第21卷第2期 Vol.21 No.2

文章编号:1004-0609(2011)02-0332-09

# Mo 对镍基单晶高温合金组织及持久性能的影响

胡聘聘<sup>1,3</sup>,陈晶阳<sup>1</sup>,冯 强<sup>1,2</sup>,陈艳辉<sup>1</sup>,曹腊梅<sup>3</sup>,李相辉<sup>3</sup>

- (1. 北京科技大学 新金属材料国家重点实验室,北京 100083;
- 2. 北京科技大学 国家材料服役安全科学中心,北京 100083;
- 3. 北京航空材料研究院 先进高温结构材料国防科技重点实验室,北京 100095)

摘 要:通过在不含 Mo 的基础合金 USTB-F7 中添加 1.5%(质量分数)Mo,形成合金 USTB-F9,研究 Mo 对镍基 单晶高温合金组织稳定性和持久寿命的影响。1 100 时效与热处理组织的研究分析表明:合金 USTB-F7 中 y'相 形貌介于球形和立方形之间,属中间态形貌;经长期热处理 2 000 h 后,其形貌保持稳定,仅发生粗化而未产生 筏排现象。Mo 的添加使γ相中 Re、Mo 和 Cr 等元素含量增加,提高了合金 USTB-F9 的 γ/γ'点阵错配度和 γ'相的 立方度,从而加速长期热处理过程中的筏排化进程,仅 200 h 就发生明显的筏排现象。同时, Mo 强烈促进富含 Re、Mo、W 和 Cr 等元素的 P 相和  $\sigma$  相的析出,使析出时间由合金 USTB-F7 的 700 h 提前到合金 USTB-F9 的 100 h。在 1 100 和 140 MPa 下的持久性能测试表明,尽管 Mo 的添加提高了 γ'相的体积分数和错配度,并促进 筏排组织的形成,有利于合金持久性能的提高;但由于 Mo 促进 TCP 相的大量析出,从而使合金的持久寿命降低。

关键词:高温合金; Mo; 错配度; 组织稳定性; 持久寿命 中图分类号: TG146.1; TG132.3 文献标志码:A

# Effects of Mo on microstructure and stress-rupture property of Ni-based single crystal superalloys

HU Pin-pin<sup>1,3</sup>, CHEN Jing-yang<sup>1</sup>, FENG Qiang<sup>1,2</sup>, CHEN Yan-hui<sup>1</sup>, CAO La-mei<sup>3</sup>, LI Xiang-hui<sup>3</sup>

- (1. State Key Laboratory for Advanced Metals and Materials, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;
- 2. National Center for Materials Service Safety, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;
  - 3. National Key Laboratory of Science and Technology on Advanced High Temperature Structural Materials, Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

Abstract: The effects of Mo on the microstructural stability and stress-rupture property were investigated in two experimental Ni-based single crystal superalloys when adding 1.5% Mo (mass fraction) into the Mo-free baseline alloy. The heat treatment results indicate that the intermediate  $\gamma'$  precipitates in the dendrite core of the Mo-free alloy do not change in morphology and only become coarsening after (1 100 , 2 000 h) heat treatment. Mo addition increases the content of Re, Mo and Cr in the  $\gamma$  phase. As a result, the lattice misfit is enlarged and  $\gamma'$  precipitates become more cuboidal, the time of forming the rafting structure is significantly enhanced and occurs at about 200 h. Meanwhile, the TCP phases precipitate after 700 h in the Mo-free alloy while TCP phases are observed only after 100 h in the Mo-containing alloy. Mo addition promotes the formation of TCP phases significantly, which are identified as the  $\sigma$  and P phases and enriched in Re, W, Cr and Mo. The investigation of stress-rupture properties at 1 100 indicates that Mo addition shortens the stress-rupture life of the baseline alloy due to the precipitation of large amount of TCP phases, although Mo addition increases the volume fraction of the  $\gamma'$  phase and enlarges the lattice misfit with a good rafting microstructure.

Key words: superalloys; Mo; lattice misfit; microstructural stability; stress-rupture life

基金项目:国家高技术研究发展计划资助项目(2007AA03A225);国家重点基础研究发展计划资助项目(2010CB631201);国家自然科学基金资助项

目(50671015); 教育部"新世纪优秀人才支持计划"资助项目(NCET-06-0079)

收稿日期:2010-03-09;修订日期:2010-06-18

通信作者: 冯 强, 教授, 博士; 电话: 010-82375850; E-mail: qfeng@skl.ustb.edu.cn

镍基单晶高温合金是制造高推重比先进航空发动机的关键材料<sup>[1]</sup>。自 VERSNYDER 等<sup>[2]</sup>发明定向凝固技术以来,单晶高温合金的承温能力得到显著提高。自 20 世纪 80 年代,出现了以 PWA1480 和 René N4为代表的第一代单晶高温合金;并在此基础上,发现Re 的引入可以明显提高合金的高温性能,进而开发出含 Re 分别为 3%和 6%(质量分数)的第二、三代高温合金等。但 Re 成本高,密度高,是有害拓扑密排(TCP)相的形成元素,因而限制其在单晶高温合金中的进一步使用。当前,充分挖掘传统强化元素的潜力,对于合金性能的提高及成本的降低具有重要意义。

