

Ni—Cr—Co基高温合金中微量 元素镁的偏析规律

朱 强 王 迪 陈国良 付 杰
徐志超 乔 青

(高温合金教研室)

摘 要

应用俄歇能谱仪(AES)研究了Ni—Cr—Co基高温合金中微量Mg的偏析规律。结果表明,偏析于晶界的Mg具有平衡偏析的特性;同时Mg的这种偏析在900℃附近速度最快。分析认为,这是由于偏析热力学和动力学共同控制的结果,也与该合金中碳化物M₆C在晶界上析出有内在联系。研究中还发现,Mg在晶界上分布是不均匀的,且这种不均匀性随时效时间的延长而增加。

研究中还应用透射电镜能谱(TEM)分析了Mg的分布,得到与AES类似的结果,进一步验证Mg在奥氏体晶界偏析的上述特性。

关键词: 高温合金, 镁, 偏析

The Segregation Behaviours of Magnesium Addition in A Ni—Cr—Co Base Superalloy

Zhu Qiang Wang Di Cheng Quliang Fu Jie
Xu Zhichao Qiao Qing

Abstract

The segregation behaviours of Mg addition in a Ni-Cr-Co base superalloy have been investigated. Both AES and EDS analysis on TEM thin film mold are used for measuring the segregation behaviours of Mg.

The results show that the equilibrium segregation of Mg in grain boundaries is taken place, the rate of the Mg segregation to grain boundaries is the fastest near 900°C. These have close interrelation with the segregation kinetics and thermodynamics and the carbides M_6C in grain boundaries. In addition, the distribution of Mg in grain boundaries is inhomogeneous, which the increase with increasing of ageing time.

The results measured with AES and EDS analysis on TEM thin film mold are similar.

Key words: superalloy, magnesium, segregation

前 言

高温合金中, 利用B、Zr、Ce、Mg及稀土元素等强化和净化晶界, 提高其高温性能已成为合金强化的一种手段。镍基合金中Mg含量一般在0.01wt%以下, 表现出明显改善合金的热加工塑性和提高使用性能的作用。例如, GH220合金中加入适量的Mg可以延长蠕变断裂寿命1.5~2.5倍, 增加断裂塑性2~3倍⁽¹⁾; 甚至还认为⁽²⁾: 在 γ -Ni202合金中, 如果不加入适量的Mg, 就不能达到高的塑性和长的寿命。目前, Mg在高温合金中这种作用的机理还不十分清楚。以往的研究认为, Mg起脱硫剂和分割晶界碳化物作用⁽²⁾。关于Mg在合金中的分布, 一般认为, Mg是表面活性元素, 在时效过程中偏析于晶界; 也有人认为⁽³⁾, Mg主要是进入Mg相结构中, 随Mg相在晶界偏聚。但是, 由于测试手段的限制, 关于Mg的作用机理及分布一直缺乏确切的实验证据。近年来, 表面及微区分析技术的发展, 使得这一研究有了很大进展。本文的目的主要是探讨Mg在高温合金中的偏析行为及对合金性能的作用机理, 为微量元素Mg分布的理论研究及高温合金中Mg含量和热处理制度的控制提供参考。

1 试验材料及实验方法

试验选用Ni—Cr—Co基合金, 其成份见表1。

表1 合金成份(wt%)
Table 1 Chemical composition of alloy

合金	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	W
wt%	0.057	0.02	0.06	0.004	0.007	10.05	bol.	5.40
合金	V	Al	Ti	Mo	Co	Fe	B	Mg
wt%	0.29	4.10	2.32	5.37	14.53	0.71	0.014	0.019

试验合金采用真空感应炉+真空自耗炉冶炼, 经包套轧制成30×30mm棒材。热处理制度为: 1220°C/4h, 水冷后分别进行800°C, 900°C, 1000°C的0.5, 5, 20, 50, 100h和800°C, 200h时效处理。

试样在液氮中打断得到沿晶断口,用AES分析Mg在晶界上的偏析及界面上的分布。此外,应用金属薄膜透射电镜进行微区能谱分析。采用特殊技术得到宽度仅有20A的椭圆形电子束斑^[4],分析晶界附近区域的成份。

2 实验结果

2.1 合金中Mg的偏析行为

用AES测定了试验合金在800, 900, 1000℃经不同时间时效后Mg在晶界面上的偏析浓度,结果示于图1。图中同时给出了TEM在相同试样上测得的结果。

图1中可以看到,在一定温度下,随时效时间的延长,Mg在晶界上偏析程度是增加的,而且AES和TEM分析结果所得到的规律是一致的。

图2给出了在一定时效时间内偏析浓度随时效温度的变化。发现晶界Mg浓度随着温度的升高在900℃附近出现一个浓度峰值,即浓度最大值。

2.2 Mg在合金晶界上的分布

用AES和TEM进行分析,发现在同一试样的不同晶界上,Mg的浓度值是不同的。图3表明了经800℃,200h时效试样的断口形貌及测试点。在这个断口上探测了6个点。其中只有2个点有Mg的俄歇特征峰。表2给出了800℃,200h,900℃,1h、20h、100h时效试样晶界上各分析点的Mg浓度。结果表明,不同温度和时间时效的试样晶界上Mg的分布都是不均匀的。

