

引用格式: 李聪, 刘旭, 任延杰, 等. 镍基多晶高温合金抗蠕变性能研究进展[J]. 中国材料进展, 2025, 44(4): 360–372.

LI C, LIU X, REN Y J, *et al.* Research Progress on Creep Properties of Ni-Base Crystalline Superalloys[J]. Materials China, 2025, 44(4): 360–372.

# 镍基多晶高温合金抗蠕变性能研究进展

李 聪, 刘 旭, 任延杰, 刘 轩, 李 微, 陈 荐, 陈 维

(长沙理工大学能源与动力工程学院, 湖南 长沙 410114)

**摘 要:** 镍基多晶高温合金具有出色的抗蠕变性能, 广泛应用于航空航天、能源电力等领域。随着工业技术的发展, 对镍基多晶高温合金蠕变性能的要求也变得越来越严苛。为了改善其蠕变性能, 研究人员进行了大量工作, 重点研究了合金元素对镍基多晶高温合金蠕变性能的影响, 以期通过添加合金元素来实现最大限度的抗蠕变性能提升。以镍基多晶高温合金为主要阐述对象, 分别综述了合金元素的添加对碳化物相、晶界、 $\gamma$  基体相和  $\gamma'$  沉淀相的影响, 探讨了不同组织结构下合金蠕变变形机理, 为镍基多晶高温合金的设计、制备及其抗蠕变性能的提升提供一定的理论依据和科学指导。

**关键词:** 高温合金; 镍基多晶合金; 合金元素; 蠕变性能; 碳化物; 晶界; 沉淀相

**中图分类号:** TG132.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2025)04-0360-13

## Research Progress on Creep Properties of Ni-Base Crystalline Superalloys

LI Cong, LIU Xu, REN Yanjie, LIU Xuan, LI Wei, CHEN Jian, CHEN Wei

(School of Energy and Power Engineering, Changsha University of Science and Technology, Changsha 410114, China)

**Abstract:** Ni-base crystalline superalloy has excellent creep resistance, and is widely used in aerospace engineering, energy and power generation and other industrial fields. With the development of industry technology, the requirements for creep properties of Ni-base crystalline superalloy have become more and more stringent. Researchers have carried out a lot of work, focusing on the effect of alloying elements on the creep properties, in order to achieve maximum creep resistance improvement by adding alloying elements. The effect of alloying elements on carbide phase, grain boundary,  $\gamma$  matrix phase and  $\gamma'$  precipitation phase is reviewed in this paper, providing some scientific guidance for the design, preparation and creep properties improvement of Ni-base crystalline superalloys in the future.

**Key words:** superalloy; Ni base-crystalline alloy; alloying elements; creep properties; carbide; grain boundary; precipitation

### 1 前 言

20 世纪 40 年代, 研究人员开发出了镍基多晶高温合金, 这些合金广泛应用于现代工业, 特别是在航空航天发动机和工业燃气轮机涡轮叶片等高温复杂应力部件中。然而, 随着科学技术的发展, 这些设备的设计工作温度不断上升, 使得镍基多晶高温合金的工作条件更加

严苛, 性能面临着严峻的挑战。在服役期间, 镍基多晶高温合金主要承受着高温环境下涡轮叶片旋转所带来的蠕变损伤, 这也是导致其失效的主要方式之一。因此, 为了提高工业设备的效率并延长合金的使用寿命, 科研人员对镍基多晶高温合金蠕变变形机制进行了大量研究, 尝试了多种方法提高其抗蠕变性能<sup>[1, 2]</sup>。

镍基多晶高温合金成分改良一直以来都是提高抗蠕变性能的主要方式, 并且直到今天仍然是研究重点。因此, 现代镍基多晶高温合金中添加有多达 10 余种合金元素。按照元素的强化方式可分为固溶强化元素、沉淀强化元素和晶界强化元素。研究表明, 在镍基多晶高温合金铸造和服役期间, 合金元素 Ta, Ti, Al, Nb, V, W, Mo, Cr 等易与 C 元素结合析出碳化物相, 碳化物相的主

收稿日期: 2023-05-10 修回日期: 2023-11-24

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52175129, 52171066)

第一作者: 李 聪, 男, 1985 年生, 教授, 博士生导师

通讯作者: 陈 维, 男, 1992 年生, 副教授, 硕士生导师,

Email: weichen@csust.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202305009

要类型有  $MC$ 、 $M_6C$  和  $M_{23}C_6$  这 3 种。 $MC$  碳化物主要在铸造期间析出, 其结构不稳定、容易分解且尺寸较大, 在蠕变过程中容易造成位错塞积, 从而导致应力集中。 $M_6C$  碳化物的形态较为复杂, 它的析出与 W 和 Mo 两种元素密切相关。 $M_{23}C_6$  碳化物主要在合金服役期间由  $MC$ 、 $M_6C$  碳化物分解退化而来, 其形态呈现颗粒状, 不同形态的碳化物对合金抗蠕变性能有不同的影响。研究碳化物相析出与分解机制对于改善镍基多晶高温合金的抗蠕变性能具有重要的意义。另一方面, 在镍基多晶高温合金中, 因其晶粒生长取向不同而致使晶粒间存在位向差, 蠕变期间会产生晶界滑移现象, 并且晶界容易成为蠕变裂纹的萌生点和扩展通道, 故而它是镍基多晶高温合金蠕变期间的一个薄弱点, 晶界强化一直都是研究人员重点关注的研究热点<sup>[3-6]</sup>。

镍基多晶高温合金主要由具有 fcc 结构的  $\gamma$  基体相组成, 随着固溶强化效应的提高,  $\gamma$  基体相对位错运动的阻碍能力显著提升。合金元素的添加促使  $L1_2$  结构的  $\gamma'$ - $Ni_3(Nb, Ta, Ti)$  相形成, 该相的有序结构是镍基多晶高温合金蠕变强度的主要来源。现代镍基多晶高温合金的成分复杂, 合金元素的饱和度较高, 由于难熔元素的过量添加, 镍基多晶高温合金在铸造和服役期间会发生成分偏析现象, 这将导致合金固溶强化作用减弱, 并且析出脆、硬的拓扑密排相 (TCP 相), TCP 相割裂了镍基高温合金组织的连续性, 严重制约了合金的抗蠕变性能, 因此应严格控制合金元素的添加含量<sup>[7-10]</sup>。

前人在合金元素对镍基多晶高温合金抗蠕变性能的

影响方面做了大量的研究, 本文以合金元素为主线, 从碳化物相、晶界、 $\gamma$  基体相和  $\gamma'$  沉淀相这 3 个方面系统阐述镍基多晶高温合金的蠕变性能优化机理。

## 2 镍基多晶高温合金抗蠕变性能

镍基多晶高温合金蠕变变形是一种发生在合金微观组织中的缓慢塑性变形, 当镍基多晶高温合金在高应力、高温下服役时, 不可避免地会发生蠕变现象。田宁等<sup>[11]</sup>研究表明, DZ125 镍基多晶高温合金在恒温不同载荷和恒载荷不同温度下的蠕变曲线都表现出非常典型的 3 个阶段, 如图 1 所示。当合金承受高温与高应力时, 在各个晶粒内, 位错开始在  $\gamma$  基体相中产生, 并且出现大量位错增殖, 随着蠕变的进行, 位错运动到晶界, 由于晶界的阻碍作用, 出现位错塞积现象, 蠕变速率降低 (蠕变第一阶段)。随着位错攀移越过晶界, 由位错塞积引起的应力集中得到释放。由于镍基多晶高温合金中添加了大量的难熔元素, 在蠕变期间热振动和难熔元素扩散加剧, 位错运动反而变得容易, 与位错增殖达到平衡, 蠕变速率达到稳定阶段 (蠕变第二阶段)。稳态蠕变阶段的应变速率可由幂律方程 (Dorn 方程) 表示:

$$\dot{\varepsilon}_{ss} = A\sigma^n \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \quad (1)$$

式中,  $Q$  是蠕变的活化能,  $R$  是气体常数,  $n$  是应力指数,  $T$  是温度,  $\sigma$  是有效应力,  $A$  是材料相关常数。从式 (1) 可以看出,  $R$ 、 $T$  和  $A$  是已知数或常数, 因此只有  $Q$ 、 $n$  和  $\sigma$  这 3 个参数会影响合金的稳态蠕变速率。

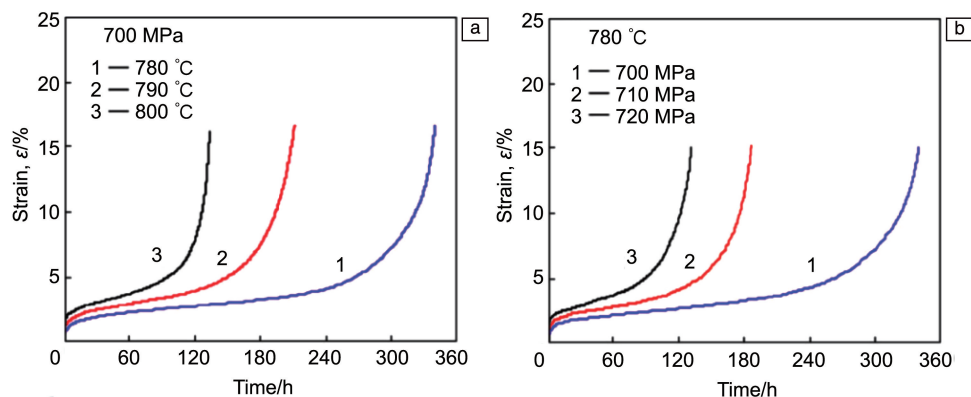


图 1 DZ125 合金在不同条件下的蠕变曲线<sup>[11]</sup>

Fig. 1 Creep curves of DZ125 alloy at various conditions<sup>[11]</sup>: (a) applied stress of 700 MPa at different temperatures, (b) applied various stresses at 780 °C

最后是蠕变第三阶段。晶粒在蠕变变形时, 滑移通常经过晶界进入下一个晶粒, 但是滑移的难易度因应力的方向和晶粒滑移面的方向不同而不同。由于多晶合金的每个晶粒之间滑移面方向不同, 滑移的结果往往是变形塞积在晶界, 并且在晶界产生应力集中, 特别是在晶

界交叉部分应力集中较高, 这些部位容易产生裂纹, 直至蠕变断裂。当温度较高发生晶界滑移或迅速发生回复时, 集中的应力会得到松弛, 尽管如此, 当晶粒变形大, 而且由于几何位置的关系晶界移动受到限制时, 裂纹仍在晶界产生。谢君等<sup>[12]</sup>给出了应力集中而产生裂纹长度

