

# B、P 对一种 700 °C 超超临界汽轮机用高温合金 微观组织和力学性能的影响

肖旋<sup>1</sup>, 杨成<sup>1,2</sup>, 秦学智<sup>2</sup>, 周艳文<sup>3</sup>, 郭建亭<sup>2</sup>, 周兰章<sup>2</sup>

(1. 沈阳理工大学, 辽宁 沈阳 110159)

(2. 中国科学院金属研究所, 辽宁 沈阳 110016)

(3. 辽宁科技大学, 辽宁 鞍山 114051)

**摘要:** 研究了 B、P 对一种新型 700 °C 超超临界燃煤发电汽轮机用镍铁基变形高温合金 GH2107 微观组织及力学性能的影响。结果表明: 合金中析出相主要为  $\gamma'$  相、 $M_3B_2$  硼化物、MC 和  $M_{23}C_6$  碳化物。B 抑制合金中  $M_{23}C_6$  的析出和长大, 阻止晶界粗化, 并通过提高晶界结合力和阻碍晶间裂纹萌生来强化合金。P 促进  $M_{23}C_6$  析出和长大, 助长晶界粗化, 但是 P 能抑制裂纹在试样表面萌生和扩展, P 原子团还会阻碍晶界滑动与位错滑移。室温下, B、P 对晶界的强化作用较弱, 晶界为薄弱区, 而在高温下, B、P 对晶界起到了很好的强化作用。当 B 含量过高时, 将与 P 产生竞争偏析, 降低合金的抗拉伸强度和持久寿命。

**关键词:** 700 °C 超超临界; 镍铁基高温合金; B; P; 微观组织; 力学性能

中图分类号: TG111.8

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)04-1136-07

B 在高温合金当中被广泛地用作微合金化元素, B 原子会增强晶界的结合力, 提高合金的力学性能<sup>[1,2]</sup>。而 P 在早期的研究当中一直被认为是一种有害的杂质元素, 然而近期发现 P 对于一些变形高温合金的持久性能有益。在胡、孙等的文献当中<sup>[3-5]</sup>, 大量介绍了加入不同含量 P 对合金性能的影响。可见, B 或 P 的微合金化很受高温合金研究者重视并被广泛利用, 但是截止目前, 研究 B 与 P 之间的相互作用及其对合金组织和性能影响的文献较少。

GH2107 合金是一种镍铁基变形高温合金, 具有良好的塑韧性和冷热疲劳性能, 持久蠕变性能优异, 现已被确定为我国 700 °C 超超临界燃煤发电机组汽轮机高中压转子唯一具有自主知识产权的候选材料。该合金添加 4% 的 W+Mo 进行固溶强化, 添加多于 3% 的 Al+Ti 析出  $\gamma'$  相进行沉淀强化<sup>[6]</sup>。与国外 700 °C 超超临界用 CCA617 和 IN740 合金相比, 该合金不含昂贵的重金属元素 Co, 并加入了约 34% 的 Fe, 成本低、性能好, 具有广泛的应用前景。本实验主要研究了 B 和 P 及其相互作用对镍铁基变形高温合金 GH2107 微观组织和力学性能的影响。

## 1 实验

收稿日期: 2016-04-13

基金项目: 国家自然科学基金(51001101, 51172101)

作者简介: 肖旋, 女, 1966 年生, 博士, 副教授, 沈阳理工大学材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110159, 电话: 024-83971920, E-mail: xiaoxuan1029@163.com

实验采用的镍铁基变形高温合金的名义成分(质量分数, %)为: C 0.05, Cr 15, Ni 40, Mo+W 4, Al+Ti 3.3, Fe 余量。采用 25 kg 真空感应炉浇注成 3 种不同成分合金锭 Alloy 1~3, 如表 1 所示。Alloy 1 中 B 和 P 含量分别为 0.013% 和 0, Alloy 2 中分别为 0.012% 和 0.024%, Alloy 3 中分别为 0.005% 和 0.024%。合金锭开坯锻造成截面为 30 mm×30 mm 的方坯, 然后轧制成  $\Phi 16$  mm 的棒材, 锻造和轧制温度均为 1170 °C。随后进行标准热处理, 制度为 1150 °C 保温 2 h、空冷+780 °C 保温 24 h、空冷。室温拉伸试验在 AG-100KNG 试验机上进行, 700 °C 拉伸试验在 AG-X250KN 试验机上进行, 持久试验在 CSS-3905 蠕变试验机上进行。

