

## 镍基单晶合金中 TCP 相的析出行为及其对持久性能的影响

田素贵, 钱本江, 李 唐, 于莉丽, 王明罡

(沈阳工业大学 材料科学与工程学院, 沈阳 110870)

**摘 要:** 通过对有/无元素 Re、有/无 TCP 相合金进行时效处理、持久性能测试及组织形貌观察, 研究 TCP 相的析出特征以及元素 Re、TCP 相对合金持久寿命的影响。结果表明: 在时效期间, 合金中析出的 TCP 相在{111}晶面沿<110>晶向呈片状析出, 其在(100)晶面具有相互平行或垂直的针状形貌, 在(111)晶面呈现互成 60°角排列的针状形貌, 该 TCP 相鉴定为  $\mu$  相。在无 Re 合金中析出的  $\mu$  相尺寸较小, 在时效期间不发生球化; 而在 4.5%Re 合金中析出的  $\mu$  相尺寸较大, 且随时效时间的延长,  $\mu$  相逐渐粗化并转变成球状。由于析出的  $\mu$  相消耗较多的难溶元素, 故可明显降低合金的蠕变抗力和缩短持久寿命。其中, 无 Re 合金 2 中析出的针状  $\mu$  相, 在蠕变期间易产生应力集中, 并促使其发生裂纹萌生和扩展, 是较大幅度缩短合金持久寿命的主要原因; 在 4.5%Re 合金中形成的球状  $\mu$  相, 在蠕变期间不易产生应力集中, 是使合金持久寿命缩短幅度减小的主要原因。

**关键词:** 镍基单晶合金; 时效; TCP 相; 球化; 持久寿命

**中图分类号:** TG146

**文献标志码:** A

## Precipitation behavior of TCP phase and its influence on stress rupture property of single crystal nickel-based superalloys

TIAN Su-gui, QIAN Ben-jiang, LI Tang, YU Li-li, WANG Ming-gang

(School of Materials Science and Engineering, Shenyang University of Technology, Shenyang 110870, China)

**Abstract:** By means of measurement of the stress rupture property and microstructure observation, an investigation was made on the features of TCP phase precipitated and the influence of element Re and TCP phase on the stress rupture property of the single crystal nickel-based superalloys. The results show that during aging, TCP phase is precipitated along the <110> orientation on {111} planes in the form of the slice-like structure. Thereinto, TCP phase displays a strip-like morphology, arranging in the upright each other on the {100} planes, or arranging at an angle of 60° each other on the {111} planes, and the TCP phase is identified as  $\mu$  phase. The  $\mu$  phase precipitated in the free-Re alloy is shorter in size, and no feature of the spheroidization is detected during the aging. But the  $\mu$  phase precipitated in the 4.5%Re alloy displays a longer size, and the coarsening occurs as the aged time prolongs, and then  $\mu$  phase is gradually transformed into the sphere-like morphology. The precipitated TCP phase may obvious decrease the creep resistance and stress rupture lifetimes of the superalloys due to the consumption of the refractory elements. Thereinto, the stress concentration is easily generated in the regions near the strip-like  $\mu$  phase in the free-Re alloy, and promotes the initiation and propagation of the cracks during creeping, which is a main reason reducing the stress rupture lifetimes of the alloy a great extent. And the stress concentration is not easily generated in the regions near the sphere-like  $\mu$  phase in 4.5%Re alloy, which is a main reason reducing the stress rupture lifetimes of the alloy a small extent.

**Key words:** single crystal nickel-based superalloy; ageing; TCP phase; spheroidization; stress rupture lifetime

由于单晶镍基合金中含有高体积分数的 $\gamma'$ 强化相 (~70%)而具有良好的高温性能, 主要用于制作航空发动机的热端叶片部件<sup>[1-6]</sup>。随着对航空发动机功率及热效率等使用性能要求的提高, 要求合金具有更高的承温能力<sup>[7]</sup>。加入难溶元素 W 和 Re 可有效改善单晶镍基合金的高温性能<sup>[8-10]</sup>, 且随着 W、Re 元素含量的增加, 改善合金高温性能的幅度增大。但随着合金中难溶元素 W、Re 含量的增加, 合金在热暴露及服役期间会发生难溶元素的偏聚, 增加析出 $\sigma$ 、 $\mu$ 、 $P$  或者  $R$  等拓扑密排相(TCP 相)的倾向, 一旦合金中析出 TCP 相, 将大幅度缩短单晶合金的持久寿命<sup>[10-13]</sup>。关于元素 W、Re 可促进合金中 TCP 相析出的研究已有文献 [14-15]报道, 但有关元素 Re 对析出 TCP 相形态的影响及 TCP 相形态对持久性能的影响报道较少。

据此, 本文作者对有/无元素 Re 单晶镍基合金进行高温时效处理及组织形貌观察, 考察元素 Re 对合金中析出 TCP 相形态的影响; 并通过对有/无元素 Re 及 TCP 相合金进行持久性能测试, 以考察元素 Re 及 TCP 相对合金持久性能的影响, 为单晶镍基合金的开发与应用提供理论依据。

# 1 实验

采用选晶法, 在高温度梯度真空定向凝固炉中用成分为 Ni-Cr-Co-W-Mo-Al-Ta 系有/无元素 Re 的母合金制取[001]取向的单晶镍基合金试棒, 试棒的生长方向与[001]取向的偏差在 7°以内。选用的热处理工艺为: (1 280 °C, 2 h) + (1 310 °C, 4 h, A C) + (1 100 °C, 4 h, A C) + (870 °C, 24 h, A C)。制取的 4 种单晶镍基合金的化学成分列于表 1。

表 1 单晶镍基合金的化学成分

Table 1 Chemical composition of single crystal nickel-based superalloys (mass fraction, %)

Alloy No.	Cr	Co	Mo	Al	Ta	W	Re	Ni	TCP
1	6.0	4.0		6.0	5.0	4.0	0	Bal.	No
2	6.0	4.0		6.0	5.0	6.0	0	Bal.	Yes
3	6.0	4.0		6.0	5.0	4.0	4.2	Bal.	No
4	6.0	4.0		5.5	5.0	4.0	4.5	Bal.	Yes

Note: The element Mo content in the alloys cannot be published.