( $n_b$ )所需的切应力( $\tau_s$ ), 见式(2):

$$\tau_s = \tau_i + \frac{2\eta_s}{n_b} \quad (2)$$

式中,  $\tau_i$  为位错滑移引起的晶格摩擦应力,  $\eta_s$  为新增有效表面能, 与裂纹失稳扩展长度  $L$  相关。当外加应力  $\sigma \geq \tau_s$  时, 位错在晶界运动受阻, 形成应力集中点, 当位错塞积积累的弹性能增加, 且能够弥补形成新裂纹所需表面能时, 晶界处就会产生裂纹。

### 3 碳化物相

#### 3.1 MC 碳化物

镍基多晶高温合金中添加了大量第 IVB 和 VB 过渡族难熔元素, 这些元素与 C 元素结合析出 MC 碳化物相。研究发现, MC 碳化物主要在合金凝固期间沿枝晶间和晶界析出, 它的形态通常呈块状、条状等。粗大型 MC 块状碳化物沿晶界析出可以抑制晶界滑移, 但由于其尺寸较大, 在合金蠕变期间易成为应力集中点, 并且促使裂纹沿碳化物与基体界面萌生与扩展, 故而使得合金抗蠕变性能降低<sup>[13-17]</sup>。

##### 3.1.1 块状 MC 碳化物的析出

块状 MC 碳化物的析出数量和形态对合金中过渡族金属元素的含量比较敏感, 不同的过渡族金属元素与 C 结合形成的块状 MC 碳化物稳定性也有差别, 通常与 C 元素的位置距离越远, 其形成的碳化物稳定性就越高, 越不容易分解。由于镍基多晶高温合金中 MC 碳化物通常对抗蠕变性能不利, 故而形成的 MC 碳化物越容易分解越好。

块状 MC 碳化物的析出与 Hf, Ta, Nb, Ti 元素的分布、含量、扩散相关。Choi 等<sup>[18]</sup>研究表明, GDT111 及 IN738LC 合金时效处理后, 在  $\gamma$ - $\gamma'$  共晶区发现了高合金元素含量的块状 MC 碳化物, 如图 2a 和 2b 所示, 他们认为这是由于  $\gamma$ - $\gamma'$  共晶区富含合金元素, GDT111 合金中 Ta 和 Ti 元素在  $\gamma$ - $\gamma'$  共晶区中含量分别为 2.91% 和 4.86%, IN738LC 合金中 Ta 和 Ti 元素在  $\gamma$ - $\gamma'$  共晶区中含量分别为 1.90% 和 3.85% (质量分数)。高比例的合金元素使得晶体取向关系为  $\langle 011 \rangle_{\gamma} // MC$  的 MC/ $\gamma$  两相产生较大的晶格失配, 而较大的失配能使得 Hf, Ta, Nb, Ti 等元素在 MC/ $\gamma$  两相之间扩散受到阻碍, 堆积在 MC/ $\gamma$  两相界面处, 持续与 C 元素结合, 随着析出时间的延长, 形成的 MC 碳化物形态趋向于块状。柴国明等<sup>[19]</sup>和 Lovo 等<sup>[20]</sup>研究发现, 过量的 Ta, Nb, Ti 等元素会优先与 N 元素结合形成少量的 MN 氮化物, 如图 2c 所示, 这些氮化物为 MC 碳化物的析出提供形核中心, 致使 MC 碳化物析出时间长, 从而呈现块状。于兴福等<sup>[21]</sup>对 MC 块状

碳化物进行 EDS 能谱分析, 结果发现 V 元素是块状 MC 碳化物的形成元素, 块状 MC 碳化物的 V 含量为 6.96% (质量分数)。曲彦平等<sup>[22]</sup>发现在 DZ125 合金中, 当不添加 V 元素时, 高含量的 Hf, Ta 等元素会致使 MC 碳化物的形态趋向于块状, 加入质量分数为 0.58% 的 V 后, 因为 V 参与形成 MC 碳化物, 所以降低了形成块状 MC 碳化物所需的 Hf 和 Ta 含量, 从而使得 MC 碳化物尺寸变小, 呈弥散分布。综上, Hf, Ta, Nb, Ti, V 等元素存在于镍基多晶高温合金中将促使 MC 碳化物呈不同形态析出。但是当 Hf, Ta, Nb, Ti 等难熔元素的相间平衡浓度受到影响时, MC 碳化物通常会发生分解, 向更稳定的  $M_6C$ 、 $M_{23}C_6$  碳化物转变。

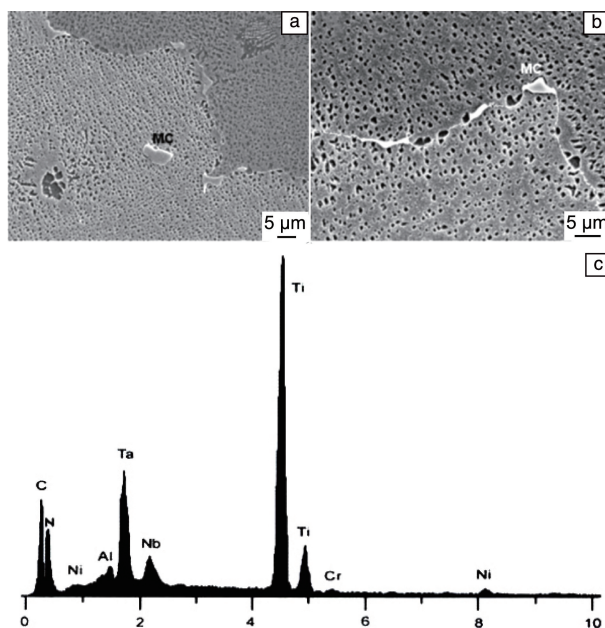


图 2  $\gamma$ - $\gamma'$  共晶区析出的块状 MC 碳化物 (a, b)<sup>[18]</sup>; MC 碳化物的 EDS 表征结果 (c)<sup>[20]</sup>

Fig. 2 Bulk MC carbides precipitated from  $\gamma$ - $\gamma'$  eutectic zone (a, b)<sup>[18]</sup>; EDS characterization of MC carbides (c)<sup>[20]</sup>

##### 3.1.2 块状 MC 碳化物的分解

内部应力和热处理会加速难熔元素在相间的扩散, 产生合金元素再分配现象, 从而导致块状 MC 碳化物分解。谢君等<sup>[23]</sup>研究发现 K416B 合金在蠕变期间, 外加应力使得合金内部形成一个附加应力  $P^{MC/\gamma}$  促使块状 MC 碳化物发生分解, 在附加应力  $P^{MC/\gamma}$  的作用下, 条状 MC 碳化物分解, 在其表面形成沟槽, 在沟槽处有 Mo, W, Hf 等元素扩散进入 MC 碳化物, 在应变能和界面能的共同作用下, 导致 MC 熔断分解成为粒状  $M_6C$  碳化物, 其分解过程如图 3 所示。粒状  $M_6C$  碳化物可以有效缓解蠕变过程中 MC 碳化物带来的应力集中, 起到弥散强化作用, 提高合金的抗蠕变性能。田宁等<sup>[11]</sup>对比两种高



温固溶处理(1230 和 1260 °C)对 MC 碳化物分解的影响,结果发现在 1260 °C 热处理期间,MC 碳化物会吸收相邻  $\gamma$  相的 Cr 元素,导致 MC 碳化物中 C 元素得到稀释,碳化物的界面向外扩张,界面能降低,块状 MC 碳化物分解成粒状  $M_{23}C_6$  碳化物,在此分解过程当中,消耗了  $\gamma$  相的 Cr 元素,但是 MC 碳化物在分解过程中析出的 Ta 元素又被  $\gamma$  相吸收转变成  $\gamma'$  相, $\gamma'$  相的析出增强了沉淀强化效果,并且消耗了由 MC 碳化物分解析出的大量 Ta 元素,避免了局部 Ta 元素含量过高导致的 TCP 相的析出,宏观上来看,使得合金的抗蠕变性能提高。相比之下 1230 °C 固溶热处理时元素扩散不充分,MC 分解不完全,还存在部分较大的块状 MC 碳化物,降低了合金的抗蠕变性能。

然而,当合金元素含量较高时,MC 碳化物的分解会促使大量合金元素偏析,造成难熔元素在 MC/ $\gamma$  相界面过饱和,然后扩散到  $\gamma$  基体相,从而析出 TCP 相,TCP 相的出现会降低合金的抗蠕变性能<sup>[24, 25]</sup>。有研究发现,GT111 合金和 IN738LC 合金分别在 927 和 871 °C 热

暴露后,形成了形态不规则的 TCP 相( $\eta$  相),如图 4 所示(黄色箭头所指)。根据电子背散射衍射技术分析,该相是具有类似于  $Ni_3(Ti, Ta)$  的  $DO_{24}$  六方晶体结构的  $\eta$  脆性相,并相对于两个相邻晶粒表现出不同的取向, $\eta$  脆性相和基体相  $\gamma$  的晶体取向关系是  $\langle 011 \rangle_{\gamma} // \langle 1120 \rangle_{\eta}$ ,而在蠕变过程中,位错难以滑移越过  $\eta$  相/ $\gamma$  基体相界面,造成  $\eta$  相界面处位错塞积,产生应力集中<sup>[26]</sup>。有文献指出, $\eta$  相的析出是由于随着 MC 碳化物的分解,Ta 和 Ti 含量局部增加,但 Ta 和 Ti 的扩散仍受到  $\gamma'$  层的限制,因此 Ta 和 Ti 堆积在 MC 和  $\gamma'$  相之间的界面处,达到 Ta 和 Ti 的溶解度极限,促使  $\eta$  相析出<sup>[26-29]</sup>。Kontis 等<sup>[30]</sup>研究表明,由 MC 碳化物分解析出的  $\eta$  相是脆性相,在合金蠕变期间它充当了裂纹的萌生点,导致合金在蠕变过程中过早断裂,降低了合金的抗蠕变性能,所以应当避免合金中 Ta 和 Ti 添加量过高,从而抑制 MC 碳化物分解过程中  $\eta$  相的析出。Lovo 等<sup>[20]</sup>研究发现,MC 碳化物在分解过程中析出  $\eta$  相与 Al 元素的含量相关,认为增加 Al 含量可以抑制  $\eta$  相的析出。

