

Co-Al-W基高温合金的团簇成分式

马启慧 张宇 王清 董红刚 董闯

Cluster formulas of Co-Al-W-base superalloys

Ma Qi-Hui Zhang Yu Wang Qing Dong Hong-Gang Dong Chuang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 68, 062101 (2019) DOI: 10.7498/aps.68.20181030

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181030>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[面心立方固溶体合金的团簇加连接原子几何模型及典型工业合金成分解析](#)

Cluster-plus-glue-atom model of FCC solid solutions and composition explanation of typical industrial alloys

物理学报. 2016, 73(3): 036101 <https://doi.org/10.7498/aps.65.036101>

[以团簇加连接原子模型解析Cr-C共晶成分](#)

Explanation of Cr-C eutectic points using the cluster-plus-glue-atom model

物理学报. 2017, 74(9): 092101 <https://doi.org/10.7498/aps.66.092101>

[基于固溶体短程序结构的团簇式合金成分设计方法](#)

A cluster-formula composition design approach based on the local short-range order in solid solution structure

物理学报. 2017, 74(2): 026102 <https://doi.org/10.7498/aps.66.026102>

[Mg-Al系工业合金牌号的成分式解析](#)

Composition formulas for Mg-Al industrial alloy specifications

物理学报. 2017, 74(13): 136103 <https://doi.org/10.7498/aps.66.136103>

[Cu偏析诱导Co团簇结构及性质异常的动力学模拟](#)

Dynamics simulation on the segregations of Cu induced Co-based cluster structures and their properties

物理学报. 2016, 73(12): 123601 <https://doi.org/10.7498/aps.65.123601>

Co-Al-W 基高温合金的团簇成分式*

马启慧 张宇 王清 董红刚 董闯†

(大连理工大学, 三束材料改性教育部重点实验室, 大连 116024)

(2018年5月28日收到; 2019年1月15日收到修改稿)

Co-Al-W 基高温合金具有类似于 Ni 基高温合金的 $\gamma + \gamma'$ 相组织结构. 根据面心立方固溶体的团簇加连接原子结构模型, Ni 基高温合金的成分式即最稳定的化学近程序结构单元可以描述为第一近邻配位多面体团簇加上次近邻的三个连接原子. 本文应用类似方法, 首次给出了 Co-Al-W 基高温合金的团簇成分式. 利用原子半径和团簇共振模型, 可计算出 Co-Al-W 三元合金的团簇成分通式, 为 $[\text{Al-Co}_{12}](\text{Co, Al, W})_3$, 即以 Al 为中心原子、Co 为壳层原子的 $[\text{Al-Co}_{12}]$ 团簇加上三个连接原子. 对于多元合金, 需要先将元素进行分类: 溶剂元素——类 Co 元素 $\overline{\text{Co}}$ (Co, Cr, Fe, Re, Ni, Ir, Ru) 和溶质元素——类 Al 元素 $\overline{\text{Al}}$ (Al, W, Mo, Ta, Ti, Nb, V 等); 进而根据合金元素的配分行为, 将类 Co 元素分为 $\overline{\text{Co}}^\gamma$ (Cr, Fe, Re) 和 $\overline{\text{Co}}^{\gamma'}$ (Ni, Ir, Ru); 根据混合焓, 将类 Al 元素分为 Al, $\overline{\text{W}}$ (W, Mo) 和 $\overline{\text{Ta}}$ (Ta, Ti, Nb, V 等). 由此, 任何多元 Co-Al-W 基高温合金均可简化为 $\overline{\text{Co}}-\overline{\text{Al}}$ 伪二元体系或者 $\overline{\text{Co}}-\text{Al}-(\overline{\text{W}}, \overline{\text{Ta}})$ 伪三元体系, 其团簇加连接原子成分式为 $[\overline{\text{Al}}-\overline{\text{Co}}_{12}](\overline{\text{Co}}_{1.0}\overline{\text{Al}}_{2.0})$ (或 $[\overline{\text{Al}}-\overline{\text{Co}}_{12}]\overline{\text{Co}}_{1.0}\text{Al}_{0.5}(\overline{\text{W}}, \overline{\text{Ta}})_{1.5} = \overline{\text{Co}}_{81.250}\text{Al}_{9.375}(\overline{\text{W}}, \overline{\text{Ta}})_{9.375}$ at.%). 其中, γ 与 γ' 相的团簇成分式分别为 $[\overline{\text{Al}}-\overline{\text{Co}}_{12}](\overline{\text{Co}}_{1.5}\overline{\text{Al}}_{1.5})$ (或 $[\overline{\text{Al}}-\overline{\text{Co}}_{12}]\overline{\text{Co}}_{1.5}\text{Al}_{0.5}(\overline{\text{W}}, \overline{\text{Ta}})_{1.0} = \overline{\text{Co}}_{84.375}\text{Al}_{9.375}(\overline{\text{W}}, \overline{\text{Ta}})_{6.250}$ at.%) 和 $[\overline{\text{Al}}-\overline{\text{Co}}_{12}](\overline{\text{Co}}_{0.5}\overline{\text{Al}}_{2.5})$ (或 $[\overline{\text{Al}}-\overline{\text{Co}}_{12}]\overline{\text{Co}}_{0.5}\text{Al}_{0.5}(\overline{\text{W}}, \overline{\text{Ta}})_{2.0} = \overline{\text{Co}}_{78.125}\text{Al}_{9.375}(\overline{\text{W}}, \overline{\text{Ta}})_{12.500}$ at.%). 例如, $\text{Co}_{82}\text{Al}_9\text{W}_9$ 合金的团簇成分式为 $[\text{Al-Co}_{12}]\text{Co}_{1.1}\text{Al}_{0.4}\text{W}_{1.4}$ ($\sim [\text{Al-Co}_{12}]\text{Co}_{1.0}\text{Al}_{0.5}\text{W}_{1.5}$), 其中 γ 相的团簇成分式为 $[\text{Al-Co}_{12}]\text{Co}_{1.6}\text{Al}_{0.4}\text{W}_{1.0}$ ($\sim [\text{Al-Co}_{12}]\text{Co}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{W}_{1.0}$), γ' 相的团簇成分式为 $[\text{Al-Co}_{12}]\text{Co}_{0.3}\text{Al}_{0.5}\text{W}_{2.2}$ ($\sim [\text{Al-Co}_{12}]\text{Co}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{W}_{2.0}$).

关键词: Co-Al-W 基高温合金, 成分式, 团簇加连接原子模型, 化学近程序

PACS: 21.60.Gx, 61.43.Bn, 61.46.Bc

DOI: 10.7498/aps.68.20181030

1 引言

Ni 基高温合金^[1]优异的高温性能源自由 γ/γ' 两相构成的微观结构, 其中金属间化合物 L_{12} - $\text{Ni}_3\text{Al}(\gamma')$ 以立方形态在面心立方结构的 Ni 基体 (γ) 中共格析出. 2006 年, Sato 等^[2]在 Co-Al-W 三元系中发现了类似的结构特征, 即 L_{12} 结构的金属间化合物 $\text{Co}_3(\text{Al, W})$ 在 γ -基体中以立方形态共格析出. 这种新型 γ' 相强化的 Co 基高温合金拥有与第一代 Ni 基单晶高温合金相媲美的蠕变性能, 流

变应力随温度同样存在异常变化阶段, 并且其合金熔点较 Ni 基高温合金高 50—100 K. 但由于在 Co-Al-W 三元相图中, γ/γ' 两相区间十分狭小, γ' 相热稳定性差, 所以高温强度与 Ni 基高温合金相比仍有差距.

通过合金化可以扩大 γ/γ' 两相区, 从而有效提高 γ' 相固溶温度, 这类 γ/γ' 合金逐渐发展为多元复杂成分体系. Sato 等^[2]以及 Suzuki 和 Pollock^[3]发现, Ta 是 γ' 相强稳定元素, 通过添加 Ta 元素可以使 $\text{Co}_{79.4}\text{Al}_{8.8}\text{W}_{9.8}\text{Ta}_2$ (全文统一采用原子百分比表述, at.%) 合金的 γ' 相固溶温度与硬度值明显

* 国家自然科学基金航空重大研究计划培育项目 (批准号: 91860108) 和国家自然科学基金 (批准号: 11674045) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: dong@dlut.edu.cn

高于 Ni 基高温合金 Waspaloy, Nb 和 Ti 有相似作用. Bauer 等^[4]发现, 含 B 合金的蠕变强度可与 Ni 基高温合金 IN713C 相媲美, 在此基础上添加 2 at.% Ti 可以使该合金蠕变强度更好, 接近于 IN100 高温合金. Klein 等^[5]发现, Cr 提高合金抗氧化性能, 但过多添加则会破坏 γ/γ' 两相结构, 此时需添加一定量的 Ni, Mo 或 Ta 来稳定 γ' 相. Ooshima 等^[6]利用热力学计算发现, 在多种合金元素中只有 Re 降低合金的 γ' 相固溶温度; 而通过实验验证后发现 Nb, Ta 和 Ti 确实会提高 γ' 相固溶温度. Chen 和 Wang^[7]通过第一性原理计算发现, Mo, Ta, Ir 可以稳定 γ' 相. Bauer 等^[8]在 2010 年发现, W, Ta, Ti, Nb 和 V 都会提高 γ' 相体积分数与固溶温度; 而 W 含量的增加以及 Ir 的添加都会提高合金的液相线温度. Kobayashi 等^[9]通过实验发现, 少量的 Hf 添加可以稳定 γ' 相, 而 2.2 at.% Ta 的添加不会改变 Co-Al-W 三元体系的相平衡. Meher 等^[10]发现, 相对于 $\text{Co}_{86}\text{Al}_7\text{W}_7$ 合金, $\text{Co}_{59}\text{Al}_8\text{W}_8\text{Ni}_{25}$ 合金中 Ni 有强烈配分到 γ' 相的趋势且 γ 基体中 Ni 的增加会提高其中 W 的固溶度, 在 $\text{Co}_{83}\text{Al}_{10}\text{W}_5\text{Ta}_2$ 合金中 Ta 的添加则降低 Al 的配分系数; 关于原子占位, 通过成分分析发现 Ni 占据 $\text{Co}_3(\text{Al}, \text{W})$ 中 Co 的位置, 而 Al, W 和 Ta 有相同的占位. 但是正如 Ni 基高温合金一样, 作为成分较为复杂的合金, Co-Al-W 基高温合金多元合金化存在着成分设计与优化的重大挑战, 目前, 基于电子空穴理论的相计算法^[11]以及基于 d 电子理论的新相计算法^[12]都无法定量解决成分问题.

近期, Ni 基高温合金成分规律的研究有了重大进展, 其核心突破在于引入了适用于描述合金固溶体化学近程序结构的“团簇加连接原子”结构模型^[13-15]. 该结构模型认为, 具有良好综合表现的固溶体合金是由特定的局域结构单元堆垛而成, 每个单元覆盖最近邻配位多面体团簇以及次近邻的若干连接原子, 可表述为团簇成分式: [团簇](连接原子). 对于具有高结构稳定性的单晶型 Ni 基高温合金, 其理想团簇成分式满足 $[\text{Al}-\overline{\text{Ni}}_{12}] \text{Al}_{1.0} (\overline{\text{Cr}}'_{0.5} \overline{\text{Cr}}'_{1.5})$ ^[16], 上横线元素表示同类元素的平均原子.

在此基础上, 本文将该方法应用于 Co-Al-W 基高温合金的结构模型建立和成分解析. 下面首先介绍稳定固溶体的团簇加连接原子结构模型, 确立基础的 Co-Al 二元团簇结构单元, 根据团簇共振模型结合 γ 和 γ' 两相晶格常数与合金元素半径计算

连接原子个数, 进而得到 Co-Al-W 基高温合金的团簇成分通式. 然后将合金元素分类, 置于团簇成分通式中, 用于解析现有 Co-Al-W 基高温合金成分. 最终根据解析结果和理论计算, 确定 Co-Al-W 基高温合金的理想团簇成分式为 $[\text{Al}-\overline{\text{Co}}_{12}] \overline{\text{Co}}_{1.0}\text{Al}_{0.5}(\overline{\text{W}}, \overline{\text{Ta}})_{1.5}$, 例如, $\text{Co}_{81}\text{Al}_9\text{W}_8\text{Ta}_2$ 合金的团簇成分式为 $[\text{Al}-\overline{\text{Co}}_{12}]\text{Co}_{1.0}\text{Al}_{0.4}\text{W}_{1.3}\text{Ta}_{0.3}$ ($\sim [\text{Al}-\overline{\text{Co}}_{12}]\text{Co}_{1.0}\text{Al}_{0.5}(\overline{\text{W}}, \overline{\text{Ta}})_{1.5}$). 最后, 应用类似方法, 确定了 γ 基体和 γ' 析出相的理想成分式, 合金成分式为两者等比例混合而得.

2 固溶体的团簇加连接原子模型

众所周知, 工业金属材料发展自固溶体合金, 而由于对固溶体合金成分根源认识不足, 具有优异性能的固溶体合金成分都是经过长期和大量经验式探索得到的.

固溶体合金是指在溶剂原子中溶入一定量溶质原子后仍保持溶剂结构特征的合金. 描述固溶体合金就是确定溶质在溶剂中的分布特征, 也就是由于原子间相互的化学作用, 在近程序局域范围, 原子呈现出某种程度的有序行为, 称为化学近程序结构.

人们发展了多种描述固溶体化学近程序的方法, 包括 Bragg 和 Williams^[17,18] 的长程有序参数、Bethe^[19] 改进的短程有序参数以及 Cowly^[20-22] 提出的短程序参量数, 但这些参数都是从统计角度出发, 没有建立结构模型, 更无法解释合金成分规律. 在前期工作中, 我们提出了一种描述近程有序结构的方法, 即团簇加连接原子结构模型, 并且该模型已成功应用在准晶^[23,24]、金属玻璃^[25-28] 和一些固溶体合金^[29-33] 中. 团簇加连接原子结构模型认为^[34]: 任何一个合金相的近程序结构都可以看作是由团簇加上位于团簇间隙中的连接原子组成, 用团簇成分式可以表示为 [团簇](连接原子), 其中的团簇特指以中心原子为中心的第一近邻配位多面体, 而连接原子则位于次近邻位置.

化学近程序只强烈地发生在最近邻和次近邻位置, 以 Ni-Cr-Al 基高温合金体系为例^[34,35], 其基体为面心立方固溶体 (γ), 其最近邻团簇部分为配位数 12 的立方八面体, 次近邻最多有 6 个原子, 即连接原子个数的范围为 1—6^[36-38]. 团簇式结构单元体现了理想的化学近程序结构特征. 原子占位通常以混合焓为依据, 即在 Ni-Cr-Al 基合金中, 与溶剂呈强负混合焓的元素, 例如 Al, 优先置于团簇

中心位置, 余量进入连接原子位置, 而作用较弱的 Cr 仅置于连接原子位置, 那么 γ 相的团簇式可以表述为 $[\text{Al}-\overline{\text{Ni}}_{12}] \text{Al}_x \overline{\text{Cr}}_y$ (上横线元素表示同类元素的平均原子; Al, Cr 均与基体溶剂组元 Ni 呈负混合焓; x, y 分别表示连接原子中 Al 和 Cr 的原子个数). 根据文献 [34], 单位团簇式中的原子个数 Z 表示为 $Z = c \times \rho_a \times r_1^3$, $c \approx 11.476$ 为无量纲常数, ρ_a 表示平均原子密度 (单位体积原子个数, 为平均原子体积的倒数, 即有 $1/\rho_a = V_a = \sum f_i \times V_i$, f_i 和 V_i 分别是元素 i 的原子分数和原子体积), r_1 表示团簇半径 (第一近邻的平均距离), 这里 $r_1 = (R_{\text{Ni}} + R_{\text{Al}})$ (R_{Ni} 和 R_{Al} 分别是 Ni 和 Al 原子的半径). 已知面心立方密堆率为 0.74 (原子球体占总体积的比例), Ni-Cr-Al 固溶体的平均原子体积 $1/\rho_a$ 及原子密度 ρ_a 为

$$\frac{1}{\rho_a} = \left(\frac{4}{3} \pi / 0.74 \right) \times \left(\frac{1+x}{13+x+y} \times R_{\text{Al}}^3 + \frac{12}{13+x+y} \times R_{\text{Ni}}^3 + \frac{y}{13+x+y} \times R_{\text{Cr}}^3 \right), \quad (1)$$

$$\rho_a = \frac{Z}{c \times (R_{\text{Al}} + R_{\text{Ni}})^3} = \frac{13+x+y}{c \times (R_{\text{Al}} + R_{\text{Ni}})^3}. \quad (2)$$

将 (2) 式代入 (1) 式中, 并代入原子半径值 $R_{\text{Al}} = 0.126 \text{ nm}$, $R_{\text{Ni}} = 0.125 \text{ nm}$, $R_{\text{Cr}} = 0.128 \text{ nm}$, 得 x, y 之间的关系为

$$3.39 = 1.02x + 1.07y. \quad (3)$$

求解 (3) 式的整数解, 则得到团簇成分式为 $[\text{Al}-\overline{\text{Ni}}_{12}] \overline{\text{Cr}}_3$.

析出相 γ' 相具有 AuCu_3 结构, 为面心立方的完全有序结构, 团簇依然为 $[\text{Al}-\overline{\text{Ni}}_{12}]$, 而连接原子为 3 个 Al, 达到理想相成分, 团簇式为 $[\text{Al}-\overline{\text{Ni}}_{12}] \text{Al}_3$.

Ni 基高温合金成分式由两种成分式的等比例混合得到, 即 $50\% \times [\text{Al}-\overline{\text{Ni}}_{12}] \overline{\text{Cr}}_3 + 50\% \times [\text{Al}-\overline{\text{Ni}}_{12}] \text{Al}_3 = [\text{Al}-\overline{\text{Ni}}_{12}] \text{Al}_{1.5} \overline{\text{Cr}}_{1.5}$. 解析结果与第五代和第六代 Ni 基单晶高温合金成分高度一致, 确认了 Ni 基单晶高温合金的团簇成分式含有三个连接原子 [34]. 下节将介绍 Co-Al-W 三元基础体系中的团簇模型.

3 Co-Al-W 基础体系的理想团簇成分式

Co-Al-W 基合金也以 γ' - $\text{Co}_3(\text{Al}, \text{W}) + \gamma$ -基体为结构特征, 与 Ni 基高温合金微观结构相似,

且 Ni 与 Co 元素性质相近. 下面分别阐述两相及合金的理想成分式.

3.1 γ 相的理想团簇成分式

在 Co-Al-W 三元体系中, 对于 γ 基体, 合金化元素 Al, W 和基体 Co 均呈负混合焓 ($\Delta H_{\text{Co-Al}} = -19 \text{ kJ/mol}$, $\Delta H_{\text{Co-W}} = -1 \text{ kJ/mol}$), 其中 Al 与 Co 的混合焓绝对值较大, 故而占据团簇中心位置, 过量 Al 将占据连接原子位置; W 与 Co 的混合焓绝对值较小, 故而在有 Al 占据团簇中心的情况下, W 占据连接原子位置. 因此 Co-Al-W 固溶体合金 γ 的团簇成分通式为以 Al 原子为中心原子的立方八面体团簇 $[\text{Al}-\text{Co}_{12}]$ 加上若干个 Co, Al, W 作为连接原子, 即 $[\text{Al}-\text{Co}_{12}](\text{Co}, \text{Al}, \text{W})_x$. 其中 $[\text{Al}-\text{Co}_{12}]$ 团簇如图 1 所示. 在添加合金化元素后, 各种元素将按照原子相互作用规律进行分类而置入该基础成分通式, 并通过计算确定连接原子个数.

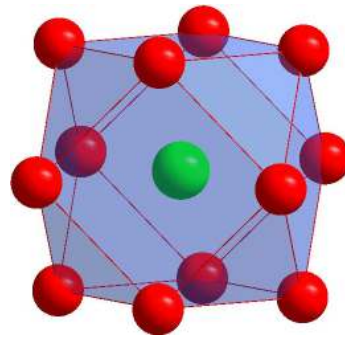


图 1 Co-Al 基的面心立方固溶体及 AuCu_3 有序结构中的立方八面体 $[\text{Al}-\text{Co}_{12}]$ 团簇

Fig. 1. Cuboctahedron $[\text{Al}-\text{Co}_{12}]$ cluster in Co-Al-base faced centered cubic solid solution and in AuCu_3 -type ordered structure.

按照文献 [34] 所提供的方法, 将 Co-Al-W 合金中 γ 相的化学结构单元设为 $[\text{Al}-\text{Co}_{12}]\text{Co}_x\text{Al}_y\text{W}_z$, 其中 x, y, z 分别表示连接原子位置中三种元素的原子个数, 将三种原子半径代入 (1) 式, 得到平均原子体积 (单位体积原子个数 ρ_a 的倒数) 为

$$\frac{1}{\rho_a} = \left(\frac{4\pi}{3} / 0.74 \right) \times \left(\frac{12+x}{13+x+y+z} R_{\text{Co}}^3 + \frac{1+y}{13+x+y+z} R_{\text{Al}}^3 + \frac{z}{13+x+y+z} R_{\text{W}}^3 \right), \quad (4)$$

由 $Z = c \cdot \rho_a \cdot r_1^3$ 以及 $r_1 = (R_{\text{Co}} + R_{\text{Al}})$ 可知, 平均原子密度为

$$\rho_a = \frac{Z}{c \times (R_{Al} + R_{Co})^3} = \frac{13 + x + y + z}{c \times (R_{Al} + R_{Co})^3}. \quad (5)$$

将 (5) 式代入 (4) 式中, 化简后得 x, y, z 之间的关系为

$$(R_{Al} + R_{Co})^3 \times 2.03 = (12 + x) R_{Co}^3 + (1 + y) R_{Al}^3 + z \times R_W^3. \quad (6)$$

已知各原子的 Goldschmidt 半径为 $R_{Co} = 0.125$ nm, $R_{Ni} = 0.125$ nm, $R_W = 0.141$ nm, $R_{Cr} = 0.128$ nm^[39]. 由于 Co 与 Al 之间存在强烈的相互作用, Al 原子呈共价半径 $R_{Al} = 0.126$ nm^[34]. 但是元素半径有可能在 γ 固溶体合金化后发生变化. 面心立方结构中晶格常数 a 与平均原子半径 R 之间的关系为 $R = \sqrt{2}a/4$, 对于多元合金, 晶格常数可表示为每种元素半径 R_i 的原子百分比分数 f_i 平均:

$$a = \frac{\sum (R_i \times f_i) \times 4}{\sqrt{2}}. \quad (7)$$

例如, 对于合金 $Co_{82}Al_9W_9$, 其 γ 相成分为 $Co_{81.7}Al_{9.3}W_{9.0}$, 将上述各元素半径及其含量 f_i 代入 (7) 式, 则有 γ 相晶格常数 $a = (0.125 \times 0.817 + 0.126 \times 0.093 + 0.141 \times 0.090) \times 4/\sqrt{2} = 0.3579$ nm. γ 相晶格常数的计算结果如表 1 所列, 可以看到, 对于 Co-Ni-Al-W 四元合金, 根据 (7) 式计算所得的晶格常数值与各文献中实验所测值误差约为 10^{-3} 量级, 而其他合金的误差均在 10^{-4} 量级, 说明合金元素在固溶形成 γ 相时原子半径几乎无变化, 故而下文计算时原子半径均使用 $R_{Co} = 0.125$ nm, $R_W = 0.141$ nm, $R_{Al} = 0.126$ nm.

将 Co, Al, W 原子半径代入 (6) 式, 得 x, y 和 z 之间的关系为

$$6.62 = 2.00x + 1.95y + 2.80z. \quad (8)$$

由 (8) 式得到连接原子总数为 $x + y + z = 3.3 - 0.4z$, 通过分析 γ 相成分可知, 连接原子中 W 原子个数约为 1, 即 $z \approx 1$, 则 $x + y + z \approx 3$, 因此 γ 相的成分式含有三个连接原子.

3.2 γ' 相的理想团簇成分式

在 Co-Al-W 三元体系中, γ' 相为具有固定成分式的金属间化合物 $Co_3(Al,W)$, 具有 $AuCu_3$ 结构. 据此, γ' 相的团簇同样为 $[Al-Co_{12}]$ (图 1). 下面按照类似方法, 根据原子半径与晶格常数计算连接原子个数.

首先判断合金元素的原子半径固溶到 $Co_3(Al,W)$ 中是否会发生变化. 根据文献 [43] 中的数据可知, $Co_3(Al,W)$ 与 Ni_3Al 相的晶格常数分别为 0.3565 nm 和 0.3568 nm, 这说明原子半径较大的 W 原子加入后对 γ' 相的晶格常数并无过多影响, 即 W 原子半径变化最为明显. 根据 γ' 相成分及其晶格常数重新计算 W 原子半径. 已知 γ' 相为 γ 相的超结构, 其中类 Al 原子 (包括 W) 位于顶点位置, 其平均原子半径为 $\sum R_i \times f_i$, 类 Co 元素位于面心位置, 其平均原子半径基本接近 Co, 则晶格常数 a 为

$$a = \frac{2 \times R_{Co} + 2 \times \sum R_i \times f_i / (100 - f_{Co})}{\sqrt{2}}. \quad (9)$$

例如, 对于合金 $Co_{82}Al_9W_9$, 其 γ' 相成分为 $Co_{77.49}Al_{10.03}W_{12.48}$, 将 77.49 at.% Co, 10.03 at.% Al 以及 12.48 at.% W 代入 (9) 式, 已知测得的 γ' 相晶格常数为 0.3594 nm, 则 W 的原子半径为 $R_W = [(\sqrt{2} \times 0.3594 - 2 \times 0.125) / 2 - 0.126 \times 10.03 / 22.51] \times 22.51 / 12.48 = 0.1317$ nm. 计算结果列于表 2 中.

表 1 实测的 γ 相成分和晶格常数^[40-42], 以及按照 (7) 式计算的晶格常数

Table 1. Measured compositions and lattice constants of γ phase in Co-Al-W-base superalloys^[40-42], in comparison with the calculated lattice constants.

合金成分/at.%	γ 相成分/at.%	晶格常数实验值/nm	晶格常数计算值/nm	绝对误差 Δ
$Co_{82}Al_9W_9$	$Co_{81.7}Al_{9.3}W_9$	0.3580	0.3579	0.0001
$Co_{83}Al_9W_8$	$Co_{81.9}Al_{10.0}W_{8.1}$	0.3576	0.3575	0.0001
$Co_{80}Al_9W_{11}$	$Co_{80.7}Al_{9.2}W_{10.2}$	0.3586	0.3588	0.0002
$Co_{74}Al_9W_9Cr_8$	$Co_{73.9}Al_{8.0}W_{6.8}Cr_{11.2}$	0.3578	0.3575	0.0003
$Co_{64}Al_9W_9Ni_{18}$	$Co_{69.1}Al_{6.8}W_{7.0}Ni_{16.9}$	0.3577	0.3562	0.0015
$Co_{65}Al_9W_9Ni_9Cr_8$	$Co_{66.7}Al_{7.8}W_{6.7}Ni_{8.3}Cr_{10.7}$	0.3581	0.3584	0.0003
$Co_{56}Al_9W_9Ni_{18}Cr_8$	$Co_{59.2}Al_{6.0}W_{7.4}Ni_{15.6}Cr_{11.8}$	0.3583	0.3581	0.0002
$Co_{72.5}Ni_{10}Al_{10}W_{7.5}$	$Co_{76.2}Al_{8.7}W_{5.4}Ni_{9.7}$	0.3578	0.3562	0.0016

表 2 实测 γ' 相成分和晶格常数^[40-42] 以及根据 (9) 式计算的 W 原子半径

Table 2. Atomic radii of W fitted from measured compositions and lattice constants γ' phases in different alloys^[40-42].

合金成分/at. %	γ' 相成分/at. %	晶格常数实验值/nm	W 原子半径/nm
Co ₈₂ Al ₉ W ₉	Co _{77.49} Al _{10.03} W _{12.48}	0.3594	0.1317
Co ₈₃ Al ₉ W ₈	Co _{76.6} Al _{9.4} W ₁₄	0.3589	0.1306
Co ₈₀ Al ₉ W ₁₁	Co _{75.1} Al _{9.1} W _{15.8}	0.3595	0.1311
Co ₇₄ Al ₉ W ₉ Cr ₈	Co _{73.9} Al _{9.4} W _{10.4} Cr _{6.3}	0.3587	0.1314
Co ₆₄ Al ₉ W ₉ Ni ₁₈	Co _{58.9} Al _{10.8} W _{11.0} Ni _{19.3}	0.3590	0.1317
Co ₆₅ Al ₉ W ₉ Ni ₉ Cr ₈	Co _{64.2} Al _{10.1} W _{9.9} Ni _{9.4} Cr _{6.4}	0.3587	0.1317
Co ₅₆ Al ₉ W ₉ Ni ₁₈ Cr ₈	Co _{54.5} