

引用格式: 胡聘聘, 王佳月, 李妍佳, 等. Hf对K4222高温合金组织和高温持久性能的影响[J]. 航空材料学报, 2025, 45(4): 67-76.

HU Pinpin, WANG Jiayue, LI Yanjia, et al. Effect of Hf on microstructure and high temperature stress rupture properties of K4222 superalloy[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2025, 45(4): 67-76.

Hf对K4222高温合金组织和高温持久性能的影响

胡聘聘^{1*}, 王佳月², 李妍佳¹, 李文道^{2*}, 肖程波¹

(1. 中国航发北京航空材料研究院 先进高温结构材料重点实验室, 北京 100095; 2. 湘潭大学 材料科学与工程学院, 湖南湘潭 411105)

摘要: 针对Hf元素合金化改善K4222铸造镍基高温合金高温力学性能, 研究添加质量分数为0.72%和1.5%Hf对合金组织与高温持久性能的影响。研究表明, Hf元素添加增加合金中MC碳化物含量, 同时也会促进(Ni₅Hf+ γ)共晶组织形成。热处理后, 因M₂₃C₆碳化物高温溶解以及MC碳化物发生退化, 造成各合金碳化物含量总体降低, 且共晶组织基本消除。但是, 添加1.5%Hf合金仍残余少量Ni₅Hf相。同时, Hf元素添加能够极大提高合金持久寿命, 与0%Hf合金相比, Hf元素添加0.72%和1.5%时, 合金在899℃/172MPa条件下持久寿命分别提高101.4%和211.2%。提高Hf含量一定程度降低K4222合金持久塑性, 但0.72%Hf合金的塑性仍保持较好水平。进一步分析表明, Hf元素的添加能够改变碳化物形貌, 提高晶界强度, 减少碳化物开裂和沿晶裂纹的产生, 从而提高合金高温蠕变强度。

关键词: 高温合金; Hf; 组织; 高温持久性能; 合金元素作用

doi: 10.11868/j.issn.1005-5053.2025.000035

中图分类号: V252.2

文献标识码: A

文章编号: 1005-5053(2025)04-0067-10

Effect of Hf on microstructure and high temperature stress rupture properties of K4222 superalloy

HU Pinpin^{1*}, WANG Jiayue², LI Yanjia¹, LI Wendao^{2*}, XIAO Chengbo¹

(1. Science and Technology on Advanced High Temperature Structural Materials Laboratory, AECC Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Xiangtan University, Xiangtan 411105, Hunan, China)

Abstract: The high-temperature mechanical properties of cast nickel-based superalloy K4222 enhance through alloying of Hf. This work investigates the effect of adding mass fraction of 0.72% and 1.5%Hf on the microstructure and high-temperature stress rupture properties of the alloy. The results reveal that the addition of Hf not only increases the MC carbide content in the alloy, but also facilitates the formation of eutectic (Ni₅Hf + γ) phases. After heat treatment, M₂₃C₆ carbides are dissolved at high temperature and MC carbides are degraded, resulting in an overall reduction in the carbide content of each alloy and the elimination of eutectic phases. However, a small amount of Ni₅Hf phase remains in the 1.5%Hf alloy. Meanwhile, the results show that Hf can greatly improve the stress rupture life of the alloy. Compared with 0%Hf alloy, the stress rupture life of the 0.72%Hf and 1.5%Hf alloys increases 101.4% and 211.2% under the condition of 899℃/172MPa, respectively. The improvement of Hf content will reduce the rupture plasticity of K4222 alloy to a certain extent, but 0.72%Hf still maintains good level. Further analysis shows that the addition of Hf can change the morphology of carbides, increase the grain boundary strength, reduce the occurrence of carbide cracking and intergranular cracks, and thus improve the high-temperature creep strength of the alloy.

Key words: superalloy; Hf; microstructure; high-temperature stress rupture properties; alloy element effect

镍基高温合金因其具有优异的力学性能、高温抗氧化性能和抗热腐蚀性能,常作为制造航空发动机热端部件的首选材料。其中,铸造镍基高温合金因其复杂的成分和制造工艺,使组织演化规律和性能具有多样性^[1-5]。K4222合金为沉淀硬化型等轴晶铸造镍基高温合金,该合金具有中等高温强度、良好的抗蠕变和抗疲劳性能,在高温下具有优异的抗氧化和耐腐蚀性能以及良好的铸造和焊接工艺性能,适用于制造航空发动机机匣、导向器、导向叶片等零件。随着航空发动机整体性能提升,对热端部件的力学性能也提出更高要求,以防止其在高温服役过程中发生失效。

基于合金化思想,通过在奥氏体基体中添加复杂的主、次合金元素产生的固溶相、沉淀析出相和晶界强化是改善铸造镍基合金力学性能的有效方法^[6-7]。然而,合金化过程中难熔元素易产生偏析,导致枝晶间析出大量脆性金属间化合物,因此合金具有极高裂纹敏感性和较低力学性能^[8]。通常镍基高温合金会通过添加C、B、Hf等微量元素来改善合金力学性能^[9-10]。添加元素可以影响微观组织,微观组织可以通过不同方式影响多晶高温合金力学性能^[11]。大多数研究表明在多晶镍基高温合金中添加C和B元素可以促进离散 $M_{23}C_6$ 碳化物形成,增强晶界强度,从而改善合金力学性能^[12]。但是,过高的碳含量会导致骨架状或长条状MC碳化物析出,从而在碳化物和基体界面处萌生裂纹,最终降低力学性能^[13]。

添加Hf元素可以通过影响MC碳化物与基体间的晶格错配度改变碳化物形貌,MC碳化物形貌的改变会影响裂纹形成和扩展,合金力学性能因此而改变^[14-16]。赵云松等^[17]发现在DD11合金中添加少量Hf元素可以显著提高Re、Mo和Cr成分配

比,通过增加 γ/γ' 点阵错配度,促进Re、Mo和Cr元素向 γ 相偏聚,从而提高固溶强化效果,使合金持久性能得到增强。此外,Hf元素是强MC碳化物形成元素^[18],Zhang等^[19]研究表明在FGH97合金中添加0.3%(质量分数,下同)Hf可有效置换(Nb, Ti)C相中强碳化物形成元素Nb和Ti,形成(Nb, Ti, Hf)C相,从而使 γ 固溶体中C浓度降低,消除高温持久缺口敏感性,并提高合金高温拉伸塑性。