Mo 是有效的固溶强化元素,能够降低合金层错 能,从而提高持久性能<sup>[3]</sup>。但是,由于 Mo 对组织稳 定性[4]和抗氧化性能不利[5] 在传统的合金设计中仅添 加少量甚至不引入 Mo。近年来,有文献报道<sup>[6-7]</sup>, Mo 可以显著提高合金的 y/y'点阵错配度 促进两相界面位 错网的形成,从而提高合金的蠕变性能。基于 Mo 有 效的强化效果,日本 NIMS 通过合理调整 Ru 和 Mo 含量,得到性能优异的第四、五代单晶高温合金[8-9]。 HOBBS 等[10]也证实 Mo 能显著提高合金低温高应力 下的蠕变性能。而 ZHANG 等[4]的研究表明:适当添 加 Mo 有利于提高界面位错密度,降低蠕变速率,从 而提高合金高温低应力下的蠕变性能;在中温中应力 条件下, Mo 通过降低堆垛层错能进而提高合金的蠕 变性能。但当 Mo 加入过量时, y 基体中 Mo 的过饱和 程度过大,从而促进脆性 μ 相的析出,并恶化合金性 能。马文有等[4]在其研究的合金体系中也发现类似现 象。总之,目前对 Mo 在单晶高温合金中的作用尚存 在争议,有待进一步深入。

本文作者通过两种实验合金的比较分析,研究 Mo 的添加对镍基单晶高温合金显微组织和持久性能的影响,并初步探讨 Mo 的加入与合金元素成分分配比、 $\gamma/\gamma$ '点阵错配度、 $\gamma$ '相形貌、组织稳定性以及持久性能之间的关系。

### 1 实验

两种实验合金的单晶试棒通过定向凝固技术制备 而成,尺寸为 d 14 mm × 150 mm。随后采用原子吸收分光光度法测定合金成分,如表 1 所列。其中,合金 USTB-F9 在不含 Mo 的合金 USTB-F7 基础上添加 1.5%Mo。

试棒进行(1320,8h)固溶处理后,对一组试样进行1100不同时间的组织稳定性(热暴露)实验;对

表 1 实验合金的实测成分

**Table 1** Measured compositions of investigated alloys

A II ove	Mass fraction/%							
Alloy -	Al	Ta	W	Co	Re	Cr	Mo	Ni
USTB-F7	6.0	8.2	5.5	7.3	4.5	4.0	0	Bal.
USTB-F9	6.2	8.0	5.5	7.3	4.5	4.1	1.5	Bal.

另一组样品进行(1 140 , 8 h)+(870 , 16 h)的时效 处理,随后进行 1 100 , 140 MPa 条件下的持久性 能测试。

随后,对合金进行组织分析,金相试样浸蚀剂为1%氢氟酸+33%硝酸+33%醋酸+33%蒸馏水。合金显微组织观察在蔡康4XCE型光学显微镜和ZEISS SUPRA55型场发射扫描电镜(SEM)下进行。用 Image-Pro 软件统计 y'相的尺寸,用点分析法统计 y'相的体积分数。

持久性能测试后,利用扫描电镜下的能谱分析模式(EDS)对枝晶干处筏排组织中粗大的 $\gamma$ 和 $\gamma$ '相进行成分测定,并计算合金元素的成分分配比( $k_i$ )。 $\gamma/\gamma$ '相成分分配比可用下述公式表示:

$$k_i = x_{i\nu} / x_{i\nu'} \tag{1}$$

其中: $x_{iy}$ 和  $x_{iy'}$ 分别表示合金元素 i 在  $\gamma$  和  $\gamma'$ 相中的摩尔分数。当  $k_i > 1$  时,元素 i 富集于  $\gamma$  相;而当  $k_i < 1$  时,元素 i 富集于  $\gamma'$ 相。

为了更好地观察 TCP 相的形貌和空间分布特征并进行相鉴定,对经(1100 ,400 h)热处理后的合金 USTB-F9 试样进行相萃取实验。相萃取电解液成分为 9 份甲醇+1 份盐酸+1%酒石酸(质量分数),电流密度为 0.04 A/cm²,萃取时间为 10 h。相萃取结束后收集相萃取产物,并利用 Rigaku 2500 型 X 射线衍射仪(XRD)对其进行相鉴定分析。为进一步验证 TCP 相结构,还通过 JEOL-2010 型透射电子显微镜(TEM)对析出的 TCP 相进行相鉴定。

