文章编号:1004-0609(2011)05-0945-09

# Hf 对抗热腐蚀镍基高温合金微观组织和 力学性能的影响

侯介山,丛培娟,周兰章,秦学智,袁 超,郭建亭

(中国科学院 金属研究所,沈阳 110016)

摘 要:研究 Hf 对抗热腐蚀镍基高温合金组织和力学性能的影响;探讨组织演化和力学性能的关系,对于 Hf 的添加对  $\gamma'$ 筏形化和  $\gamma/\gamma'$ 错配度的影响也进行讨论。结果表明:与无 Hf 合金相比,含 0.4%Hf(质量分数)合金的组织 晶界上存在较少的大块状 MC 碳化物,而细小 M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>碳化物的含量更多,这对蠕变性能有利;Hf 的添加有助于使 MC 碳化物的数量在蠕变过程中保持较高的水平;在长期时效过程中,晶界上碳化物分解为细小离散分布的 M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>碳化物,沿着晶界形成  $\gamma'$ 层,无 Hf 合金的晶界粗化现象更为明显;Hf 的添加可以提升合金长期时效后的高温拉 伸性能;同时,Hf 对提高低应力条件下的蠕变强度作用明显。

关键词:铸造镍基合金;高温合金;晶界组织;力学性能;错配度;筏形化

中图分类号:TG132.3 文献标志码:A

# Effect of Hf on microstructure and mechanical behavior of hot corrosion resistant Ni-based superalloys

HOU Jie-shan, CONG Pei-juan, ZHOU Lan-zhang, QIN Xue-zhi, YUAN Chao, GUO Jian-ting

(Institute of Metals Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

**Abstract:** The effect of the selective addition of Hf on the mechanical properties and microstructures of experimented nickel superalloy was investigated. The relationship between the microstructure evolution and mechanical properties was studied. Furthermore, the relationship of the appearance of rafting and lattice misfit with regards to Hf content was discussed. The results show that mainly small, coherent, blocky and closely spaced MC and  $M_{23}C_6$  carbides precipitate on the grain boundaries in the 0.4% (mass fraction) Hf-contained alloy, and that relatively larger, incoherent MC carbides precipitate on the grain boundaries in the Hf free alloy. During the long-term thermal exposure, fine discrete  $M_{23}C_6$  carbides decompose from primary carbide, inducing  $\gamma'$  layer along the grain boundary, and the coarsening of grain boundary in Hf free alloy is more evident. The selective addition of Hf is beneficial to high temperature tensile strength, and the benefit of Hf content is significant at low stresses.

Key words: cast Ni-based alloy; superalloy; grain boundary microstructure; mechanical property; lattice misfit; rafting

通常,普通铸造高温合金中通过加入元素 C、B 和 Hf 来强化晶界<sup>[1-3]</sup>。这些元素也可以形成强化相, 并且影响到凝固过程中的元素偏析,从而对合金性能 造成影响。以往的工作大多数研究这些元素在多晶合 金中对晶界的强化作用<sup>[2,4-6]</sup>。一般地,晶界强化作用 是由晶界上分布相的尺寸、形貌、分布和错配度,或 者是由元素沿晶偏析来控制。众所周知,Hf 原子主要 溶于 y'粒子中,这样就导致了 y'相的体积分数增加, 从而对合金起到强化作用。另外,在许多商用 Ni 基高 温合金中,仅仅形成一种 MC 碳化物。但是,当合金 中添加 Hf 的时候,其中通常会存在两种以上不同成 分的 MC 碳化物。Hf 原子融入 MC 碳化物中,会改变 碳化物的形貌,如从条状改为块状;Hf 还可以改变晶 界碳化物的分布,这就是 Hf 的有利作用<sup>[7-8]</sup>。为了研 究合金组织演化对力学性能的影响,本文作者对比了 含 Hf 和无 Hf 合金,分析碳化物、晶界和 y'相的稳定

收稿日期:2010-10-11;修订日期:2011-02-15 通信作者:郭建亭,研究员;电话:024-23971907;E-mail:jtguo@imr.ac.en