作为原子半径大且能够形成稳定碳化物的元素,Hf元素含量的变化对高温合金力学性能有很大影响。目前,大多数报道都只探究Hf元素添加量低于0.5%时,Hf元素对不同合金体系的影响。对于进一步提高Hf元素含量如何影响高温合金微观组织结构演变,以及能否更加合理改善高温合金持久性能尚缺乏深入认识。本工作以沉淀硬化型等轴晶铸造镍基高温合金K4222为基础,系统研究Hf元素添加量分别为0.72%和1.5%对组织以及899℃/172MPa持久性能的影响规律和作用机制,为合理设计Hf元素含量提高铸造镍基高温合金高温力学性能提供理论指导。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料

以K4222合金为基础,采用真空感应熔炼制备Hf元素添加量分别为0%、0.72%和1.5%的合金试棒,合金成分如表1所示。将铸态试棒置于热等静压炉,在氩气环境中进行热等静压处理,热等静压制度为1195℃/170MPa/4h。为了消除铸态合金中共晶并减少枝晶偏析,热等静压后,对3种合金分两步进行热处理,分别为固溶处理(1150℃/4h,空冷)和时效处理(800℃/8h,空冷)。

表1 K4222合金实测成分(质量分数/%)
Table 1 Measured composition of K4222 alloy (mass fraction/%)

Co	Cr	Ta	Ti	W	Nb	Al	C	B	Zr	Ni
19.1	22.5	1.05	2.3	2.0	0.8	1.2	0.1	0.04	0.06	Bal.

1.2 实验方法

本工作制备金相试样的腐蚀剂为1%HF + 33%HNO₃ + 33%CH₃COOH + 33%H₂O(体积分数)混合溶液,分别使用Zeiss Primotech型光学显微镜(OM)和配备有能谱分析(EDS)的Zeiss EVO MA10型扫描电子显微镜(SEM)的二次电子模式(SEI)和背散射模式(BSE)进行低倍和高倍组织表

征。利用Photoshop软件分别将碳化物和基体以及(γ +Ni₅Hf)共晶和基体组织处理成黑白两种衬度,采用Image-Pro软件统计碳化物和(γ +Ni₅Hf)共晶组织的含量。为了减少统计误差,每个试样使用3~5张图片用于统计组织参量。

将经热处理加工的合金试棒制成标准持久试样,在899℃/172MPa条件下进行持久测试,每种

合金均取3个试样进行测试,并取平均值作为测试结果。测试后,从断裂的试样平行于应力轴方向切割得到纵截面,经过打磨、抛光和化学腐蚀后,利用SEM观察裂纹扩展路径和微观组织演变。其中,化学腐蚀液为20 gCuSO₄+100 mLHCl+100 mLH₂O混合溶液。

2 结果与分析

2.1 不同Hf含量对K4222合金组织的影响

2.1.1 铸态组织

图1为不同Hf含量合金的铸态和热处理态金相照片。结果表明,3个实验合金的铸态组织均呈树枝晶形貌,由枝晶干与枝晶间组成,如图1(a-1)~(a-3)所示。其中,枝晶间均有大量析出相,其含量随Hf含量的增加而增多。铸态合金的析出相分为两种形貌:一种是细小的颗粒状析出相,判断为碳化物;另一种是大块的深色析出物,经分析为(Ni₅Hf+γ)共晶组织。

镍基高温合金在凝固过程中部分元素如Ta、W、Nb等向枝晶间液相富集,导致枝晶间会析出碳化物或共晶^[20]。Sellamuthu等^[21]研究表明,Hf可以显著提高MAR-M200合金W、Ti和Al元素的凝固偏析,并提高铸态共晶含量。赵云松等^[17]对单晶高温合金DD11的研究也得到类似结论,即Hf含量的提高会显著增加合金难熔元素的凝固偏析系数,从而提高合金铸态共晶含量。

本工作中,K4222基础合金的铸态组织并未见明显的共晶组织,而Hf元素的添加使合金出现(Ni₅Hf+γ)共晶组织,并且其含量随Hf含量升高而

升高。一般高温合金中共晶组织多为(γ+γ')形式^[17,21],而本工作中Hf元素的添加改变了共晶组织,类似的共晶组织在Li等^[22]研究中有报道。值得一提的是,共晶组织往往对高温合金的高温力学性能有不利影响,因此需要后续热处理工序进行消除^[23]。

2.1.2 热处理态组织

图1(b-1)~(b-3)为实验合金热处理态组织的金相照片,图2为相应扫描电镜照片。其中,图2(a)和(c)中分别列出0%Hf合金中MC碳化物和1.5%Hf合金中Ni₅Hf相的透射电镜(TEM)衍射斑。经热处理,碳化物形貌发生变化,由块状或长条状逐渐转变为不连续的细小颗粒状。此外,Hf含量为0.72%的合金中Ni₅Hf相基本溶解消失,1.5%Hf合金中还存在少量残余Ni₅Hf相,并且呈颗粒状,如图2(c)所示。利用Image Pro软件对铸态和热处理态实验合金的碳化物以及(Ni₅Hf+γ)共晶含量进行统计,结果列于表2。结果表明,热处理降低碳化物含量,并基本消除共晶组织。枝晶间的共晶基本消除表明经热处理后枝晶偏析明显减弱;同时,Hf含量提高会显著增加合金碳化物含量。

文献[24]研究表明,在含Hf的多组元镍基高温合金中,Ni₅Hf相的熔点相对较低,容易在热处理或后续高温服役过程中发生初熔而破坏合金组织,进而降低合金性能。因此,在防止初熔的前提下,选取合适的热处理工艺消除含Hf合金中Ni₅Hf相,对于合金后续服役十分必要。本工作中,含Hf合金经完全热处理均基本消除Ni₅Hf相,并且未发现明显的初熔组织。

经完全热处理,实验合金的碳化物含量下降

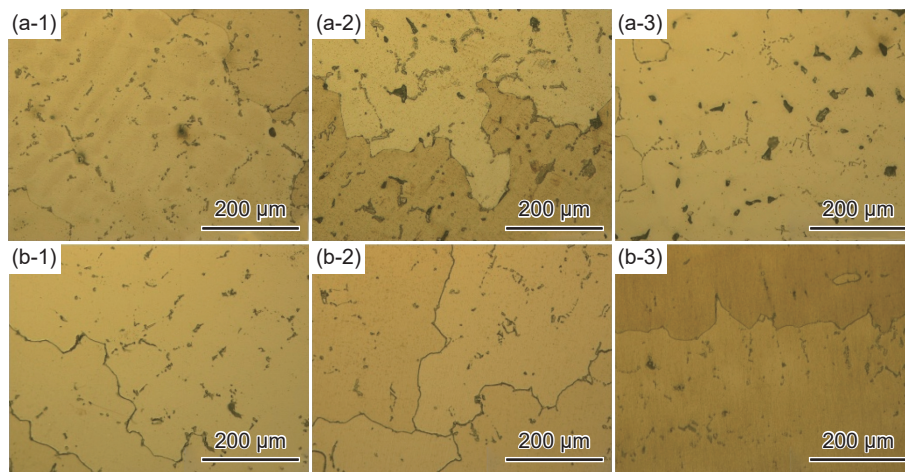


图1 不同Hf含量合金的铸态和热处理态组织金相照片 (a)铸态;(b)热处理态;(1)0%Hf;(2)0.72%Hf;(3)1.5%Hf

Fig. 1 Metallographic images of the as-cast and heat-treated microstructures of alloys with different Hf contents