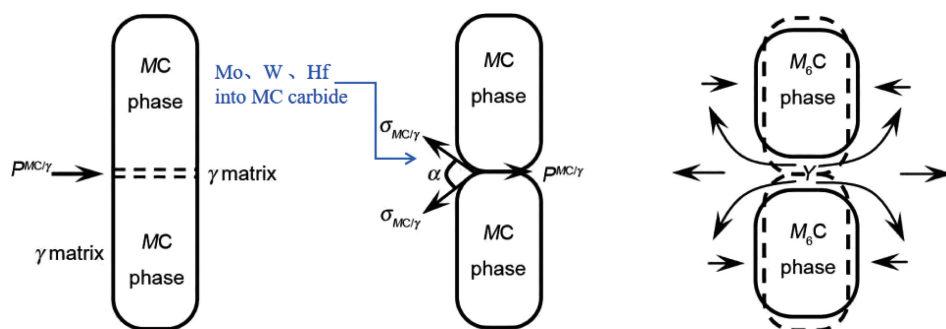


图3 条状 MC 碳化物在附加应力  $P^{MC/\gamma}$  下熔断分解示意图<sup>[23]</sup>

Fig. 3 Schematic diagram of MC carbides fusing under additional stress  $P^{MC/\gamma}$ <sup>[23]</sup>

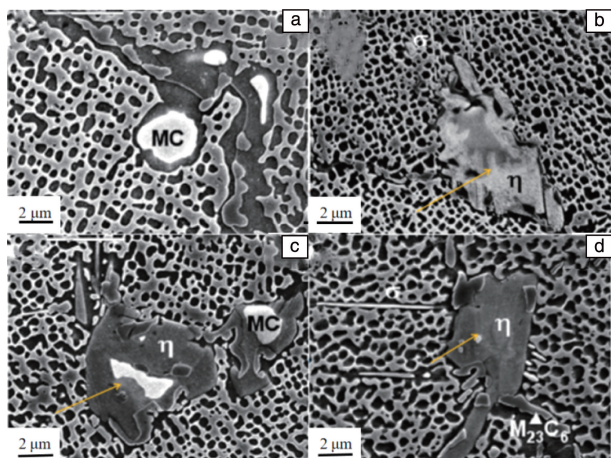


图4 MC 碳化物分解析出的  $\eta$  相<sup>[28]</sup>

Fig. 4  $\eta$  phase precipitated by the decomposition of MC carbides<sup>[28]</sup>

MC 碳化物是镍基多晶高温合金中的常见析出相,它的析出往往伴随着过量的过渡族 Ta, Ti, Nb 等元素消耗,削弱了这些元素的固溶强化和沉淀强化效果,其本身又会成为应力集中点导致蠕变裂纹的扩展,降低蠕变抗力。另一方面,MC 碳化物的分解又会导致 Ta, Ti, Nb 等元素在相界面过饱和而析出  $\eta$  相。综上,虽然 MC 碳化物对蠕变过程中位错在晶粒间的攀移有一定的阻碍作用,但它的存在是弊大于利的,故应避免合金组织中析出 MC 碳化物。

### 3.2 $M_6C$ 与 $M_{23}C_6$ 碳化物

#### 3.2.1 $M_6C$ 碳化物

$M_6C$  碳化物的成分比较复杂、形态多样,在元素周期表中,第 VIB 过渡族的 W, Mo, Co 等是构成  $M_6C$  碳化物的主要元素。 $M_6C$  碳化物析出方式多样,形态多样。



细颗粒状态的  $M_6C$  碳化物可由  $MC$  碳化物分解析出,也可在内部应力的促使下自然析出。然而在一些高 W 铸造镍基高温合金当中,初生  $M_6C$  碳化物可以在凝固初期呈块状析出,其质地硬且脆,成为合金在蠕变过程中裂纹的萌生点与扩展通道,降低合金的抗蠕变性能<sup>[31-33]</sup>。郑运荣等<sup>[32]</sup>研究表明,合金元素 W 和 Mo 显著促进  $M_6C$  碳化物的析出, $M_6C$  碳化物的 EDS 表征结果如表 1 所示。当 W 和 Mo 含量由 17.3% 增加到 22% (质量分数) 时, $M_6C$  碳化物析出敏感性大大提升。赵会彬等<sup>[34]</sup>发现在镍基高温铸件中,W 和 Mo 在  $M_6C$  中的质量分数为 73%,他们认为添加高含量的 W 和 Mo 元素会致使合金中析出大量的初生  $M_6C$  碳化物,可见初生  $M_6C$  碳化物的析出对 W 和 Mo 元素的含量比较敏感。He 等<sup>[35]</sup>研究了 M963 合金蠕变期间碳化物的分解行为,由于  $MC$  碳化物的分解会释放大量的 W, Mo 元素,造成这些元素在基体相中的偏析,并且内部流变应力促进了 W, Mo 元素的扩散,从而析出了针状和颗粒状的  $M_6C$  碳化物,如图 5 所示,颗粒状的  $M_6C$  碳化物有效缓解了蠕变过程中的应力集中,针状  $M_6C$  碳化物因其质地较脆成为了裂纹的萌生点。Xie 等<sup>[36]</sup>发现,在蠕变过程中流变应力致使基体中 C 元素的化学位升高,使其浓度过饱和,与 W, Mo 等元素结合,

表 1  $M_6C$  碳化物 EDS 表征结果<sup>[32]</sup>

Table 1 EDS characterization of  $M_6C$  precipitate (w/%)<sup>[32]</sup>

| Alloy       | W     | Mo   | Co   | Ni    | Cr   | Nb   |
|-------------|-------|------|------|-------|------|------|
| K20         | 67.52 | 5.55 | 4.54 | 14.06 | 1.96 | 5.39 |
| Inconel 601 | 71.41 | 6.53 | 4.05 | 14.30 | 1.00 | 1.43 |

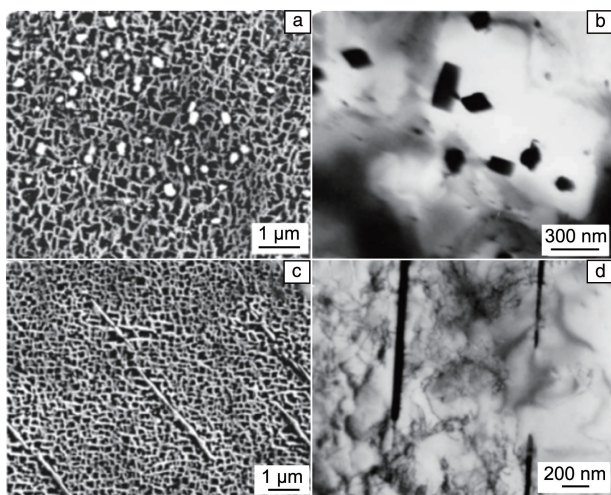


图 5 颗粒状 (a, b) 和针状 (c, d)  $M_6C$  碳化物的 SEM 与 TEM 照片<sup>[35]</sup>

Fig. 5 SEM and TEM images of granular (a, b) and needle-shaped (c, d)  $M_6C$  carbide<sup>[35]</sup>

促使颗粒状  $M_6C$  碳化物析出。析出的  $M_6C$  碳化物在合金中呈弥散分布,起到弥散强化作用,提高了合金的抗蠕变性能。外加应力引起的过饱和 C 元素的变化规律可以表示为:

$$\ln\left(\frac{X_C^\gamma}{o_{X_C^\gamma}}\right) = \frac{\sigma V^{M_6C}}{RTX_C^{M_6C}} \quad (3)$$

式中, $X_C^\gamma$  是  $\gamma$  基体中 C 的物质的量分数, $o_{X_C^\gamma}$  是在没有施加应力情况下溶解在  $\gamma$  基体中元素 C 的物质的量分数, $V^{M_6C}$  是  $M_6C$  碳化物的摩尔体积, $X_C^{M_6C}$  是  $M_6C$  碳化物中溶质 C 的物质的量分数, $\sigma$  是施加的应力, $R$  是气体常数, $T$  是绝对温度。由式 (3) 可知,在施加拉应力 ( $\sigma$  为负数) 时, $\frac{X_C^\gamma}{o_{X_C^\gamma}} < 1$ ,说明 C 元素在  $\gamma$  基体相中的溶解度降低,

随着蠕变的进行,位错密度增加,致使 C 元素在应力处富集,细小状的  $M_6C$  碳化物沿  $\gamma/\gamma'$  相界面析出,析出界面为  $\{100\}$  和  $\{111\}$ 。

然而 W 和 Mo 元素的添加会导致 Nb, Ti, Ta 等元素的溶解度降低,从而促使其在碳化物与基体相界面偏析,导致 TCP 相形成。He 等<sup>[35]</sup>研究表明 M963 合金在蠕变过程中,基体由于 W, Mo 等元素的偏析而软化,致使 Nb, Ti, Ta 元素在  $\gamma$  基体相内的溶解度降低而析出,从而形成 TCP 相 ( $\mu$  相), $\mu$  相的析出降低了 M963 合金的抗蠕变性能。龚志华等<sup>[37]</sup>利用 Thermo-Calc 软件对 GY200 合金 700 °C 的相图进行了模拟计算,发现随着 Mo 含量增加,TCP 相析出越容易,Mo 元素促进 TCP 相析出的动力学比 W 元素要强,TCP 相的析出会降低合金的抗蠕变性能,故而应该降低 Mo 元素的添加量。

### 3.2.2 $M_{23}C_6$ 碳化物

$M_{23}C_6$  碳化物是另一种在镍基多晶高温合金热处理和服役阶段在晶界析出的沉淀相。该相的析出过程由合金元素的扩散控制,而其成分没有特定地偏向于某一类元素,主要是由  $MC$  和  $M_6C$  碳化物的分解引起,分解反应式为  $MC + \gamma \rightarrow M_{23}C_6 + \gamma'$ 、 $M_6C + \gamma \rightarrow M_{23}C_6 + \gamma'$ 。在合金时效过程中,C 原子会从  $MC$  碳化物中扩散至  $\gamma$  基体相,与基体中的 Cr, Mo, Ta, Ti 等元素结合,在  $MC$  碳化物周围形成  $M_{23}C_6$  相。当难熔元素在晶界或  $\gamma$  基体中处于过饱和状态时, $M_{23}C_6$  碳化物就会析出。 $M_{23}C_6$  碳化物的形态通常呈现细小的颗粒状,并且是晶界强化的主要强化相。在合金蠕变过程中, $M_{23}C_6$  碳化物的析出可以抑制晶界的滑移,缓解大块状  $MC$  和  $M_6C$  碳化物所带来的应力集中,从而有效阻碍蠕变裂纹的扩展。从宏观上来看, $M_{23}C_6$  碳化物的析出提高了合金的抗蠕变性能<sup>[38-41]</sup>。