将 4 种成分的单晶镍基合金进行四级热处理, 然后, 将其切割成 10 mm × 10 mm × 2 mm 的块状试样, 分别将块状试样在 1 040 °C 和 1 100 °C 进行保温 50、

150、200 和 300 h 的长期时效处理, 之后空冷。结合 SEM 形貌观察, 将有/无 TCP 相的析出结果列于表 1 的右侧。将不同成分的单晶镍基合金切割成横断面为 4.5 mm×2.5mm, 标距长为 20 mm 的板状持久拉伸样品。将样品置入 GWT504 型高温蠕变/持久试验机中, 进行持久性能测试。将合金时效不同时间及恒定载荷持久断裂样品在 SEM/TEM 下进行组织形貌观察, 考察不同合金中析出 TCP 相的形貌特征及演化规律, 研究 TCP 相形态对合金持久性能的影响规律。

# 2 结果与分析

## 2.1 TCP 相的析出特征

有/无元素 Re 合金经四级热处理后, 具有相同的组织形貌, 均为尺寸为 0.4~0.5 μm、且规则排列的立方 $\gamma'$ 相, 以共格方式嵌镶在 $\gamma$ 基体相中,  $\gamma$ 基体通道的宽度约为 50 nm(照片略去)。合金 1 和 3 经完全热处理后, 分别经 1 040 °C 和 1 100 °C 时效 300 h 后无 TCP 相析出, 仅发生 $\gamma'$ 相的粗化(照片略去)。

无 Re 的 6%W 合金(合金 2)经 1 040 °C 时效 200 h 后, 其析出的 TCP 相形貌如图 1(a)所示, 样品的观察面为(100)晶面。析出的大量针状 TCP 相尺寸较短, 且互成近 90°角排列; 样品经深腐刻后, 合金中的 $\gamma'$ 相已沿[100]和[010]取向扩散而连接成串状, 清晰可见(见图 1(b)), 析出的针状 TCP 相与 $\gamma'$ 相粗化方向呈近 45°角分布, 表明该针状 TCP 相沿<110>取向呈现相互平行或相互垂直形貌。

含 4.5%Re 的合金 4 在 1 100 °C 时效 150 h 后, 析出的 TCP 相形貌如图 2(a)所示, 样品的观察面为(100)晶面。可以看出, 析出针状 TCP 相的方向与立方 $\gamma'$ 相的对角线平行, 即沿<110>方向排列, 并呈现相互垂直或相互平行的特征。在(111)晶面观察, 析出的针状 TCP 相互成 60°交角排列, 如图 2(b)所示。其中, 与观察面平行的存留片状 TCP 相示于图中的 C 区域, 表明合金中的 TCP 相沿{111}晶面析出。由此可以推论: 貌似针状的 TCP 相实为沿{111}晶面析出的片状结构, 并沿<110>取向生长。与无 Re 的 6%W 合金(见图 1(a))相比, 4.5%Re 合金中析出的 TCP 相尺寸较大。

4.5%Re 合金经 1 100 °C 时效 100 h 后的 TEM 像如图 3(a)所示。该样品的膜面法线方向为[100]取向, 析出的 TCP 相呈现针状形貌, 并沿<110>取向平行排列, 而另一组与其垂直。该相的选区电子衍射斑点及指数标定如图 3(b)所示, 确定出该 TCP 相为 $\mu$ 相。在衍射斑点中 $\mu$ 相的 $g(0\bar{1}18)$ 矢量、 $\gamma'$ 相的 $g(3\bar{1}1)$

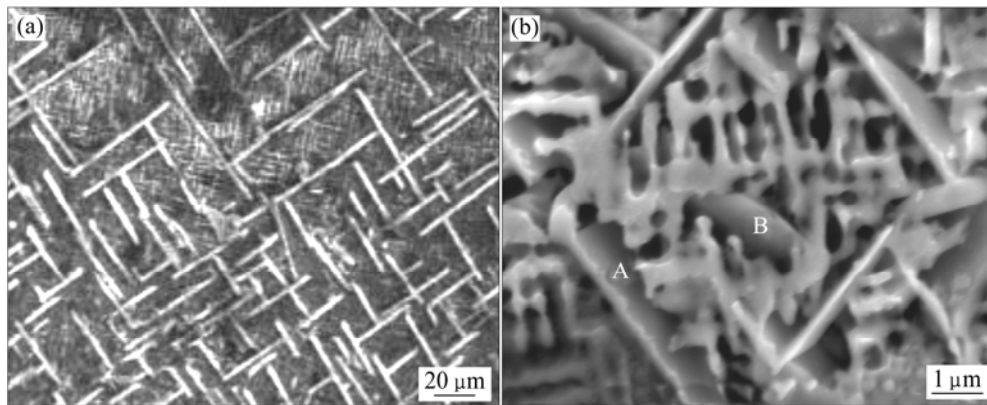


图 1 6%W 合金在 1 040 °C 时效 200 h 后的显微组织

**Fig.1** Microstructures of 6%W alloy after being aged at 1 040 °C for 200 h: (a) Strip-like TCP phases precipitated along  $\langle 110 \rangle$  orientations on (100) plane; (b) Slice-like TCP phases precipitated along  $\{111\}$  crystal planes as marked with A and B

