



磷微合金化对镍/镍铁基合金凝固、热变形和性能的影响及作用机制研究进展

王常帅^{1,2}, 吴云胜³, 吴昊^{1,2}, 赵勇^{1,2}, 裴玉冰^{1,2}, 王天剑^{1,2}, 江雷^{1,2},
徐子煜^{1,2}, 聂丽萍^{1,2}, 高振桓^{1,2}, 巩秀芳^{1,2}, 周兰章³

(1 清洁高效透平动力装备全国重点实验室, 德阳 618000; 2 东方电气集团东方汽轮机有限公司, 德阳 618000; 3 中国科学院金属研究所师昌绪先进材料创新中心, 沈阳 110016)

摘要: 镍/镍铁基合金以其优异的抗氧化/腐蚀和高温力学性能而被广泛用于制造航空发动机、燃气轮机、先进超临界电站等装备的热端部件, 磷(P)微合金化是主元素含量保持不变的前提下改善其高温蠕变强度, 增加蠕变断裂寿命的有效途径之一。P 在镍基合金中溶解度极低且活性低, 凝固过程中易在固/液界面前沿富集且不易形成化合物, 通过影响凝固和热变形行为改变组织特征并影响最终的力学性能。全文概述了 P 在凝固过程中的分布特征及其对溶质凝固和凝固组织的影响, 凝固组织变化对后续热变形行为的影响, 热处理态及时效过程中 P 偏聚行为及其对组织的作用规律, P 偏聚特征和组织变化对力学性能及其变形机制的影响规律和作用机制。结果显示, 凝固过程中 P 易在固/液界面前沿富集, 并促进元素偏析; 在热处理后, P 易偏聚于晶界或相界面, 优化晶界析出相形貌, 提升晶界强度; P 对合金热变形行为的影响来源于磷原子固溶拖曳及 MC 碳化物促进再结晶形核的双重影响, 该影响在不同状态合金中的差异性作用导致 P 对热变形行为的影响与合金状态相关; 适量的 P 能够提升合金的蠕变持久强度, 但该有益作用受制于合金体系和蠕变应力值。基于上述结果, 本文初步建立了 P 对全工艺流程和部件最终性能的影响规律和作用机制, 并指出了目前研究中存在的问题及进一步的研究方向。

关键词: 磷; 镍/镍铁基合金; 凝固行为; 热变形行为; 力学性能

DOI: 10. 20057/j. 1003-8620. 2025-00101 **中图分类号:** TG146. 1

Influence of Phosphorus Microalloying on Molidification, Hot Deformation and Mechanical Properties in Nickel/Nickel Iron-based Alloys

Wang Changshuai^{1,2}, Wu Yunsheng³, Wu Hao^{1,2}, Zhao Yong^{1,2}, Pei Yubing^{1,2}, Wang Tianjian^{1,2},
Jiang Lei^{1,2}, Xu Ziyu^{1,2}, Nie Liping^{1,2}, Gao Zhenhuan^{1,2}, Gong Xiufang^{1,2}, Zhou Lanzhang³

(1 State Key Laboratory of Clean and Efficient Turbomachinery Power Equipment, Deyang 618000, China; 2 Dongfang Turbine Co., Ltd., Dongfang Electric Corporation, Deyang 618000, China; 3 Shi-changxu Innovation Center for Advanced Materials, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

Abstract: Nickel/nickel iron-based alloys are widely used in the manufacturing of hot end components for aircraft engines, gas turbines, advanced ultra-supercritical power plants, and other equipment due to their excellent oxidation resistance/corrosion resistance and high-temperature mechanical properties. Phosphorus (P) microalloying is one of the effective ways to improve their high-temperature creep strength and increase creep fracture life while maintaining the same main elements contents. P has extremely low solubility and low activity in nickel/nickel iron-based alloys. During solidification process, it is easy to accumulate at the front of the solid/liquid interface and is difficult to form compounds. By affecting the solidification and thermal deformation behavior, it changes the microstructural characteristics and thus affects the final mechanical properties. This article summarizes the distribution characteristics of phosphorus during the solidification process and its impact on solute segregation and solidification microstructure, the influence of solidification microstructure changes on subsequent thermal deformation behavior, the phosphorus segregation behavior during heat treatment and aging processes and its effect on microstructure, the influence mechanism of phosphorus segregation characteristics and microstructure changes on mechanical properties and deformation mechanisms. The results show that P tends to become enriched at the solid/liquid interface front during solidification, thereby promoting element segregation. After heat treatment, P segregates at grain boundaries or phase interfaces, optimizing the morphology of grain boundary precipitates and

基金项目: 国家重点研发计划 (No. 2021YFB3704103 和 No. 2017YFB0305204), 国家自然科学基金项目 (No. 51971216 和 No. 51301171) 和四川省科技计划 (2024YFTX0056)

作者简介: 王常帅 (1983—), 男, 博士, 研究员; **E-mail:** wangchsh@mail.nwpu.edu.cn, cswang@imr.ac.cn; **收稿日期:** 2025-04-16

通信作者: 聂丽萍 (1986—), 女, 硕士, 高级工程师; **E-mail:** nieliping@dongfang.com

enhancing grain boundary strength. The influence of P on the hot deformation behavior arises from the dual effects of solute drag by phosphorus atoms and the promotion of recrystallization nucleation by MC carbides. The influence of P on the hot deformation behavior is related to the state of alloy. The appropriate P content can improve the creep rupture strength of alloys; however, this beneficial effect is constrained by both the alloy system and the magnitude of creep stress. Based on the results mentioned above, this paper established the influence mechanism of P in the entire process of casting, forging, and component performance. It also briefly introduces the current problems and further research directions.

Key Words: Phosphorus; Nickel/nickel Iron-based Alloys; Solidification Behavior; Hot Deformation Behavior, Mechanical Properties

镍/镍铁基合金是多组元、复杂相组成材料,其优异的高温强度、抗氧化/腐蚀性能与合金成分和微观组织密切相关,通过优化主元素和微合金化可显著改善镍基合金的综合性能,满足其在恶劣的高温环境下的使用要求。

早期关于磷(P)在镍/镍铁基合金的作用受其在钢中作用的影响^[1-2],将其归为有害元素加以控制,后期逐渐认识到其在热加工、氧化、氢脆等方面的特殊作用而受到特别关注,进入蓬勃发展阶段。其发展过程可划分为三个阶段:早期阶段,认为P恶化热变形和力学性能^[3-5]、促进晶间断裂和氢脆^[6-8],但很多结果未排除其它因素影响且缺乏实验依据;20世纪80年代到90年代初,却发现P元素具有抑制特殊介质中沿晶开裂倾向,例如:氢脆^[1-2, 9-13];20世纪90年代中期,科研人员发现适量P元素的添加可显著改善镍/镍铁基合金的蠕变性能且对拉伸性能无明显影响,使P元素的作用获得重新认识,而相关的影响规律和作用机制也获得了广泛关注^[14-16]。随着人们对磷元素作用研究的深入,最近还对磷的分布、磷对热变形及蠕变持久行为的双重作用进行深入表征及探讨,进而丰富了磷微合金化理论^[17-20]。

全文从P元素对凝固特性和热变形行为出发,综述了其对凝固组织特征、热变形组织及热处理组织特征的影响规律和作用机制,归纳了其优化力学性能的本质原因,讨论了P微合金化优化合金综合性能的调控方法,并简单展望了未来发展方向。

1 凝固过程中P元素偏析特征及其对凝固行为和组织特征的影响

P原子具有较大的原子半径,无法替代 γ 基体面心立方结构中的溶质原子且不能进入八面体间隙,导致其固溶度较小,此外,其较低的化学活性使其不易在凝固早期或固态相变中形成化合物(高含量除外),因此,易富集于固/液界面前沿影响合金的凝固行为及最终的凝固组织特征。

1.1 凝固过程中P元素的偏析特征

凝固初始阶段,液相体积分数占主导,固/液界

面前沿液相中P元素含量与化学成分含量处于同一水平,然而,随凝固过程进行,因其在 γ 基体固溶度较小,P元素将在固/液界面前沿形成富集层。采用定向凝固方法研究平界面凝固过程达到稳态时固/液界面前沿的P元素分布则表明,固/液界面前沿液相中存在明显富P元素的溶质边界层,在固/液界面附近P的溶质边界层外P含量基本保持恒定,但P含量略高于固相侧^[21],由此可知,凝固过程中P原子偏析于液相,溶质边界层的存在可归因于液相扩散不充分,如图1所示。