需要指出的是,由于镍基高温合金成分偏析的影响,枝晶干和枝晶间的显微组织形貌有一定差别。为了便于比较与讨论,本文作者所述显微组织均为合金 枝晶干处的组织。

## 2 结果

#### 2.1 长期热处理的组织稳定性

图 1 所示为两种实验合金经 1 100 不同热处理时间后枝晶干处的典型显微组织。由图 1 可看出,合

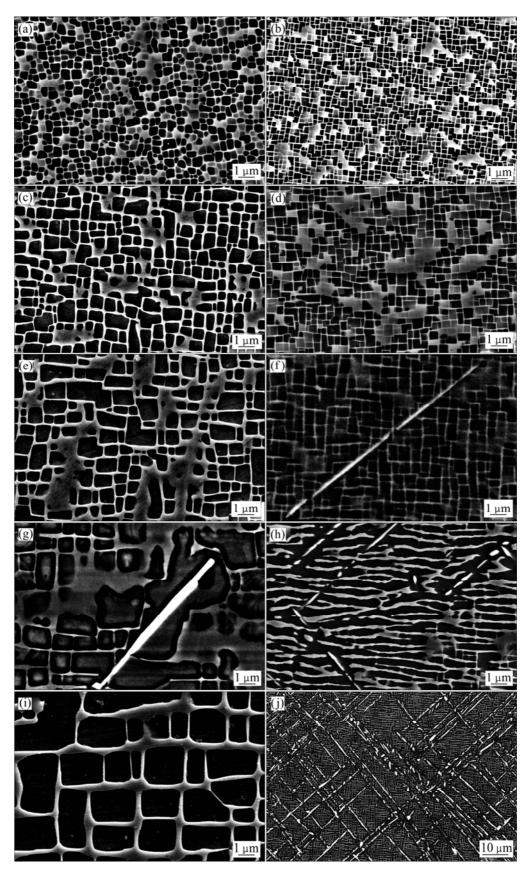


图 1 实验合金经 1 100 不同热处理时间后枝晶干处典型的显微组织

**Fig.1** Typical microstructures in dendrite core of two investigated alloys after heat-treating at 1 100 for different times: (a) USTB-F7, 8 h; (b) USTB-F9, 8 h; (c) USTB-F7, 50 h; (d) USTB-F9, 50 h; (e) USTB-F7, 200 h; (f) USTB-F9, 100 h; (g) USTB-F7, 700 h; (h) USTB-F9, 200 h; (i) USTB-F7, 2 000 h; (j) USTB-F9, 350 h

金经长期热处理后,γ'相的尺寸和形貌均发生了很大 的变化。合金 USTB-F7 在时效之初,形貌介于立方形 和球形之间,为中间态形貌,尺寸为 0.40 μm(见图 1(a)); 热处理 50 h 后, y'相明显长大, 为 0.73 µm(见 图 1(c)); 到 200 h 后,尺寸进一步长大到 1.23 µm(见 图 1(e)); 热处理 700 h后, y'相的粗化已经较严重,而 形貌没有明显变化,仍为中间态。同时,在枝晶干处 已发现针状二次相析出(见图 1(g)),能谱分析及后续 的相鉴定表明,该二次相为 TCP 相;直至  $2\,000\,h$ , y'相的形貌仍未发生明显变化,但已粗化长大至 2.12 μm, 且未发现筏排现象(见图 1(i)), 需要指出的是热 处理 2 000 h 后, 枝晶干处析出的 TCP 相与 700 h 相 比显著增加,但是为了突出显示 y'相形貌的变化,图 1(i)避开了 TCP 相。合金 USTB-F9 时效 8 h 后 , γ'相 为立方状,尺寸为 0.29 μm(见图 1(b)); 经热处理 50 h 后,γ'相明显长大,为 0.52 μm(见图 1(d))。与合金 USTB-F7 经 50 h 时效后的组织相比,生长速度较慢; 时效 100 h 后,在枝晶干处析出了 TCP 相(见图 1(f)), 能谱分析表明该 TCP 相富含 Re、W、Mo 和 Cr 元素。 时效 200 h 后, TCP 相大量析出并长大;伴随着 TCP 相的析出 ,/相也发生了相互的连接 ,形成筏排组织(见 图 1(h)); 时效 350 h 后, TCP 的析出更为严重, 枝晶 干处析出的 TCP 相已长大延伸到枝晶间。同时,筏排 粗化现象也更为明显(见图 1(j))。

#### 2.2 合金元素成分分配比

表 2 所列为实验合金持久性能测试后枝晶干处各合金元素的成分分配比。分析表明:Mo 元素本身主要分配于  $\gamma$  相 ,并且 Mo 的加入显著提高了 Re 的分配比 ,同时使 Cr 的成分分配比增大 ,而对其他合金元素的成分分配比没有显著影响。