性;并讨论了合金组织和力学性能的关系。

# 1 实验

试验合金在工业规模真空感应炉中熔炼,将25kg 母合金锭重熔并浇注为直径 15 mm、长度为 120 mm 的试棒。合金的化学成分(质量分数,%)为 15.5Cr、 10.8Co、5.6W、2.1Mo、3.2Al、4.6Ti、0.2Nb、0Hf(或 0.4Hf)、0.075B、0.073C、余 Ni。0.4% Hf 表示含 Hf 合金。用来进行长期时效的合金首先进行标准热处理:  $(1\ 170$ ,4h,空冷)+(1050,4h,空冷)+(850 16 h, 空冷)。经过标准热处理后, 样品分别进行 900、 850 和 800 时 1 000 h、3 000 h、5 000 h 和 10 000 h 的长期时效热处理,然后进行组织演化研究。一些标 准热处理过的样品加工为 d 10 mm × 100 mm 尺寸的 圆柱形蠕变试样,蠕变实验在空气中进行。金相样品 从蠕变试样标距段截取,用以进行 $\sigma$ 析出相的检验。 利用 JSM-6301 型扫描电镜进行金相组织检验。能谱 分析结果取 4~6 个 EDS 结果的平均值。元素分布分析 在附带 X 射线衍射(WDX)系统的 EPMA-1610 型电子 探针分析仪上进行。TEM 样品首先机械减薄,然后利 用双喷减薄仪减薄。双喷液为10%高氯酸、2%的蒸馏 水和 88%的甲醇。透射观察在 Philips TEM 420 透射 电子显微镜中观察,加速电压为100 kV。

# 2 结果与讨论

## 2.1 合金组织热力学分析

通常情况下,对合金力学性能影响的组织因素包 括晶界、碳化物、空洞、y'相的尺寸及体积分数和 y' 相的筏形化行为等;镍基高温合金晶界上分布的相有 MC 碳化物、 $M_{23}C_6$  碳化物、 $\gamma$ '相、硼化物以及 TCP 相。Hf 元素除了起强化晶界作用外,其在不同区域的 偏析也影响到合金力学变形过程中的组织演化。在进 行组织分析之前,对合金中的相组成进行了热力学分 析。所用程序为 Thermo-Calc software(版本为 P), 数 据库所用的 Ni 基合金包含 12 个元素。计算所得的合 金相图表明,合金平衡态包括 $M_{23}C_6$ 、 $M_3B_2$ 、 $MB_2$ 和  $\sigma$ 相,这些相以及它们在每个温度下的质量分数如图 1 所示。由图 1 可以看出, Hf 含量对微量硼化物没有明 显的影响。在 800 时,添加 Hf 使 M23C6 碳化物相 减少,表明 M23C6 碳化物发生了相转变。然而,在 1000 时,无Hf 合金中 M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>碳化物含量保持不变,  $\sigma$ 相在含 Hf 合金中的含量要稍高于无 Hf 合金的,这 和 D 电子理论计算的结果是一致的。d 轨道能级( $\overline{M}_{d\gamma}$ ) 的计算结果表明,超过一定值时, $\overline{M}_{d\gamma}$ 越大, $\sigma$ 相析 出倾向性越明显。一般地,镍基高温合金中, $\sigma$ 相形 成的临界数值为 $\overline{M}_{d\gamma}$  0.93。含 Hf 合金的 $\overline{M}_{d\gamma}$ 约为 0.933,无 Hf 合金的 $\overline{M}_{d\gamma}$ 约为 0.930,所以,当 Hf 含 量增加时, $\overline{M}_{d\gamma}$ 相应增加,Hf 含量增加会导致合金组 织的不稳定性增大<sup>[9]</sup>。