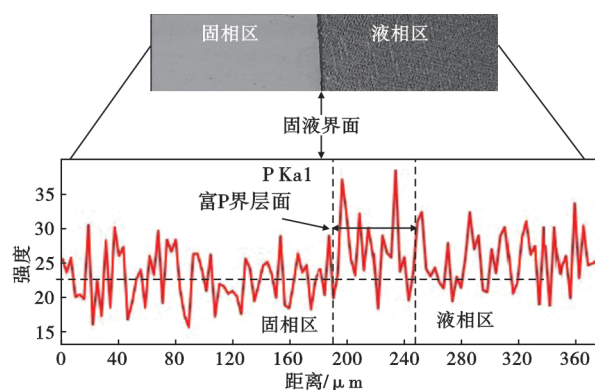


图1 平界面凝固条件下固/液界面附近P元素分布特征
Fig. 1 Distribution characteristics of P element near the solid/liquid interface under planar solidification conditions

通常铸件凝固以枝晶凝固方式进行。枝晶凝固过程中,凝固早期的枝晶尖端P元素分布特征与平界面凝固类似^[21-22]。随着凝固过程的进行,P在 γ 基体中浓度无明显变化导致液相体积分数逐渐减少过程中残余液相中P元素显著升高,且逐渐高于平界面凝固时固/液界面前沿富P元素的溶质边界层中P含量,更高于溶质边界层外液相中的P含量。其原因被归因于平界面凝固条件下,凝固速率较低,液相中P元素的扩散较为充分,此外,达到稳态生长时仍有大量的未凝固的液相存在,然而,枝晶生长条件下,凝固速率较高且糊状区大部分为已凝固,枝晶间只剩余少量残余液相,P元素在 γ 基体中

溶解度低,因此,枝晶凝固条件下,残余液相中P含量显著高于平界面凝固时固/液界面前沿液相中P含量,而残余液相中P含量的逐渐升高也将更加显著影响凝固行为,如图2所示^[21-23]。

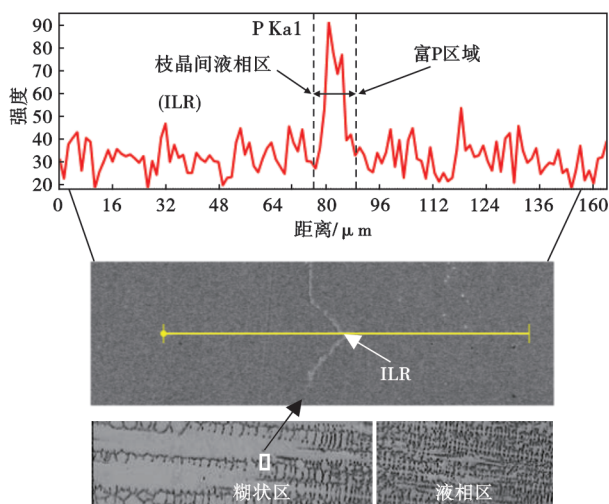


图2 枝晶凝固条件下糊状区枝晶间P元素分布特征
Fig. 2 Distribution characteristics of P element in dendrites in paste zone under dendrite solidification conditions

1.2 变形合金中P元素的偏聚特征

P元素含量低且在变形合金中主要分布于晶界、相界,表征难度大,因此,通常用来分析P元素偏聚特征的方法有俄歇电子能谱(AES)、原子探针-场离子显微镜(AP-FIM)、离子质谱仪(SIMS)和能量过滤透射电镜(EFTEM)。近年来兴起的三维原子探针(3DAP)等方法则可以定量表征P元素偏聚特征。

晶界偏聚:20世纪80年代,采用俄歇电子能谱在Inconel 600合金中发现了磷元素的晶界偏聚现象,且偏聚程度随时效温度的升高而增加^[24];21世

纪初,在IN718合金中不仅观察到了P元素的晶界偏聚现象,还发现P-Mo元素同时偏聚于合金的晶界位置^[25];21世纪10年代,研究发现P的晶界偏聚特征为非平衡偏聚,且在更多合金中观察到P的晶界偏聚现象^[26-28];20世纪90年代以来,三维原子层析技术的逐渐成熟,使得可以在纳米尺度内精确表征微量元素在合金中的分布情况,对GH984G、IN718等合金晶界处P元素的偏聚特征进行了精确、定量表征,发现晶界处P浓度显著高于基体,且其宽度为6 nm,如图3所示^[19, 26, 29]。

此外,P元素偏聚与晶界类型密切相关,其在大角度晶界的偏聚程度显著高于小角度晶界和孪晶界,其影响因素为晶界缺陷,大角度晶界缺陷多,能量高,更利于P元素的偏聚。

相界面偏聚:对于析出相沉淀强化合金,相界处的元素分布对其热稳定性和变形行为均具有显著影响,但因表征设备精度,难以表征相界面处偏聚特征,仅能表征析出相中是否含有P元素,后期,APT技术发展使相界面表征得以实现。20世纪90年度末期,采用APT发现IN718合金中P元素在 γ 基体、 γ' 和 γ'' 相中贫化且未偏聚于 γ/γ' 和 γ/γ'' 界面处,但富集于 σ 和Laves相^[29]。近年来,通过三维原子探针重构技术(3DAP)发现晶界 $M_{23}C_6$ 中含P,但含量低于晶界且在 $\gamma/M_{23}C_6$ 界面处存在P元素偏聚,如图4所示^[29], δ 相中贫P元素,但 γ/δ 界面处存在P元素偏聚^[26, 30]。可见,P元素在析出相及其界面处的分布特征与析出相类型密切相关,晶界析出相贫P,则易于在界面处形成偏聚。

γ 基体:P元素因其较大的原子半径在 γ 基体中固溶度较小,导致表征困难。考虑到P元素的作用,针对P元素在 γ 基体中作用开展了大量研究,但长

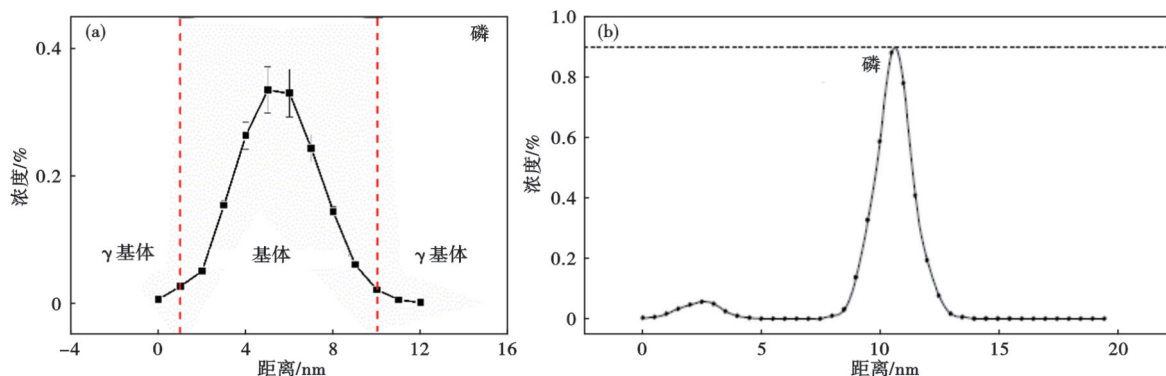


图3 P元素在标准热处理态GH984G(a)和ATI718(b)合金晶界处分布特征

Fig. 3 The distribution characteristics of P at the grain boundaries in GH984G (a) and ATI718 alloy (b) after standard heat treatment

