γ'贫化区削弱合金中的界面结合强度，对合金强度，尤其高温强度不利。

P含量在0.01%时，使用场发射扫描电镜，在低温淬断的断口表面没有观察到O、P和S的分布区。使用俄歇能谱仪在低温淬断的断口上检测到O、P和S等元素，图3为用俄歇能谱仪在低温淬断的断口上检测到O、P和S等元素的线扫描谱线。可见，微量P偏聚在DD6单晶的界面上，对合金的断裂具有一定的促进作用。

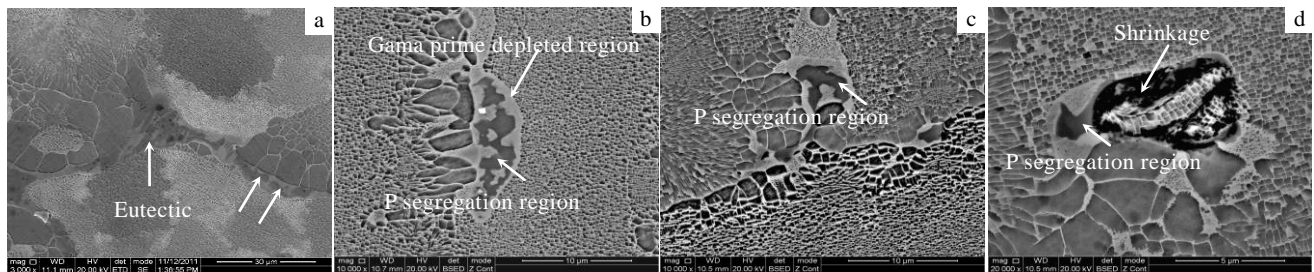


图1 P含量在0.1%以上时合金中不同位置的P偏析

Fig.1 P segregation region at different sites in the alloy with excess 0.1%P: (a) around the eutectic, (b) in the interdendritic region, (c) at the interface, and (d) shrinkage

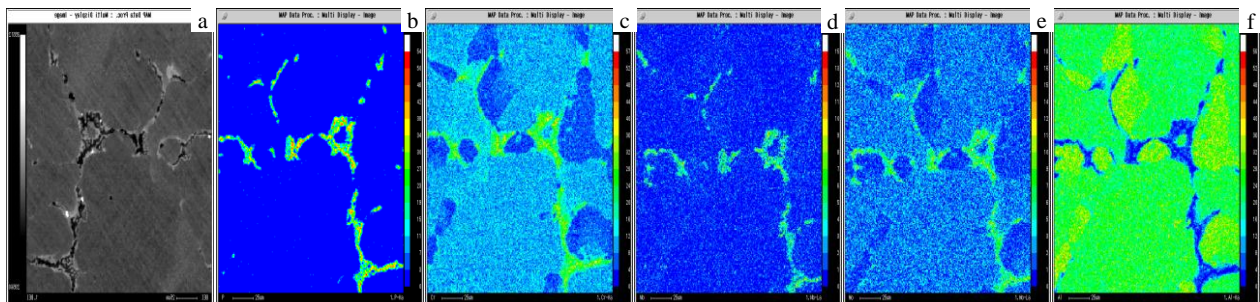


图2 含0.1%P单晶合金中微区内元素面分布(EPMA)

Fig.2 Area distribution of elements in micro-area of single crystal alloy with 0.1% P: (a) SEM image, (b) P, (c) Cr, (d) Nb, (e) Mo, and (f) Al

实验合金的力学性能与 P 含量之间有一定关联, 如图 4a 所示, 随着 P 含量的增加, 合金的持久性能下降。P 含量达到 0.3% 及其以上时, 合金在 980 °C/250 MPa 实验条件下的持久寿命接近于 0。此外, 合金的室温拉伸性能也随 P 含量的增加而下降, 见图 4b。

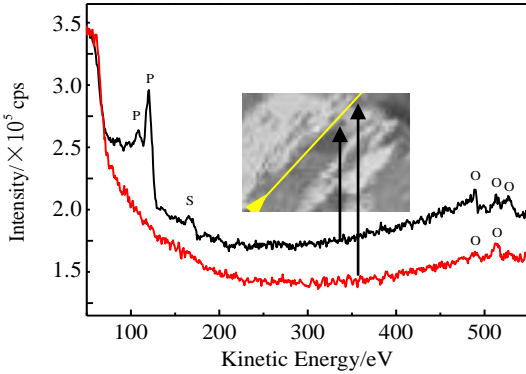


图 3 P 含量在 0.01% 时单晶合金低温断口上微量元素的线扫描谱线  
Fig.3 Line distribution of rare elements at the fracture surface of single crystal alloy with 0.01% P