# 表 2 实验合金持久性能测试后枝晶干处 $\gamma/\gamma'$ 相的合金元素 成分分配比

**Table 2** Elemental partitioning ratio in dendrite core of two investigated alloys after stress-rupture testing

Alloy	Al	Ta	W	Co	Re	Cr	Mo
USTB-F7	0.50	0.38	1.60	1.82	7.29	2.75	_
USTB-F9	0.49	0.33	1.69	1.98	12.02	3.84	3.44

#### 2.3 TCP 相鉴定

图 2 所示为合金 USTB-F9 经(1 100 , 400 h)热 处理试样相萃取后 TCP 相残留在合金基体上的三维 形貌。由图 2 可看出 , TCP 相呈典型的"网络编篮状" 分布 ,且沿某些特定的晶体取向析出。相萃取后对 TCP 相的能谱分析表明,TCP 相富集 Re、Mo、W 和 Cr 等合金元素,分别为实测合金成分的 19.7、6.2、6.7 和 3.0 倍;但几乎不含 Al 和 Ta,如表 3 所列。图 3 所示为合金 USTB-F9 相萃取产物的 XRD 谱。XRD 分析表明,该合金中析出的 TCP 相为  $\sigma$  相和 P 相。同时,XRD 谱中也出现了  $\gamma'(\gamma)$ 相的峰,这说明相萃取的 TCP产物中也含有少量  $\gamma'(\gamma)$ 相。

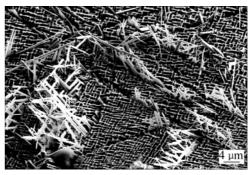


图 2 合金 USTB-F9 经(1 100 , 400 h)热处理试样相萃取后 TCP 相的典型形貌

**Fig.2** Typical morphology of phase-extracted residues of USTB-F9 alloy after heat-treating at 1 100 for 400 h

#### 表 3 合金 USTB-F9 相萃取后 TCP 相的 EDS 结果

**Table 3** EDS results of extracted TCP precipitates of alloy USTB-F9 (mole fraction, %)

Al	Ta	W	Co	Re	Cr	Mo	Ni
0	0	12.8	10.9	29.5	14.3	6.2	Bal.

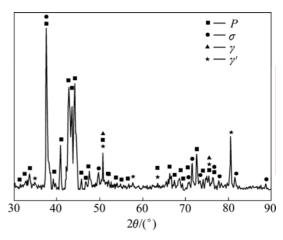


图 3 合金 USTB-F9 经(1 100 , 400 h)热处理后相萃取产物的 XRD 谱

**Fig.3** XRD pattern of extracted precipitates in USTB-F9 alloy after heat-treating at 1 100 for 400 h

为进一步分析 TCP 相,对合金 USTB-F9 经  $(1\ 100\ ,400\ h)$ 时效后析出的 TCP 相进行了 TEM 鉴定。图 4(a)和(b)为 TCP 相的 TEM 像。TCP 相的电子

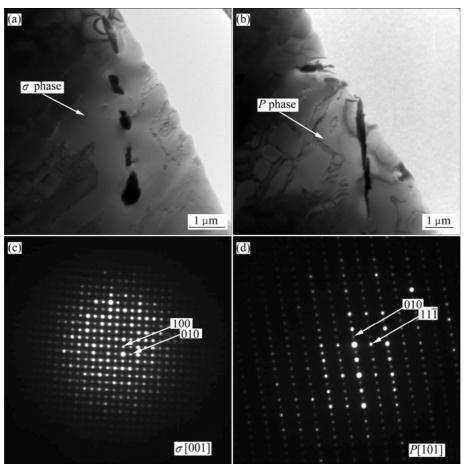


图 4 合金 USTB-F9 经(1 100 , 400 h)时效后析出 TCP 相的 TEM 像及相应的 SAD 谱

**Fig.4** TEM images(a, b) and indexed SAD patterns(c, d) of TCP phases in USTB-F9 alloy after heat-treating at 1 100 for 400 h: (a), (c)  $\sigma$  phase; (b), (d) P phase

衍射谱分析表明:该合金中析出的 TCP 相为  $\sigma$  相或 P 相;其中,图 4(c)为  $\sigma$  相的[001]电子衍射谱,图 4(d)则是 P 相的[101]电子衍射谱。这与 XRD 分析结果是相吻合的。

#### 2.4 持久性能

图 5 所示为实验合金经(1 140 ,8 h)+(870 ,16 h)时效后枝晶干处典型显微组织。由图 5 可看出,与(1 100 ,8 h)时效处理后的组织(图 1(a)和(b))相比,本次热处理后两种合金 y'相的形貌保持不变,但尺寸增加,说明高温(1 140 )加速了 y'相的长大。将两种实验合金 y'相的形貌、体积分数和尺寸大小等组织特征进行统计,其结果如表 4 所列。对比两种合金再次表明(见图 5(a)和(b)),Mo 的添加对镍基单晶高温合金的时效组织有显著影响。不含 Mo 的合金 USTB-F7 中 y'相的形貌介于球形和立方形之间,为中间态形貌,而含 Mo 合金 USTB-F9 中 y'相呈典型的立方形。同时,