#### 2.2 晶界组织

图 2 所示分别为含 Hf 和无 Hf 合金晶界上的碳化 物分布。含 Hf 合金晶界包括 3 种类型的碳化物,如  $MC_{(1)}$ 、 $MC_{(2)}$ 和  $M_{23}C_6$ ;而无 Hf 合金则包含  $MC_{(1)}$ 和  $M_{23}C_6$ 。不规则形状的高亮大块状碳化物为  $MC_{(1)}$ ,这 种碳化物中含有较高原子序数的元素;另外一种较暗 且不规则的碳化物为  $MC_{(2)}$ ,含主要金属元素为 Ti, 小块状碳化物  $M_{23}C_6$ 在晶界上离散分布。另外,晶界 上也分布了块状的  $M_{3}B_2$ 硼化物。其中, $MC_{(1)}$ 相富(Cr, Mo, W)、  $MC_{(2)}$ 相富(Ti, W, Hf)和  $M_{23}C_6$ 碳化物被  $\gamma$ '相 包覆,表明发生了如下反应:

$$(W, Cr, Mo, Ni)C+(Cr, Ni, Co, Al, Ti) \longrightarrow$$
$$(Cr, W, Ni, Co, Ti)_{21}Mo_2C_6+Ni_3(Al, Ti)$$
(1)

在多个试验中都发现这种类型的反应。所以,含 Hf 合金的晶界由不连续的 y'相、MC 碳化物、细小的 M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>碳化物以及 M<sub>3</sub>B<sub>2</sub>硼化物组成。表 1 所列为合金 的相分析结果。由表 1 可知:Hf 元素对 MC<sub>(1)</sub>和 M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>



#### 图 2 晶界上碳化物的形貌

Fig.2 Morphologies of carbides on grain boundary observed in Hf-contained(a) and Hf free(b) alloys

#### 表1 合金中的相分析

**Table 1**Phase analysis in alloys

Phase	Phase composition				
	Hf-contained alloy	Hf free alloy			
MC(1)	$(Cr_{0.4}Mo_{0.2}W_{0.2}Ni_{0.1}Ti_{0.08}Co_{0.02})C$	$(Cr_{0.4}W_{0.2}Mo_{0.15}Ni_{0.13}Ti_{0.09}Co_{0.03})C$			
MC(2)	$(Ti_{0.8}W_{0.1}Ni_{0.03}Mo_{0.03}Cr_{0.01}Hf_{0.01})C$	-			
$M_{23}C_{6}$	$(Cr_{0.6}W_{0.18}Ni_{0.12}Co_{0.05}Ti_{0.05})_{21}Mo_2C_6$	$(Cr_{0.8}W_{0.12}Ni_{0.04}Co_{0.02}Ti_{0.02})_{21}Mo_2C_6$			
$M_3B_2$	$(Ni_{0.7}Ti_{0.2}Co_{0.05}Al_{0.03}W_{0.01}Cr_{0.01})_3B_2$	$(Ni_{0.5}Cr_{0.3}W_{0.1}Mo_{0.05}Co_{0.02}Ti_{0.02}Al_{0.01})_{3}B_{2}$			

碳化物相成分没有明显影响,但是导致 M<sub>3</sub>B<sub>2</sub> 硼化物 中 Ti、Ni 含量增加以及 Cr 含量减少。

图 3 所示为无 Hf 和含 Hf 合金在 850 时效 1 000~5 000 h 后的光学显微组织。由图 3 可知,随着 时效时间的增加,大块状的 MC 碳化物减少,小块状 的粒子出现在晶界上。与无 Hf 合金相比,含 Hf 合金 的晶界上分布更多的细小粒子。由合金元素面分布图 可知,无 Hf 合金晶界上较暗的粒子包含了较多的 C 和 Ti,较亮的相包含 W、Mo 和 Cr,灰色相主要包含 Cr。由含 Hf 合金的元素分布图可知:晶界上主要分 布了 Cr。大块状碳化物中主要包含 Ti,许多小块状高 Cr 颗粒相分布在大块状碳化物周围。所以,晶界上主 要离散分布了由 MC()退化分解而来的 M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>碳化物。