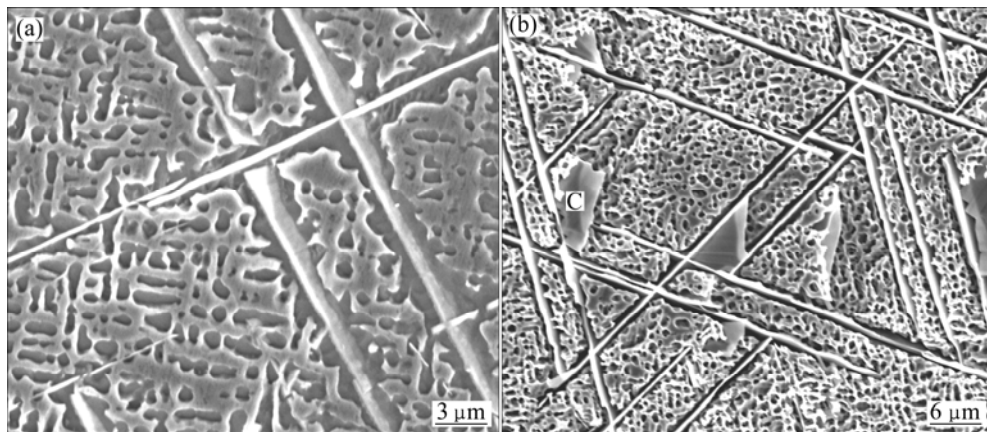


图 2 4.5%Re 合金经 1 100 °C 时效 150 h 后在不同晶面析出的 TCP 相形貌

**Fig.2** Morphology of 4.5% Re alloys after being aged at 1 100 °C for 150 h: (a) Strip-like TCP phases precipitated along  $\langle 110 \rangle$  orientations on (100) plane; (b) Strip-like TCP phases precipitated at angle of  $60^\circ$  each other on  $\{111\}$  planes

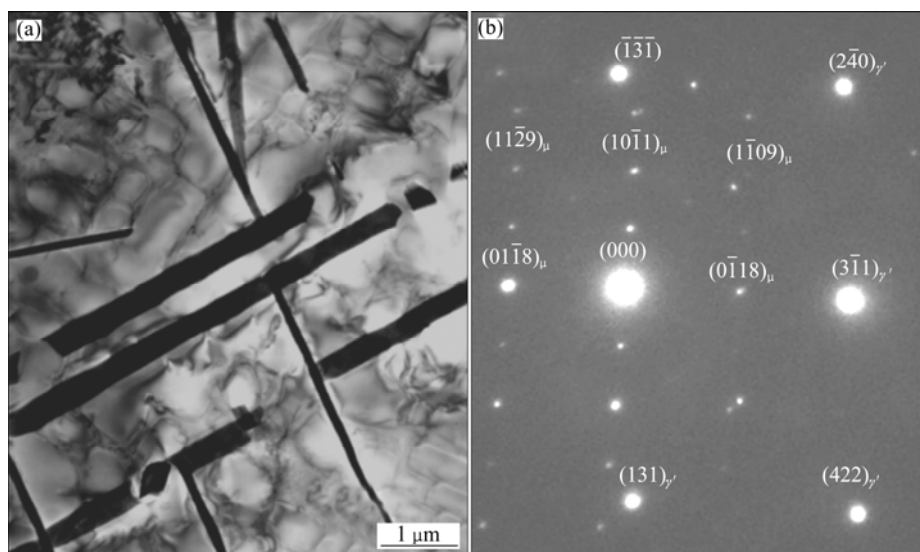


图 3 TCP 相的形貌及衍射斑点

**Fig.3** Morphology and diffraction spots of TCP phases: (a) Morphology of strip-like  $\mu$  phases; (b) Diffraction spots and exponent

矢量与中心斑点共线, 且  $\gamma'$  相和  $\mu$  相衍射斑点的晶带轴分别为  $B_{\gamma'} = [215]$  和  $B_{\mu} = [10\ 17\ \bar{7}\ 3]$ 。由此可以确定: 析出的  $\mu$  相与  $\gamma'$  相具有  $((0\bar{1}18)_{\mu} // (3\bar{1}1)_{\gamma'})$  和  $[2\bar{1}5]_{\gamma'} // [10\ 17\ \bar{7}\ 3]_{\mu}$  的晶体学关系。

TEM/EDS 能谱分析表明: 4.5%Re 合金中析出  $\mu$  相的主要成分(质量分数, %)为: Ta 4.72、Cr 7.12、W 14.59、Re 23.54, 其余为 Al、Mo、Co、Ni 元素; 而 6%W 合金中析出的 TCP 相也确定为  $\mu$  相, 其主要成分为(质量分数, %): Ta 8.73、Cr 10.72、Mo 40.12、W 19.59, 其余为 Al、Co、Ni 元素。分析结果表明:  $\mu$  相中富含 W、Re、Mo 元素, 由于 4.5%Re 合金中元素 Mo 含量低, 故  $\mu$  相中元素 Mo 含量较低, 两合金中 TCP 相均富含元素 W。由此可以认为: Re、W、Mo 是强烈促进  $\mu$  相析出的元素。

## 2.2 元素 Re 对 TCP 相形貌演化的影响

6%W 合金中无元素 Re, 在 1 040 °C 时效 50 h 后,

$\gamma'$  相已沿  $[100]$  和  $[010]$  方向择优粗化, 形成串状结构, 并有少量较短片状  $\mu$  相析出, 如图 4(a) 中箭头所示。时效至 200 h 后, 有较多  $\mu$  相析出(见图 1(a) 和 (b))。时效 300 h 的形貌如图 4(b) 所示, 照片的观察面为  $\{111\}$  晶面。可以看到, 有大量针状  $\mu$  相沿不同取向析出, 且两取向针状相夹角约为 120°。与图 1(a) 比较, 针状  $\mu$  相数量明显增加, 其中较粗的针状相是在时效初期形成的(见图 4(b) 中箭头), 而较细的针状相为时效后期形成的; 与图 2(b) 比较, 针状相尺寸较短, 未发现针状  $\mu$  相的球化或溶断现象出现。

4.5%Re 合金经 1 100 °C 时效不同时间的显微组织如图 5 所示, 时效 50 h 后, 合金中有片状  $\mu$  相析出(见图 5(a))。当时效时间延长至 150 h 时, 片状相已经粗化, 并有少量片状  $\mu$  相溶断, 呈现逐渐球化特征(见图 5(b) 中白色箭头), 该观察面为非  $\{100\}$  晶面, 故两组 TCP 相并不互相垂直。当时效时间延长至 300 h 时, 合金中部分  $\mu$  相已经球化, 并转变成粒状形貌(见图

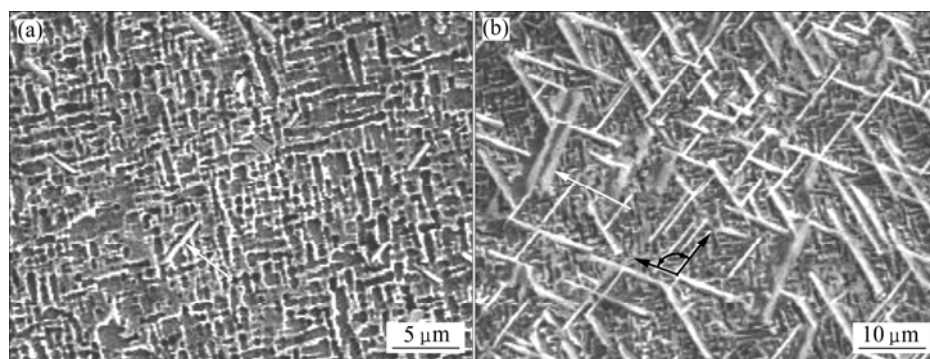


图 4 6%W 合金经 1 040 °C 时效不同时间后的显微组织

**Fig.4** Microstructures of 6%W alloys after being aged at 1 040 °C for different times: (a) Finer strip-like  $\mu$  phases precipitated after being aged for 50 h; (b) After being aged for 300 h, significant amount of strip-like  $\mu$  phases precipitated and arranged at angle of 120° each other on  $\{111\}$  planes

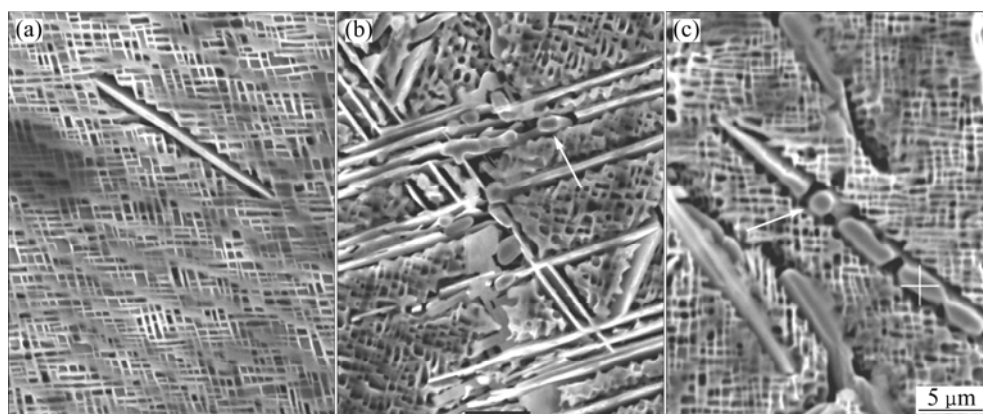


图 5 4.5%Re 合金经 1 100 °C 时效不同时间后的显微组织

**Fig.5** Microstructures of 4.5%Re alloys after being aged at 1 100 °C for different times: (a) Strip-like  $\mu$  phases precipitated after being aged for 50 h; (b) Some of  $\mu$  phases precipitated after being aged for 150 h, a few grooves appeared in strip-like  $\mu$  phases, a few  $\mu$  phases dissolved up to abruption as marked with arrow; (c) After being aged for 300 h, morphology of  $\mu$  phases spherified as marked with arrow

5(c))。与图 2(b)相比,较多  $\mu$  相的厚度增加,并呈球状。分析认为,图 5(c)中的粒状  $\mu$  相为初始片状  $\mu$  相经长期时效逐步球化所致,而与粒状相邻的细小、片状  $\mu$  相应为时效后期再次析出所致。与 6%W 合金相比,在 4.5%Re 合金中,析出的  $\mu$  相可发生球化,表明元素 Re 具有促使  $\mu$  相发生球化的作用。