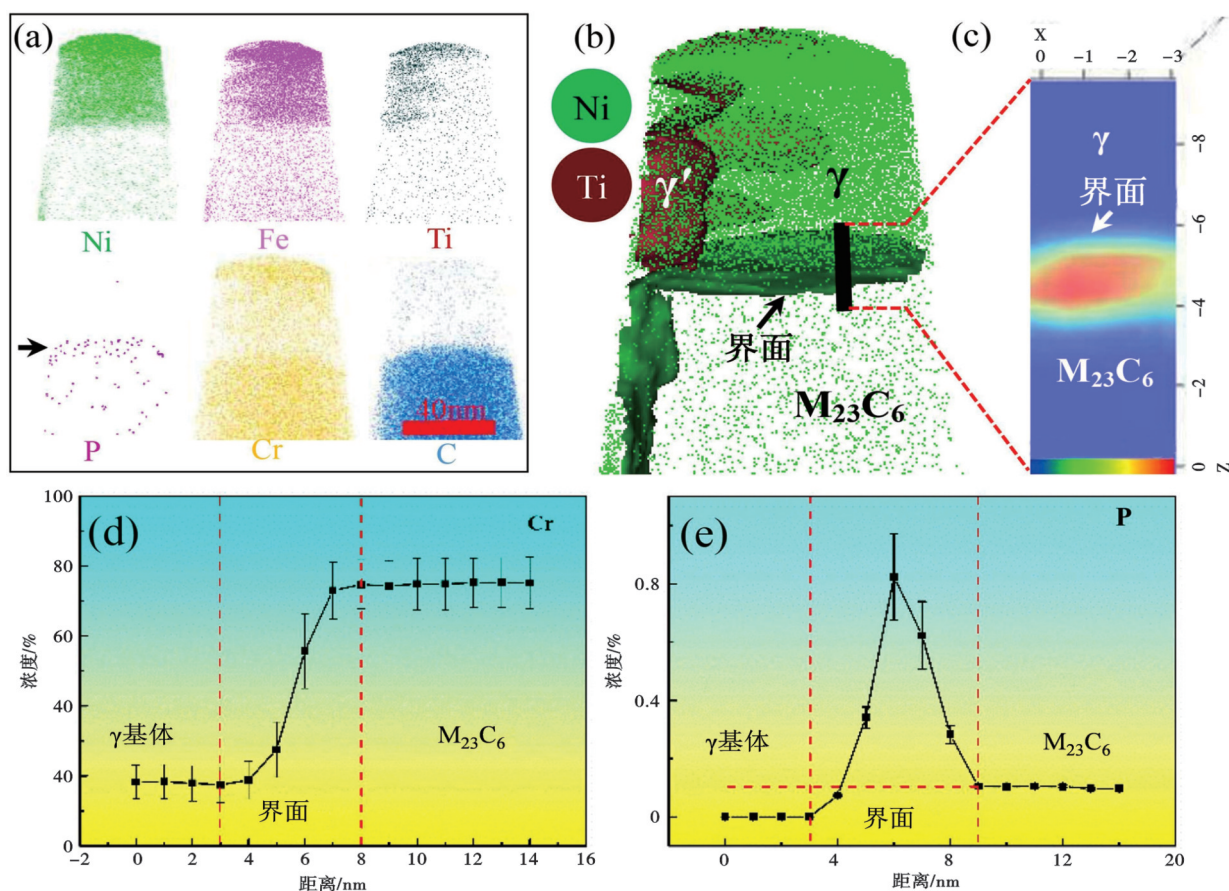


图4 P元素在 $\gamma/M_{23}C_6$ 界面处分布特征:(a)元素三维重构图,(b)Ti元素5%等原子浓度面及Ni元素10%等原子浓度面,(c) $\gamma/M_{23}C_6$ 界面处P原子分布的二维重构图,(d,e) $\gamma/M_{23}C_6$ 界面处Cr和P的一维定量分布

Fig. 4 Distribution characteristics of P element at the interface of $\gamma/M_{23}C_6$: (a) a reconstructed three-dimensional atom probe map, (b) the equivalent atomic concentration interface at 5% Ti and 10% Ni, (c) 2D APT reconstruction showing P around $M_{23}C_6/\gamma$ carbide interface, (d, e) one dimensional quantitative distribution of Cr and P across $M_{23}C_6/\gamma$ interface.

时间以来P在 γ 基体中的溶解度缺乏实验结果支撑。20世纪90年度末期,原子探针结果发现IN718合金 γ 基体贫P元素,随后,在ATI718和GH984G合金中也发现P元素在 γ 基体中贫化,进一步证实了P元素在 γ 基体中固溶度较小^[26, 29-30]。

由此可见,凝固过程中,P元素易在固/液界面前沿富集,形成富P的溶质边界层并最终在终凝区形成P富集区,而在变形合金中,P元素易偏聚于晶界,但在 γ 基体中贫化。P元素在析出相及其界面处的分布特征与析出相类型密切相关,晶界析出相贫P,则易于在界面处形成偏聚。

2 P元素对凝固特征的影响

P元素作为一种表面活性元素,可显著降低镍基合金熔体的表面张力。同时,作为一种具有一定电负性的非金属元素,P元素在合金熔体中易与钛、铌等金属元素形成原子团簇,从而增大元素偏析倾向,因此,在固/液界面前沿易形成富P的溶质边界

层并进一步影响凝固行为及最终的凝固组织。

DTA测试结果表明,P元素对合金的液相线温度影响较小,但会显著降低合金的固相线温度,即对合金的初始凝固阶段影响较小而显著影响合金的最终凝固阶段,因固相线温度与凝固最终阶段相关,而液相线与凝固初始阶段相关。初始阶段,固/液界面前沿P元素富集较低,影响较小,而终凝阶段显著富集,因此,显著影响固相线温度并导致枝晶凝固时糊状区长度显著增加,此外,偏析方面,P对合金元素枝晶偏析的影响与其溶质分配系数相关,对溶质分配系数远离1的合金元素偏析行为的影响显著大于溶质分配系数接近1的合金元素,显著增大Ti、Nb等元素的枝晶偏析,如图5所示^[21-23]。

凝固组织方面:P微合金化引起的结晶温度间隔增大、枝晶偏析加重将导致枝晶粗化、枝晶间距和 γ/γ' 共晶体积分数增加,促进枝晶间和晶界 η (富钛)和Laves相(富铌)析出,此外,其对终凝阶段易偏

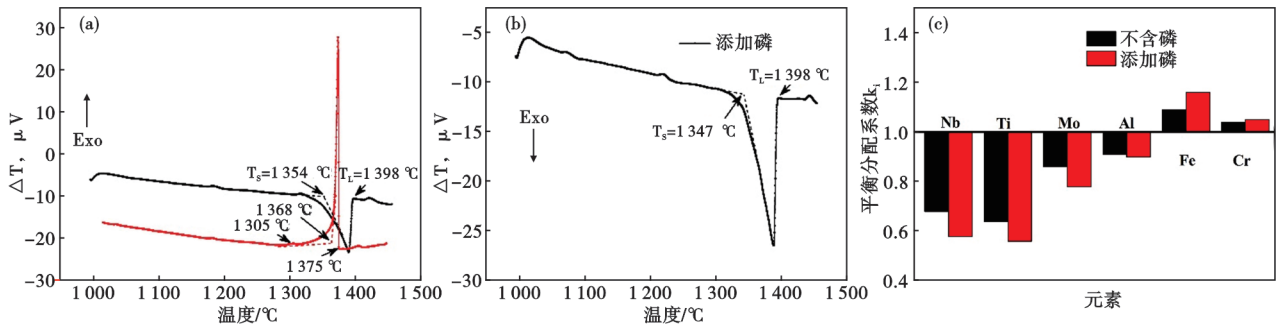


图5 P元素对未添加(a)及含P(b)凝固行为和偏析行为(c)的影响

Fig. 5 DTA curves of the alloy without P addition (a) and with P addition (b) and the equilibrium partition coefficients for Ni-Fe-Cr-based alloys with and without P addition (c)

析元素的显著影响将使凝固过程中MC碳化物析出量显著增加,并使其形态由棒状向块状转变^[21-23]。

3 热变形行为

镍基合金的热变形行为与初始组织特征密切

相关,因此,P微合金化引起的铸态组织变化与热变形行为密切相关。图6为热加工图,横坐标为温度,纵坐标为应变速率($\dot{\epsilon}$),由图6可知,经固溶退火后,合金保留了铸态粗大组织特征,P微合金化合金最优热加工区向高温区移动且可加工区显著减小,然而,