(a) as-cast; (b) heat-treated; (1) 0% Hf; (2) 0.72% Hf; (3) 1.5% Hf

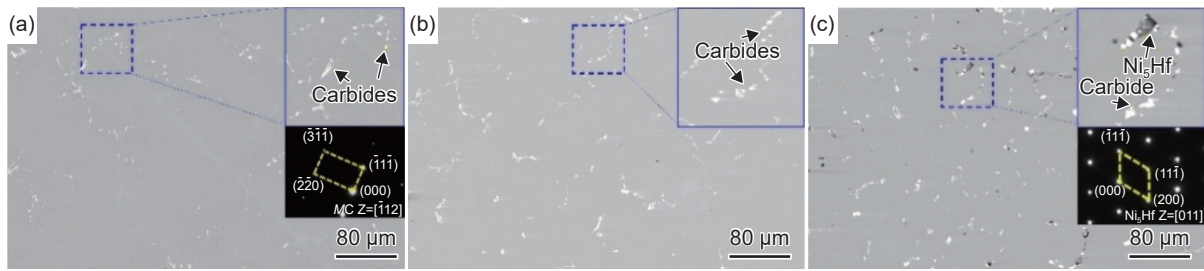


图 2 不同 Hf 含量合金的热处理态组织扫描电镜照片 (a)0%Hf; (b)0.72%Hf; (c)1.5%Hf

Fig. 2 SEM images of the heat-treated microstructure of alloys with different Hf contents (a)0%Hf; (b)0.72%Hf; (c)1.5%Hf

表 2 铸态和热处理态实验合金的碳化物以及(Ni₅Hf+γ)共晶含量

Table 2 Carbide and eutectic (Ni₅Hf+γ) contents of the as-cast and heat-treated experimental alloys

Alloys	Hf content/%	Carbide/%	Eutectic/%
As-cast	0	1.03±0.005	0
	0.72	1.52±0.011	1.27±0.031
	1.5	1.54±0.009	3.57±0.055
Heat-treated	0	0.86±0.004	0
	0.72	1.13±0.004	0
	1.5	1.41±0.004	0.4±0.01

(表 2)。铸态 K4222 合金中碳化物为 M₂₃C₆ 和 MC, 其中 MC 为高温碳化物, 而 M₂₃C₆ 为中温稳定碳化物, 在固溶热处理过程中, MC 会发生部分退

化, 而 M₂₃C₆ 则基本溶解, 造成碳化物含量下降。研究表明, Hf 是非常强的碳化物形成元素, 富 Hf 的 MC 型碳化物是铸造高温合金中热稳定性最高的碳化物。因此, 经热处理, 所有实验合金均仍保留部分 MC 型碳化物, 并且其含量随 Hf 含量提高而提高。

同时, 随着 Hf 含量提高, MC 碳化物形貌由 0%Hf 合金中粗大条状逐渐演变为 1.5%Hf 合金(图 3)中细小块状, 而这种细小弥散状碳化物更有利于提高合金强度。Ou 等^[25]对 K4750 合金的研究也发现类似现象, 即 Hf 含量增加使 MC 碳化物形貌从长条状向块状转变。析出相形貌取决于体积应变能及其与基体的界面能, 一般块状析出相的界面能小于条状, 而体积应变能反之。因此, 当界面能起主导作用时, 析出相更倾向于形成块状形貌以降低整体能量。研究表明, Hf 含量增加会提高

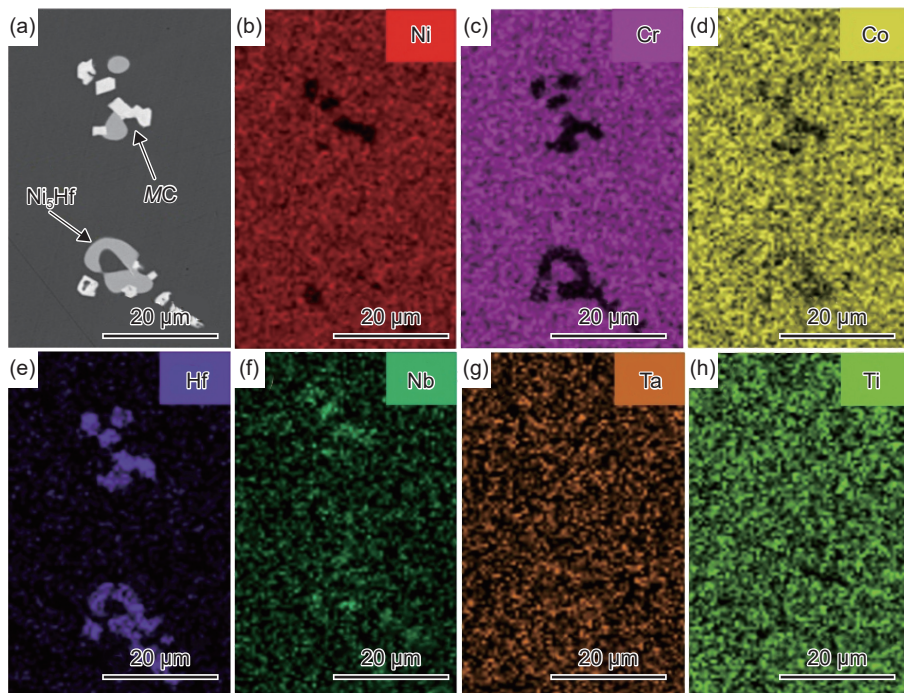


图 3 1.5%Hf 合金 MC 碳化物和 Ni₅Hf 相中成分分布 (a)MC 碳化物和 Ni₅Hf 相; (b)Ni; (c)Cr; (d)Co; (e)Hf; (f)Nb; (g)Ta; (h)Ti