2.3 TCP 相对持久性能的影响

对有/无元素 Re 合金在不同条件下进行持久性能测试,并观察 TCP 相的形貌特征,其结果列于表 2。由表 2 可以看出,在无 Re 的 4%W 合金中无 TCP 相析出,在 980 °C, 200 MPa 条件下,测定出其持久寿命达 395 h; 与 4%W 合金相比,6%W 合金含有较多的难溶元素 W,但由于有 TCP 相析出,在相同条件下的持久寿命仅有 123 h,与前者相比,持久寿命降低 272 h,缩短幅度达 69%。

在 4.2%Re 合金中无 TCP 相析出,在 1 080 °C, 137 MPa 条件下,测定出其持久寿命为 140 h; 而在 4.5%Re 合金中有 TCP 相析出,测定的持久寿命为 96 h,寿命缩短 44 h,缩短幅度为 31.4%。由此可见, TCP 相对合金的持久寿命有明显影响。

在试验条件下,4%W 合金的持久寿命为 395 h。

其中,当蠕变至 123 h 时,合金中无 TCP 相析出,且  $\gamma'$  相已经形成筏状结构,并在  $\gamma'/\gamma$  两相界面存在规则的位错网,如图 6(a)所示。筏状  $\gamma'$  相内无位错的事实表明,合金仍有较好的蠕变抗力。而 6%W 合金在恒定载荷持续 123 h 时已经断裂,其中有较多针状  $\mu$  相析出,该  $\mu$  相横穿筏状  $\gamma'$  相的形貌如图 6(b)中箭头所示。由于 6%W 合金中的筏状  $\gamma'$  相已有较多位错切入,表明该合金已失去蠕变抗力。

图 7 所示为 6%W 合金在 980 °C, 200 MPa 条件下恒定载荷持续 123 h 断裂后的组织形貌。由图 7 可以看出,针状  $\mu$  相尺寸较大,如图中箭头所示。 $\mu$  相的上侧为  $\gamma'$  相,相内有位错切入, $\mu$  相的右侧,存在较高密度的位错缠结如箭头所示。由此可以认为,在蠕变期间位错运动至针状  $\mu$  相受阻,产生应力集中,可使其在应力集中区域发生裂纹萌生和扩展,加速合金的蠕变断裂<sup>[10]</sup>。因此,该合金的持久寿命较短。

在 1 080 °C, 137 MPa 条件下,4.2%Re 和 4.5%Re 合金恒载持久断裂后的组织形貌如图 8 所示。4.2%Re 合金恒载持续 140 h 断裂后无  $\mu$  相析出,且在远离断口区域形成规则的筏状  $\gamma'$  相、且排列平直,如图 8(a)所示; 由于合金中形成的筏状  $\gamma'$  相与应力轴垂直,可有效阻碍位错运动,因此,合金具有较长的持久寿命。

表 2 合金在不同条件下的持久寿命和 TCP 相的形貌特征

Table 2 Stress rupture lifetimes and morphology of TCP phases for alloys under different conditions

Alloy No.	w(Re)/%	w(W)/%	Temperature/°C	Stress/MPa	Lifetime/h	TCP	Spheroidization
1	0	4.0	980	200	395	No	—
2	0	6.0	980	200	123	Yes	No
3	4.2	4.0	1080	137	140	No	—
4	4.5	4.0	1080	137	96	Yes	Yes

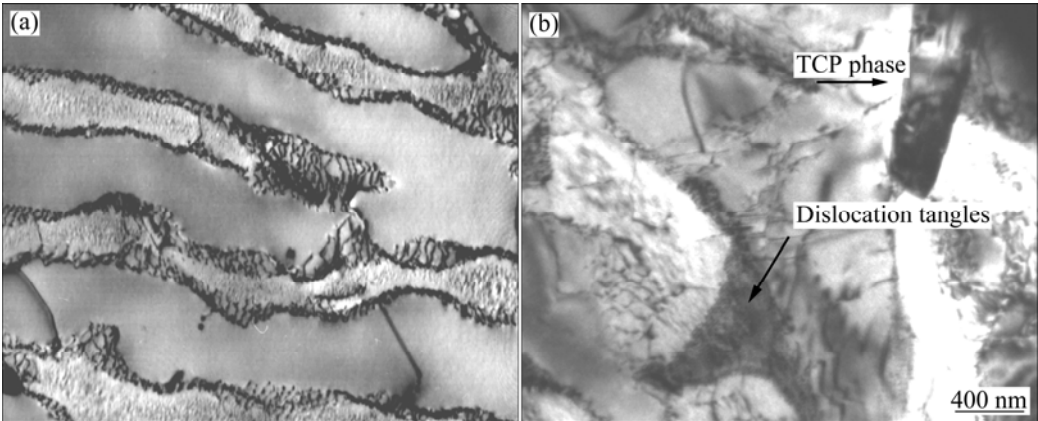


图 6 不同合金在 980 °C, 200 MPa 条件下蠕变不同时间后的显微组织

Fig.6 Microstructures of alloys crept at 980 °C and 200 MPa for different time: (a) 4%W alloy crept for 123 h; (b) 6%W alloy crept for 123 h, precipitated TCP phase marked with arrow