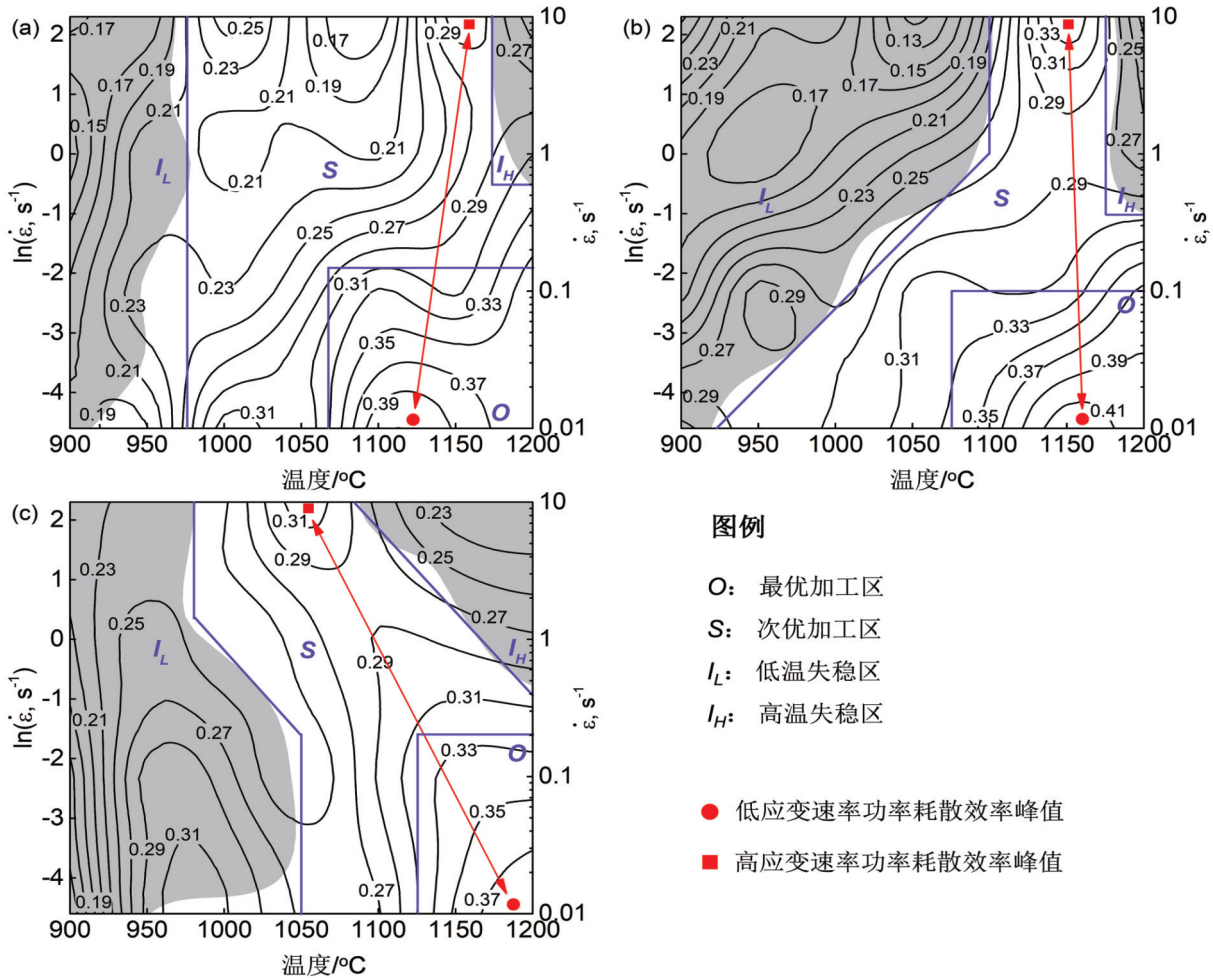


图6 不同P含量退火态合金真应变为0.69时的热加工图:(a) 0P, (b) 0.02P, (c) 0.08P

Fig. 6 Thermal processing map for the alloy with true strain of 0.69 at different P content in the annealed state: (a) 0P (b) 0.02P, (c) 0.08P

对于锻态和热轧态,由于晶粒显著细化,热变形能力显著改善,可加工区间显著增大,P微合金化引起的组织特征变化对最优热变形工艺参数的影响显著下降,P含量对锻态和轧态合金热加工图无明显影响。P微合金化对热加工工艺的影响主要体现在其在开坯过程中对热变形行为的作用,需根据P含量和组织特征选择合适的热变形工艺参数进行开坯^[18]。

影响机理方面:P对热变形的影响主要是对再结晶过程的影响,体现在两个方面:1)促进MC型碳化物的析出,加速非连续动态再结晶;2)固溶于 γ 基体则阻碍位错运动,作用相反。对于退火态合金锭(模拟开坯锻造),热变形过程主要以连续动态再结晶为主,P对再结晶过程的影响是两种作用相互竞争的结果,且随P含量升高,再结晶程度呈先减后增趋势,如图7所示。而对于模拟热挤压和后续锻造的锻态和轧态,锻态合金的晶粒细化由于缩短了非连续动态再结晶形核点(晶界)与MC碳化物之间的位错运动距离,P元素会促进再结晶过程的进行,且再结晶比例与P含量成正比关系,而轧态合金由于晶粒显著细化,P元素的影响被显著弱化,其热变形行为几乎与P含量无关。

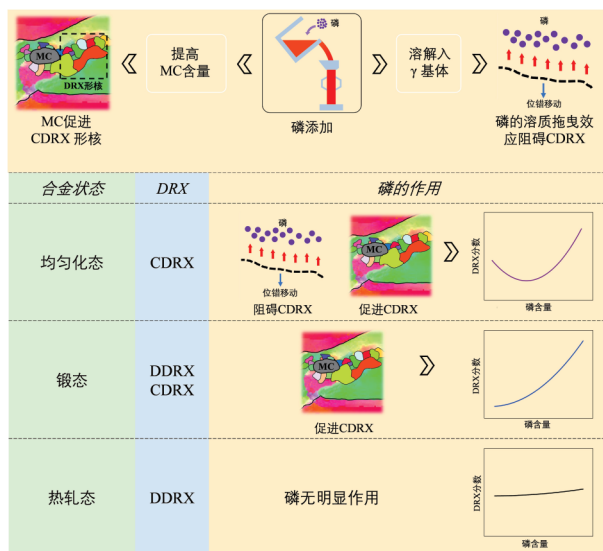


图7 P元素对GH984G合金不同初始状态热变形行为的影响机制图

Fig. 7 Mechanism diagram of the effects of phosphorus on the hot deformation behavior in GH984G alloy with different initial conditions.

综上所述,P对合金热变形行为的影响与合金状态有关。均匀化态合金的热变形受磷原子固溶拖曳及MC碳化物促进再结晶形核双重作用的影

响,其再结晶程度随磷含量的增加先降低后增加;锻态合金仅受MC碳化物促进再结晶形核作用的影响,再结晶程度随磷含量增加而增加;热轧态合金的热变形行为几乎与磷含量无关。

4 相析出行为

P微合金化对析出相的影响与析出相成分特征和析出位置P元素分布特征密切相关。P元素在晶界 δ 相中溶解度极低,其形核和长大过程将排出P原子,导致P元素偏聚于 δ/γ 相界面处降低 δ 相的形核率^[26, 31]。晶界P含量较低时,高的形核率易形成膜状 δ 相,促进沿晶裂纹的萌生与扩展,而高P含量可抑制 δ 相的形核,使晶界形成板条状 δ 相,阻碍沿晶裂纹的萌生与扩展,但过高的P元素含量导致磷化物析出,从而降低晶界的强度。而对于含P,但P含量低于晶界P含量的 $M_{23}C_6$ 等晶界强化相,P的晶界偏聚也显著影响其析出行为。形核阶段:P的晶界偏聚降低晶界能,使临界形核尺寸减少,降低形核阻力,提高形核率;长大阶段:P的晶界偏聚降低沿晶界扩散速率,同时,形核率的增加使析出相周围形成析出相形成元素贫化区,因此,降低长大速率,增加析出相的热稳定性,使 $M_{23}C_6$ 碳化物由块状/棒状向小颗粒状转变,显著改善晶界强度,但过高的P含量易导致形核率过高,形成膜状析出相,降低强度^[30-32]。可见,P对晶界析出相的影响与析出相成分特征密切相关,通过优化P含量可有效调控晶界析出相,改善合金性能。

晶内析出相方面,P微合金化对IN718和GH984合金中 γ' 和 γ'' 相的析出和长大行为无明显影响^[17, 31-33],对GH761合金中 γ' 相的尺寸分布影响也较弱^[34-35],但也有研究指出,P微合金化会降低DA718合金的扩散系数,导致 γ'' 相的生长速率降低^[36],同时会增大GH761合金中 γ/γ' 错配度,导致其不稳定^[33, 35],而对于IN706合金,P微合金化会降低 γ/γ' 错配度,使 γ' 相的形核阻力降低,从而有利于在低速冷却过程中 γ' 相的析出^[25]。可见,P微合金化对晶内析出相的影响尚不系统,其作用机制需要进一步的澄清。

5 拉伸性能

P微合金化对GH761合金拉伸性能的影响如图8所示^[37],可以看出,当 $w[P] \leq 0.04\%$ 时,其对室温和650℃拉伸的强度和塑性均无显著影响。在IN718和GH984合金中也观察到P微合金化对拉伸性能无

显著影响。P 易偏聚于位错处形成原子气团阻碍位错运动,从而产生晶内强化作用,但拉伸测试加载应力和速率均较大,位错容易挣脱 P 原子气团的束缚,从而失去强化效果,因此,其对拉伸性能的影响较小^[17, 38]。

6 持久/蠕变性能

6.1 铸造高温合金

P 微合金化对铸造高温合金性能的影响具有合金体系选择性与其对凝固行为及最终凝固组织的影响密切相关^[39-41]。研究表明,在 975 °C/225 MPa 持久条件下,P 微合金化会显著降低 M963 合金的持久寿命和伸长率,且随 P 含量的升高其会进一步降低。对于 IN718 合金,其在 650 °C/620 MPa 持久条件下存在同样的变化规律,其影响机理被归因于凝固过程中 P 元素的晶界偏聚进而促进脆性富 P 相及 Laves 相的形成,从而破坏了合金的持久性能。然而,对于 K17G 合金,其在 950 °C/235 MPa 及 206 MPa 条件下的持久寿命会随 P 含量的升高呈现先增加后降低的演变规律,但其伸长率会随 P 含量升高而逐渐升高,如图 9 所示。P 微合金对持久性能的影响存