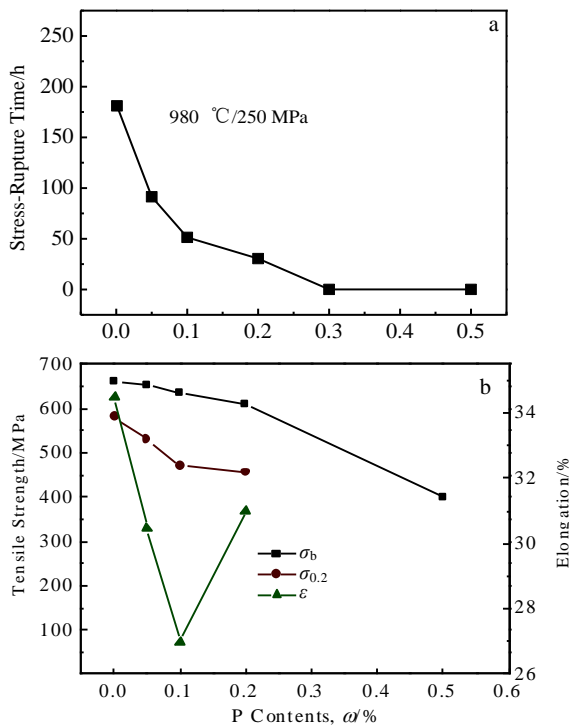


图 4 DD6 单晶的持久性能随 P 含量的变化曲线  
Fig.4 Variation of mechanical properties with P contents: (a) stress-rupture time and (b) tensile properties

1) P 含量在 0.1% 以上时, 在 DD6 单晶合金中形成了 P 的偏聚区, P 偏聚时吸引 Cr、Mo 和 Nb 等元素, 排斥  $\gamma'$  的主形成元素 Al, 使界面附近  $\gamma'$  贫乏, 形成  $\gamma'$  贫化区。

2) P 含量在 0.01% 时, 在低温淬断的断口上检测到 O、P 和 S 等元素。P 减弱合金中的界面结合强度; 随着 P 含量增加, DD6 合金的持久性能和拉伸性能下降。

参考文献 References

[1] Liu Kui (刘奎). *Dissertation for Master* (硕士论文)[D]. Shenyang: Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, 1993  
[2] Bieber C G, Decker R F. *Trans AIME*[J], 1961, 221: 629  
[3] Sun Wenru (孙文儒), Guo Shouren (郭守仁), Guo Jianing (郭建亭). *Acta Metall Sin* (金属学报)[J], 1995, 31: 346  
[4] Sun Wenru (孙文儒). *Thesis for Doctorate* (博士论文)[D]. Shenyang: Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, 1996  
[5] Xu Yan (徐岩), Tan Minhui (谭明晖), Lu Dezhang (卢德章) et al. *Acta Metall Sin* (金属学报)[J], 2000, 36: 12  
[6] Xu Yan (徐岩). *Thesis for Doctorate* (博士论文)[D]. Shenyang: Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, 2000  
[7] Guo S R, Song H W, Lu D Z. *Acta Metall Sin*[J], 1996: 35(S1): 18  
[8] Macmahon C J. *Materials Science and Engineering A*[J], 1976, 25: 233  
[9] Mulford R A, Jr Macmahon C J, Pope D P et al. *Metall Trans A* [J], 1976, 7: 1269  
[10] Briant C L. *Script Metall*[J], 1987, 21: 71  
[11] Guttman M. *Surface Science*[J], 1975, 53: 213  
[12] Ohtani H, Feng H C, Macmahon C J. *Metall Trans A*[J], 1976, 7: 87  
[13] Grabke H J, Moller R, Erhart H et al. *Surface Science*[J], 1987, 10: 202  
[14] Yamaraka K. *Mater Sci Tech*[J], 1994, 7: 385  
[15] Nottleship D J, Wild P K. *Philos Mag Lett*[J], 1994, 70: 189  
[16] Yang Jinxia (杨金侠), Zheng Qi (郑启), Sun Xiaofeng (孙晓峰) et al. *Acta Metall Sin* (金属学报)[J], 2010, 46: 1511  
[17] Song H Y, Zhang S H, Lan L Y et al. *Acta Metallurgica Sinica*[J], 2013, 26(4): 390  
[18] Guo Y, Wang B H, Hou S F. *Acta Metallurgica Sinica*[J], 2013, 26(3): 307

3 结 论

## Distribution and Roles of P in DD6 Alloy

Yang Jinxia, Li Jinguo, Jin Tao, Sun Xiaofeng, Hu Zhuangqi

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

**Abstract:** The distribution of P and its effects on the mechanical properties of DD6 alloy were studied by SEM and AES. Results show that when P contents exceed 0.1%, Cr, Nb and Mo are segregated together while Al is rare in the region of P segregation. The region without  $\gamma'$  is formed around the region of P segregation. However, when the content of P is 0.01%, they are segregated in the ruptured interface although O, P and S are the rare elements. The segregation of P degenerates the interfacial strength. In addition, the stress-rupture properties and tensile properties decline with the increase of P.

**Key words:** superalloy; segregation; P; stress-rupture properties; tensile properties

---

Corresponding author: Yang Jinxia, Ph. D., Associate Professor, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, P. R. China, Tel 0086-24-23971787, E-mail: jxyang@imr.ac.cn