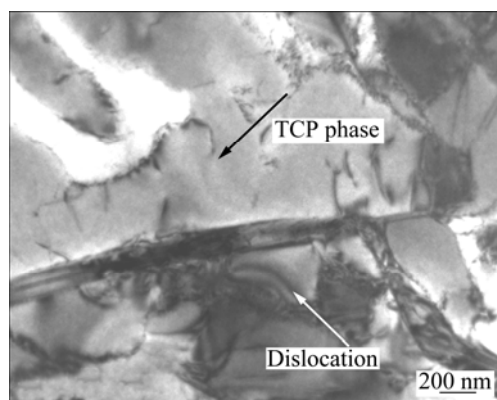


图 7 6%W 合金经 980 °C, 200 MPa 蠕变 123 h 断裂后的显微组织

Fig.7 Microstructure of 6%W alloy crept at 980 °C and 200 MPa for 123 h up to fracture

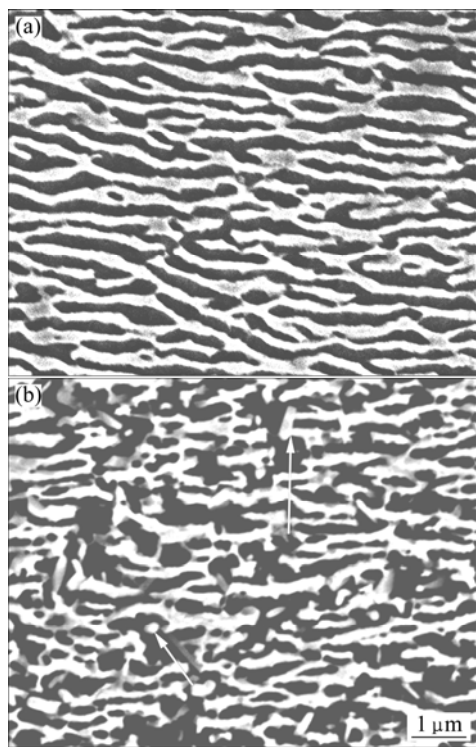


图 8 合金在 1 080 °C, 137 MPa 条件下恒载持久断裂后的显微组织

Fig.8 Microstructures of alloys after being endured up to fracture at 1 080 °C and 137 MPa: (a) 4.2% Re alloy; (b) 4.5% Re alloy

4.5%Re 合金恒载持续 96 h 断裂后有  $\mu$  相析出, 且析出的  $\mu$  相尺寸较短, 甚至有的  $\mu$  相为球状, 如图 8(b) 中箭头所示; 由于合金中有  $\mu$  相析出, 并使原筏状  $\gamma'$  相中断, 故位错运动的阻力减小, 因此, 在相同条件下, 合金的持久寿命较短。

### 3 讨论

#### 3.1 元素 W 和 Re 对 TCP 相析出行为的影响

元素 W、Re 的偏聚程度与元素 W、Re 的偏聚自由能 ( $\Delta G_b^{\gamma \rightarrow \mu}$ ) 有关。采用热力学方法, 计算出 Ni-6%Al-x%W 和 Ni-6%Al-x%Re 合金在 1 040 °C 的偏聚自由能 ( $\Delta G_b^{\gamma \rightarrow \mu}$ ), 如图 9 所示。随着元素 W、Re 含量的增加, 合金的偏聚自由能 ( $\Delta G_b^{\gamma \rightarrow \mu}$ ) 降低, 表明合金中溶质原子的偏聚是自发过程。但是与无 Re 合金相比, 含 Re 合金的偏聚吉布斯自由能降低幅度较大, 表明随着 Re 含量的提高合金中溶质原子的偏聚倾向增大。

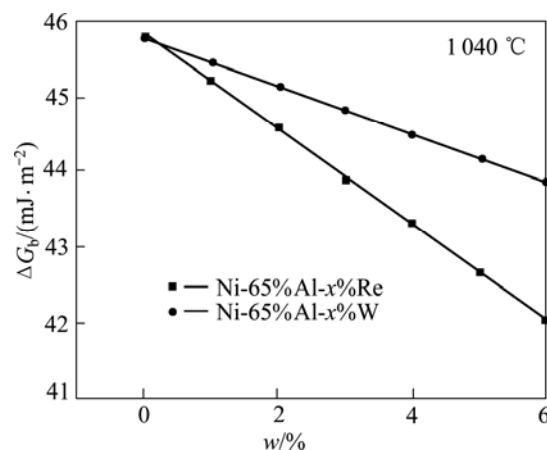


图 9 1 040 °C 时  $\Delta G_b^{\gamma \rightarrow \mu}$  与 Re、W 质量分数的关系

Fig.9 Relationships between  $\Delta G_b^{\gamma \rightarrow \mu}$  and mass fractions of Re and W at 1 040 °C

另一方面, W 的原子半径为 0.141 nm, Re 的原子半径为 0.137 nm, 与 W 相比, Re 的原子半径较小, 更容易发生扩散与聚集, 因此, 含 Re 合金中易于出现  $\mu$  相的析出与粗化。

合金中一旦有  $\mu$  相析出, 则根据平衡分配规则, 元素 W、Re 平衡分配于  $\mu$  和  $\gamma'$  两相之中, 当溶质原子 M(W, Re) 的浓度超过临界值时, 则有片状  $\mu$  相自基体中析出, 此时, 附加压力 ( $p = 2\sigma/r$ ) 为零 (片状  $\mu$  相的曲率半径为无穷大)。随着时效时间的延长,  $\mu$  相逐渐粗化, 并在  $\mu/\gamma'$  两相界面形成弯曲界面, 随着弯曲界面的曲率半径 ( $r$ ) 减小, 附加压力增大。具有较小曲率半径的  $\mu$  相对相邻的  $\gamma'$  相施加较大的附加压力, 并引起  $\mu$  相中溶质元素 M (W, Re) 的化学位和自由能发生变化, 导致溶质元素在  $\gamma'$  相中的平衡溶解度增大, 因此, 可促使片状  $\mu$  相发生分解。在附加压力的作用下,  $\gamma'$