在最优含量,其原因被归因于 P 的枝晶间及晶界偏聚降低了扩散速率。由此可见,P 微合金化对铸造高温合金的影响具有合金体系的选择性,根据合金的具体情况选择合金的 P 微合金化方案。

6.2 变形高温合金

P 微合金化对变形高温合金持久/蠕变影响的相关研究较多,其研究结果总结分析发现,P 微合金化对持久/蠕变的影响与合金体系、热处理工艺、持久/蠕变参数等密切相关。

传统认为 P 对高温合金性能有害,然而,20 世纪 90 年代发现 P 微合金化使 γ' 沉淀强化 Ni-Fe 基合金 GH761 在 650 °C/637 MPa 条件下持久寿命提高约 4 倍,随后在 γ' 强化 Ni-Fe 基合金 IN718 中也发现了 P 的相似作用^[14, 31]。对其蠕变行为的研究发现,P 原子易偏聚于位错、层错、孪晶等缺陷位置,从而阻碍位错运动并降低孪晶的形成速度,改善晶界析出相特征,稳定晶界,从而降低蠕变速率,推迟加速蠕变阶段到来,提高蠕变断裂寿命,而对蠕变初期阶段和蠕变机制无明显影响。蠕变激活能提高,蠕变抗力增强是蠕变速率降低的本质原因。对断口研究发现,P 微合金化后 IN718 合金断裂模式由混合断裂

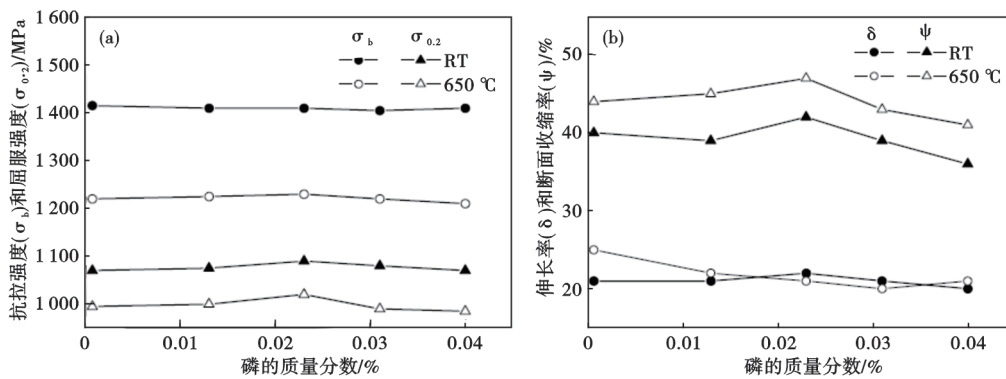


图 8 P 微合金化对 GH761 合金的影响:(a)拉伸强度,(b)塑性
Fig. 8 Influence of P microalloying on GH761 alloy: (a) tensile strength, (b) ductility

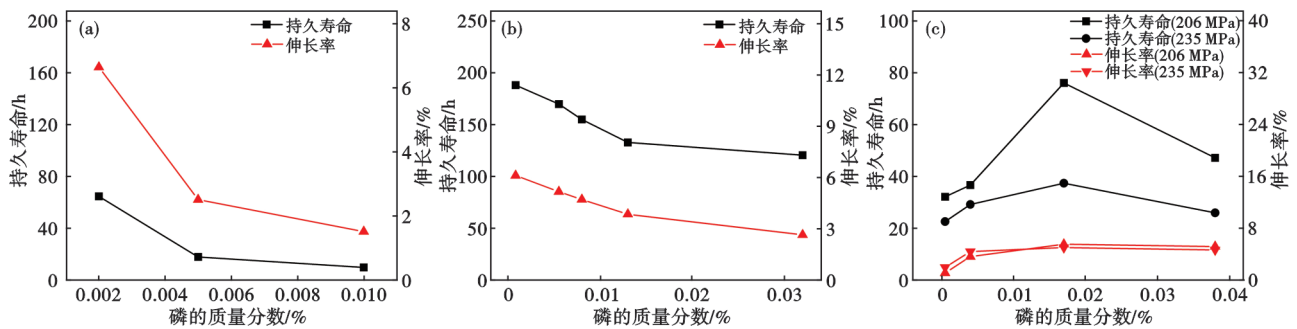


图 9 P 对铸造高温合金持久性能的影响:(a) M963 合金,(b) IN718 合金,(c) K17G 合金
Fig. 9 The changes of creep rupture properties with phosphorus content in M963 alloy (a), IN718 alloy (b) and K17G alloy (c)

转变为穿晶断裂, GH761 合金断裂模式虽仍为沿晶断裂, 但断口表面出现大量撕裂棱, HT700 合金晶界裂纹萌生和扩展阻力增大, 均表明晶界强度显著增加, 据此认为, 其物理机制与晶界蠕变相关, 晶界强度起主要作用, 晶界强化引起的蠕变阻力增加是 P 降低蠕变速率的主要原因之一^[14, 31-32]。然而, 在 IN783 和 Waspaloy 合金中却发现 P 微合金化会降低合金的持久寿命, 可见, 在不同合金体系中, P 元素对合金持久蠕变性能的影响存在差异, 需进一步澄清^[15, 42]。

此外, 在对 GH761 合金的研究中发现, P 微合金化对持久寿命的作用存在热处理制度工艺相关性^[43]。标准热处理态合金 (980 °C/3 h/空冷+845 °C/3 h/空冷+730 °C/8 h/55 °C/h 冷却至 620 °C+620 °C/8 h/空冷), P 微合金化改善持久性能存在最优值, 然而, 经过非标准热处理合金 (1 060 °C/2 h/空冷+730 °C/8 h/55 °C/h 冷却至 620 °C+620 °C/8 h/空冷), 其持久寿命随 P 含量的增加而持续增加。其原因被归因于合金在经历 1 060 °C/2 h 的非标准固溶热处理后, 合金中的 P 元素会固溶于 γ 基体中, 并在后续的时效处理过程中在晶界偏聚, 从而提高晶界结合力, 增加合金的持久寿命。然而, 在经 980 °C/3 h 的固溶处理后, $w[P]$ 大于 0.008% 将导致 MNP 型磷化物析出, 降低晶界处 P 的固溶度, 从而促进 η 相的析出, 导致合金的持久寿命降低。由此可见, P 元素以自由原子形式在晶界偏聚并提高晶界结合力, 从而抑制蠕变过程中沿晶裂纹的萌生与扩展, 改善持久性能, 而当形成磷化物后, 其有益作用消失, 因此, 需结合热处理工艺设计最佳的 P 微合金化含量。

近年来, 随着先进超超临界电站技术发展, 高温合金的服役环境由短时向超长时间延伸, 因此, P 微

合金化在高温、超长时间服役过程中蠕变行为的影响受到关注。相关研究表明, P 微合金化对蠕变行为的影响及其最优含量均具有蠕变参数相关性。中温蠕变条件下, 随着蠕变应力的降低, P 对合金蠕变性能的有益作用逐渐减弱, 且最优 P 含量降低, 如图 10 所示。P 微合金化对蠕变行为影响的应力相关性与晶界裂纹扩展对晶界形貌的敏感性、偏聚于位错核心 P 原子的运动与位错运动的适配性及蠕变过程中 P 元素偏聚程度的变化相关。低应力下, P 对位错运动和晶界裂纹扩展的影响降低且其在晶界偏聚程度随蠕变过程进行而增大, 导致其对蠕变行为影响减小且最优 P 含量降低, 因此, 最优 P 含量与服役条件密切相关。

为了定量表征 P 含量及蠕变应力对合金蠕变性能的影响, 提出无 P (0P) 与含 P 合金最小蠕变速率的比值 R 来表征 P 对合金蠕变性能的影响程度。当 $R > 1$ 时, P 对合金的蠕变性能有益, 且 R 值越低 P 对合金蠕变性能的有益程度越小; 当 $R = 1$ 时, P 对合金蠕变性能的有益作用消失; 若 $R < 1$, 则 P 的添加将对合金的蠕变性能产生有害作用^[20]。图 11 展示了 $R_{0P/0.01P}$ 、 $R_{0P/0.02P}$ 、 $R_{0P/0.04P}$ 随蠕变应力的变化趋势, 可以看出, 当蠕变应力低于 350 MPa 时, 随着蠕变应力的降低, R 值会逐渐降低, 表明低蠕变应力下 P 元素对合金蠕变性能的有益程度降低。同时, 当蠕变应力低于 350 MPa 时, $\log R$ 与蠕变应力间呈现近似的线性关系, 如图 11 所示, 随着 P 含量的减少, 拟合 $\log R$ 与蠕变应力得到的直线的斜率会逐渐减小, 表明随着蠕变应力的降低, $R_{0P/0.01P}$ (0P 合金与 0.01P 合金最小蠕变速率的比值) 降低地更加缓慢。根据拟合得到的线性关系式, 可以计算不同 P 含量合金当 R 值