在蠕变过程中,应力的作用会加快 C 原子向基体扩

散,从而促进  $M_{23}C_6$  碳化物的形成。田宁等<sup>[11]</sup>研究表明,与  $MC$  和  $M_6C$  碳化物相比,  $M_{23}C_6$  碳化物的 C 含量少, C 与 Cr, Mo, Ta, Ti 等元素的物质的量分数之比约为 1:6。同时,都贝宁等<sup>[42]</sup>研究发现,颗粒状均匀分布的  $M_{23}C_6$  碳化物提高了晶界的结合力,从而提高了合金的抗蠕变性能。Ito 等<sup>[43]</sup>研究发现,高碳合金的蠕变断裂应变率比低碳合金高两倍。这是因为在高碳合金中,  $M_{23}C_6$  颗粒均匀分布在晶界,可以抑制晶界无沉淀区的形成,导致裂纹在晶界处扩展受阻,如图 6 所示。因此,

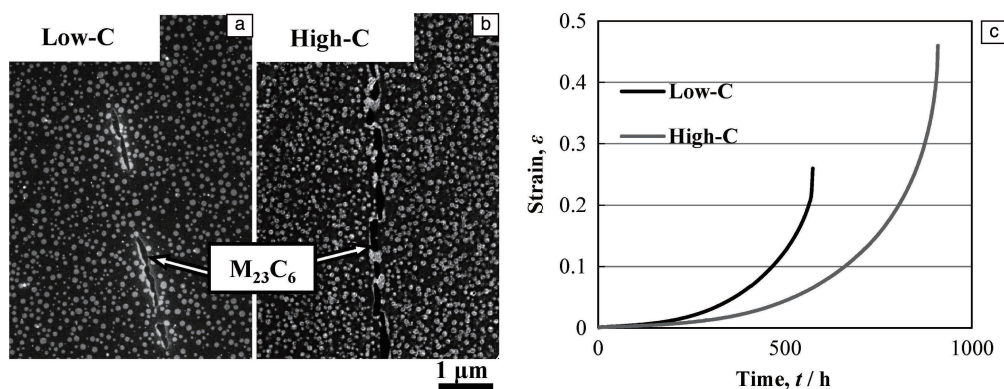


图6 低C和高C镍基高温合金晶界析出的  $M_{23}C_6$  碳化物颗粒 SEM 照片(a, b)和蠕变曲线(c)<sup>[43]</sup>

Fig. 6 SEM images for  $M_{23}C_6$  carbide particles precipitated at grain boundaries (a, b) and creep curves (c) of high and low C Ni-base high temperature alloys<sup>[43]</sup>

### 3.3 P 和 B 元素对晶界 $M_{23}C_6$ 碳化物的影响

#### 3.3.1 P 元素

在以往很长一段时间内, P 一直被认为是高温合金中一种典型的有害元素,为了提高镍基多晶高温合金的抗蠕变性能,研究人员一直致力于降低 P 元素的含量。然而,有研究<sup>[44, 45]</sup>发现,在一些 Fe-Ni 基高温合金中 P 元素延长了合金的蠕变断裂寿命, Song 等<sup>[46]</sup>制备了 P 含量分别为 0.003% 和 0.02% 的 Inconel 718 合金,将这两种合金分别在 650 °C/580 MPa 和 700 °C/535 MPa 条件下进

行蠕变实验,得到的蠕变曲线分别如图 7a 和 7b 所示,从曲线中可以看出 P 元素主要是延长了 Inconel 718 合金的稳态蠕变阶段(蠕变第二阶段)。在中温条件下,镍基多晶高温合金的蠕变第二阶段遵循 Dorn 方程,他们认为添加 P 元素主要影响方程中的扩散系数  $D$ , P 元素的添加抑制了难熔元素在晶界的扩散,从而改善了晶界碳化物颗粒的形态和分布,增强了合金的抗蠕变性能。

P 元素的添加会降低晶界元素扩散率,主要表现在对晶界碳化物析出的影响。Sun 等<sup>[47]</sup>的研究表明,

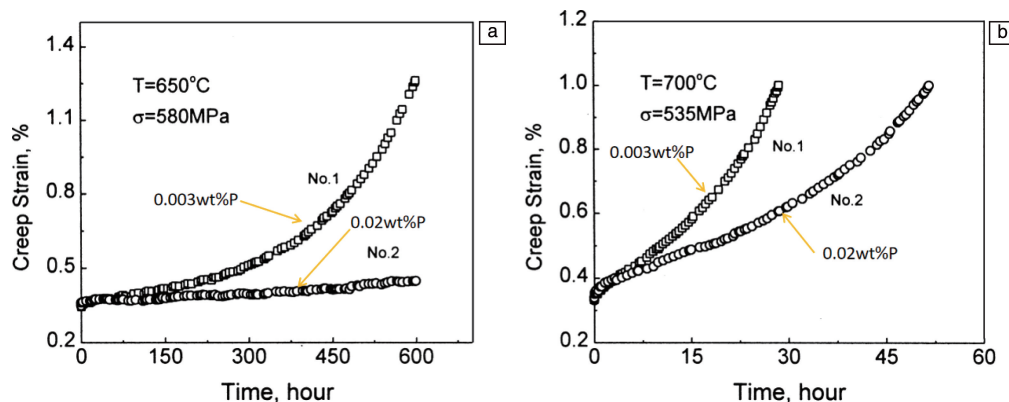


图7 两种 P 含量的 Inconel 718 合金在 650 °C/580 MPa(a) 和 700 °C/535 MPa(b) 下的蠕变曲线<sup>[46]</sup>

Fig. 7 Creep curves of Inconel 718 alloys with two different P content at 650 °C/580 MPa (a) and 700 °C/535 MPa (b)<sup>[46]</sup>



0.0005%~0.016% (质量分数) 范围内的 P 可以显著改善晶界状态, 促进颗粒状  $M_{23}C_6$  碳化物的析出, 增加晶界碳化物的形核速率。Yang 等<sup>[48]</sup>的研究结果表明, 最佳的 P 含量为 0.023%, 从而最大程度地优化晶界处的碳化物形态和分布, 阻止  $M_{23}C_6$  碳化物的过度生长, 减小析出碳化物的尺寸。Li 等<sup>[49]</sup>通过向一种变形镍基高温合金 Waspaloy 中添加不同含量的 P, 更进一步研究了 P 如何影响合金的晶界微观结构和蠕变性能。结果表明, P 可以加速晶界  $M_{23}C_6$  碳化物沿晶界的形核, 从而影响多晶镍基高温合金的蠕变抗力<sup>[50]</sup>。此外, Hasebe 等<sup>[51]</sup>对比研究了 HP0 (极低 P 含量高温合金) 和 HP1 (P 含量为 0.0032% 高温合金) 晶界  $M_{23}C_6$  碳化物覆盖率及其蠕变性能, 研究结果显示添加高含量 P 元素后, 在合金晶粒内部没有观察到  $M_{23}C_6$  颗粒析出, 在晶界观察到更加连续的  $M_{23}C_6$  颗粒, 如图 8a 和 8b 所示。添加 P 可以改善晶界  $M_{23}C_6$  碳化物的分布, 从而提高合金的抗蠕变性能。图 8c 为不同 P 含量合金的蠕变速率与时间的关系曲线, 从中可以看出 P 元素延长了蠕变第二阶段的时间, 大大增强了晶界抵抗蠕变裂纹扩展的能力。

### 3.3.2 B 元素

B 元素是一种广泛应用在镍基多晶高温合金中的晶界强化元素。添加 B 元素会增加晶界的界面能, 并提高晶界的粘结强度<sup>[52]</sup>, 从而提高合金的抗蠕变性能。同时 B 元素还能填补存在于晶界的空位, 并抑制难熔元素向晶界扩散<sup>[53]</sup>, 从而改善晶界碳化物的析出形态, 在蠕变

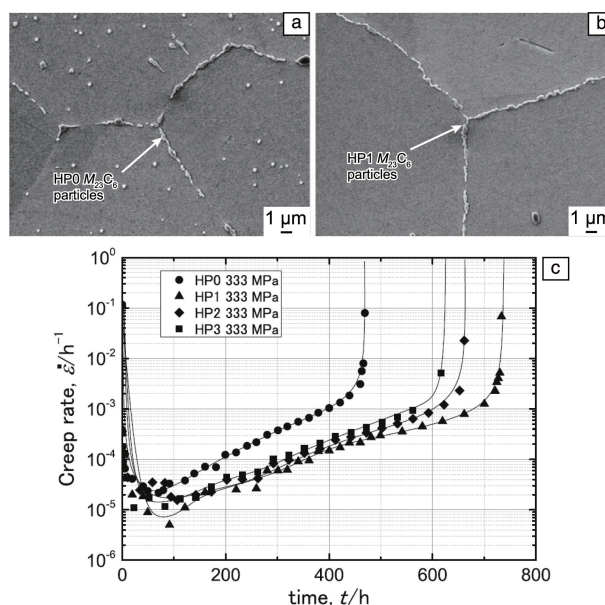


图 8 HP0(a) 和 HP1(b) 合金样品晶界  $M_{23}C_6$  碳化物颗粒形貌, 不同 P 含量合金的蠕变速率与时间的关系曲线(c)<sup>[51]</sup>

Fig. 8 Morphology of  $M_{23}C_6$  carbide particles at grain boundary of HP0 (a) and HP1 (b) alloy samples, creep rate-time curves for alloys with different P content (c)<sup>[51]</sup>

过程中, B 元素还可以抑制晶界的滑移。Kang 等<sup>[54]</sup>研究表明, 添加微量 B 元素致使合金在晶界析出一种均匀分布的膜结构, 这种膜由细  $Cr_{23}(C, B)_6$  颗粒组成, 如图 9 所示。这种膜结构的形成可以显著提高晶界的粘结强度, 从而提高合金的抗蠕变性能。

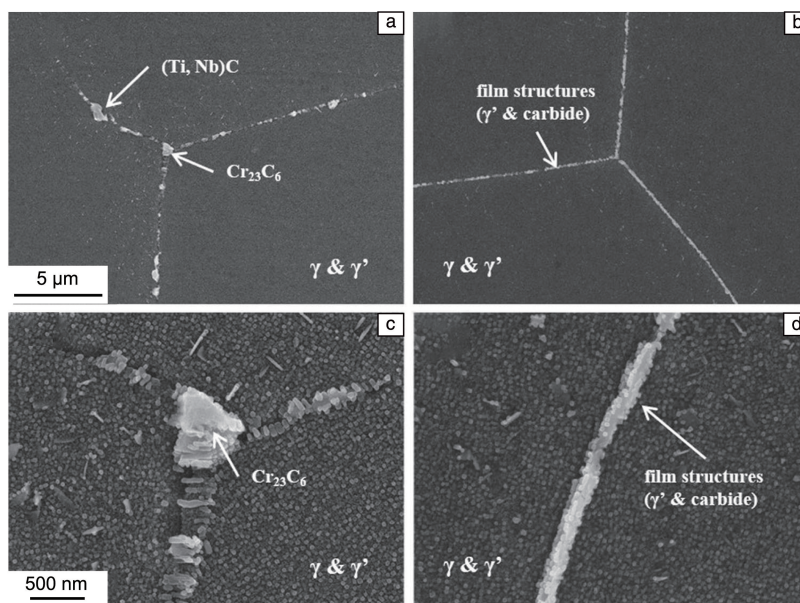


图 9 Ni-22Cr-20Co-2W-2Nb-1.5Al-1.5Ti-0.03C 合金的晶界析出相 SEM 照片<sup>[54]</sup>: (a, c) 无其它任何元素添加的合金, (b, d) 有 B, Zr 元素添加的合金

Fig. 9 SEM images of GBs and precipitates in Ni-22Cr-20Co-2W-2Nb-1.5Al-1.5Ti-0.03C alloy without any other elements (a, c) and with B, Zr elements (b, d)<sup>[54]</sup>



Kontis 等<sup>[55]</sup>对比了无硼(BF)、低硼(LB-0.006%)和相对较高硼(HB-0.16%)的镍基多晶高温合金在 850 °C/235 MPa 下的抗蠕变性能,发现这种均匀膜结构是 B 元素与合金中的 C 元素在晶界竞争的结果。当合金中加入 B 元素后, B 元素与 C 元素竞争,在晶界会析出  $M(B, C)$  硼碳化物,而硼化物比  $M_{23}C_6$  更加容易在晶界析出,硼化物优先于  $M_{23}C_6$  析出后,为后续  $M_{23}C_6$  碳化物的析出

提供大量形核位点,导致  $M_{23}C_6$  沿晶界连续均匀析出,形成一层由  $M_{23}C_6$  碳化物组成的膜结构(图 10a~10c)。蠕变实验结果显示这种均匀膜结构阻碍了晶界的滑移,显著提高了镍基多晶高温合金的抗蠕变性能,如图 10d 所示,可以看出添加 B 元素的合金蠕变寿命和蠕变伸长率都显著增强,并且 B 元素含量相对较高的合金蠕变寿命较长。

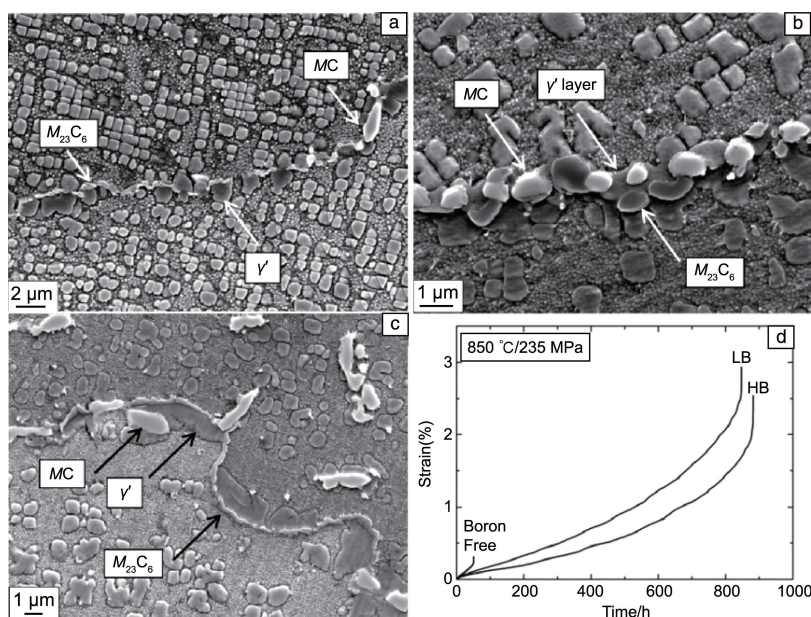


图 10 无 B(a)、低 B 含量(b)和高 B 含量(c)镍基多晶高温合金试样的 SEM 照片,3 种合金的蠕变曲线(d)<sup>[55]</sup>

Fig. 10 SEM images of B free (a), low B content (b) and high B content (c) Ni-base high temperature alloy, creep curves of the three alloys (d)<sup>[55]</sup>

由于 P 和 B 两种元素在镍基多晶高温合金中的含量很低,故它们在  $\gamma$  基体相内的溶解量小,所以不考虑它们的固溶强化效果。已有的研究证明,它们的主要功能是通过与 C 元素竞争来调控晶界  $M_{23}C_6$  碳化物的析出形态和分布,提升合金晶界的结合力,抑制晶界在蠕变过程中的滑移,从而提高镍基多晶高温合金的抗蠕变性能。这两种元素的潜力还没有完全被挖掘,换言之,它们对晶界的影响在未来仍然是研究的重点。

#### 4 合金元素对 $\gamma$ 和 $\gamma'$ 相的影响

镍基多晶高温合金的组织主要为具有 fcc 结构的  $\gamma$  基体相,为了提高合金的抗蠕变性能,在镍基高温合金中通常会存在含量高达 40% (质量分数) 的 5~10 种强化元素,一些主要的镍基多晶高温合金的成分如表 2 所示。这些合金元素中,如 Mo, W, Cr, Re 等元素能够对  $\gamma$  基体相起到固溶强化作用。除此之外,镍基多晶合金中还会添加电子结构和原子半径与 Ni 相比差异较大的难熔元素。难熔元素的添加会促使沉淀强化相的析出,如 Ti, Ta, V, Nb 元素的添加促使  $\gamma$  基体相中析出具有  $L1_2$  结

构的金属间化合物  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>(V, Ti, Ta, Nb) 相和具有  $DO_{22}$  结构的金属间化合物  $\gamma''$ -Ni<sub>3</sub>(V, Ti, Ta, Nb) 相,它们与  $\gamma$  基体相保持共格,故而比较稳定,它们的析出增强了位错运动的阻力<sup>[56, 57]</sup>。因此有两种方式可以提高镍基多晶高温合金的抗蠕变性能:一是通过添加固溶强化元素来加强  $\gamma$  基体相的强度,二是通过添加难熔元素来增加  $\gamma'$  沉淀相数量,降低  $\gamma$  相和  $\gamma'$  相的相间错配度,进而增强合金的抗蠕变性能。

##### 4.1 $\gamma$ 基体相的固溶强化

影响  $\gamma$  基体相固溶强化效果的因素主要来自以下 3 个方面:①  $\gamma$  基体相中固溶的合金元素降低了  $\gamma$  基体相的堆垛层错能,由于堆垛层错能的降低,位错在  $\gamma$  基体相中的滑移受到阻碍;② 元素的添加致使合金晶格中形成短程有序效应(原子团簇),短程有序效应可阻碍位错的运动;③ 固溶强化元素在  $\gamma$  基体相与  $\gamma'$  相之间的扩散能力(互扩散系数),互扩散系数越低,固溶强化效果越好。3 个因素能致使位错在  $\gamma$  基体相中的运动受到阻碍,导致位错发生分解,在  $\gamma$  基体相中形成堆垛层错带,镍基多晶高温合金的固溶强化效果增强。

表 2 部分镍基多晶高温合金的成分组成<sup>[56, 57]</sup>

Table 2 Composition of some Ni-base crystalline superalloys( w/%, bal. Ni)<sup>[56, 57]</sup>

| Alloys     | Cr   | Mo   | W    | Ta  | Nb  | Al  | Ti  | C    | B     | Zr   |
|------------|------|------|------|-----|-----|-----|-----|------|-------|------|
| Mar-M246   | 8.3  | 0.7  | 10.0 | 3.0 | —   | 5.5 | 1.0 | 0.14 | 0.02  | 0.05 |
| Rene'80    | 14.0 | 4.0  | 10.0 | —   | —   | 3.0 | 5.0 | 0.17 | 0.02  | 0.03 |
| IN-713LC   | 12.0 | 4.5  | —    | —   | 2.0 | 5.9 | 0.6 | 0.05 | 0.01  | 0.10 |
| C1023      | 15.5 | 8.5  | —    | —   | —   | 4.2 | 3.6 | 0.16 | 0.01  | —    |
| IN792      | 12.6 | 1.9  | 4.3  | 4.3 | —   | 3.4 | 4.0 | 0.09 | 0.02  | 0.06 |
| GTD111     | 14.0 | 1.5  | 3.8  | 2.8 | —   | 3.0 | 4.9 | 0.10 | 0.01  | —    |
| IN718      | 19.0 | 3.0  | —    | —   | 5.1 | 0.5 | 0.9 | —    | 0.02  | —    |
| Rene'41    | 19.0 | 10.0 | —    | —   | —   | 1.5 | 3.1 | 0.09 | 0.005 | —    |
| Nimonic80A | 19.5 | —    | —    | —   | —   | 1.4 | 2.4 | 0.06 | 0.003 | 0.06 |
| Waspalay   | 19.5 | 4.3  | —    | —   | —   | 1.3 | 3.0 | 0.08 | 0.006 | —    |
| Udimet720  | 17.9 | 3.0  | 1.3  | —   | —   | 2.5 | 5.0 | 0.03 | 0.03  | 0.03 |

4.1.1 堆垛层错能

堆垛层错是高温镍基合金中原子正常堆垛顺序被打破后，原子面产生的面缺陷，这种面缺陷与正常堆垛原子面之间的能量差就是堆垛层错能。堆垛层错能的降低，直接导致位错发生分解，提高了合金的抗蠕变性能。祝群喜等<sup>[58]</sup>研究发现，添加 Nb 元素可以使  $\gamma$  基体相内晶

格发生畸变，从而降低  $\gamma$  基体相的堆垛层错能，提高固溶强化效果。杨志昆等<sup>[59]</sup>研究发现，Ta 元素的添加引起合金堆垛层错能的降低，当 Ta 元素含量较低时，基体位错  $a/2<110>$  滑移被阻止在  $\gamma/\gamma'$  内界面处，不易发生位错分解，如图 11a 所示。当合金中 Ta 含量中等时，合金堆垛层错能降低，促进在  $\gamma/\gamma'$  内界面处基体位错发生分解，

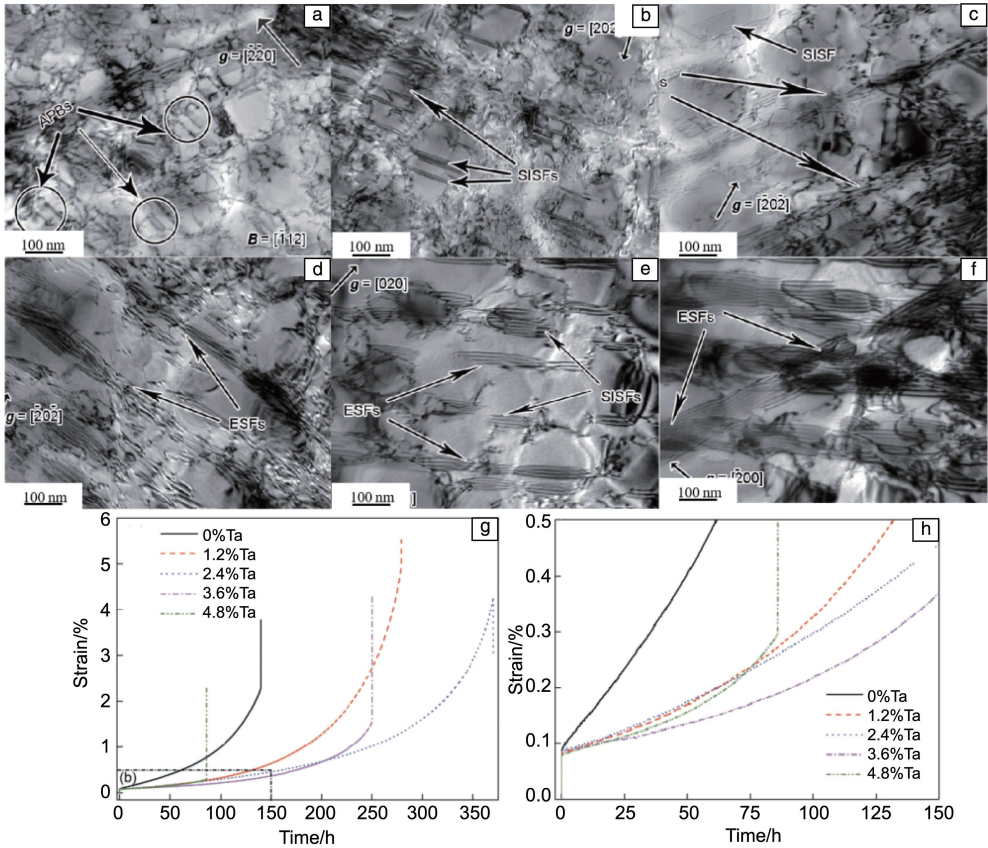


图 11 Ta 含量较低(a)、Ta 含量中等(b~d)和 Ta 含量较高(e, f)时 Ni 基高温合金的位错组态; 不同 Ta 含量合金的蠕变曲线(g, h)<sup>[59]</sup>  
Fig. 11 Dislocation configuration of Ni-base high temperature alloy with low Ta content (a), moderate Ta content (b~d) and high Ta content (e, f); creep curves of alloys with different Ta content(g, h)<sup>[59]</sup>



提高了抗蠕变性能,如图11b~11d所示。而高Ta含量合金层错能很低,有利于位错在不同 $\{111\}$ 滑移面上滑移,加快蠕变裂纹扩展,如图11e和11f所示。因此,合金中加入适量Ta能有效降低堆垛层错能,改善合金抗蠕变性能,不同Ta元素含量的镍基合金蠕变曲线如图11g和11h所示。

图12展示了各种固溶元素添加对堆垛层错能的影响,从图中可以看到,随着过渡族金属元素添加量的增加, $\gamma$ 基体相的堆垛层错能直线下降,其中Pt, Pd, Cu, Co, Mn, Fe, Al元素对堆垛层错能的影响效果不是很强,所以它们的固溶强化效果不佳,但是这些元素对镍基高温合金的第二相沉淀相的稳定有着重要的作用。而Ta, Hf, W, Nb, Mo, Y元素对堆垛层错能的降低效果非常明显,因此添加这些元素可以抑制位错在 $\gamma$ 基体相内的滑移,提高 $\gamma$ 基体相的固溶强化效果<sup>[60]</sup>。

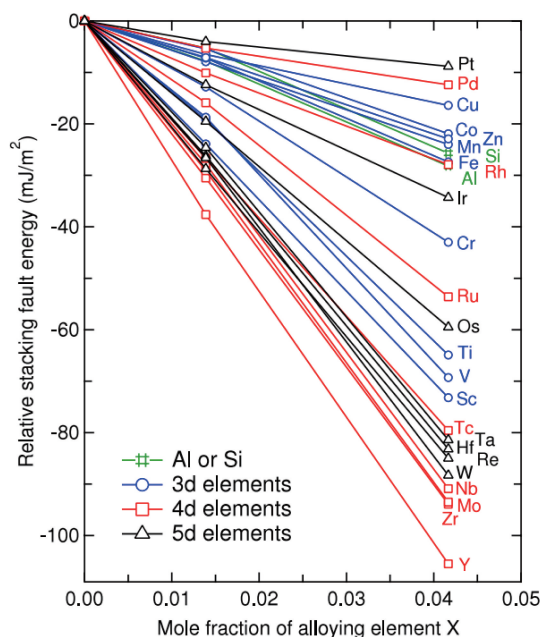


图12 过渡族金属元素对 $\gamma$ 基体相堆垛层错能的影响<sup>[60]</sup>

Fig. 12 Effect of transition metal elements on stacking fault energy of  $\gamma$  matrix phase<sup>[60]</sup>

#### 4.1.2 短程有序效应

在高温镍基合金的 $\gamma$ 基体相晶格内,发现固溶强化元素在某个区域富集的现象,这种富集现象有很强的规律性,呈现出短程有序结构,这与无规律的元素偏析有明显的区别,但与单晶合金相比,在多晶合金中这种短程有序结构并不多见,已有的研究结果证明,这种结构导致的短程有序效应是固溶强化效果的一个重要来源。蠕变期间,位错在滑移过程中穿过这种短程有序结构的激活能非常大,故而位错运动困难。有研究发现,强化元素Ta, W等有形成短程有序效应的倾向,其中Ta元素在

合金中比较容易形成短程有序效应,这可能是Ta元素表现出较强的固溶强化效果的原因之一。然而,这种短程有序结构并不稳定,特别是在高温蠕变环境下,容易随着位错的运动而分解<sup>[61, 62]</sup>。因此,目前关于短程有序效应的证据仍然较少,仍需要后续的研究来进一步证实。

#### 4.1.3 固溶元素的扩散

固溶元素的扩散能力对合金中 $\gamma$ 相的固溶强化有着重要的作用,扩散能力越弱则固溶效果越好, Sowa等<sup>[63]</sup>给出了元素在 $\gamma$ 基体相与 $\gamma'$ 相的互扩散系数 $K_i^{\gamma'/\gamma}$ ,如式(3)所示,该值越大则固溶效果越差:

$$K_i^{\gamma'/\gamma} = \frac{c_i^{\gamma'}}{c_i^{\gamma}} \quad (4)$$

式中, $c_i^{\gamma'}$ 和 $c_i^{\gamma}$ 分别表示元素*i*在 $\gamma'$ 相和 $\gamma$ 基体相的原子数分数。Sowa等发现与Ni原子半径相差不大的Co, Cr, Ru, Re, Mo和W等元素的互扩散系数值低,其在 $\gamma$ 基体相的固溶强化效果较好。

有研究发现W元素的扩散速率缓慢,可以延缓 $\gamma/\gamma'$ 相界面的位错攀移,在 $\gamma$ 基体相中具有理想的固溶强化效果,但因为它在 $\gamma$ 基体相中的溶解度并不高,因此W元素的固溶强化潜力有限<sup>[64-66]</sup>。然而,添加难熔元素可以提高固溶强化元素的固溶度<sup>[67]</sup>。Amouyal等<sup>[68]</sup>利用原子探针断层扫描技术发现,增加Ta和Ti元素的含量可以降低W元素的扩散系数,促进W元素在 $\gamma$ 基体相的溶解,提高W元素的固溶强化效果。

值得关注的是,合金元素的固溶强化作用受两个因素的制约。一是难熔元素在 $\gamma$ 基体相的溶解度,难熔元素的溶解度并不高,从而导致其固溶强化效果有限;二是难熔元素的添加导致TCP相的析出,TCP相造成溶解在 $\gamma$ 基体相的强化元素大量偏析,降低固溶强化效果,并且TCP脆性相的析出会使得蠕变过程中位错塞积在TCP相界面处,从而产生应力集中,易于裂纹的形核和扩展,降低合金的抗蠕变性能。研究发现,在单晶高温合金中,Ir, Ru, Rh等铂族元素可以降低 $\gamma$ 基体相过饱和度和,增加TCP相形核所需的弹性应变能,抑制TCP相的析出<sup>[69]</sup>。

#### 4.2 $\gamma'$ 相的沉淀强化

镍基多晶高温合金中具有 $L1_2$ 结构的 $\gamma'$ 沉淀相是合金蠕变强度的主要来源,因为 $\gamma'$ 沉淀相能在高温蠕变环境保持其长程有序结构,这对位错在 $\gamma$ 基体相与 $\gamma'$ 沉淀相界面的攀移造成了阻碍。另外,在镍基高温多晶合金蠕变期间,当 $\gamma$ 基体相在内在应力的作用下产生一个位错时,相应地在 $\gamma'$ 沉淀相内产生晶格畸变所需的能量比 $\gamma$ 基体相中的位错能量要高,所以 $\gamma'$ 沉淀相具有比 $\gamma$ 基体相更强的蠕变抗力<sup>[70]</sup>。该相的沉淀强化效果受以下两个



方面的影响,一是  $\gamma'$  沉淀相与  $\gamma$  基体相的晶格常数差异引起的相间错配度,二是  $\gamma'$  沉淀相的尺寸、形态和数量。

吴凯等<sup>[71]</sup>和刘丽荣等<sup>[72]</sup>研究发现,  $\gamma'$  沉淀相的析出实际上可以描述为合金元素扩散和竞争的过程。Ta 元素可以增加 Al 和 Ti 在  $\gamma'$  相中的分配比,因为 Ta 的加入降低了 Al 和 Ti 在  $\gamma$  基体相的溶解度,从而促使 Al 和 Ti 形成  $\gamma'$  相,增加了  $\gamma'$  相的体积分数,增强了合金的抗蠕变性能。杨志昆等<sup>[59]</sup>研究发现,随着 Ta 元素含量的提高,FGH98 合金中  $\gamma'$  沉淀相的体积分数提高,形态发生转变,由圆形或椭圆形向立方形转变(图 13)。杨健等<sup>[73]</sup>研究发现, Ta 元素的加入在提高  $\gamma'$  沉淀相体积分数的同时,抑制了  $\gamma'$  沉淀相的长大和聚集,提升  $\gamma'$  沉淀相的稳定性,并且降低了  $\gamma$  相和  $\gamma'$  相的相间错配度,增强沉淀强化效果。

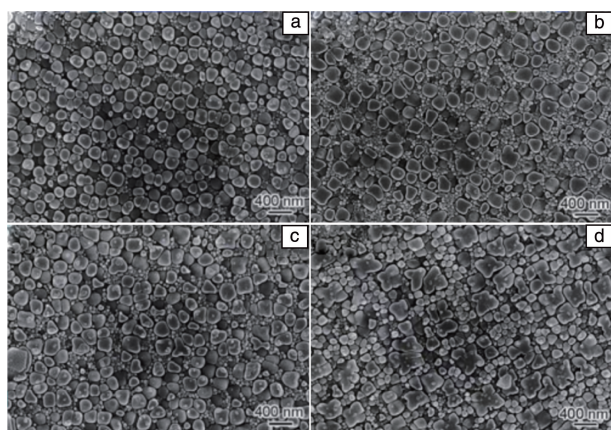


图 13 Ta 元素含量较低(a, b)和较高(c, d)时 FGH98 合金中  $\gamma'$  沉淀相形貌<sup>[59]</sup>

Fig. 13 Morphology of the  $\gamma'$  precipitate phase in FGH98 alloy with low (a, b) and high (c, d) Ta element content<sup>[59]</sup>

祝群喜等<sup>[58]</sup>发现 Nb 元素的添加除了能提高  $\gamma'$  相体积分数以外,更重要的是, Nb 增加了  $\gamma$  和  $\gamma'$  两相的晶格常数,减小了  $\gamma$  相和  $\gamma'$  相的相间错配度,降低了共格应变,低的共格应变可以提高  $\gamma'$  相的稳定性从而提高合金的蠕变性能,添加 Nb 元素的合金的抗蠕变性能比无 Nb 合金要好。于兴福等<sup>[21]</sup>发现 V 元素具备 Ta 元素相似的作用, V 元素的添加促进了  $\gamma'$  相的形成,提高了  $\gamma'$  相的沉淀强化效果,使得合金的抗蠕变性能提高。曲彦平等<sup>[22]</sup>研究发现,在 DZ125 合金中添加 V 元素后,细颗粒方形的  $\gamma'$  相析出明显增多,边界变得清晰,整体尺寸变小(图 14),对位错的阻碍能力增强。

黄志伟等<sup>[74]</sup>研究发现, V 元素在与 Al, Ta 元素扩散竞争的过程中具有一定的优势, V 占据了 Al, Ta 元素在  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>(Al, Ta) 相的原子位置,促使合金中的 Al, Ta 等元素在  $\gamma/\gamma'$  相界面大量析出,析出的 Al, Ta 等元素重新形

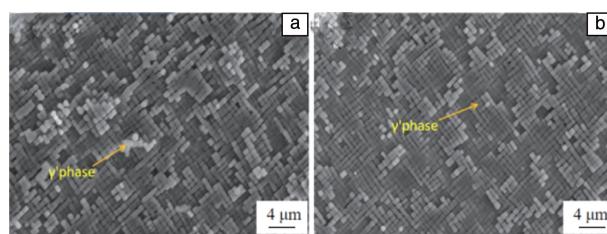


图 14 不含 V(a)和添加 0.58%V(b)合金中  $\gamma'$  相的形貌<sup>[22]</sup>

Fig. 14 Morphology of  $\gamma'$  phase in alloy without V(a) and with 0.58% added V(b)<sup>[22]</sup>

成有序化结构的金属间化合物  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>(Al, Ta) 相,从而致使  $\gamma'$  沉淀相的体积分数上升,使得蠕变过程中  $\gamma'$  相对位错的阻碍能力增强,沉淀强化作用提高。当 Ta 元素含量提高后, Ta 元素进入  $\gamma'$  相,对镍基多晶高温合金的蠕变稳定性有增强作用。

总的来说,研究人员已经对通过单种合金元素的添加来增强沉淀强化效果进行了大量研究,其关注重点在于合金元素对  $\gamma'$  沉淀相数量和相间错配度等方面的影响。但至今为止,有关如何通过添加合金元素或元素组合来增强镍基多晶高温合金的沉淀强化效果,同时避免 TCP 相析出的研究相对较少,这是未来研究的重点问题。

## 5 结 语

随着镍基高温合金的发展,其制备工艺多样化,定向凝固技术、单晶制备技术的出现最大限度地消除了晶界所带来的影响,粉末冶金技术的出现解决了铸造镍基高温合金的成分偏析、热处理性能差的问题,随着合金制备技术的发展,镍基多晶高温合金由于其优越的抗蠕变性能在航空发动机、燃气轮机等领域具有广阔的应用前景,对于镍基多晶高温合金的合金成分的改良仍然是未来关注的重点。本文以合金元素为主线,从合金元素对碳化物相、晶界、 $\gamma$  基体相和  $\gamma'$  沉淀相 3 个方面的影响综述了镍基多晶高温合金的抗蠕变性能研究进展。

(1)适当降低 Ta, Ti 元素的添加量,提升 Al, Nb 元素的含量,降低 (Ta, Ti)/(Al, Nb) 含量比值,可以减小大块状 MC 碳化物的析出概率。增加 W, Mo 元素的添加量,降低 Mo/W 含量比值,可以增加 M<sub>6</sub>C 碳化物的析出概率。增加 B, P 元素的含量,协调 B/P 比值,优化晶界 M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> 碳化物的析出形态与分布,可以抑制晶界的滑移,增强晶界强度。

(2)适当保持 W, Mo, Re, Y 元素的含量,在一定限度内降低  $\gamma$  基体相的堆垛层错能,并且降低难熔元素的扩散率,可提高固溶强化效果;保持一定 Al, Ta, Ti, V 元素的含量,提升  $\gamma'$  沉淀相的体积分数,优化  $\gamma'$  沉淀相的析出形态,降低  $\gamma$  基体相和  $\gamma'$  沉淀相的相间错配度,