采用 Hitachi S-3400N 型和 FEI Inspect F50 型扫描电镜 (SEM) 观察合金组织。样品采用化学腐蚀, 腐蚀剂为 100 mL H<sub>2</sub>O+50 mL HCl+5 g FeCl<sub>3</sub>。采用 FEI Tecnai G<sup>2</sup> 透射电镜 (TEM)、选区电子衍射 (SADP) 和能谱 (EDS) 相结合的方式对合金析出相进行鉴定。TEM 样品采用双喷减薄工艺制备, 双喷液为 10% 高氯酸+90% 乙醇 (体积分数)。

## 2 结果与讨论

表 1 合金实测成分

Table 1 Composition of the alloys (wt%)

Sample	Cr	Ni	Mo+W	Al+Ti	B	P	Fe
Alloy 1	14.91	40.3	3.90	3.26	0.013	-	Bal.
Alloy 2	15.03	40.0	3.91	3.23	0.012	0.024	Bal.
Alloy 3	15.08	40.0	3.95	3.39	0.005	0.024	Bal.

2.1 微观组织

图 1 为标准热处理态 GH2107 合金的微观组织。可见, B 和 P 含量的变化对合金晶粒度影响不大, 晶粒分布不均匀, 平均粒径均约为 80 μm, 晶粒内部存在大量的退火孪晶<sup>[7]</sup>。合金的主要组成相为 γ 基体、γ' 相、硼化物、碳化物, 还有微量碳氮化物(图 1a~1c)。经 TEM 衍射斑点鉴定, 分布在合金内椭球状的碳化物为 MC (图 2a), 分布在晶界上颗粒状的碳化物为 M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> (图 2b)。

高倍下的 SEM 背散射电子像观察(图 1d-1f)表

明, 在各合金晶界附近析出的不均匀分布相为 M<sub>3</sub>B<sub>2</sub> 硼化物<sup>[6]</sup>和 MC 碳化物。B 含量为 0.013% 的 Alloy 1 和 0.012% 的 Alloy 2 在晶界附近都析出了大量的 M<sub>3</sub>B<sub>2</sub> 硼化物, 后者(P 含量为 0.024%)析出量比前者(不含 P)更大。主要原因是, P 和 B 元素产生了竞争偏析, 加剧了硼化物在晶界附近的析出<sup>[8]</sup>; 另外, P 和 B 原子都在晶界处偏聚, P 原子占据空位等缺陷位置后势必减少 B 原子的偏聚位置, 从而促进硼化物的析出; 最后, P 在空位处偏聚会降低晶界能, 也有利于硼化物的析出。在 Alloy 3 中, B 和 P 含量分别为 0.005% 和 0.024%, 较低的 B 含量减弱了 P 和 B 之间的竞争偏析作用, 因此只有微量硼化物析出。

相比于无 P 的 Alloy 1 (图 1g), 含 0.024%P 的 Alloy 2 (图 1h)晶界发生了粗化, 这是由于在晶界偏聚的 P 会降低晶界表面的自由能和张力, 从而降低了 M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> 碳化物的形核半径并且增大了其与基体的润湿角, 所以提高了形核率, 使更多的 M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> 析出<sup>[9,10]</sup>。另外, P 和 C 在晶界的偏析同样也存在着竞争关系, P