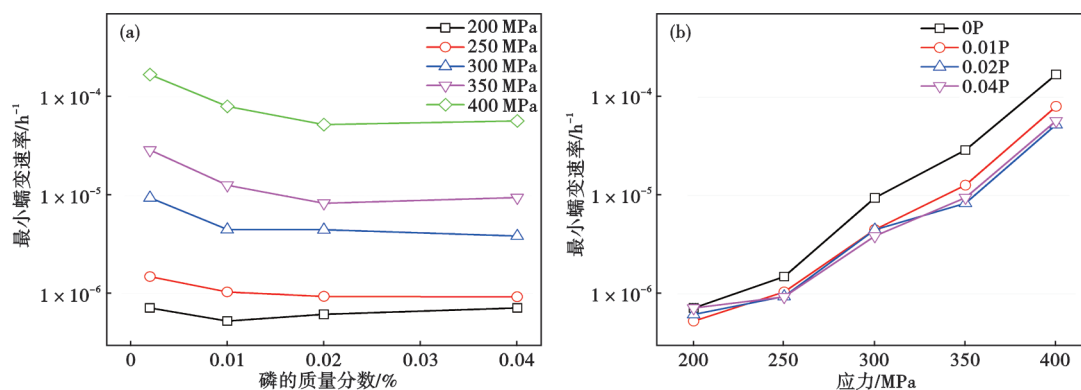


图 10 P 微合金化对 700 °C 蠕变行为影响的应力相关性: (a) 最小蠕变速率随磷含量的变化, (b) 最小蠕变速率随蠕变应力的变化

Fig. 10 Stress correlation of the effect of P microalloying on creep behavior at 700 °C: (a) minimum creep rate with phosphorus content, (b) minimum creep rate with creep stress

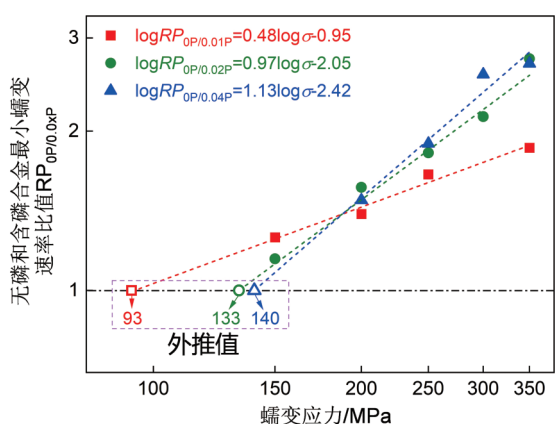


图 11 无磷(OP)合金与含P合金的最小蠕变速率的比值(R)随蠕变应力的变化趋势

Fig. 11 The ratio (R) of the minimum creep rate of phosphorus-free (OP) alloy to that of P-containing alloy with respect to the variation of creep stress

为 1 时所对应的蠕变应力,进而可以推测 P 对合金蠕变性能有益作用消失时的临界质量分数。从图 11 可以看出,当 $w[P]$ 为 0.04% 时,蠕变应力降低至 140 MPa 左右时,P 对合金蠕变性能的有益作用已经消失;当 $w[P]$ 为 0.02% 时,临界蠕变应力(即 P 对合金蠕变性能有益作用消失时的临界应力)降低到 133 MPa;而当 $w[P]$ 为 0.01% 时,蠕变应力降低到 93 MPa 时,P 对合金蠕变性能的有益作用才消失。综合以上分析可知,随着蠕变应力的降低,P 对合金蠕变性能的有益作用逐渐降低,在 P 含量较低的合金中,P 可以在更低应力下对合金的蠕变性能产生有益作用。

P 主要通过两个方面来改善合金的蠕变性能^[20, 44]:首先,P 偏聚于晶界,通过改善晶界 $M_{23}C_6$ 碳化物的形貌来提高晶界的扩散激活能,从而抑制晶界裂纹的萌生、扩展以及晶界滑动,从而达到改善合金蠕变性能的目的;其次,固溶在基体中的 P 原子会偏析于位错核心,从而钉扎并阻碍位错运动,达到改善合金蠕变性能的有益作用。综合 P 对合金热变形行为的影响研究可以发现,P 对合金力学性能的影响与加载模式有关,P 及外加应力对合金力学性能的交互作用主要体现在:(1)晶界裂纹扩展对晶界形貌的敏感性,(2)偏聚于位错核心的 P 原子的运动与位错运动的适配性。在大载荷的拉伸变形中,由于位错运动速度极快,导致其可以摆脱偏聚于位错核心的 P 原子的钉扎,P 元素仅通过改善晶界碳化物形貌来改善 700 °C 的拉伸性能,但是在高应力下,位错增殖迅速,在晶界附近塞积严重,晶界

承受较高应力,无论晶界 $M_{23}C_6$ 碳化物是棒状或是颗粒状,都无法阻碍晶界裂纹的萌生及扩展,此时晶界裂纹的产生对晶界形貌的敏感性降低,因此,P 对合金 700 °C 下的拉伸性能影响较小。在中等应力(如 400 MPa)下的蠕变变形过程中,由于位错运动较为缓慢,P 偏析于位错核心可以有效阻碍位错运动,再加上晶界附近位错塞积程度有所降低,晶界所承受的应力减弱,此时含 P 合金的晶界颗粒状 $M_{23}C_6$ 碳化物能够有效地阻碍晶界裂纹的萌生及扩展,从而可以进一步改善合金的持久蠕变性能。因此,在中等应力的蠕变变形过程中,P 的加入可以降低最小蠕变速率,延长稳态蠕变时间,从而显著改善合金的蠕变持久性能。随着蠕变应力的进一步降低(如 200 MPa),合金在蠕变变形过程中位错的运动速度变得更加缓慢,偏聚于位错的 P 原子完全能够跟上位错的运动,进而削弱了 P 原子对位错运动的阻碍作用,同时低应力下位错运动速度低,位错增殖缓慢,位错在晶界附近塞积产生的应力较低,此时,位错的运动及裂纹的产生对晶界形貌的敏感性降低,即晶界上棒状或颗粒状 $M_{23}C_6$ 碳化物对晶界裂纹扩展产生的抗力相差不大,此外,随着蠕变时间延长,晶界 P 元素的偏聚程度会增加,同时,含 P 合金中 $M_{23}C_6$ 碳化物也逐渐连接形成膜状,其优化晶界析出相的作用减弱,而这两者均降低晶界强度,利于裂纹的萌生、扩展。因此,在低蠕变应力下,P 的添加对合金蠕变性能的有益作用呈现一定程度的降低。可见,通过 P 微合金化优化合金的蠕变性能需考虑具体的服役条件,从而明确 P 的最优含量。

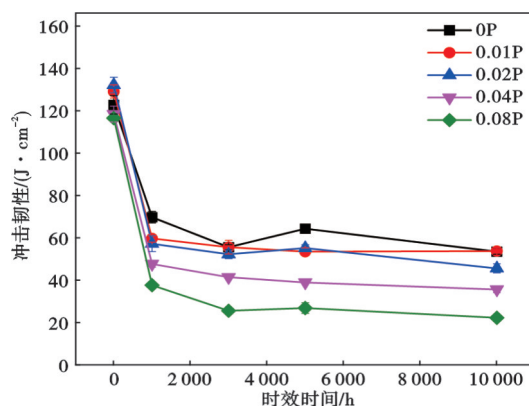


图 12 P 对 Ni-Fe 合金室温冲击韧性及其热稳定性的影响(700 °C 时效)

Fig. 12 Effect of P on room temperature impact toughness and thermal stability of Ni-Fe based alloy (700 °C aging)

此外, P对表面氧化开裂导致蠕变断裂的断裂模式具有有益影响^[31]。未添加P的合金表面晶界易氧化, 导致沿晶界开裂, O原子沿裂纹快速扩散加速裂纹扩展, 其断裂特征为表面为裂纹起始源并向内部扩展导致断裂失效, 而P微合金化的合金表面只是出现了氧化痕迹, 并未开裂, 裂纹起始于晶内并向表面扩展, 导致最终断裂失效, 其阻碍环境氧化机制可能跟P与C、B之间的偏聚竞争机制一样, P在晶界偏聚占据晶界可容纳O原子的缺陷位置, 使O沿晶界扩散受阻。除此之外, 磷偏聚于晶界降低晶界能, 进而降低晶界碳化物和硼化物的临界形核尺寸, 提高晶界碳化物及硼化物的形核率^[34]; $M_{23}C_6$