长期时效后样品中的碳化物利用 EDS 来鉴别。在 含 Hf 合金中,  $MC_{(2)}$ 碳化物在经过 900 、1000 h 时 效后,形貌没有明显的变化(见图 4(a))。一般情况下, 大块状 MC 碳化物由  $MC_{(1)}$ 和  $MC_{(2)}$ 碳化物组成,  $MC_{(2)}$ 型碳化物处于中心。然而,大块状的  $MC_{(1)}$ 碳化物在 800 经过 1000 h 时效之后发生了分解(见图 4(b))。 细小离散分布的  $M_{23}C_6$ 碳化物从晶界  $MC_{(1)}$ 碳化物分 解而来, $M_{23}C_6$ 碳化物周围包覆了  $\gamma$ '相。同时,在暗  $M_{23}C_6/\gamma$ '粒子周围环绕了贫  $\gamma$ '层。图 4(c)所示为经 900 时效 10 000 h 后的残余初始  $MC_{(1)}$ 碳化物相貌, 呈现出块状形貌。在此条件下,  $MC_{(1)}$ 碳化物被  $M_{23}C_6$  粒子和  $\gamma'$ 相所包围。另外一种 MC<sub>(1</sub>)碳化物的残余形 貌,呈现出不规则的块状形貌(见图 4(d))。块状的 M<sub>3</sub>B<sub>2</sub> 硼化物形貌如图 5 所示。在这些合金中,晶界的 M<sub>3</sub>B<sub>2</sub> 硼化物包括颗粒状的 M<sub>3</sub>B<sub>2</sub> 硼化物和  $\gamma/\gamma'$ 共晶周围的大 块状 M<sub>3</sub>B<sub>2</sub> 硼化物。在含 Hf 合金中,M<sub>3</sub>B<sub>2</sub> 硼化物和 残余 MC 碳化物具有不同的对比度(见图 5(a))。在无 Hf 合金中,M<sub>3</sub>B<sub>2</sub> 硼化物对比度较暗(见图 5(b))。然而, 含 Hf 合金中的 M<sub>3</sub>B<sub>2</sub> 硼化物含有较多的 W 和 Mo(见 表 2)。图 6 所示为含 Hf 和无 Hf 合金的碳化物和硼化 物的 TEM 形貌和相的鉴别。由图 6 可以看到,含 Hf 合金中的碳化物和硼化物相对分散且尺寸较小,它们 都呈现出不规则的块状形貌。

无 Hf 合金中的晶界粗化现象更显著一些。在长 期时效过程中,晶界附近的 y'颗粒和晶界的 y'层融合, 在晶界粗化过程中表现为重要角色。同时,粗化晶界 边缘的贫 y'层,表明晶界附近 y 基体提供了 y'相形成 元素。在长期时效过程中随着时效时间的延长,含 Hf 和无 Hf 合金晶界变得越来越光滑;含 Hf 合金中包含 相对较大的 MC (2)碳化物颗粒,因此,粗化过程导致 合金中长期时效后相对较宽的光滑晶界。此外,晶界 上也分布了许多小块状的残余 MC 碳化物颗粒。M23C6 颗粒和 y'层之间的界面不是很明显,晶界上较暗的颗 粒核心为 M23C6相。图 7(a)和 7(b)分别为晶界上元素 分布的线扫描结果。由图 7 可以看出,晶界上从左到



图 3 无 Hf 合金和含 Hf 合金在 850 时效不同时间后的金相组织

**Fig.3** Optical micrographs of Hf free ((a), (b), (c)) and Hf-contained alloys ((d), (e), (f)) after aging at 850 for different times: (a), (d) 1 000 h; (b), (e) 3 000 h; (c), (f) 5 000 h



图 4 在不同时效条件下含 Hf 合金中 MC 碳化物的形貌

**Fig.4** Morphologies of MC carbides in Hf-contained superalloy under different aging conditions: (a) 900 , 1 000 h; (b) 800 1 000 h; (c), (d) 900 , 10 000 h