Fig. 3 Composition distribution of MC carbides and Ni₅Hf phase in 1.5%Hf alloy (a)MC carbides and Ni₅Hf phase; (b)Ni; (c)Cr; (d)Co; (e)Hf; (f)Nb; (g)Ta; (h)Ti

MC碳化物/基体界面晶格错配度,这会显著增大MC碳化物与基体之间界面能,更有利于形成块状MC碳化物^[26]。

2.2 不同 Hf 含量对 K4222 合金持久性能的影响

对不同 Hf 含量合金在 899 °C/172 MPa 条件下进行持久性能测试,持久寿命和断后伸长率结果如表 3 所示。显然,Hf 元素添加能够显著提高合金的高温持久性能。以 K4222 合金为基础,随着 Hf 含量提高至 0.72% 和 1.5%,合金在 899 °C/172 MPa 下的持久寿命由 51.7 h 分别提高至 104.1 h 和 160.9 h,分别提升 101.4% 和 211.2%。但是,Hf 含量的提高会一定程度降低合金的高温塑性。其中,添加 0.72% 和 1.5% 的 Hf 使基础合金在 899 °C/172 MPa 条件下断后伸长率从 12.3% 分别下降至 8.8% 和 5.5%。

2.3 不同 Hf 含量对 K4222 合金持久断裂机制的影响

对不同 Hf 含量的 K4222 合金在 899 °C/172 MPa

表 3 不同 Hf 含量 K4222 合金在 899 °C/172 MPa 条件下的持久性能

Table 3 Stress rupture properties of K4222 alloys with different Hf contents under 899 °C/172 MPa

Hf content/%	Stress rupture lift/h	Elongation/%
0	51.7±3.39	12.3±0.28
0.72	104.1±8.9	8.8±1.89
1.5	160.9±4.87	5.5±1.99

条件下持久断裂试样进行表征,分析 Hf 对 K4222 合金持久断裂机制的影响。图 4 和图 5 分别为断裂试样的断口和纵截面宏观形貌。

图 4(a-1)表明,0%Hf 合金持久试样断口发生明显变形,呈椭圆状,同时可以观察到断口边缘存在起源于塑性变形且与主应力轴呈 45°的大面积剪切唇区。断口表面存在大量韧窝,韧窝之间通过撕裂棱相连接,如图 4(b-1)所示,这是韧性断裂的典型特征。0%Hf 合金断口大部分区域呈明显的枝晶特征,裂纹经表面多点起源,沿枝晶向内扩展,最终交汇导致试样断裂,如图 4(a-1)中红色箭头所示。纵截面宏观形貌(图 5(a))也表明,0%Hf 合金表面大量垂直于样品表面的裂纹,呈沿晶界或枝晶间向内扩展的趋势,这种产生于试样表面的裂纹推测为试样的持久裂纹源。另外,0%Hf 合金内部也能观察到大量晶界开裂现象(图 5(a)),这是合金晶界强度不足导致的。

图 4(a-2)表明,0.72%Hf 合金的持久试样断口发生塑性变形,呈椭圆状,断口表面呈现典型的准解理特征,存在大量短而弯曲的撕裂棱,并且裂纹在局部由点状裂纹源向四周扩展呈河流花样。同时,可以观察到少量由合金表面起源,沿枝晶向内扩展的裂纹,如图 4(a-2)红色箭头所示。纵截面宏观形貌(图 5(b))也表明,该试样产生明显颈缩,因此 0.72%Hf 合金具有良好塑性,合金表面存在大量沿枝晶间或晶界向内扩展的裂纹,并且合金内部也存在晶界开裂现象。因此,添加 0.72%Hf 元素对晶

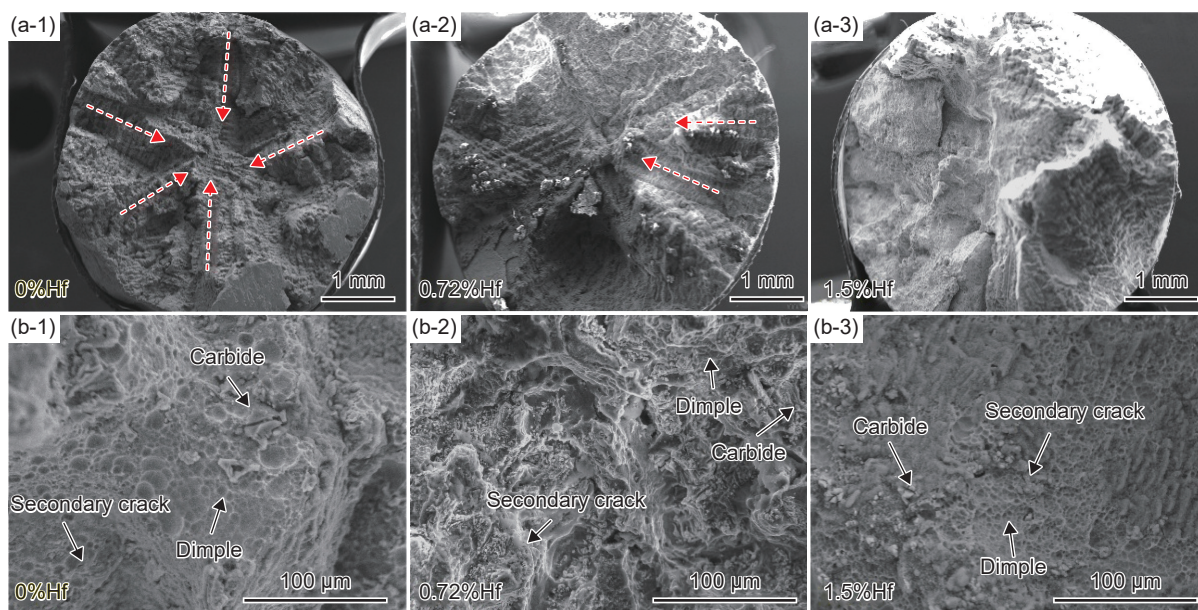


图 4 不同 Hf 含量合金的持久试样断口形貌 (a)微观形貌;(b)局部放大图;(1)0%Hf;(2)0.72%Hf;(3)1.5%Hf

Fig. 4 Rupture fracture morphology of alloys with different Hf contents (a) microscopic morphology; (b) partial magnified image; (1) 0% Hf; (2) 0.72% Hf; (3) 1.5% Hf