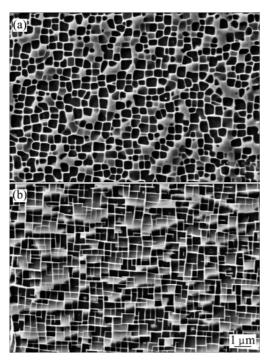
合金 USTB-F9 中  $\gamma'$ 相的平均尺寸为 0.38  $\mu$ m , 小于合金 USTB-F7 中  $\gamma'$ 相的平均尺寸(0.45  $\mu$ m) ,但其体积分数较高。需要指出的是 , $\gamma'$ 相体积分数统计的部位为枝晶干中心处 ,是合金中  $\gamma'$ 相体积分数最低的部位 ,实际的平均体积分数应高于此值。

表 5 所列为两种实验合金在 1 100 , 140 MPa 条件下的持久寿命。合金 USTB-F7 和 USTB-F9 的最

表 **4** 实验合金经(1 140 , 8 h)+(870 , 16 h)时效处理后 枝晶干处 y'相的特征

**Table 4** Characteristic of  $\gamma'$  precipitates in dendrite core of investigated alloys after aging treatment at (1 140 , 8 h)+ (870 , 16 h)

Alloy	Morphology	Volume fraction/%	Size/μm	
USTB-F7	Intermediate	56	0.45	
USTB-F9	Cuboidal	62	0.38	



**Fig.5** Typical microstructures in dendrite core of USTB-F7 (a) and USTB-F9 (b) alloys after aging treatment at  $(1\ 140\ , 8\ h)+(870\ , 16\ h)$ 

表 5 实验合金在(1 100 , 140 MPa)条件下的持久寿命 **Table 5** Stress-rupture life of investigated alloys at 1 100 140 MPa

Alloy	Specimen 1 Specimen 2		Stress rupture-life/h
USTB-F7	72	80	72
USTB-F9	61	70	61

短持久寿命分别为 72 h 和 61 h , 说明 Mo 的加入使合金的持久寿命略有降低。图 6 所示为两种实验合金经持久性能测试后离断口 15 mm 处其纵截面(010)面 SEM 背散射(BSE)模式下的组织形貌。由图 6 可看出 , 合金 USTB-F7 和 USTB-F9 在持久性能测试后均析出了富集 Re、W、Mo 和 Cr 的 TCP 相 , 而含 Mo 合金中 TCP 的含量明显高于基础合金 USTB-F7 的。

# 3 分析与讨论

y/y'点阵错配度( $\delta$ )与 y'相形貌<sup>[11]</sup>、合金的力学性能<sup>[12]</sup>和组织稳定性<sup>[13]</sup>密切相关。较大的错配度能提高

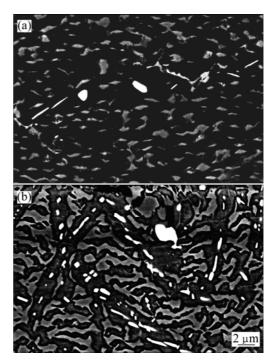


图 6 实验合金经持久性能测试后在离断口 15 mm 处沿纵截面(010)面的组织形貌

**Fig.6** Sectional microstructures of (010) plane at 15 mm away from fracture surface of USTB-F7 (a) and USTB-F9 (b) alloys after stress-rupture testing

合金的筏排化程度,促进  $\gamma/\gamma'$ 界面位错网的形成,从而提高合金高温低应力条件下的蠕变性能。  $\gamma/\gamma'$ 点阵错配度( $\delta$ )由公式(2)表示 $^{[14]}$ :

$$\delta = 2(a_{\gamma'} - a_{\gamma})/(a_{\gamma'} + a_{\gamma}) \tag{2}$$

式中: $a_{y'}$ 和 $a_{y}$ 分别为y'相和y相的点阵常数。

FÄHRMANN 等[11]研究表明: $\gamma$ '相形貌受错配度 正负和大小的影响。当错配度接近于零时, $\gamma$ '相的形貌为球形;随着错配度绝对值变大, $\gamma$ '相的形貌逐渐 向立方形转变。此外, $\gamma$  相和  $\gamma$ '相点阵常数的大小取决于  $\gamma$  相和  $\gamma$ '相中固溶的原子大小及其数量,也即受合金元素成分分配比的影响。CARON<sup>[15]</sup>分析  $\gamma$  相和  $\gamma$ '相成分与错配度的关系, $\gamma$  相和  $\gamma$ '相的点阵常数与合金元素在两相中成分之间的关系由公式(3)和(4)表示:

$$a_{\gamma} = a_{\text{Ni}} + \sum V_i x_i \tag{3}$$

$$a_{\gamma'} = a_{\text{Ni}_3\text{Al}} + \sum V_i' x_i' \tag{4}$$

式中: $a_{Ni}$  和  $a_{Ni,Al}$  分别为纯 Ni 和纯 Ni<sub>3</sub>Al 的点阵常数  $x_i$  和  $x_i'$  分别为合金元素 i 在 y 和 y' 相中的摩尔分数;