图 5 合金经过 850 时效热处理 10 000 h 后晶界上的硼化物形貌

Fig.5 Boride morphologies in Hf-contained (a) and Hf free alloys (b) after thermal exposure at 850 for 10 000 h



图 6 合金经过 850 时效 3 000 h 后的晶界 TEM 像和相应的 EDS 谱

**Fig.6** TEM images and corresponding EDS patterns of particles on grain boundaries after exposure at 850 for 3 000 h: (a) Hfcontained alloy, left-below diffraction pattern of  $[001]_{M_3B_2}$  boride particle, top-up diffraction pattern of  $[211]_{M_{23}C_6}//[220]_{y \text{ matrix}}$  carbide particle; (b) Hf free alloy, insert diffraction pattern of  $[\overline{453}]_{MC_{(1)}}$  carbide particle

### 表 2 经过 850 长期时效 10 000 h 后晶界相的化学成分

Table 2Compositions of grain boundary phases in alloys after thermal exposure at 850for 10 000 h

Allow	Phase	Mass fraction/%						
Anoy		Ni	Al	Ti	Cr	Co	Mo	W
Uf free	Residual MC <sub>(1)</sub>	16.48	0.65	2.67	19.85	2.22	14.41	43.72
III liee	$M_3B_2$	57.70	_	2.30	10.20	5.90	12.20	11.70
Uf contained	Residual MC <sub>(1)</sub>	21.12	0.60	3.21	15.35	4.18	14.47	41.07
m-contained	$M_3B_2$	50.70	-	1.30	12.10	2.60	18.50	14.80

右包含 γ'层, M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> 相和 γ'层。γ'层富含 Ni、Al 和 Ti, M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>相包含 Cr 和 Mo。在线扫描图上, Cr 元素的分 布还表明, 沿着晶界分布着贫 Cr 区。 2.3 y'筏形化

在高 y'相体积分数立方体的合金中 ,y'筏形化是种 普遍现象。y'筏形化对蠕变性能的影响在考察高温合



**Fig.7** Morphologies and linear scanning curves of elements on grain boundaries in Hf contained alloy(a) and Hf free alloy(b) after exposure at 850 for 5 000 h

金变形行为时起重要作用<sup>[10-13]</sup>。在本研究中,含 Hf 和无 Hf 合金都表现为 y'筏形化。然而,在高应力时, 无 Hf 合金中更容易形成 y'筏。y'筏形化可以由平行和 垂直外加应力条件下合金元素扩散行为解释,筏形化 的速率由扩散的速率所控制。在外加应力条件下, y/y' 晶格错配度,以及弹性常数差异的加大都可以加速这 种扩散过程的进行<sup>[9, 14-15]</sup>。

为了评估 y'筏形化、晶格错配度和 Hf 含量之间的 关系。利用 X 射线衍射方法测量不同状态样品的错配 度。经过标准热处理之后,无Hf 合金和含Hf 合金在 室温下的晶格错配度分别为-0.06%和 0.25%。Hf 的添 加使  $\gamma$  相的晶格常数稍有增加,但无Hf 合金  $\gamma$  相的晶 格常数较大。基于热力学分析,RADAVICH 和 FURRER<sup>[7]</sup>发现,在  $\gamma$  相形成初期Hf 偏析在  $\gamma$  相,但 在工作温度较低时,Hf 偏析在  $\gamma$  相。这种反常偏析有 可能导致  $\gamma$  相晶格常数的增加。本研究发现合金中  $\gamma$ 相晶格常数的增加也可能归因于除了Hf 之外,其它 元素在  $\gamma$  和  $\gamma$  相之间偏析,从而影响了晶格常数。 晶格错配度和多种因素有关,例如相的形貌、热处理状态及局部化学成分等。假设 850 和 950 相化学成分变化不大,//和 / 相的热膨胀系数可以通过 MAP\_NICKEL\_LATTICE 程序<sup>[16]</sup>来计算得出,晶格常 数可以通过式(2)来计算:

$$a_{it} = a_{it} [1 + (T - 25)\beta_i]$$
<sup>(2)</sup>

式中: $a_{it}$ 是 *i* 相在温度 *t* 时的晶格参数; $a_{it}$ 是 *i* 相在室 温时的晶格参数; $\beta_i$ 是 *i* 相的热膨胀系数。计算得出, 850 和 950 的晶格常数和错配度如表 3 所列。由 表 3 可以看出:无 Hf 合金和含 Hf 合金的错配度绝对 值在高温下比较相近;而在低温时,含 Hf 合金的错 配度较高。根据这些实验结果,结合文献[17]可以看 出,标准热处理态合金错配度绝对值大小和  $\gamma'$ 形筏没 有关联性, $\gamma'$ 形筏主要与温度和应力等实验条件相关。

## 2.4 组织和力学性能的关系

图 8 所示为不同时效温度和时效时间对合金 900 拉伸性能的影响。由图 8 可以看出,在时效时间低 于 2 000 h 时,随着时效时间的延长,屈服应力减少的 很快,当时效时间超过2000h后,随着时效时间的延 长,屈服应力的波动不再明显。不同时效温度下,都 有大体相同的趋势。标准热处理后的拉伸试验和长期 时效 4 000 h 后的拉伸试验表明,含 Hf 合金与无 Hf 合金相比表现出较高的屈服应力,然而,长期时效后, 含 Hf 合金的屈服强度表现出稍快的下降趋势。可见, Hf 元素主要强化此类合金的高温力学性能。图9所示 为含 Hf 和无 Hf 合金不同温度下蠕变寿命的比较。由 图 9 可见, 高应力下 Hf 的添加对蠕变寿命起到明显 的强化作用;低应力下,Hf的强化作用较弱。图5和 7 中的微观组织图中表明同样的实验条件下,含 Hf 合 金中有 $\sigma$ 相的析出,同时,结合图1热力学计算结果 可知, Hf 的添加增加了合金中 $\sigma$ 相的析出倾向。这些 TCP 相的析出会使合金长期时效后的屈服强度的 降低。

由以上分析可知,含 Hf 和无 Hf 合金都含有  $MC_{(1)}$ 

表 3	不同温度下合金的晶格常数和晶格错配度

**Table 3** Lattice constants and misfits at different temperatures



1) Measured value at room temperature; 2) Calculated value.



碳化物, 然而, 含 Hf 合金多了一种富 Hf 的  $MC_{(2)}$ 碳

化物。MCn碳化物可以在蠕变过程中发生分解,分解

为 M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>碳化物。然而, MC<sub>(2)</sub>碳化物是稳定的。也就



### **图 8** 时效时间对 900 拉伸性能的影响



Long term aging time/h



图 9 在不同温度和应力条件下含 Hf 和无 Hf 合金的蠕变 寿命

**Fig.9** Creep life of Hf-contained and Hf free alloys at different temperatures and stresses (Open symbols denote experimental data of Hf free alloy, and half up symbols are that of Hf contained alloy)