相中溶质元素 M (W, Re)溶解度的变化可用下式表示<sup>[16]</sup>:

$$X_T^{\gamma'} = {}^0X_T^{\gamma'} \exp \frac{2\sigma V^{\mu}}{rRT(X_T^{\mu} - X_T^{\gamma'})} \quad (1)$$

式中:  $X_T^{\mu}$  和  $X_T^{\gamma'}$  为元素 W、Re 分别在  $\mu$  相和  $\gamma'$  相中的浓度;  ${}^0X_T^{\gamma'}$  为  $\mu$  相曲率半径为无穷大时, 溶质元素 W、Re 在  $\gamma'$  相中的平衡浓度;  $\sigma$  为表面张力。

由式(1)可知, 随着片状  $\mu$  相的曲率半径的减小,  $\gamma'$  相中溶质元素 M (W, Re)的平衡浓度提高。如果认为溶质元素 M (W, Re)是根据平衡分配规则平衡分配在  $\mu$  和  $\gamma'$  两相中, 则  $\gamma'$  相中溶质元素 M (W, Re)的平衡浓度将随  $\mu$  相曲率半径的变化而变化, 随着  $\mu$  相曲率半径的减小, 溶质元素 M (W, Re)在相邻  $\gamma'$  相中的化学位随之降低, 由此可促使溶质元素 M(W, Re)自  $\mu$  相中扩散至临近的  $\gamma'$  相中, 导致片状  $\mu$  相发生分解而形成沟槽, 直至转变成球状结构, 如图 5(c)中箭头所示。

### 3.2 TCP 相对持久性能的影响

在 980 °C, 200 MPa 条件下, 4%W 合金在蠕变期间无 TCP 相析出, 合金的持久寿命是 395 h。与该合金相比, 6%W 合金的合金化程度较高, 但有 TCP 相析出, 且析出针状的  $\mu$  相。由于  $\mu$  相的析出消耗了合金中的难溶元素, 使合金中  $\gamma$  和  $\gamma'$  两相的固溶强化程度减弱, 蠕变抗力降低。在持久性能测试期间, 形变位错易于切入筏状  $\gamma'$  相内(见图 6(b)), 因此, 在相同条件下, 6%W 合金的持久寿命仅为 123 h, 其持久寿命缩短幅度达 69%。

合金 3 中含有 4.2% Re, 持久性能测试期间无 TCP 相析出。由于元素 Re 可提高合金的高温蠕变抗力<sup>[9]</sup>, 因此, 在 1 080 °C, 137 MPa 条件下, 该合金的持久寿命为 140 h。而在含 4.5%Re 合金中有 TCP 相析出, 在相同条件下, 该合金的持久寿命缩短到 96 h, 与 4.2%Re 合金相比, 4.5%Re 合金持久寿命缩短的幅度为 31.4%, 表明 TCP 相可明显缩短合金的持久寿命。

6%W 合金析出的 TCP 相为针状, 缩短持久寿命的幅度为 69%, 4.5%Re 合金持久性能测试期间析出的 TCP 相为球状, 缩短持久寿命的幅度为 31.4%。比较可知, TCP 相形态对合金的持久寿命有明显影响。其中, 在 6%W 合金中析出针状 TCP 相, 在性能测试期间易产生应力集中, 可促使其在应力集中区域发生裂纹萌生和扩展, 加速合金的恒载应力断裂<sup>[13]</sup>, 是使该合金较大幅度降低持久寿命的主要原因。而具有球状 TCP 相的 4.5%Re 合金, 其缩短持久寿命的幅度较小。

对后者缩短持久寿命幅度较小的分析认为:

4.5%Re 合金中析出 TCP 相发生球化后, 具有两方面作用, 一方面合金中析出 TCP 相后使  $\gamma'$  和  $\gamma$  两相的固溶强化作用减弱, 球状 TCP 相的尺寸较小, 并使原筏状  $\gamma'$  相中断(见图 8(b)中箭头)。由于在持久性能测试期间, 尺寸较小的筏状  $\gamma'$  相对位错运动的阻力减小, 位错易于在基体中滑移, 可使合金的持久抗力降低; 另一方面, 在持久性能测试期间, 球状 TCP 相处不易产生应力集中, 并具有第二相强化及阻碍位错运动的作用。因而, 两者的综合作用使合金的持久寿命缩短幅度较小, 与针状 TCP 相比, 粒状 TCP 相合金持久寿命缩短的幅度减小 37.6%。

## 4 结论

1) 元素 W、Re、Mo 可强烈促进合金中 TCP 相的析出, 在 1 040 °C 和 1 100 °C 长期时效期间, 6%W 合金、4.5%Re 合金中的 TCP 相在 {111} 晶面沿  $\langle 110 \rangle$  晶向呈片状生长, 并鉴定为  $\mu$  相; 其在 (100) 晶面的  $\mu$  相具有相互平行或相互垂直的针状形貌, 而在 (111) 晶面的针状  $\mu$  相互成 60° 角排列。