 $V_i$  和  $V_i'$  分别为合金元素 i 在纯 Ni 和纯 Ni<sub>3</sub>Al 中的 Vegard 系数。综上所述, $\gamma$  相和  $\gamma'$ 相的成分决定了合金元素成分分配比,影响了点阵错配度的正负及其大小,最终影响了  $\gamma'$ 相的形貌。在本研究中,由图 1(a) 和(b)及图 5(a)和(b)可见,Mo 的添加促进了  $\gamma'$ 相形貌由中间态向立方形转变。这是因为 Mo 元素的添加改变了合金元素在  $\gamma$  相和  $\gamma'$ 相中的分配比和错配度。参考合金元素的成分分配比可知(见表 2),Mo 本身富集于 $\gamma$  相,并且 Mo 的添加使 Re 的分配比明显增大,从而使  $\gamma$  及  $\gamma'$ 相点阵常数的差值变大,进而使  $\gamma/\gamma'$ 点阵错配度绝对值变大,最终提高含 Mo 合金中  $\gamma'$ 相的立方度。

两种实验合金在长期热暴露过程中 γ'相均发生了 粗化。其中,合金 USTB-F9 出现了非加载下的筏排化 现象(见图 1(h))。y'相的粗化和长大是按照 Ostwald 熟 化方式发生的扩散长大,而非加载下的筏排化则是 Ostwald 熟化机制与 y/y′相界面的错配应力共同作用的 结果。在热暴露早期,γ'相长大的主要驱动力为界面 能的降低,长大过程主要受扩散控制。加 Mo 合金中 Re 的分配比较高,阻止了合金元素的扩散,进而抑制 了该合金中 γ'相的长大。随着热暴露时间的延长,由 ッ/ッ′两相点阵错配度引起的弹性共格应力对粗化过程 将产生显著的影响[16-17]。对于错配度较大、 $\gamma'$ 相立方 度较高的合金 , y 与 y'两相共格界面存在较高的错配应 力。受其影响,合金元素发生定向扩散, y'相优先沿  $\langle 001 \rangle$  方向长大。同时,在 y/y'两相共格界面的位错网 协调了两相的共格错配应力,改变了 γ'相原有的弹性 应力场,使 y'相中心至边缘的弹性应力梯度消失,从 而导致非加载下的三向筏排化现象。合金 USTB-F7 经 2 000 h 热暴露后组织依然保持稳定,没有发生筏排 化(见图 1(i)), 而加 Mo 合金仅经过 200 h 热暴露,其 组织即被明显破坏,发生了筏排化(见图 1(h))。原因 在于合金 USTB-F9 中 Re 和 Mo 等元素的分配比较高 (见表 2), 合金的错配度增大, 共格应变能增加, 为长 期热暴露过程中的筏排化行为提供了足够的驱动力, 因此,加 Mo 合金出现了非加载下的筏排化现象。这 与本课题组前期的研究结果[13]是相符的。

对比合金 USTB-F7 与 USTB-F9 长期时效过程中的 TCP 相析出情况可以发现,合金 USTB-F7 开始析出 TCP 相的时间为 700 h(见图 1(g)),而合金 USTB-F9 开始析出 TCP 相的时间为 100 h(见图 1(f)),这说明 Mo 强烈促进 TCP 相的析出。结合合金元素的分配比分析,表明 Mo 作为一种 TCP 相的强形成元素,其本

身富集于  $\gamma$  相;同时,Mo 的加入显著促进了 Re 向  $\gamma$  相中的分配,也使 Cr 的成分分配比略有提高,从而提高了 TCP 相形成元素在  $\gamma$  相中的过饱和度,因而促进了 TCP 相的析出。需要指出的是,在持久性能测试后的组织中,分别在 72 h 和 61 h 就发现合金 USTB-F7 和 USTB-F9 中有 TCP 相析出(见图 6(a)和(b))。这说明无论是在含 Mo 合金还是不含 Mo 合金中,应力均显著促进了 TCP 相的析出。这与本课题组的前期工作 [18] 也是相符的。

从强化原理上讲,单晶高温合金中的主要强化相为 y'相,其体积分数、尺寸及形貌对合金的力学性能起重要作用。MURAKUMO 等<sup>[19]</sup>的研究表明,合金的持久性能随 y'相体积分数的增加先提高后降低,存在一定的峰值,一般在 70%左右达到最佳效果。对照合金 USTB-F7 和 USTB-F9 可见 Mo 的引入使枝晶干处 y'相最小体积分数由 56%增加到 62%,因而有利于合金持久性能的提高。

从 y'相的形貌看, CARROLL 等[20-21]及课题组前 期研究[22]表明:错配度为零和 y'相呈球形的合金,其 蠕变性能最差,错配度较小和 y'相形貌处于中间态的 合金蠕变性能次之,而具有较高错配度并且 γ'相为立 方形的合金蠕变性能最好。本研究中,随着 Mo 的加 入, y'相的形貌由中间态转变为立方形, 应该提高合 金的持久寿命。此外,具有高立方度 y'相和较大错配 度的合金易于促进筏排化的进程,根据 NATHAL 和 EBERT<sup>[23]</sup>以及 CARON 等<sup>[24]</sup>的报道,筏排组织的形成 对高温低应力条件下持久性能的提高是有利的。因 此,从y'相的形貌特征上看,Mo的引入有利于合金持 久性能的提高。然而,实验结果表明,含 Mo 合金 USTB-F9 的持久性能比 USTB-F7 的略有下降。其主 要原因在于高温加载促进了 TCP 相的析出,它一方面 降低了基体中强化元素的含量,弱化了强化效果;另 一方面,由于 TCP 相为脆硬相,易于产生应力集中, 成为裂纹源及裂纹扩展的快速通道,因而使合金的持 久性能下降。综上所述,从对强化相的影响看,Mo 的添加提高了 y'相的体积分数,增加了强化相数量。 同时, 使 γ'相立方度和错配度提高, 并有利于筏排组 织的形成,从而提高合金高温低应力下的持久性能; 而从 TCP 相的析出看, Mo 强烈促进 TCP 相析出,不 仅使析出时间提前,而且使其体积分数明显提高。在 两个因素的综合作用下,由于TCP相的析出成为影响 合金性能的重要因素,因而合金 USTB-F9 的持久性能 有所降低。

## 4 结论

- 1) Mo 的添加显著促进了 Re 在  $\gamma$  相中的富集,也使 Cr 的分配比增加,而对 Al、Ta、W 和 Co 的分配比没有显著影响。同时,Mo 主要分布在  $\gamma$  相中,Mo 的添加促进了  $\gamma$ '相立方度和错配度的提高。
- 2) 在  $1\,100$  长期热暴露实验中,不含 Mo 合金中呈中间态的  $\gamma$ '相形貌稳定,只出现粗化, $2\,000\,h$  后也未发生筏排。随着 Mo 的加入,含 Mo 合金仅  $200\,h$  热处理后,就出现了筏排化。同时,Mo 的加入显著促进富集 Re、Mo、W 和 Cr 等元素的  $TCP(\sigma\,\Pi\,P)$ 相的析出,使其析出时间由 USTB-F7 合金的  $700\,h$  提前到 USTB-F9 合金的  $100\,h$ 。
- 3) Mo 的加入促进了  $\gamma$ '相体积分数的提高、形貌的立方化和筏排化进程,有利于持久性能的提高;但同时 Mo 也显著促进了 TCP 相的析出,破坏合金的持久性能。在两种因素的综合作用下,含 Mo 合金的持久寿命有所降低。

#### **REFERENCES**

2000: 2-9.

- [1] POLLOCK T M, TIN S. Nickel-based superalloys for advanced turbine engines: Chemistry, microstructure, and properties[J]. Journal of Propulsion and Power, 2006, 22(2): 361–374.
- [2] VERSNYDER F I, SHANK M E. The development of columnar grain and single crystal high temperature materials through direction solidification[J]. Materials Science and Engineering, 1970, 6(4): 213–247.
- [3] ZHANG J, LI J, JIN T, SUN X, HU Z. Effect of Mo concentration on creep properties of a single crystal nickel-base superalloy[J]. Materials Science and Engineering A, 2010, 527(13/14): 3051-3056.
- [4] 马文有, 韩雅芳, 李树索, 郑运荣, 宫声凯. Mo 含量对一种镍基单晶高温合金显微组织和持久性能的影响[J].金属学报, 2006, 42(11): 1191-1196.
  - MA Wen-you, HAN Ya-fang, LI Shu-suo, ZHENG Yun-rong, GONG Sheng-kai. Effect of Mo content on the microstructure and stress rupture of a Ni base single crystal superalloy[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2006, 42(11): 1191–1196.
- [5] 黄乾尧, 李汉康, 陈国良, 郭建亭. 高温合金[M]. 北京: 冶金 工业出版社, 2000: 2-9. HUANG Qian-yao, LI Han-kang, CHEN Guo-liang, GUO Jian-ting. Superalloys[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press,