及 M_3B_2 的生长关键步骤为原子扩散, 磷偏析于晶界占据晶界空位, 降低晶界扩散速率, 进而降低晶界碳化物及硼化物生长速率。磷对晶界析出相形核及长大过程的作用促进了颗粒状 $M_{23}C_6$ 及 M_3B_2 的析出^[32], 此现象在 GH984G、HT700、GH761 合金中均有发生^[19, 32, 45]。断续分布于晶界的颗粒状 $M_{23}C_6$ 及 M_3B_2 产生良好的晶界强化效果, 进而优化合金的力学性能。

7 冲击性能

室温冲击韧性及其热稳定性与P含量具有密切相关的相关性。标准热处理态, $w[P] \leq 0.02\%$ 时, P微合

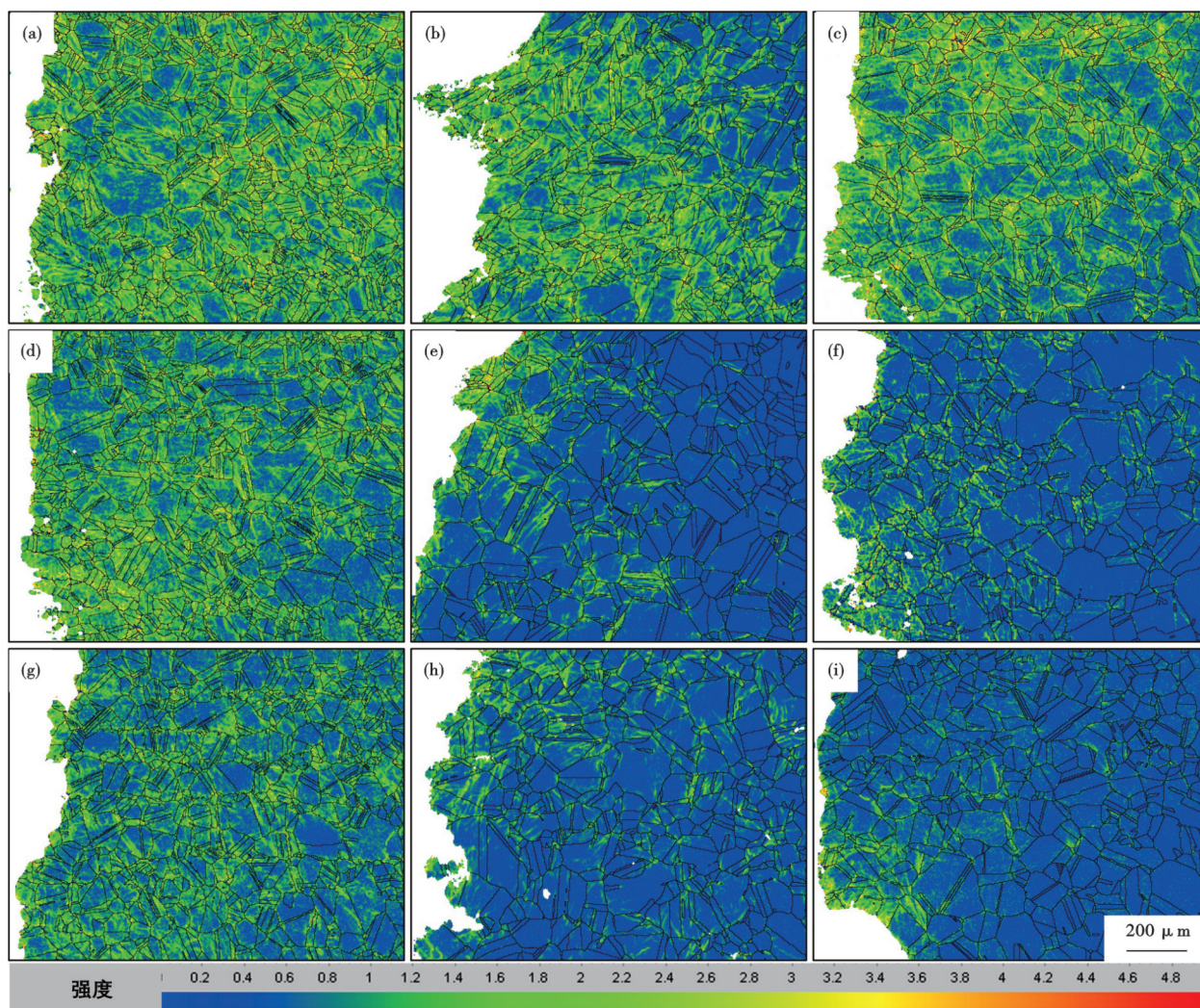


图13 标准热处理态及700 °C下时效1 000 h及10 000 h后在0P、0.02P和0.08P合金中冲击断口纵截面靠近V型缺口及断口表面处的局部取向差图:(a)标准热处理态,0P;(b)标准热处理态,0.02P;(c)标准热处理态,0.08P;(d)1 000 h,0P;(e)1 000 h,0.02P;(f)1 000 h,0.08P;(g)10 000 h,0P;(h)10 000 h,0.02P;(i)10 000 h,0.08P

Fig. 13 The local misorientation maps of the longitudinal section near the V-notched and fracture surface after standard heat treatment and thermal exposure at 700 °C aging for 1 000 h and 10 000 h in 0P, 0.02P and 0.08P alloys: (a) standard thermal treatment condition, 0P; (b) standard thermal treatment condition, 0.02P; (c) standard thermal treatment, 0.08P; (d) 1 000 h, 0P; (e) 1 000 h, 0.02P; (f) 1 000 h, 0.08P; (g) 10 000 h, 0P; (h) 10 000 h, 0.02P; (i) 10 000 h, 0.08P

金化略微改善合金的室温冲击韧性,然而,进一步提高 P 含量,室温冲击韧性略微降低,可见,P 微合金化对标准热处理态合金的室温冲击韧性影响较小,如图 12 所示^[46]。然而,P 微合金化对长期时效后合金的冲击韧性具有显著影响,且存在临界含量,小于临界含量影响较小,大于临界含量显著降低合金的冲击韧性。其原因可归因于 P 元素在晶界偏聚过高和晶界膜状析出相的形成降低晶界强度,导致晶界处易形成应力集中,成为裂纹起始源且裂纹易于沿晶界扩展所致,因此,考虑冲击韧性情况下,最优 P 含量应控制在合理水平。

通过分析合金冲击断口纵截面的几何必须位错密度(ρ^{GND})发现,冲击断口附近纵截面各部位的位错密度均随 P 含量的增加而降低。未添加 P(OP)合金冲击断口附近纵截面的位错密度显著高于含磷合金,较高的位错密度同时也说明合金在冲击断裂过程中晶粒经历了更大的塑性变形,具有更高的冲击韧性;而在含 0.08%P 合金(0.08P)中,较低的位错密度与较差的冲击韧性相符合,合金在未发生明

显塑性变形即发生了脆性断裂,这表明高磷合金的晶界结合有所降低,间接验证了 P 元素在晶界过度偏聚降低了晶界结合力,如图 13 所示,同时,也进一步证明了高 P 含量导致的晶界强度降低是室温冲击韧性降低的根本原因^[46]。

8 展望

P 微合金化作为一种可显著改善镍/镍铁基合金持久/蠕变性能的有效方法之一,近年来获得了大量关注,本文系统分析了其对拉伸、持久/蠕变、冲击等性能的影响,明确了其影响规律及其与工艺、服役条件的相关性,同时,考虑到部件制造,开展了其对凝固行为、热变形等工艺性的影响规律和作用机制,然而,由于 P 元素在 γ 基体中固溶度较低,其对晶内析出相的影响的研究结果存在矛盾,需进一步阐明其在不同合金体系、加工工艺条件下的影响规律,从而明确其影响晶内特征的本质原因,此外,前期的研究更多侧重于影响的定性描述,而 P 微合金化对合金存在多方面影响,需进一步量化各方面影响,从而利于采用 P 微合金化进行合金设计。