可提高沉淀强化效果。

(3)加入适量的铂族 Ir, Ru, Rh 元素, 增加 TCP 相形核的弹性应变能, 可以抑制 TCP 相的析出。

## 参考文献 References

- [1] MURAILKRISHNA P V S, KISHORE P S, RAMANAIAH N, *et al.* Materials Today: Proceedings[J], 2021, 39: 1287-1290.
- [2] SHAO Q, LYU B, YUAN J, *et al.* Journal of Materials Research and Technology[J], 2021, 11: 72-84.
- [3] YU Z H, LIU L, ZHAO X B, *et al.* Transactions of Nonferrous Metals Society of China[J], 2010, 20(10): 1835-1840.
- [4] HUANG Y, WANG L, LIU Y, *et al.* Transactions of Nonferrous Metals Society of China[J], 2011, 21(10): 2199-2204.
- [5] QIU C L, ANDREW S P, WANG L, *et al.* Materials Characterization[J], 2013, 76: 28-34.
- [6] KIM I S, CHOI B G, HONG H U, *et al.* Materials Science and Engineering: A[J], 2014, 593: 55-63.
- [7] WARREN P J, CEREZO A, SMITH G D W, *et al.* Materials Science and Engineering[J], 1998, 250(1): 88-92.
- [8] RUSING J, WANDERKA N, CZUBAYKO U, *et al.* Scripta Materialia[J], 2002, 46(3): 235-240.
- [9] BLAVETTE D, CADEL E, DECONIHOUT B, *et al.* Materials Characterization[J], 2000, 44(1/2): 133-157.
- [10] BLAVETTE D, CARON P, KHAN T, *et al.* Scripta Metallurgica[J], 1986, 20(10): 1.
- [11] 田宁, 田素贵, 于慧臣, 等. 中国有色金属学报[J], 2019, 29(7): 1427-1436.  
TIAN N, TIAN S G, YU H C, *et al.* The Chinese Journal of Nonferrous Metals[J], 2019, 29(7): 1427-1436.
- [12] 谢君, 于金江, 孙晓峰, 等. 中国有色金属学报[J], 2015, 25(6): 1490-1497.  
XIE J, YU J J, SUN X F, *et al.* The Chinese Journal of Nonferrous Metals[J], 2015, 25(6): 1490-1497.
- [13] JIANG H, XIANG X, DONG J, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2022, 929: 167086.
- [14] CHEN Q Z, JONES C N, KNOWLES D M, *et al.* Scripta Materialia[J], 2002, 47(10): 669-675.
- [15] WANG X, HUANG T, YANG W, *et al.* Vacuum[J], 2021, 183: 109800.
- [16] WANG L N, SUN X F, GUAN H R, *et al.* Results in Physics[J], 2017, 7: 2111-2117.
- [17] LIU L, SOMMER F, FU H Z. Scripta Metallurgica et Materialia[J], 1994, 30(5): 587-591.
- [18] CHOI B G, KIM I S, KIM D H, *et al.* Solid State Phenomena[J], 2007, 1241: 1505-1508.
- [19] 柴国明, 陈希春, 郭汉杰, 等. 中国有色金属学报[J], 2012, 22(8): 2205-2213.  
CHAI G M, CHEN X C, GUO H J, *et al.* The Chinese Journal of Nonferrous Metals[J], 2012, 22(8): 2205-2213.
- [20] LOVO G, LEVIT V I, KAUFMAN M J. Metallurgical and Materials Transactions A[J], 2004, 35(6): 1669-1679.
- [21] 于兴福, 周金华, 吴玉超, 等. 材料研究学报[J], 2016, 30(6): 465-472.  
YU X F, ZHOU J H, WU Y C, *et al.* Journal of Materials Research[J], 2016, 30(6): 465-472.
- [22] 曲彦平, 王尊呈, 于兴福, 等. 铸造[J], 2018, 67(6): 507-511.  
QU Y P, WANG Z C, YU X F, *et al.* Casting[J], 2018, 67(6): 507-511.
- [23] 谢君, 于金江, 孙晓峰, 金属学报[J], 2015, 51(4): 458-464.  
XIE J, YU J J, SUN X F, *et al.* Acta Metallurgica Sinica[J], 2015, 51(4): 458-464.
- [24] YANG J X, QI Z, XIAO F S, *et al.* Journal of Materials Science[J], 2006, 41(19): 6476-6478.
- [25] 付锐, 陈希春, 任昊, 等. 航空材料学报[J], 2011, 31(3): 8-13.  
FU R, CHEN X C, REN H, *et al.* Journal of Aeronautical Materials[J], 2011, 31(3): 8-13.
- [26] QIN X Z, GUO J T, YUAN C, *et al.* Metallurgical and Materials Transactions A[J], 2007, 38(12): 3014-3022.
- [27] ANTONOV S, CHEN W, HUO J, *et al.* Metallurgical and Materials Transactions A[J], 2018, 49(6): 2340-2351.
- [28] 张伟, 陈子帅, 董瑞峰, 等. 稀有金属材料与工程[J], 2023, 52(9): 3170-3178.  
ZHANG W, CHEN Z S, DONG R F, *et al.* Rare Metal Materials and Engineering[J], 2023, 52(9): 3170-3178.
- [29] ZHANG G, TAO X P, SYED M A J, *et al.* Rare Metal Materials and Engineering[J], 2024, 53(10): 2766-2776.
- [30] KONTIS P, KOSTKA A, RAABE D, *et al.* Acta Materialia[J], 2019, 166: 158-167.
- [31] 肖程波, 宋尽霞, 韩雅芳, 等. 材料工程[J], 2005, 15(2): 44-47.  
XIAO C B, SONG J X, HAN Y F, *et al.* Journal of Materials Engineering[J], 2005, 15(2): 44-47.
- [32] 郑运荣, 郑亮, 曾强, 等. 金属学报[J], 2004, 40(3): 285-290.  
ZHENG Y R, ZHENG L, ZENG Q, *et al.* Acta Metallurgica Sinica[J], 2004, 40(3): 285-290.
- [33] 郑运荣. 航空材料学报[J], 2003(S1): 227-232.  
ZHENG Y R. Journal of Aeronautical Materials[J], 2003(S1): 227-232.
- [34] 赵会彬, 冯微, 周同金, 等. 铸造技术[J], 2017, 38(6): 1288-1291.  
ZHAO H B, FENG W, ZHOU T J, *et al.* Foundry Technology[J], 2017, 38(6): 1288-1291.
- [35] HE L Z, ZHENG Q, SUN X F, *et al.* Materials Science and Engineering: A[J], 2005, 397(1/2): 297-304.
- [36] XIE J, YU J J, SUN X F, *et al.* Transactions of Nonferrous Metals Society of China[J], 2015, 25(5): 1478-1483.
- [37] 龚志华, 杨钢, 马龙腾, 等. 材料热处理学报[J], 2017, 38(9): 83-88.

- GONG Z H, YANG G, MA L T, *et al.* Transactions of Materials and Heat Treatment[J], 2017, 38(9): 83–88.
- [38] 张小彬, 刘常升, 吕俊英, 等. 东北大学学报(自然科学版)[J], 2005, 26(4): 253–256.
- ZHANG X B, LIU C S, LV J Y, *et al.* Journal of Northeastern University(Natural Science)[J], 2005, 26(4): 253–256.
- [39] 刘建涛, 张义文, 陶宇, 等. 材料热处理学报[J], 2012, 33(5): 53–58.
- LIU J T, ZHANG Y W, TAO Y, *et al.* Transactions of Materials and Heat Treatment[J], 2012, 33(5): 53–58.
- [40] RAO G A, SRINIVAS M, SARMA D S, *et al.* Materials Science and Engineering: A[J], 2006, 436: 84–99.
- [41] 胥国华, 焦兰英, 张北江, 等. 材料热处理学报[J], 2006, 27(2): 47–49.
- XU G H, JIAO L Y, ZHANG B J, *et al.* Transactions of Materials and Heat Treatment[J], 2006, 27(2): 47–49.
- [42] 都贝宁, 盛立远, 赖琛, 等. 稀有金属材料与工程[J], 2017, 46(8): 2123–2129.
- DU B N, SHENG L Y, LAI C, *et al.* Rare Metal Materials and Engineering[J], 2017, 46(8): 2123–2129.
- [43] ITO T, YAMASAKI S, MITUSHARU M, *et al.* Materials Transactions[J], 2017, 58(1): 52–58.
- [44] MCKAMEY C G, CARMICHAEL C A, CAO W D, *et al.* Scripta Materialia[J], 1998, 38(3): 485–491.
- [45] CAO W D, KENNEDY R L. Scripta Materialia[J], 1997, 39(3): 485–491.
- [46] SONG H, GUO S, HU Z, *et al.* Scripta Materialia[J], 1999, 41(2): 215–219.
- [47] SUN W R, GUO S R, LUD Z, *et al.* Metallurgical and Materials Transactions A[J], 1997, 28(3): 649–654.
- [48] YANG S, SUN W, WANG J, *et al.* Journal of Materials Science & Technology[J], 2011, 27(6): 539–545.
- [49] LI L, LIU Z, TIN S, *et al.* Metallurgical and Materials Transactions A[J], 2021, 52(7): 2959–2972.
- [50] GUAN S, CUI C, YUAN Y, *et al.* Materials Science and Engineering: A[J], 2016, 662: 275–282.
- [51] HASEBE Y, YOSHIDA M, MAEDA E, *et al.* Effects of Phosphorus Addition on Creep Properties of Wrought  $\gamma'$  Strengthened Ni-Based Superalloy[C]//Proceedings of the 9<sup>th</sup> International Symposium on Superalloy 718 & Derivatives: Energy, Aerospace, and Industrial Applications. Phoenix, Arizona: Minerals, Metals & Materials Society, TMS, 2018: 527–540.
- [52] WANG C S, GUO Y A, GUO J T, *et al.* Materials Science and Engineering: A[J], 2015, 639: 380–388.
- [53] KONTIS P, YUSOF H A M, PEDRAZZINI S, *et al.* Acta Materialia[J], 2016, 103: 688–699.
- [54] KANG B I, HAN C H, SHIN Y K, *et al.* Journal of Materials Engineering and Performance[J], 2019, 28(11): 7025–7035.
- [55] KONTIS P, MOHD YUSOF H A, MOORE K L, *et al.* MATEC Web of Conferences[J], 2014, 14: 17003.
- [56] POLLOCK T M, TIN S. Journal of Propulsion and Power[J], 2006, 22: 361–374.
- [57] JIA C, ZHANG F, WEI K, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2019, 770: 166–174.
- [58] 祝群喜, 关华. 物理测试[J], 2005(3): 33–34.
- ZHU Q X, GUAN H. Physics Examination and Testing[J], 2005(3): 33–34.
- [59] 杨志昆, 王浩, 张义文, 等. 金属学报[J], 2021, 57(8): 1027–1038.
- YANG Z K, WANG H, ZHANG Y W, *et al.* Acta Metallurgica Sinica[J], 2021, 57(8): 1027–1038.
- [60] SHANG S L, ZACHERL C L, FANG H Z, *et al.* Journal of Physics: Condensed Matter[J], 2012, 24(50): 505403.
- [61] BLAVETTE D, CARON P, KHAN T, *et al.* Scripta Metallurgica[J], 1986, 20(10): 1395–1400.
- [62] MOTTURA A, WARNKEN N, MILLER M K, *et al.* Acta Materialia[J], 2010, 58(3): 931–942.
- [63] SOWA R, ARABASZ S, PARLINSKA-WOJTAN M, *et al.* Zastita Materijala[J], 2016, 57(2): 274–281.
- [64] WU X, MAKINENI S K, LIEBSCHER C H, *et al.* Nature Communications[J], 2020, 11(1): 1076.
- [65] MATUSZEWSKI K, RETTIG R, MATYSIAK H, *et al.* Acta Materialia[J], 2015, 95: 274–283.
- [66] PRÖBSTLE M, NEUMEIER S, FELDNER P, *et al.* Materials Science and Engineering: A[J], 2016, 676: 411–420.
- [67] ZHU Z, BASOALTO H, WARNKEN N, *et al.* Acta Materialia[J], 2012, 60(12): 4888–4900.
- [68] AMOYAL Y, MAO Z, SEIDMAN D N, *et al.* Acta Materialia[J], 2010, 58(18): 5898–5911.
- [69] KIM K, COH S, TAN L Z, *et al.* Physical Review Letters[J], 2012, 108(24): 246103.
- [70] WANG W, WANG R, DONG A, *et al.* Materials Science and Engineering: A[J], 2019, 756: 11–17.
- [71] 吴凯, 刘国权, 胡本芙, 等. 中国材料进展[J], 2010, 29(3): 23–32.
- WU K, LIU G Q, HU B F, *et al.* Materials China[J], 2010, 29(3): 23–32.
- [72] 刘丽荣, 金涛, 孙晓峰, 等. 稀有金属材料与工程[J], 2008, 37(7): 1253–1256.
- LIU L R, JIN T, SUN X F, *et al.* Rare Metal Materials and Engineering[J], 2008, 37(7): 1253–1256.
- [73] 杨健, 董建新, 张麦仓, 等. 金属学报[J], 2013, 49(1): 71–80.
- YANG J, DONG J X, ZHANG M C, *et al.* Acta Metallurgica Sinica[J], 2013, 49(1): 71–80.
- [74] 黄志伟, 赵宇宏, 侯华, 等. 稀有金属材料与工程[J], 2011, 40(12): 2136–2141.
- HUANG Z W, ZHAO Y H, HOU H, *et al.* Rare Metal Materials and Engineering[J], 2011, 40(12): 2136–2141.