2) 元素 Re 可促使合金中析出的  $\mu$  相发生球化转变, 在高温有/无应力时效期间, 6%W 合金中析出的  $\mu$  相不发生球化; 随着时效时间的延长, 4.5%Re 合金中析出的  $\mu$  相发生粗化及逐渐溶断, 直至转变成球状形态。

3) 析出的  $\mu$  相可消耗合金中的难溶元素, 使  $\gamma'$  和  $\gamma$  两相的合金化程度及蠕变抗力减弱, 可明显缩短合金的持久寿命。其中, 6%W 合金中析出的针状  $\mu$  相, 在持久性能测试期间易于产生应力集中, 并促使其发生裂纹的萌生和扩展, 是较大幅度缩短合金持久寿命的主要原因; 4.5%Re 合金中析出的  $\mu$  相在高温服役期间发生球化, 而球状  $\mu$  相区域不易产生应力集中, 是使合金持久寿命缩短幅度减小的主要原因。

## REFERENCES

- [1] CARON P, HENDERSON P J, KHAN T, MCLEAN M. On the effects of heat treatments on the creep behaviour of a single crystal superalloy[J]. Scripta Metall, 1986, 20: 875-880.
- [2] MACKAY R A, NATHAL M V, PEARSON D D. Influence of molybdenum on the creep properties of nickel-base superalloy single crystals[J]. Metall Trans A, 1990, 21: 381-387.
- [3] NYSTROM J D, POLLCK T M, MURPHY W H. Discontinuous cellular precipitation in a high-refractory nickel-base superalloy[J]. Metal Mater Trans A, 1997, 28: 2443-2450.



- [4] DIOLOGENT F, CARON P. On the creep behavior at 1 033 K of new generation single-crystal superalloys[J]. *Mater Sci Eng A*, 2004, 385: 245–257.
- [5] MURAKUMO T, KOBAYASHI T, KOIZUMI Y, HARADA H. Creep behavior of Ni-base single-crystal superalloys with various  $\gamma'$  volume fraction[J]. *Acta Mater*, 2004, 52(12): 3737–3744.
- [6] YU X H, YRO Y Y. Design of quaternary Ir-Nb-Ni-Al refractory superalloys[J]. *Metall Trans A*, 2000, 31: 173–181.
- [7] GIAMEI A F, ANTON D L. Rhenium additions to a nickel-base superalloy: Effect on microstructure[J]. *Metal Mater Trans A*, 1985, 16: 1997–2005.
- [8] YEH A C, TIN S. Effects of Ru and Re additions on high temperature flow stresses of nickel-base single crystal superalloys[J]. *Scripta Material*, 2005, 52: 519–526.
- [9] 骆宇时, 李嘉荣, 刘世忠, 韩梅, 曹春晓. Re在单晶高温合金持久过程中的作用[C]//中国金属学会高温合金分会. 第十一届中国高温合金年会论文集. 北京: 冶金出版社, 2007: 482–485.
- LUO Yu-shi, LI Jia-rong, LIU Shi-zhong, HAN Mei, CAO Chun-xiao. Role of Re in stress rupture for single crystal superalloys[C]//Chinese Society for Metals Superalloy Branch. The 11th Annual Meeting of China Superalloy Collection. Beijing: Metallurgical Press, 2007: 482–485.
- [10] RAE C M F, REED R C. Precipitation of topologically close-packed phases in rhenium-containing superalloys[J]. *Acta Mater*, 2001, 49: 4113–4120.
- [11] SIMONETTI M, CARON P. Role and behavior of  $\mu$  phase during deformation of a nickel-based single crystal superalloy[J]. *Mater Sci Eng A*, 1998, 254: 1–12.
- [12] ZHAO K, MA Y H, LOU L H, HU Z Q.  $\mu$  phase in a nickel base directionally solidified alloy[J]. *Materials Transactions*, 2005, 46(1): 54–58.
- [13] 赵锴, 楼琅洪, 文怡, 姜卫国, 胡壮麒. 一种定向凝固镍基高温合金中 $\mu$ 相的析出及其有害作用[C]//中国金属学会高温合金分会. 第十一届中国高温合金年会论文集. 北京: 冶金出版社, 2007: 418–422.
- ZHAO Kai, LOU Lang-hong, WEN Yi, JIANG Wei-guo, HU Zhuang-qi. Formation of  $\mu$  phase and its deteriorating effect on a nickel base directionally solidified alloy[C]//Chinese Society for Metals Superalloy Branch. The 11th Annual Meeting of China Superalloy Collection. Beijing: Metallurgical Press, 2007: 418–422.
- [14] KEARSEY R M, BEDDOES J C, JAANSALU K M. The effects of Re, W and Ru on microsegregation behavior in single crystal superalloy systems[C]//Superalloys 2004—Proceedings of the Tenth International Symposium on Superalloys. Pennsylvania: Metals and Materials Society, 2004: 801–810.
- [15] 田素贵, 杜洪强, 王春涛, 孟凡来, 水丽, 胡壮麒. W含量对单晶镍基合金组织与性能的影响[J]. *航空材料学报*, 2006, 26(3): 17–20.
- TIAN Su-gui, DU Hong-qiang, WANG Chun-tao, MENG Fan-lai, SHUI Li, HU Zhuang-qi. Influence of W concentration on microstructure and properties of single crystal nickel base superalloy[J]. *Journal of Aeronautical Materials*, 2006, 26(3): 17–20.
- [16] 郝士明. 材料热力学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 121–125.
- HAO Shi-ming. *Material thermodynamics*[M]. Beijing: Chemistry Industrial Publishing Company, 2004: 121–125.

(编辑 杨华)