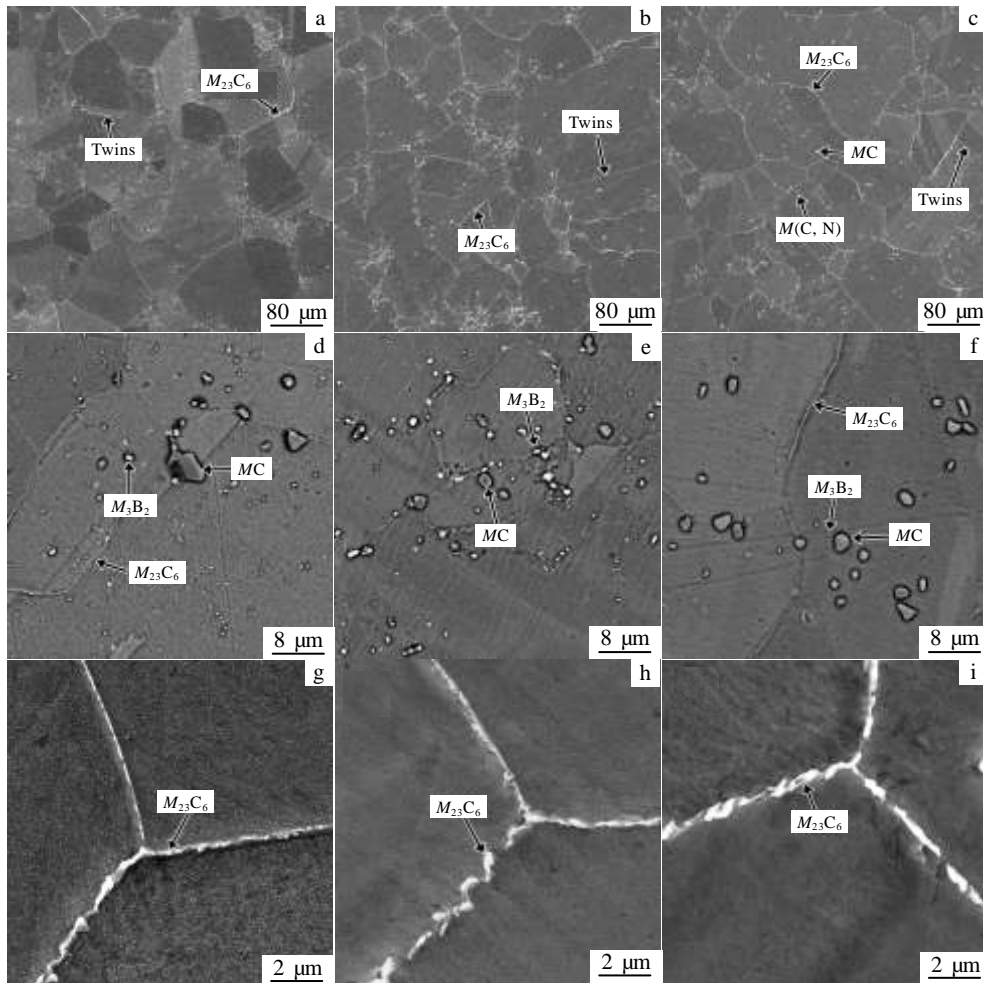


图 1 3 种合金的微观组织

Fig.1 Microstructures of three alloys: (a, d, g) Alloy 1, (b, e, h) Alloy 2, and (c, f, i) Alloy 3

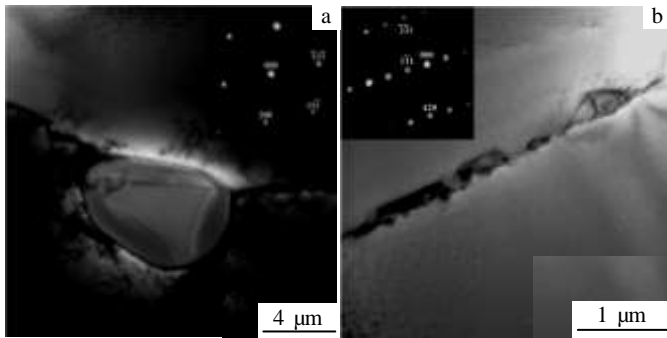


图 2 碳化物的 TEM 形貌及 SAED 花样

Fig.2 TEM images and SAED patterns of carbides: (a) MC and (b)  $M_{23}C_6$

在晶界偏析会降低 C 的浓度，有利于含 C 量较低的  $M_{23}C_6$  碳化物析出<sup>[4]</sup>。由以上分析可见，P 的加入会促进  $M_{23}C_6$  析出与长大，并使晶界粗化。另外，B 元素富集在  $M_{23}C_6$  与基体界面上，会抑制  $M_{23}C_6$  的生长<sup>[11]</sup>，因此，Alloy 3 中 B 含量降低后， $M_{23}C_6$  的析出与长大加速，也促进了晶界粗化与连续分布（图 1i）。

图 3 为 3 种合金中的  $\gamma'$  相，形貌都呈椭球形。Alloy 1 和 Alloy 2 中的  $\gamma'$  相尺寸约 40 nm，而 Alloy 3 中的约 28 nm。Al 和 Ti 是  $\gamma'$  相的主要形成元素，因此 (Al+Ti)% 与 Al/Ti 应该是影响  $\gamma'$  相的主要因素。Alloy 3 的 (Al+Ti)% 和 Al/Ti 均高于 Alloy 1 和 Alloy 2（表 1），这可能是其  $\gamma'$  相尺寸较小的重要原因：在  $\gamma'$  相体积分数相近的