是说 MC碳化物在含Hf合金长期时效后的含量较高, 这就对蠕变寿命引起两种相反的影响,一方面,细小 的块状 MC 碳化物减少了凝固后期的微缩孔,导致了 微空洞的减少<sup>[11]</sup>。尽管裂纹可以从 MC 碳化物和微空 洞处萌生,但是从 MC 碳化物萌生的裂纹相比于空洞 处萌生的裂纹要少,且潜在的危险性要小。另一方面, 枝晶间 y/y'共晶附近的 MC 碳化物萌生了微裂纹,这 种现象在高应力的时候很明显,最终导致蠕变断 裂<sup>[18]</sup>。对于所研究合金,因为相似的元素组成和热处 理制度, y'相的体积分数和尺寸都很相近。因此, Hf 对组织的影响主要是如下几方面:1) 晶界上的强化 相;2) 稳定的 MC(2)碳化物的形成;3) y'相的筏形化。 尽管许多早期的研究表明, y'筏形化增加蠕变强 度<sup>[19-20]</sup>,最近的研究却表明,在新研制的合金中,y' 筏形化减弱蠕变强度<sup>[21-22]</sup>。实际上, y'筏形化对力学 性能的影响,主要取决于基体位错和 y'粒子的相互作 用。也有工作表明,当位错在高温和低应力情况下攀 移的方式越过 y'粒子时, y'筏化有助于提升蠕变性能。 当位错在低温高应力切割 y'粒子时 ,y'筏化减弱蠕变性 能<sup>[21, 23]</sup>。根据本研究合金的结果<sup>[12, 18]</sup>,在低温高应力 时,位错切割,%筏,形成层错;在高温和低应力时, 位错攀以攀移的方式越过 y'筏。高应力条件下, Hf 含 量的增加对蠕变寿命的增加不很明显。这种情况下, 无 Hf 合金中的 y'筏形化倾向明显, 位错切过 y'相。 MC 碳化物边缘的微裂纹形成趋势显著,与晶界强化 作用和 y'筏交互作用,最后导致 Hf 对蠕变寿命的有益 作用表现的不很明显。在低应力的情况下, MC 碳化 物边缘的微裂纹萌生和扩展倾向受抑制,晶界的强化 作用相对明显。而且, y'相析出倾向非常相近, 使得 Hf 对蠕变寿命的提升变得明显。

# 3 结论

1) 添加 0.4% Hf 和无 Hf 合金的组织对比观察表 明,在添加 Hf 的合金晶界上,大块状 MC 碳化物含 量较少,细小  $M_{23}C_6$ 碳化物的含量较多;含 Hf 合金中 形成稳定的  $MC_{(2)}$ 碳化物。合金在长期时效过程中, 晶界上碳化物分解为细小离散分布的  $M_{23}C_6$ 碳化物, 沿着晶界形成  $\gamma'$ 层,无 Hf 合金的晶界粗化现象更为明 显。Hf 的添加可以提升合金长期时效后的高温拉伸性 能。

2) 在蠕变实验中,高应力下,无 Hf 合金表现出 较强的 y'筏趋势,此时位错切过 y'筏。碳化物边缘形 成的微裂纹带来的有害作用明显,与晶界的强化作用 和较少的 y'筏综合作用,Hf 仅仅对合金产生轻微的有 益作用;低应力条件下,从 MC 碳化物萌生和扩展微 裂纹的趋势受到抑制,此晶界的强化作用相对较强。 在此条件下,y'筏形成趋势较为相近,所以 Hf 对合金 的有益作用较为明显。

#### REFERENCES

- [1] JOHN R, DAVID F, TADEU C, JOSEPH L. Superalloys 2008[C]//REED R C, GREEN K A, CARON P, GABB T, FAHRMANN M, HURON E, WOODARD S. TMS, 2008: 63-72.
- [2] ERICKSON G L. Polycrystalline cast superalloys (volume 1)[M].
   10th ed. Ohio: ASM International, 1990: 984.
- [3] 李志军,周兰章,郭建亭,姚 俊. 新型抗热腐蚀镍基高温合金 K44 的高温低周疲劳行为[J]. 中国有色金属学报,2006,16(1):136-141.
  LI Zhi-jun, ZHOU Lan-zhang, GUO Jian-ting, YAO Jun. Low cycle fatigue behavior of corrosion-resistant nickel base superalloy K44[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2006, 16(1):136-141.
- [4] MANKINS W L, LAMB S. Nickel and nickel alloys[M]. 10th ed. ASM International, 1990.
- [5] 余竹焕,刘 林,赵新宝,张卫国,张 军,傅恒志.碳在镍基单晶高温合金中作用研究的进展[J].铸造,2009,9: 918-924.

YU Zhu-huan, LIU Lin, ZHAO Xin-bao, ZHANG Wei-guo, ZHANG Jun, FU Heng-zhi. Advance in research of carbon effect on single crystal Ni-base superalloy[J]. Foundry, 2009, 9: 918–924.

- [6] KONG Y H, CHEN Q Z. Effects of minor additions on microstructure and creep performance of RR2086 SX superalloys[J]. Journal of Mat Sci, 2004, 39: 6993–7001.
- [7] RADAVICH J, FURRER D. Assessment of Russian P/M superalloy EP741NP[C]//GREEN K A. Superalloys 2004.
   Warrendale: TMS, 2004: 381–390.
- [8] 郑运荣,蔡玉林,阮中慈,马书伟.Hf和Zr在高温材料中作用 机理研究[J]. 航空材料学报,2006,26(3):25-34. ZHENG Yun-rong, CAI Yu-lin, RUAN Zhong-ci, MA Shu-wei. Investigation of effect mechanism of hafnium and zirconium in high temperature materials[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2006, 26(3): 25-34.
- [9] HOU J S, GUO J T, ZHOU L Z, YE H Q. Sigma phase formation and its effect on mechanical properties in the corrosion-resistant superalloy K44[J]. Z Metallkund, 2006, 97: 174–181.
- [10] NABARRO F R N, de VILLIERS H L. The physics of creep[M]. London: Taylor and Francis, 1995: 245.
- [11] CHEN Q Z, JONES C N, KNOWLES D M. The grain boundary microstructures of the base and modified RR 2072 bicrystal

superalloys and their effects on the creep properties[J]. Mater Sci Eng A, 2004, 385: 402–418.

- [12] HOU J S, GUO J T, WU Y X, ZHOU L Z, YE H Q. Effect of Hafnium on creep behavior of a corrosion resistant nickel base superalloy[J]. Mater Sci Eng A, 2010, 527: 1548–1554.
- [13] 贾玉贤,金 涛,刘金来,孙晓峰,胡壮麒. 一种镍基单晶高 温合金的蠕变各向异性[J]. 金属学报,2009,11:1364-1369.
  JIA Yu-xian, JIN Tao, LIU Jin-lai, SUN Xiao-feng, HU Zhuang-qi. Anisotropic creep in a Ni-based single crystal superalloy[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2009, 11:1364-1369.
- [14] HOU J S, GUO J T, YANG G X, ZHOU L Z, QIN X Z, YE H Q. The microstructural instability of a hot corrosion resistant superalloy during long-term exposure[J]. Mater Sci Eng A, 2008, 498: 449–458.
- [15] POLLOCK T M, ARGON A S. Directional coarsening in nickel-base single crystals with high volume fractions of coherent precipitates[J]. Acta Metall Mater, 1994, 42: 1859– 1874.
- [16] http://www.msm.cam.ac.uk/map. University of Cambridge, 1999.
- [17] FLORIAN P, STEFFENR N, MATHIAS G. Influence of lattice misfit on the internal stress and strain states before and after

creep investigated in nickel-base superalloys containing rhenium and ruthenium[J]. Mater Sci Eng A, 2009, 510/511: 295–300.

- [18] HOU J S, GUO J T, ZHOU L Z, YUAN C, YE H Q. Microstructure and mechanical properties of cast Ni-base superalloy K44[J]. Mater Sci Eng A, 2004, 374: 327–334.
- [19] HARADA H, OHNO K, YAMAGATA T, YOKOKAWA T, YAMAZAKI M. Superalloy 1988[C]//REICHMAN S, et al. PA: Warrendale, 1998: 733–737.
- [20] GIMEI A F, PEARSON D D, ANTON D L. High temperature ordered intermetallic alloys[C]//KOCH C C, et al. Mat Res Soc Symp Proc, Pittsburgh, PA: Mater Res Soc, 1985: 293.
- [21] HAMMER J, MUGHRABI H. Advanced materials and processes[C]//EXNER H E, et al. Oberuresl, Germany, 1990: 445.
- [22] SCHNEIDER W, MUGHRABI H. Creep and fracture of engineering materials and structures[C]//WILSHIRE B, EVANS R W. Proc 5th International Conf on Creep and Fracture of Eng Mater and Structure. Swansea, London, 1993: 209.
- [23] 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]. Scrip Metall, 1986, 20: 875–878.

(编辑 龙怀中)