从表2中还可以看到,随着时效时间的增长,Mg在晶界上分布的不均匀性也增加。

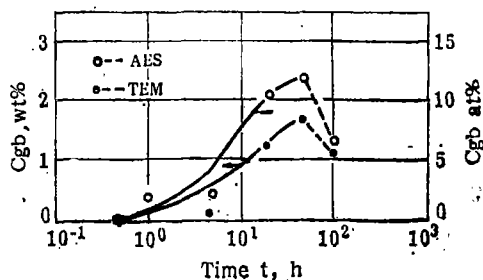


图1 900℃时效时晶界Mg浓度随时效时间变化规律
Fig.1 Mg segregation at the grain boundaries of alloys GH220 exposed at 900℃

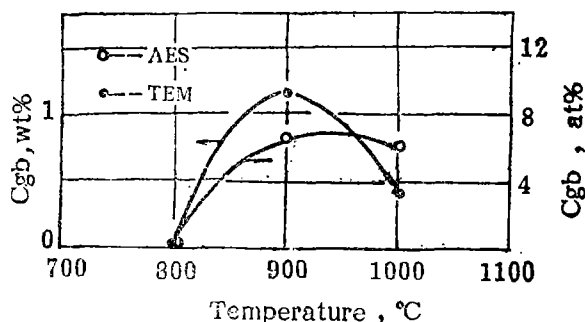


图2 时效时间为100h时晶界Mg浓度随时效温度变化规律
Fig.2 The C—curve kinetics of grain boundaries segregation of Mg, 100h



图3 800℃ 200h时效试样的断口形貌
Fig.3 SAM micrograph of fracture surface of specimen exposed at 800℃ for 200h

若定义 $e = \Delta \bar{G}_{\epsilon, b} / \bar{G}_{\epsilon, b}$ 为不均匀度 ($\Delta \bar{G}_{\epsilon, b}$ 为同一试样断口上各分析点浓度值的差值, $\bar{G}_{\epsilon, b}$ 为同一试样断口上各分析点浓度平均值), 则合金晶界上 Mg 的不均匀度随时效时间延长而增大。例如, 由 900℃, 1 h 的 100% 增至 20h 的 114%。

表2 晶界上各AES分析点的Mg浓度 (at%)

Table 2 The concentration Mg at the grain boundaries by AES, wt%

热处理制度	P_1	P_2	P_3	P_4	P_5	P_6
800℃, 200h	0	0	0	10.9	3.2	0
900℃, 1 h	1.8	0.6	—	—	—	—
900℃, 20h	3.7	5.8	10.4	—	—	—
900℃, 100h*	—	1.133	0.397	—	—	—

* EDS对TEM薄膜分析结果, wt%

3 讨 论

3.1 关于Mg向晶界偏析的行为

图1和图2的结果表明, Mg在晶界上的偏析程度是随时效时间和时效温度的不同而变化的。在800℃时效200h, 1000℃时效100h才发现Mg的富集, 而900℃只要1h即发现Mg的富集。说明Mg在900℃附近偏析速度最快(见图2所示)。而在900℃时效时, Mg在晶界上的偏析浓度随时间的延长而增加(图1所示)。这说明Mg在高温合金中具有向晶界区域平衡偏析的性质。

在本研究中, 虽然未能得到饱和偏析浓度, 但就现有的结果考察, 由晶界平衡偏析浓度与合金中平均浓度定义的偏析比率 $\beta'_{\epsilon, b} = \bar{C}_{\epsilon, b} / \bar{C}_b = 574.4$ ($\bar{C}_{\epsilon, b}$ 为晶界上平均浓度, \bar{C}_b 为基体平均浓度), 仍然是很高的。根据Mcleon⁽⁴⁾的描述, $\beta = \exp(\Delta G/RT)$, 偏析自由能 $\Delta G_{\epsilon, b}$ 很大, 这表明Mg在Ni—Cr—Co基合金中向晶界偏析的倾向是很强烈的, 即Mg是个强烈的晶界偏析元素。

Mg在平衡偏析过程中既受热力学因素也受动力学因素的控制。从热力学角度考虑, 可以利用公式(1)⁽⁵⁾说明晶界平衡浓度 $C_{\epsilon, b}$ 、偏析驱动力 ΔU 与温度的关系

$$\left. \begin{aligned} C_{\epsilon, b} &= C_L \exp(\Delta U/RT) \\ \Delta U &= \Delta H/T - \Delta S \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

由式(1)可知, 平衡偏析驱动力 ΔU 和晶界平衡浓度 $C_{\epsilon, b}$ 均随温度 T 的降低而提高, 温度低时有更大的偏析趋势。

如果从动力学角度考虑, 温度高时将更有利于溶质原子向晶界扩散, 即更快地向晶界区偏析。

综合上述分析可以发现, 当温度低时虽有更大的偏析趋势, 但却受扩散过程控制, 从而达不到很大的偏析速度; 温度高时虽然扩散过程容易, 但由于没有很大的偏析动力

也不会有很大的偏析速度。只有两者较好配合的某一温度才表现出较大的偏析速度。此外据文献〔6〕报道，正常Mg含量（0.005%Mg）的Ni—Cr—Co基高温合金（GH220）中晶界碳化物 M_6C 在950℃附近析出速度最快，见图4所示。这恰好与本研究的结果相符。这表明Mg在晶界上的偏析程度与晶界碳化物析出密切相关。

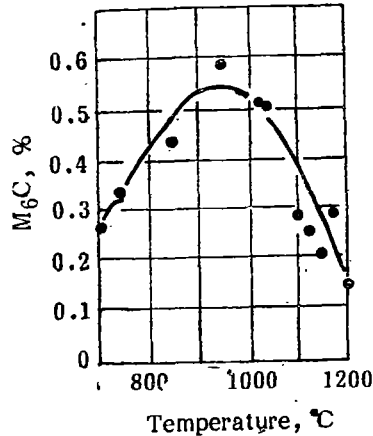


图4 二次固溶温度与 M_6C 量之间关系(经1220°C/4h/空+不同温度/4h/空)

Fig.4 M_6C content vs second solution temperature (From 1220°C/4h/AC+different temperature/4h/AC)

3.2 关于Mg在晶界上的不均匀分布

虽然并不能完全排除测量时晶界面角度、断裂过程和铸造时枝晶间偏析所造成合金中成份不均匀分布等原因可能引起的晶界测量Mg含量的不均匀分布，但可以认为晶界结构的不规则性是更直接的原因。由于晶体缺陷性质的不同而造成晶界能量的差别，由此造成Mg偏析能力的不同，从而引起不同晶界上有不同的Mg偏析浓度。特别是工业合金中即使在同一晶界上各处的缺陷性质也不完全相同，这也必然造成同一晶界上不同位置Mg偏析浓度不同。产生这种现象的原因可以是Mg由晶内向晶界扩散过程产生，但是更重要的原因是由于晶界的扩散通道作用，Mg由晶内向晶界扩散的同时，由晶界低能位置向晶界高能位置扩散，从而造成更大的不均匀分布。此外晶界碳化物在合金晶界的不均匀分布也可能是造成Mg不均匀分布的另一重要原因。上节已经指出Mg与晶界的偏析与晶界碳化物有密切关系。文献〔7〕应用TEM能谱分析晶界Mg偏析后也指出，含碳化物质点的晶界区Mg偏析程度大于无碳化物存在的晶界区，这也表明Mg向晶界的偏析与碳化物在晶界上的析出有着密切的关系，应进一步深入研究。

Mg在晶界上的不均匀分布可能在合金的实际使用中产生积极的影响。这是因为，蠕变空洞的形成及扩展是与晶界扩散系数密切相关的，而且晶界高能位置（即缺陷处）有利于蠕变空洞的形成及扩展。如果Mg不均匀地、较快地偏析于晶界高能位置，就会降低那里的晶界扩散系数和能量，结果起到推迟蠕变空洞的形成和扩展的作用，从而提高合金的高温长期性能。这种推测与加Mg合金Mg对蠕变过程中的影响是吻合的〔1〕。当然，也应看到，Mg在晶界上不均匀分布也可能造成不利作用。可以想象，随着合金在高温下时间的延长，Mg在晶界上的不均匀分布不断加剧将有可能出现富Mg的第二相，这种相会促进蠕变空洞的形成，降低合金的高温长期性能。正是这种原因，将使得长期

时效后合金中最佳Mg含量降低⁽¹⁾。

4 结 论

- (1) 在高温合金时效过程中, 微量元素Mg具有向晶界平衡偏析的性质。
- (2) Ni—Cr—Co基高温合金中, 微量元素Mg在900℃附近向晶界偏析的速度最快。
- (3) 微量元素Mg在合金的晶界上呈不均匀分布, 这种现象与晶体结构的不均匀性密切相关。

参 考 文 献

- [1] 北京钢铁学院: GH220合金中微量元素Mg的研究, 1983
- [2] Толчин. В. В.: Сталь, 1978, 1047
- [3] 张红斌: Ni基高温合金译文集, 1983, 543
- [4] Mclean. D.: *Grain Boundaries in Metals*. 1957, Oxford Univ Press.
- [5] 北京钢铁学院金属物理教研室: 合金热力学, 1982, 119
- [6] 叶锐曾等: 北京钢铁学院学报, 高温合金专辑, 1986, 23
- [7] 陈国良等: 微量Mg对镍基和铁—镍基高温合金长期时效后的作用, 第五届国际高温合金会议文集, 1984