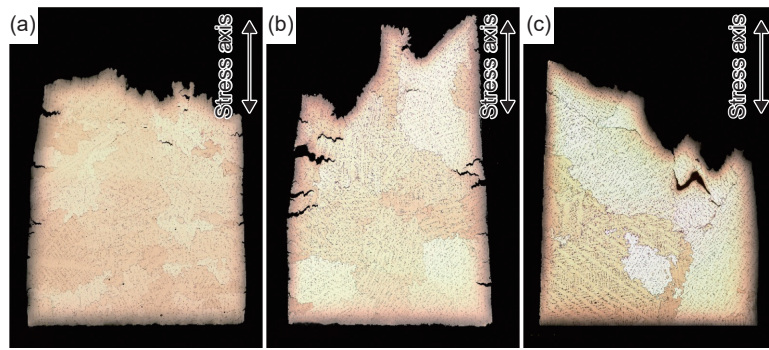


图5 不同 Hf 含量合金持久断裂试样的纵截面宏观组织 (a)0%Hf; (b)0.72%Hf; (c)1.5%Hf
Fig. 5 Macrostructure of the ruptured samples along the longitudinal direction in alloys with different Hf contents (a)0%Hf; (b)0.72%Hf; (c)1.5%Hf

界强度的改善效果有限。

1.5%Hf 合金断口形貌为圆形, 塑性变形量较小。同时, 断口表面枝晶特征区域所占比例最少(图 4(a-3))。在局部区域可以观察到少量韧窝(图 4(b-3)), 与 0%Hf 和 0.72%Hf 合金相比, 1.5%Hf 合金试样断口处韧窝尺寸较小, 表明合金的塑性有所降低。1.5%Hf 合金断口纵截面宏观组织(图 5(c))表明, 合金基本没有沿横向晶界向内延伸的裂纹, 并且合金内部晶界开裂现象较少。这表明, 添加 1.5%Hf 元素对合金晶界强度有明显改善。

对 0%Hf、0.72%Hf 和 1.5%Hf 合金持久断裂试样断口附近的纵截面组织用扫描电镜进行表征, 结果分别如图 6~图 8 所示。图 6(a)表明, 0%Hf 合金的主裂纹上附着大量碳化物, 表明裂纹沿碳化物

扩展。此外, 在试样表面和内部均分布大量沿晶裂纹, 沿垂直应力轴方向扩展, 如图 6(b)和(c)所示。图 6(d)表明, 在主裂纹附近存在长条状碳化物开裂现象, 其开裂方向垂直应力轴, 这种碳化物的微裂纹可作为蠕变过程的裂纹源, 或者加速蠕变裂纹的扩展^[23-24]。

图 7 表明, 0.72%Hf 合金试样表面和内部的主裂纹附近也能观察到晶界开裂现象(图 7(a)), 晶界和晶内的碳化物形貌为颗粒状(图 7(a)和(b))。此外, 0.72%Hf 合金的晶界析出少量针状拓扑密排(topologically close-packed, TCP)相(图 7(d)), 这一现象在 0%Hf 合金中未观察到。

图 8 表明, 1.5%Hf 合金试样表面主裂纹附近基本没有晶界开裂现象(图 8(a)), 并且试样内部

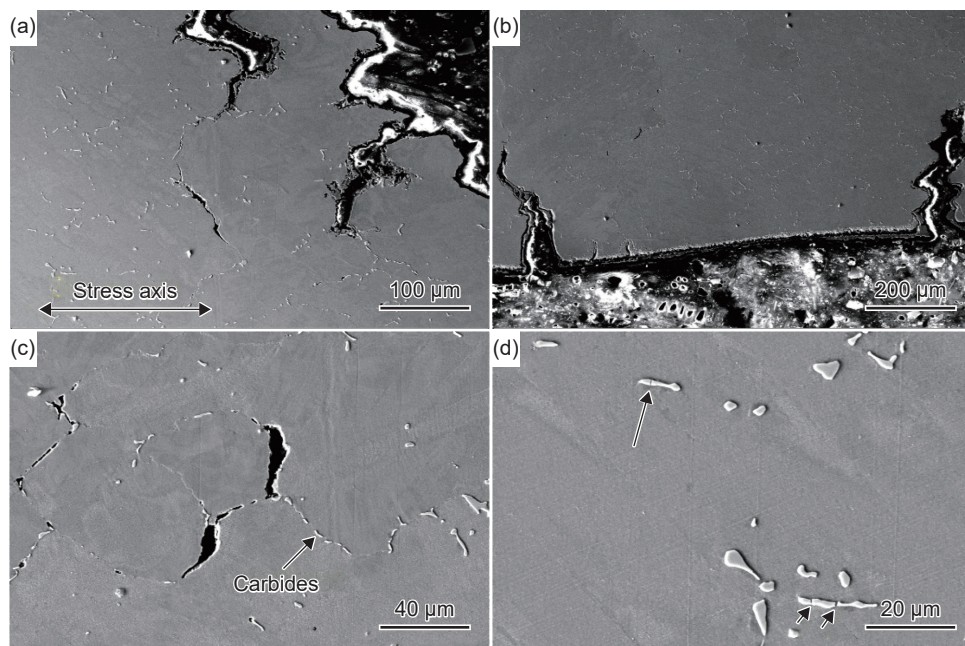


图6 0%Hf 合金持久断裂试样断口附近的纵截面微观组织 (a)主裂纹; (b)试样表面; (c)试样内部; (d)微裂纹
Fig. 6 Typical microstructure of the ruptured sample near the fracture surface along the longitudinal direction in the 0%Hf alloy (a)main crack; (b)surface of sample; (c)interior of sample; (d)microcrack

的晶界开裂现象程度更轻(图 8(b))。此外,晶内碳化物以及晶界附近均析出 TCP 相(图 8(c)和(d)),含量较 0.72%Hf 合金增多。

一般而言,高温合金的高温强度主要来源固溶原子、碳化物和 γ' 相^[27]。其中, γ' 相和碳化物的沉

淀强化效果强于固溶原子,而沉淀强化的效果取决于沉淀相的尺寸、形貌和分布^[28]。本工作的结果表明,Hf 含量的增加显著提高合金碳化物含量(表 2),这可以有效提高沉淀强化对高温强度的贡献。同时,随着 Hf 含量增加,碳化物形貌也发生变化,

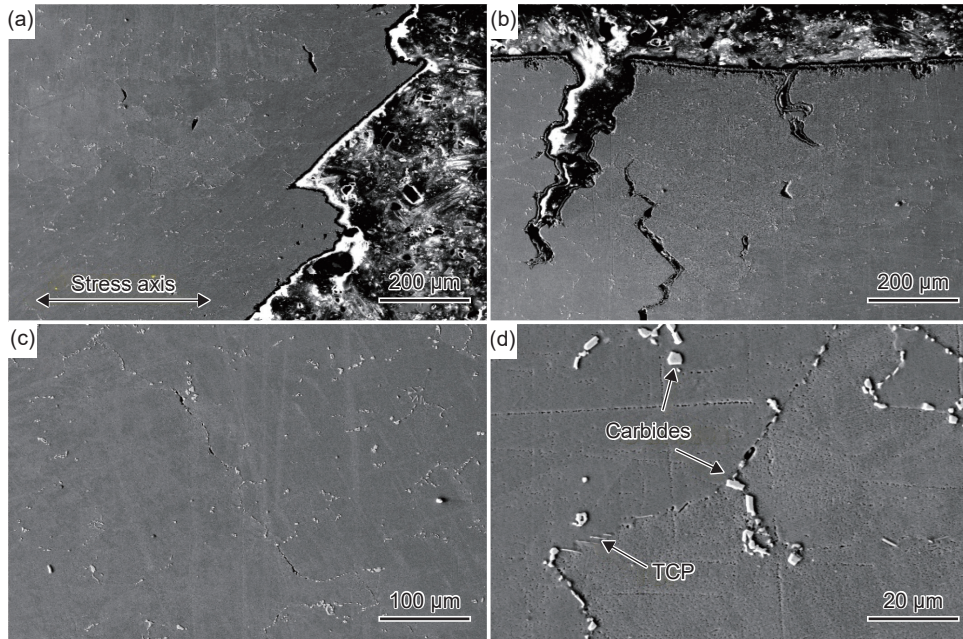


图 7 0.72%Hf 合金持久断裂试样断口附近的纵截面微观组织 (a)主裂纹;(b)试样表面;(c)试样内部;(d)TCP 相

Fig. 7 Typical microstructure of the ruptured sample near the fracture surface along the longitudinal direction in the 0.72%Hf alloy (a)main crack; (b)surface of sample; (c)interior of sample; (d)TCP phase

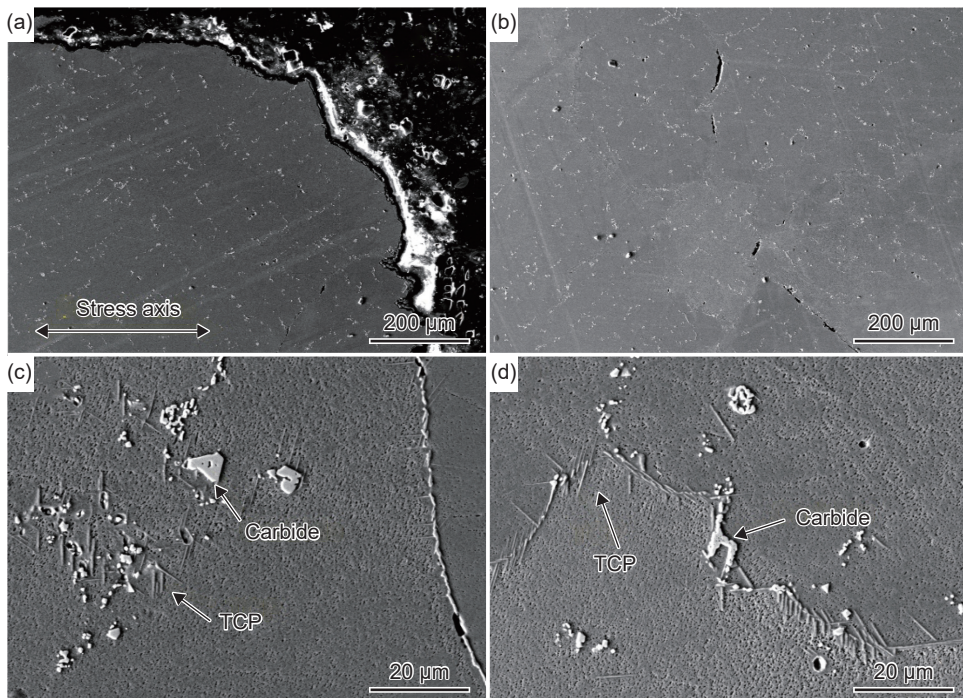


图 8 1.5%Hf 合金持久断裂试样断口附近的纵截面微观组织 (a)试样表面;(b)试样内部;(c)晶内 TCP 相;(d)晶界 TCP 相

Fig. 8 Typical microstructure of the ruptured sample near the fracture surface along the longitudinal direction in the 1.5%Hf alloy (a)surface of sample; (b)interior of sample; (c)TCP phase inside the grain; (d)TCP phase at grain boundary

从 0%Hf 合金中长条状碳化物逐渐演变为 0.72%Hf 与 1.5%Hf 合金中颗粒状碳化物, 由于碳化物具有硬而脆的力学性能特征, 条状或大块状碳化物容易因开裂而降低合金的高温力学性能, 而弥散颗粒状碳化物有利于提高枝晶间和晶界强度, 从而减少高温持久过程中表面和晶界开裂现象^[26]。因此, Hf 含量增加对持久寿命的提高, 得益于其对碳化物含量和形貌的改变。

为了进一步分析 Hf 含量对合金持久变形机制的影响, 通过 TEM 对 0%Hf 和 1.5%Hf 合金持久断裂试样均匀变形区横截面进行观察, 结果分别如图 9 和图 10 所示。0%Hf 合金经持久断裂后, 基体中观察到大量球形 γ' 相, 其衍射斑点如图 9(a) 右下角图片所示。此外, 在 γ' 相附近可以观察到大量位错环。这表明, 0%Hf 合金持久过程中塑性变形由位错在 γ 基体中运动来实现, 当位错与 γ' 相相遇时, 通过绕过机制在 γ' 相附近形成位错环(图 9(a)), 这种现象一般在析出相含量较低且尺寸较小的合金中比较常见^[28]。同时, 0%Hf 合金的 MC 碳化物内也观察到大量位错(图 9(b))。一般而言, 高温

合金塑性变形在相对较软的 γ 基体中产生, 即位错产生于 γ 基体^[29]。随着塑性变形的进行, 大量位错运动到 γ 基体与碳化物界面处受到阻碍, 随着滑移面分切应力提高, 位错可以切入碳化物继续运动并导致碳化物塑性变形, 对于难以变形的碳化物, 大量位错切入其中从而导致内部开裂, 这与 SEM 观察到的结果一致(图 6(d))。