- [6] ZHANG J X, MURAKUMO T, HARADA H, KOIZUMI Y. Dependence of creep strength on the interfacial dislocations in a fourth generation SC superalloy TMS-138[J]. Scripta Materialia, 2003, 48(3): 287–293.
- [7] ZHANG J X, WANG J C, HARADA H, KOIZUMI Y. The effect of lattice misfit on the dislocation motion in superalloys during high-temperature low-stress creep[J]. Acta Materialia, 2005, 53(17): 4623–4633.
- [8] KOIZUMI Y, KOBAYASHI T, YOKOKAWA T, ZHANG J X, OSAWA M, HARADA H, AOKI Y, ARAI M. Development of next-generation Ni-base single crystal superalloys[C]// GREEN K A, POLLOCK T M, HARADA H, HOWSON T E, REED R C, SCHIRRA J J, WALSTON S. Superalloys 2004. Champion PA: TMS, 2004: 35–43.
- [9] SATO A, HARADA H, YEH A C, KAWAGISHI K, KOBAYASHI T, KOIZUMI Y, YOKOKAWA T, ZHANG J X. A 5th generation SC superalloy with balanced high temperature properties and processability[C]// REED R C, GREEN K A, CARON P, GABB T P, FAHRMANN M G, HURON E S, WOODARD S A. Superalloys 2008. Champion PA: TMS, 2008: 131–138.
- [10] HOBBS R A, BREWSTER G J, RAE C M F, TIN S. Evaluation of ruthenium-bearing single crystal superalloys—A design of experiments[C]// REED R C, GREEN K A, CARON P, GABB T P, FAHRMANN M G, HURON E S, WOODARD S A. Superalloys 2008. Champion PA: TMS, 2008: 171–180.
- [11] FÄHRMANN M, FRATZL P, PARIS O, FÄHRMANN E, JOHNSON W C. Influence of coherency stress on microstructural evolution in model Ni-Al-Mo alloys[J]. Acta Metallurgica et Materialia, 1995, 43(3): 1007–1022.
- [12] ZHANG J X, HARADA H, KOIZUMI Y, KOBAYASHI T. Dislocation motion in the early stages of high-temperature low-stress creep in a single-crystal superalloy with a small lattice misfit[J]. Journal of Materials Science, 2010, 45(2): 523–532.
- [13] 陈晶阳, 赵 宾, 冯 强, 曹腊梅, 孙祖庆. Ru和Cr对镍基单晶高温合金 y/y'热处理组织演变的影响[J]. 金属学报, 2010, 46(8): 897–906.

  CHEN Jing-yang, ZHAO Bin, FENG Qiang, CAO La-mei, SUN Zu-qing. Effects of Ru and Cr on y/y' microstructural evolution of Ni-based single crystal superalloys during heat treatment[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2010, 46(8): 897–906.
- [14] NATHAL M V, MACKAY R A, GARLICK R G. Temperature dependence of γ-γ' lattice mismatch in nickel-base superalloys[J]. Materials Science and Engineering A, 1985, 75(1/2): 195–205.
- [15] CARON P. High γ' solvus new generation nickel-based superalloys for single crystal turbine blade applications[C]// POLLOCK T M, KISSINGER R D, BOWMAN R R, GREEN K A, MCLEAN M, OLSON S L, SCHIRRA J J. Superalloys 2000. Champion PA: TMS, 2000: 737–746.

- [16] SOCRATE S, PARKS D M. Numerical determination of the elastic driving force for directional coarsening in Ni-superalloys[J]. Acta Metallurgica et Materialia, 1993, 41(7): 2185–2209.
- [17] NATHAL M V, MACKAY R A. The stability of lamellar *y-y'* structures[J]. Materials Science and Engineering A, 1987, 85: 127–138.
- [18] 陈晶阳, 曹腊梅, 冯 强. 应力对一种含 Ru 镍基单晶高温合金组织稳定性的影响[J]. 材料科学与工艺, 2008, 16(S1): 80-85.
  - CHEN Jing-yang, CAO La-mei, FENG Qiang. Effect of stress on the microstructural stability of a Ru-containing Ni-base single crystal superalloy[J]. Materials Science and Technology, 2008, 16(S1): 80–85.
- [19] MURAKUMO T, KOBAYASHI T, KOIZUMI Y, HARADA H. Creep behaviour of Ni-base single-crystal superalloys with various γ' volume fraction[J]. Acta Materialia, 2004, 52(12): 3737–3744.
- [20] CARROLL L J, FENG Q, POLLOCK T M. Interfacial dislocation networks and creep in directional coarsened

- Ru-containing nickel-base single-crystal superalloys[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2008, 39(6): 1290–1307.
- [21] CARROLL L J, FENG Q, MANSFIELD J F, POLLOCK T M. High refractory, low misfit Ru-containing single-crystal superalloys[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2006, 37(10): 2927–2938.
- [22] CHEN J Y, ZHAO B, FENG Q, CAO L M. Effects of Cr on the stress rupture of Ni-based single crystal superalloys[C]// JOSEPH R, OMER D, DONNA B, SHIELA W. Warrendale PA: TMS, 2009: 233–240.
- [23] NATHAL M, EBERT L. Elevated temperature creep-rupture behavior of the single crystal nickel-base superalloy NASAIR 100[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 1985, 16(3): 427–439.
- [24] 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 Metallurgica, 1986, 20(6): 875-880.

(编辑 李艳红)