情况下，较大的 (Al+Ti)% 与 Al/Ti 对应较高的形核率，较高的形核率导致较多的颗粒数量，较小的颗粒尺寸。

### 2.2 拉伸性能

表 2 给出了 3 种合金的室温和 700 °C 拉伸性能。通过对比可知，合金的室温塑性随着 B 含量升高而增加（表 1 和表 2）。Alloy 1~3 的强度较为接近，表明 P 的添加对强度影响并不明显。

图 4 为室温下拉伸断口的宏观形貌，3 种合金的断裂方式均为沿晶断裂，形貌相差不大，高倍下发现晶粒之间都含有二次裂纹。相对于 Alloy 3，Alloy 1 和 Alloy 2 断面晶粒上韧窝数量更多，暗示后者的室温塑性优于前者与较高的 B 含量导致较多的韧窝有关。

图 5 是 700 °C 下的拉伸断口形貌，从宏观断口来看合金的主要断裂方式为穿晶断裂。Alloy 1 的断面很平整（图 5a），Alloy 2 断面粗糙不平（图 5b），Alloy 3 介于 Alloy 1 和 Alloy 2 之间（图 5c）。高倍下观察可见，Alloy 1 为完全的穿晶断裂，断面上存在小韧窝（图 5d），B 元素对晶界的强化作用主要体现在提高了晶界的结合力并阻碍晶间裂纹的萌生<sup>[12]</sup>。Alloy 2 中加入 P 后，与 B 产生竞争偏析，弱化了后者对晶界的强化作用，因此表现为穿晶与沿晶的混合型断裂，断面上也存在小韧窝，并有沿滑移面开裂的趋势（图 5e）。在 Alloy 3 中，虽然 B 含量低，B 与 P 的竞争减弱了，但是 B 的降低直接损害其强化作用，导致晶界结合力变弱，因此也呈混合型断裂。相对于 Alloy 1 和 Alloy 2，Alloy 3 中的韧窝大、多且深（图 5f）。

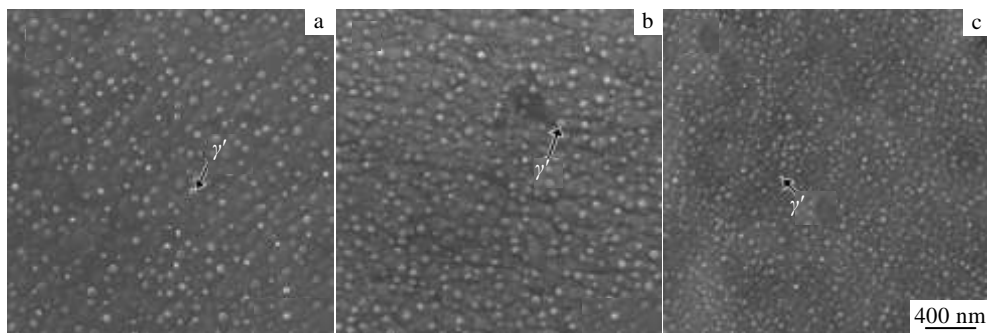


图 3 3 种合金  $\gamma'$  相的形貌

Fig.3 SEM images of  $\gamma'$  phase for three alloys: (a) Alloy 1, (b) Alloy 2, and (c) Alloy 3

表 2 3 种合金在室温和 700 °C 时的拉伸性能

Table 2 Tensile properties of three alloys tested at room temperature (RT) and 700 °C

Sample	$\sigma_b$ /MPa		$\sigma_{0.2}$ /MPa		$\delta$ /%		$\Psi$ /%	
	RT	700 °C	RT	700 °C	RT	700 °C	RT	700 °C
Alloy 1	1020	710	485	490	26	39	31	43
Alloy 2	955	705	475	480	26	41	30	45
Alloy 3	996	725	510	508	22	43	26	41

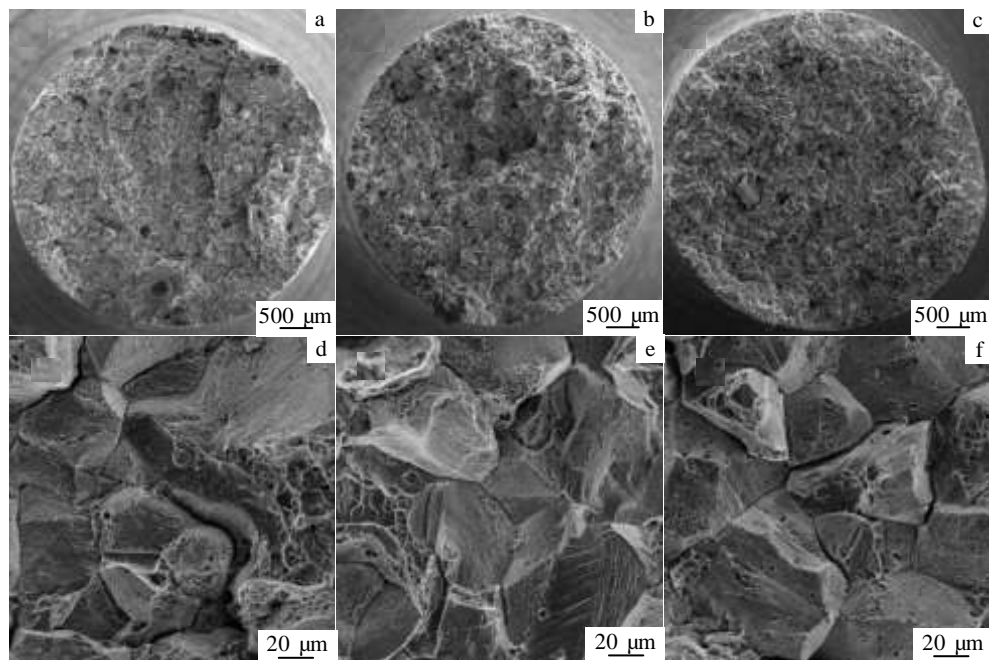


图 4 3 种合金的室温拉伸断口形貌

Fig.4 SEM fractographs of Alloy 1 (a, d), Alloy 2 (b, e) and Alloy 3 (c, f) after tensile rupture at room temperature

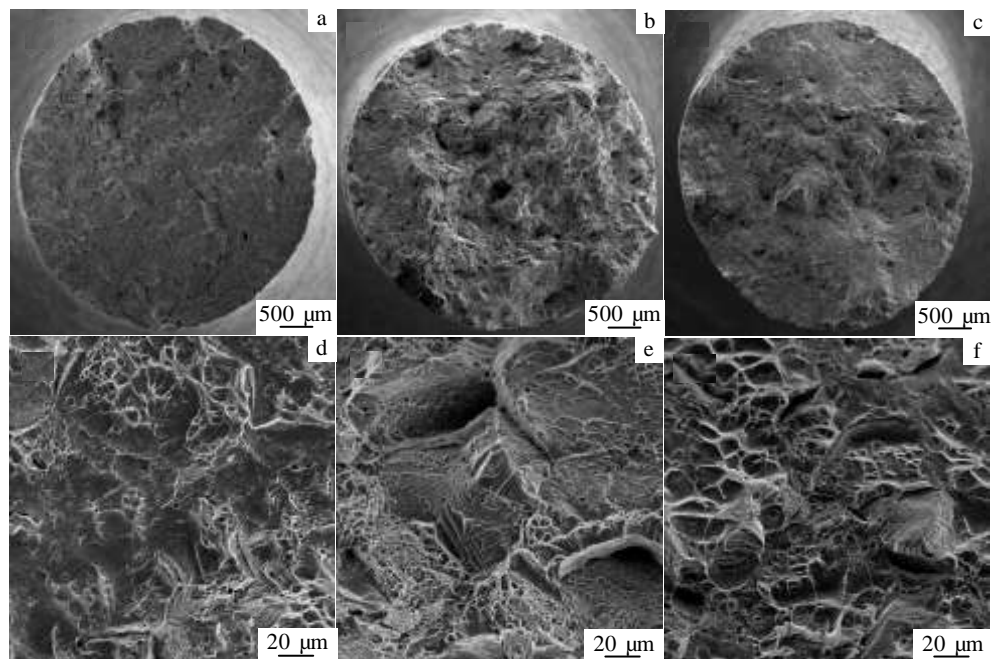


图 5 3 种试样在 700 °C 下的拉伸断口形貌

Fig.5 SEM fractographs of Alloy 1 (a, d), Alloy 2 (b, e) and Alloy 3 (c, f) after tensile rupture at 700 °C

综合来看, 室温下, 晶界为薄弱区, 合金主要是沿晶断裂, 说明 B、P 强化晶界的效果较弱。然而, 在 700 °C 下, B 和 P 对晶界起到了很好的强化作用, 使得晶界不易开裂, 合金由沿晶断裂转变为穿晶断裂。

### 2.3 持久性能

表 3 为合金在 700 °C/425、400 MPa 下的持久性能。Alloy 1 和 Alloy 2 的持久寿命低于 Alloy 3, 可能与较高的 B 含量导致较多的硼化物析出有关。硼化物

的析出导致合金中 B 元素含量降低，弱化了其对晶界的强化作用，并且硼化物的尺寸较大时也会促进裂纹的萌生及扩展，这两方面的原因都会使合金的持久寿命下降。郭等人<sup>[13]</sup>也曾指出少量的硼化物析出有利于合金的力学性能，但如果析出量大，呈条带分布，会降低合金的持久性能。另外，P 原子团可以对裂纹及位错运动产生拖拽作用，降低位错运动与裂纹扩展的速度<sup>[14]</sup>，所以加入 P 后的 Alloy 2 持久寿命要高于 Alloy 1。

图 6 为 3 种合金在 700 °C/400 MPa 下持久拉伸的断口形貌和纵截面微观组织。可见，断裂过程均为裂纹萌生、扩展，形成混晶（穿晶与沿晶）断裂区，接着，混晶断裂区扩展，断面受力面积不断减小，应力不断增大，最后试样被瞬间拉断，形成穿晶瞬断区。

观察 Alloy 1 的断口形貌（图 6a）发现，混晶断裂在 1 处产生并逐渐扩展，随后 2 处形成穿晶断裂区

发生断裂。这说明，Alloy 1 在持久实验过程中，裂纹主要是在试样表面萌生、扩展，最后导致断裂的。观察 Alloy 2（图 6b）和 Alloy 3（图 6c）的断口形貌发现，混晶断裂倾向于靠近试样中心产生，随后发生扩展，最后在 2 处即四周外缘形成穿晶断裂区发生断裂。即，Alloy 2 和 Alloy 3 的裂纹是倾向于在合金内部萌生的。Alloy 1 的晶粒明显有被拉长的趋势（图 6d），主要是因为 Alloy 1 没有添加 P，缺乏 P 原子气团的拖拽作用，位错很容易开动，从而导致晶粒变形<sup>[15]</sup>。随着 P 的加入，对位错运动的阻碍作用增大，因此 Alloy 2 和 Alloy 3 的晶粒变形相对较小（图 6e、6f）。B 和 P 对晶界都有强化作用，相对于 P 形成原子团来钉扎晶界阻碍其滑动<sup>[15]</sup>，B 则主要起到提高晶界结合力的作用<sup>[12]</sup>。Alloy 1 晶界处的裂纹较小（图 6d），与 B 和 P 对晶界的强化作用密切相关。Alloy 2 在晶界处产生了大裂纹（图 6e），是由 B 与 P 产生竞争偏析促进大量硼化物析出导致的。Alloy 3 含 B 量低，晶界容易开裂，因而也形成了大裂纹（图 6f）。

图 7 为 3 种合金断口的近表面纵截面，可见，相对于 Alloy 1，Alloy 2 和 Alloy 3 的表面裂纹数量少，尺寸小。与图 6d、6e、6f 中晶界开裂对照，再次证实 Alloy 1 中的裂纹更倾向于萌生在合金表面，而 Alloy 2 和 Alloy 3 裂纹萌生于合金的内部，这暗示 P 的添加有利于抑制裂纹在表面的萌生和扩展。

表 3 3 种合金在 700 °C 不同载荷下的持久性能

Table 3 Stress rupture properties of three alloys tested at 700 °C

Sample	425 MPa		400 MPa	
	$\tau/h$	$\delta/\%$	$\tau/h$	$\delta/\%$
Alloy 1	54	33	237	29
Alloy 2	92	25	243	22
Alloy 3	156	25	378	27

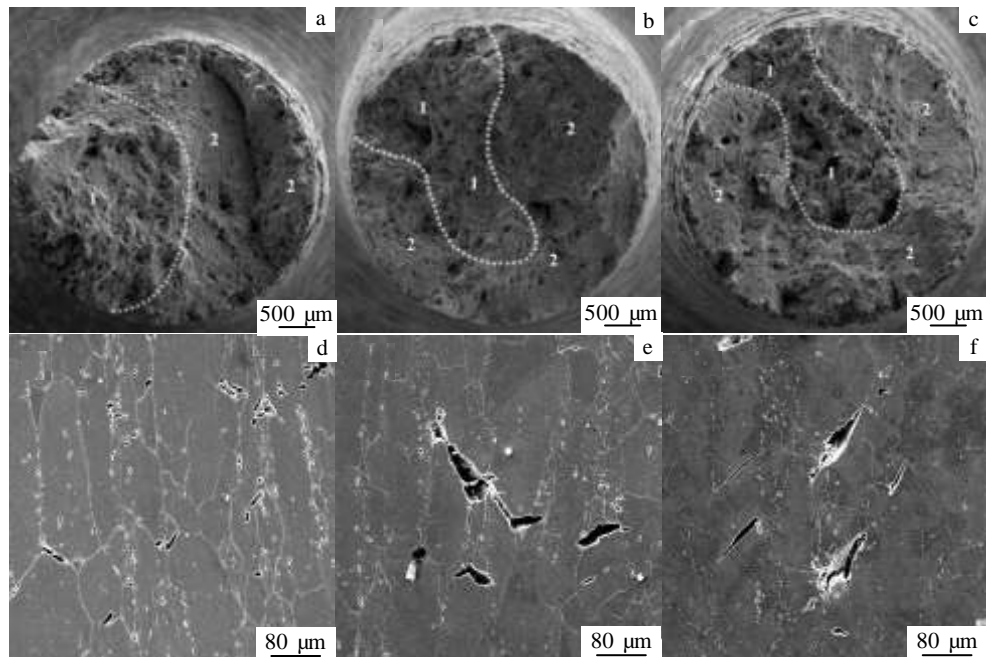


图 6 3 种合金在 700 °C/400 MPa 持久拉伸的断口形貌 (1: 混晶断裂区 2: 穿晶断裂区)

Fig.6 SEM images (a~c) and cross section microstructures (d~f) of Alloy 1 (a, d), Alloy 2 (b, e) and Alloy 3 (c, f) after stress rupture tested at 700 °C/400 MPa (1: mixed crystal fracture region; 2: transgranular fracture region)

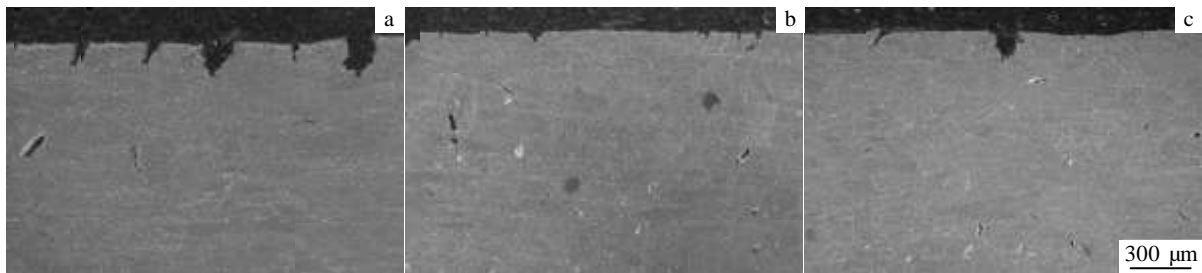


图7 3种试样断口的截面组织

Fig.7 SEM images of cross section microstructures of Alloy 1 (a), Alloy 2 (b), and Alloy 3 (c)

### 3 结论

1) 不同 B、P 含量的 GH2017 合金显微组织相似, 晶粒分布不均匀, 平均粒径约 80  $\mu\text{m}$ , 晶粒内部存在大量孪晶。合金中的主要析出相为  $\gamma'$  相、 $M_3B_2$  硼化物及 MC 和  $M_{23}C_6$  碳化物。

2) B 有抑制  $M_{23}C_6$  生长的作用, 会阻碍晶界粗化。而 P 有促进  $M_{23}C_6$  析出与长大的作用, 促进晶界粗化。

3) 室温下, B、P 对晶界的强化作用较弱, 晶界为薄弱区, 断裂呈沿晶开裂; 然而, 在高温下, B、P 对晶界起到了很好的强化作用, 晶界不易开裂, 断裂呈穿晶断裂。

4) B 通过提高晶界结合力的方式来强化合金; P 有利于抑制裂纹在合金表面萌生与扩展, P 原子团会对位错及晶界起到钉扎作用, 显著提高持久寿命。但当 B 含量较高时, 会与 P 产生竞争偏析, 加剧硼化物析出, 弱化 B、P 的强化作用, 降低合金持久寿命。

#### 参考文献 References

- [1] Yan B C, Zhang J, Lou L H. *Materials Science and Engineering A*[J], 2008, 474(1-2): 39
- [2] Zhou P J, Yu J J, Sun X F *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2008, 491(1-2): 159
- [3] Sun Wenru(孙文儒), Guo Shouren(郭守仁), Meng Xiaona(孟晓娜) *et al. Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2004, 40(5): 477
- [4] Hu Zhuangqi(胡壮麒), Sun Wenru(孙文儒), Guo Shouren(郭守仁) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2001, 11(6): 974
- [5] Yang Shulin(杨树林), Sun Wenru(孙文儒), Guo Shouren(郭守仁) *et al. Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2005, 41(12): 1249
- [6] Guo Jianting(郭建亭). *Material Science of Superalloy*(高温合金材料学下册)[M]. Beijing: Science Press, 2008: 80
- [7] Yuan Y, Gu Y F, Osada T *et al. Scripta Materialia*[J], 2012, 66(11): 884
- [8] Yang Shulin(杨树林), Sun Wenru(孙文儒), Wang Zhaokun(王照坤) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2006, 35(6): 929
- [9] Hu Z Q, Song H W, Guo S R *et al. Journal of Materials Science & Technology*[J], 2001, 17: 39 901
- [10] Sun W R, Guo S R, Lu D Z *et al. Metall Mater Trans A*[J], 1992, 23: 3343
- [11] Tytko D, Choi P, Klöwer J *et al. Acta Materialia*[J], 2012, 60: 1731
- [12] Xiao L, Chen D L, Chaturvedi M C. *J Mater Eng Perform*[J], 2005, 14(4): 528
- [13] Guo Jianting(郭建亭). *Material Science of Superalloy*(高温合金材料学上册)[M]. Beijing: Science Press, 2008: 143, 375
- [14] Hu Zhuangqi(胡壮麒), Sun Wenru(孙文儒), Song Hongwei(宋洪伟). *Engineering Sciences*(中国工程科学)[J], 2005, 7(3): 17
- [15] Pu Huikang(浦惠康), Tian Peiyu(田沛玉). *Journal of Iron and Steel Research*(钢铁研究学报)[J], 2011, 12(S2): 23

## Effects of B and P on Microstructure and Mechanical Properties of a Superalloy Used for 700 °C Advanced Ultra-Supercritical Steam Turbine

Xiao Xuan<sup>1</sup>, Yang Cheng<sup>1,2</sup>, Qin Xuezhai<sup>2</sup>, Zhou Yanwen<sup>3</sup>, Guo Jianting<sup>2</sup>, Zhou Lanzhang<sup>2</sup>

(1. Shenyang Ligong University, Shenyang 110159, China)

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

(3. University of Science and Technology Liaoning, Anshan 114051, China)

**Abstract:** A new Ni-Fe based wrought superalloy used for 700 °C advanced ultra-supercritical steam turbine rotor was developed. The effects of B and P on the microstructure and mechanical properties of the alloy were investigated. The results show that the major precipitates in the alloy are  $\gamma'$ ,  $MC$ ,  $M_{23}C_6$  and  $M_3B_2$ . B restrains the precipitation and growth of the  $M_{23}C_6$ , increases the binding force of grain boundaries and blocks intergranular crack initiation. P accelerates the precipitation and growth of the  $M_{23}C_6$ , but suppresses crack initiation and propagation in the surface. In addition, P atom group hinders grain boundary sliding and dislocation glide. B and P play an even more significant role in strengthening grain boundaries at 700 °C than at room temperature. They improve the strength as well as the high-temperature ductility. However, high B content reduces the tensile strength and rupture life of the alloy, impairing the beneficial effect of P.

**Key words:** 700 °C advanced ultra-supercritical; Ni-Fe base superalloy; B (boron); P (phosphorus); microstructure; mechanical property

---

Corresponding author: Zhou Lanzhang, Ph. D., Professor, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, P. R. China, Tel: 0086-24-23971911, E-mail: lzz@imr.ac.cn