参考文献

- [1] Olefjord I. Temper embrittlement [J]. International Metals Reviews, 1978, 23(1): 149-163.
- [2] Briant C L, Banerji S K. Intergranular failure in steel: The role of grain-boundary composition [J]. International Metals Reviews, 1978, 23(1): 164-199.
- [3] Bieber C. G., Decker R. F. The melting of malleable nickel and nickel alloys [J]. Transactions of the Metallurgical Society of AIME, 1961, 221: 629-636.
- [4] Fox C, Yeniscavich W. Effects of minor elements on the weldability of Hastelloy alloy X: Minor elements effect on cracking sensitivity of weld heat affected zone in Hastelloy alloy X [C]. New York: Welding Research Council, 1969.
- [5] Canonico D, Savage W, Werner W, et al. Effects of minor additions on weldability of Incoloy 800: Effects of minor elements on the weldability of highnickel alloys [C]. New York: Welding Research Council, 1969.
- [6] Vermilyea D, Tedmon C, Broecker D E. Effect of phosphorus and silicon on the intergranular corrosion of a nickel-base alloy [J]. Corrosion, 1975, 31: 222-223.
- [7] Kane R D, Berkowitz B J. Effect of heat treatment and impurities on the hydrogen embrittlement of a nickel cobalt base alloy [J]. Corrosion, 1980, 36(1): 29-36.
- [8] Berkowitz B J, Kane R D. The effect of impurity segregation on the hydrogen embrittlement of a high strength nickel base alloy in H_2S environments [J]. Corrosion, 1980, 36(1): 24-29.
- [9] Bruemmer S M, Jones R H, Thomas M T, et al. Sulfur induced fracture mode transition of nickel at cathodic potentials [J]. Scripta Metallurgica, 1980, 14(11): 1233-1237.
- [10] Cornet M, Bertrand C, Da Cunha Belo M. Hydrogen embrittlement of ultra-pure alloys of the iniconel 600 type: Influence of the additions of elements (C, P, Sn, Sb) [J]. Metallurgical Transactions A, 1982, 13(1): 141-144.
- [11] 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]. Metallurgical Transactions A, 1982, 13(4): 611-618.
- [12] Was G S, Sung J K, Angeliu T M. Effects of grain boundary chemistry on the intergranular cracking behavior of Ni-16Cr-9Fe in high-temperature water [J]. Metallurgical Transactions A, 1992, 23(1): 3343-3359.
- [13] Sung J K, Koch J, Angeliu T, et al. The effect of grain boundary chemistry on Intergranular stress corrosion cracking of Ni-Cr-Fe alloys in 50 Pct NaOH at 140 °C [J]. Metallurgical Transactions A, 1992, 23(10): 2887-2904.
- [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 [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 1997, 28(3): 649-654.
- [15] Cao W D, Kennedy R L. The effect of phosphorus on mechanical properties of alloy 718: Superalloys 718, 625, 706 and Various Derivatives 1994 [C]. Warrendale: The Minerals, Metals & Materials Society, 1994.

- [16] Cao W D, Kennedy R L. Phosphorus-boron interaction in nickel-base superalloys[C]. *Superalloys 1996*, 1996: 589-597.
- [17] Wang C, Zhao H, Guo Y, et al. Structural stability and mechanical properties of phosphorus modified Ni - Fe based superalloy GH984 [J]. *Materials Research Innovations*, 2014, 18 (sup4): S4-324-S4-330.
- [18] Wu Y S, Jiang L, Zeng F W, et al. The dual effects of phosphorus on the hot deformation behavior in an as-cast Ni-Fe-Cr based alloy [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2024, 1005: 176096.
- [19] Wang C S, Wu Y S, Li H, et al. Influencing mechanism of phosphorus on intragranular M23C6 of a Ni-base superalloy studied by atom probe tomography [J]. *Materials Letters*, 2022, 313: 131727.
- [20] Wu Y S, Wang C S, Guan X J, et al. The diminishing positive effect of phosphorus on the creep behavior with the decrease of applied stress in a Ni-Fe-based alloy [J]. *Materials Letters*, 2024, 375: 137269.
- [21] Wang C S, Su H J, Guo Y A, et al. Solidification characteristics and segregation behavior of a P-containing Ni-Fe-Cr-based alloy [J]. *Applied Physics A*, 2017, 123(9): 587.
- [22] 孙文儒, 郭守仁, 郭建亭, 等. 磷含量对GH761合金凝固、偏析及 η 相析出的影响[J]. *金属学报*, 1995, 31(8): A346-A350.
- [23] Zhu H Q, Hu Z Q, Zhu Y X, et al. Effect of phosphorus on solidification process and segregation of directionally solidified IN738 superalloy [J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 1995, 26(4): 831-837.
- [24] Hall E L, Briant C L. The microstructural response of mill-annealed and solution-annealed INCONEL 600 to heat treatment [J]. *Metallurgical Transactions A*, 1985, 16(7): 1225-1236.
- [25] Dong J X, Zhang M C, Xie X S, et al. Interfacial segregation and cosegregation behaviour in a nickel-base alloy 718 [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2002, 328(1-2): 8-13.
- [26] Zheng L, Xu T D, Deng Q, et al. Experimental study on the characteristic of grain-boundary segregation of phosphorus in Ni-base superalloy [J]. *Materials Letters*, 2008, 62(1): 54-56.
- [27] Wang K, Si H, Yang C, et al. Nonequilibrium grain boundary segregation of phosphorus in Ni-Cr-Fe superalloy [J]. *Journal of Iron and Steel Research, International*, 2011, 18(1): 61-67.
- [28] Zhang S, Xin X, Yu L X, et al. Effect of phosphorus on the grain boundary cohesion and γ' precipitation in IN706 alloy [J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2016, 47(8): 4092-4103.
- [29] Sijbrandij S J, Miller M K, Horton J A, et al. Atom probe analysis of nickel-based superalloy IN-718 with boron and phosphorus additions [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 1998, 250(1): 115-119.
- [30] Wang M Q, Du J H, Deng Q, et al. The effect of phosphorus on the microstructure and mechanical properties of ATI 718Plus alloy [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2015, 626: 382-389.
- [31] Sun W R, Guo S R, Lee J H, et al. Effects of phosphorus on the δ -Ni₃Nb phase precipitation and the stress rupture properties in alloy 718 [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 1998, 247(1-2): 173-179.
- [32] Guan S, Cui C Y, Yuan Y, et al. The role of phosphorus in a newly developed Ni-Fe-Cr-based wrought superalloy [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2016, 662: 275-282.
- [33] Liu X B, Dong J X, Tang B, et al. Investigation of the abnormal effects of phosphorus on mechanical properties of INCONEL718 superalloy [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 1999, 270(2): 190-196.
- [34] 杨树林, 孙文儒, 王健熙, 等. P含量对细晶GH761合金力学性能的影响[J]. *金属学报*, 2009, 45(7): 815-819.
- [35] Yang S L, Sun W R, Wang J X, et al. Effect of phosphorus on mechanical properties and thermal stability of fine-grained GH761 alloy [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2011, 27(6): 539-545.
- [36] 黄历锋, 孙文儒, 郭守仁, 等. 磷对DA718合金长期时效力学性能及 γ'' 相的影响[J]. *稀有金属材料与工程*, 2008, 37(7): 1193-1196.
- [37] 杨树林, 孙文儒, 郭守仁, 等. 磷对GH761合金力学性能的影响[J]. *金属学报*, 2005, 41(12): 1249-1255.
- [38] 胡壮麒, 孙文儒, 郭守仁, 等. 微量元素磷在铁镍基变形高温合金中的作用[J]. *中国有色金属学报*, 2001, 11(6): 947-959.
- [39] 徐岩, 郭守仁, 卢德忠, 等. 微量元素P对Ni基铸造高温合金组织和持久性能的影响[J]. *金属学报*, 2000, 36(12): 1240-1243.
- [40] Guo J, Zhou L. The effect of phosphorus, sulphur and silicon on segregation, solidification and mechanical properties in cast alloy 718: *Superalloys 1996* [C]. Warrendale: The Minerals, Metals & Materials Society, 1996.
- [41] Yuan C, Yin F S, Sun X F, et al. Effect of phosphorus on microstructure and high temperature properties of a cast Ni-base superalloy [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2002, 76(6): 555-557.
- [42] Yu L X, Sun Y R, Sun W R, et al. The influence of phosphorus on the microstructure and stress-rupture properties in a low thermal expansion superalloy [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2010, 527(4-5): 911-916.
- [43] Zhang S, Zhang A W, Chang L T, et al. Effect of phosphorus on the stress rupture properties of IN706 superalloy [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2019, 761: 137981.
- [44] Wu Y S, Zhang X X, Jiang L, et al. Creep deformation behavior of a Ni-Fe-Cr based alloy: Key influences of phosphorus microalloying [J]. *Materials Characterization*, 2025, 220: 114702.
- [45] 肖旋, 赵海强, 王常帅, 等. B和P对GH984合金组织和力学性能的影响[J]. *金属学报*, 2013, 49(4): 421-427.
- [46] Wu Y S, Wang C S, Qin X Z, et al. Segregation sequence of phosphorus and its effect on impact toughness of GH984G alloy during thermal exposure [J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2022, 18: 200-209.