1.5%Hf 合金经持久断裂后, γ' 相发生明显筏化, 如图 10(a) 所示。Zhao 等^[30] 对第二代单晶高温合金的研究表明, Hf 元素添加会增大 γ 和 γ' 相晶格错配度, 错配度提高意味着 γ/γ' 界面错配应力增大, 这将促进 γ' 相在热处理或者蠕变过程中发生筏化。通常认为高温合金中 γ' 相发生筏化会加快合金蠕变速率, 导致蠕变抗力下降, 但 1.5%Hf 合金的持久寿命较 0%Hf 合金显著提高(表 3)。这是由于 1.5%Hf 合金 γ' 相尺寸较小, 直径约 100 nm, 并且含量较少(图 10(a))。对合金中各成分进行热力学计算, 结果表明, 其 γ' 相含量均仅为 20% 左右, 与 TEM 结果相符。因此, γ' 相在该合金体系中对蠕变强度的贡献有限。本工作中持久寿命的提

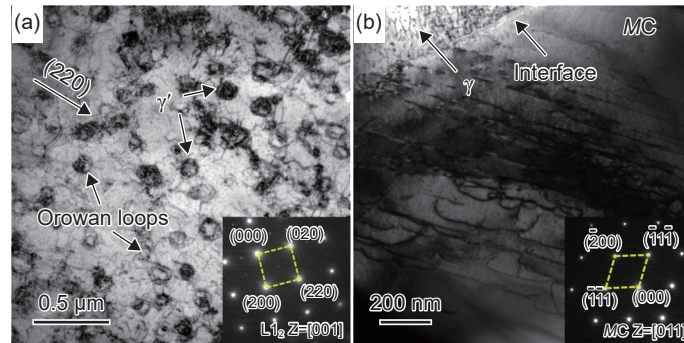


图 9 0%Hf 合金持久断裂试样均匀变形区横截面的 TEM 形貌 (a) γ' 相附近位错; (b)MC 碳化物

Fig. 9 TEM images of the ruptured sample at the uniform deformation zone in the 0%Hf alloy

(a) dislocation configuration near γ' phase; (b) MC carbide

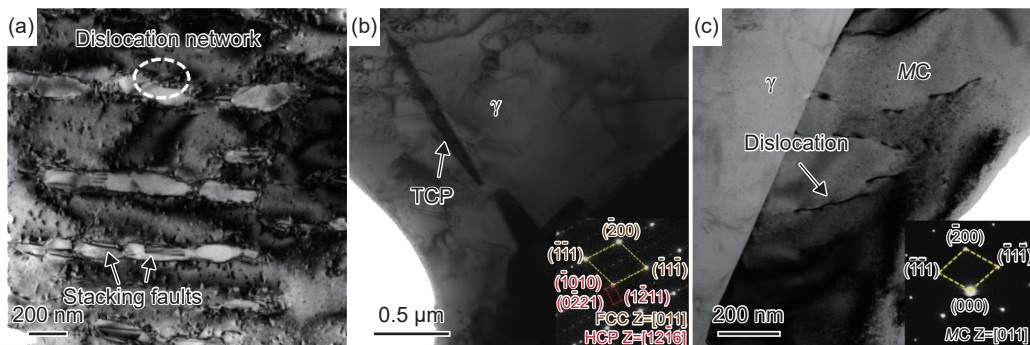


图 10 1.5%Hf 合金持久断裂试样均匀变形区横截面的 TEM 形貌

(a) γ' 相附近位错; (b) γ 相中 TCP 相; (c)MC 碳化物中位错

Fig. 10 TEM images of the ruptured sample at the uniform deformation zone in the 1.5%Hf alloy

(a) dislocation configuration near γ' phase; (b) TCP in γ phase; (c) dislocation in MC carbide

高主要归因于MC碳化物含量与形貌的变化。图10(a)1.5%Hf合金中 γ' 相内部存在层错,这是由于合金塑性变形过程中, γ/γ' 界面位错分解,分位错切入 γ' 相形成的^[31]。因此,随着Hf含量增加,合金的变形机理由位错绕过 γ' 相转变为位错切割 γ' 相。同时,添加1.5%Hf元素的合金形成密排六方(hexagonal close-packed, HCP)结构的TCP相(图10(b)),选区衍射花样表明TCP相与 γ 基体的取向关系为: $\langle 12\bar{1}6 \rangle // \langle 011 \rangle$,因此添加Hf元素的合金在持久过程中形成的TCP相可能与 γ 基体共格或半共格。图10(c)中,MC碳化物尺寸较0%Hf合金减小,同时MC碳化物中存在位错,变形过程中位错切入其中可能会成为断裂的裂纹源,与SEM中观察到的结果一致。

3 结论

(1)Hf含量增加能增大K4222合金中MC碳化物含量,但同时也会让合金形成($\text{Ni}_5\text{Hf}+\gamma$)共晶组织。经热处理后, $M_{23}C_6$ 碳化物溶解和MC碳化物退化,造成碳化物含量降低,且共晶基本消除。但1.5%Hf合金仍残余少量 Ni_5Hf 相。

(2)Hf含量增加极大提高K4222合金在899℃/172MPa条件下持久寿命,Hf添加量分别为0.72%和1.5%时,合金持久寿命分别提高101.4%和211.2%,但是断后伸长率由0%Hf合金的12.3%分别下降至8.8%和5.5%。899℃/172MPa条件下,向K4222合金中添加0.72%Hf能够在显著提高持久寿命的同时,仍使合金保持较好的塑性。相较而言,添加1.5%Hf虽然可以进一步提高持久寿命,但会以塑性大幅降低为代价。因此,Hf含量控制在0.72%左右更有利于获得最佳综合性能。

(3)Hf含量增加能够改善K4222合金的碳化物形貌,提高晶界强度,减少碳化物开裂和沿晶裂纹产生,并减少持久过程中表面开裂现象,从而提高合金的高温持久强度。同时,Hf含量增加会使 γ' 相在持久变形过程中发生筏化,并改变合金的持久变形机理,使其由位错绕过 γ' 相转变为位错切割 γ' 相,且在 γ' 相内部形成层错。

参考文献:

- [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] LONG H, MAO S, LIU Y, et al. Microstructural and compositional design of Ni-based single crystalline superalloys—a review[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 743: 203-220.
- [3] XIA W, ZHAO X, YUE L, et al. A review of composition evolution in Ni-based single crystal superalloys[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2020, 44: 76-95.
- [4] 周德鹏, 隋大山, 麻晋源, 等. K439B镍基高温合金不同壁厚平板铸件铸态组织特征[J]. *材料工程*, 2025, 53(1): 91-98.
ZHOU D P, SUI D S, MA J Y, et al. As-cast microstructure characteristics of K439B nickel-based superalloy thin-walled castings of different thickness[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2025, 53(1): 91-98.
- [5] 郑亮, 李周, 王旭青, 等. 涉氢环境及其对高温合金的影响: 评述——面向航空发动机潜在应用[J]. *航空材料学报*, 2024, 44(2): 13-30.
ZHENG L, LI Z, WANG X Q, et al. Hydrogen-related environment and its effect on superalloys: a review—targeted for potential aero-engine application[J]. *Journal of Aeronautical Materials*, 2024, 44(2): 13-30.
- [6] DU B, YANG J, CUI C, et al. Effects of grain refinement on the microstructure and tensile behavior of K417G superalloy[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2015, 623: 59-67.
- [7] THESKA F, TSE W F, SCHULZ B, et al. Review of microstructure—mechanical property relationships in cast and wrought Ni-based superalloys with boron, carbon, and zirconium microalloying additions[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2023, 25(8): 2201514.
- [8] ZHANG J, SINGER R F. Hot tearing of nickel-based superalloys during directional solidification[J]. *Acta Materialia*, 2002, 50(7): 1869-1879.
- [9] YAN B C, ZHANG J, LOU L H. Effect of boron additions on the microstructure and transverse properties of a directionally solidified superalloy[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2008, 474(1/2): 39-47.
- [10] YANG F, HOU J, GAO S, et al. The effects of boron addition on the microstructure stability and mechanical properties of a Ni-Cr based superalloy[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2018, 715: 126-136.
- [11] DU B, SHENG L, CUI C, et al. Precipitation and evolution of grain boundary boride in a nickel-based superalloy during thermal exposure[J]. *Materials Characterization*, 2017, 128: 109-114.
- [12] BAGOT P A, SILK O B, DOUGLAS J O, et al. An atom probe tomography study of site preference and partitioning in a nickel-based superalloy[J]. *Acta Materialia*, 2017, 125: 156-165.

- [13] LI X, JIA C, ZHANG Y, et al. Cracking mechanism in as-cast GH4151 superalloy ingot with high γ' phase content[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2020, 30(10): 2697-2708.
- [14] YANG J, ZHENG Q, SUN X, et al. Relative stability of carbides and their effects on the properties of K465 superalloy[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2006, 429(1): 341-347.
- [15] QIN X Z, GUO J T, YUAN C, et al. Decomposition of primary MC carbide and its effects on the fracture behaviors of a cast Ni-base superalloy[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2008, 485(1/2): 74-79.
- [16] KONTIS P, KOSTKA A, RAABE D, et al. Influence of composition and precipitation evolution on damage at grain boundaries in a crept polycrystalline Ni-based superalloy[J]. *Acta Materialia*, 2019, 166: 158-167.
- [17] 赵云松, 张剑, 骆宇时, 等. Hf对第二代镍基单晶高温合金 DD11 高温低应力持久性能的影响[J]. *金属学报*, 2015, 51(10): 1261-1272.
ZHAO Y S, ZHANG J, LUO Y S, et al. Effect of Hf on high temperature low stress rupture properties of a second generation Ni-based single crystal superalloy DD11 [J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2015, 51(10): 1261-1272.
- [18] WANG X, HUANG T, YANG W, et al. Effect of withdrawal rate on precipitation characteristics of MC-type carbides in a nickel-based directionally solidified superalloy with high Re content[J]. *Vaccum*, 2021, 183: 109800.
- [19] ZHANG Y, BENFU H U. Function of microelement Hf in powder metallurgy nickel-based superalloys[J]. *Acta Metall Sin*, 2015, 51(8): 967-975.
- [20] ZHANG H, LIU Y, CHEN X, et al. Microstructural homogenization and high-temperature cyclic oxidation behavior of a Ni-based superalloy with high-Cr content[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 727: 410-418.
- [21] SELLAMUTHU R, GIAMEI A F. Measurement of segregation and distribution coefficients in MAR-M200 and hafnium-modified MAR-M200 superalloys[J]. *Metallurgical Transactions A*, 1986, 17: 419-428.
- [22] LI L, WU Y, HOU J, et al. The effect of hafnium on the microstructure and tensile property in a Ni-based superalloy[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2024, 30: 2977-2985.
- [23] YANG Y Q, XING W W, CHEN W L, et al. Existence form and distribution of Mn and the effect of Mn content on high-temperature stress rupture properties of K417G superalloy[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2021, 50(10): 3470-3476.
- [24] 郑运荣, 蔡玉林, 阮中慈, 等. 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 Y R, CAI Y L, RUAN Z C, et al. Investigation of effect mechanism of hafnium and zirconium in high temperature materials[J]. *Journal of Aeronautical Materials*, 2006, 26(3): 25-34.
- [25] OU M, MA Y, HOU K, et al. Effect of hafnium content on the microstructural evolution and stress rupture properties of K4750 nickel-based superalloy[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 916: 165473.
- [26] CHEN Q Z, JONES N, KNOWLES D M. The microstructures of base/modified RR2072 SX superalloys and their effects on creep properties at elevated temperatures[J]. *Acta Materialia*, 2002, 50(5): 1095-1112.
- [27] REED R C. *The superalloys: fundamentals and applications*[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2008.
- [28] GUO J T. *Materials science and engineering for superalloys*[M]. Beijing: Beijing Science Press, 2008.
- [29] KROL T, BAITHER D, NEMBACH E. The formation of precipitate free zones along grain boundaries in a superalloy and the ensuing effects on its plastic deformation[J]. *Acta Materialia*, 2004, 52(7): 2095-2108.
- [30] ZHAO Y S, ZHANG J, LUO Y S, et al. Effects of Hf and B on high temperature low stress creep behavior of a second generation Ni-based single crystal superalloy DD11 [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2016, 672: 143-152.
- [31] LU S, ANTONOV S, XUE F, et al. Segregation-assisted phase transformation and anti-phase boundary formation during creep of a γ' -strengthened Co-based superalloy at high temperatures[J]. *Acta Materialia*, 2021, 215: 117099.

收稿日期: 2025-03-11; 录用日期: 2025-05-09

基金项目: 国家自然科学基金(52201024); 湖南省自然科学基金(2022JJ40441)

通讯作者: 胡聘聘(1985—), 男, 硕士, 高级工程师, 研究方向为铸造高温合金, 联系地址: 北京市 81 信箱 1 分箱(100095), E-mail: hu_pin_pin@163.com; 李文道(1990—), 男, 博士, 讲师, 研究方向为铸造高温合金, 联系地址: 湖南省湘潭市雨湖区湘潭大学材料科学与工程学院(411105), E-mail: wdli@xtu.edu.cn

(本文责编: 陈 卉)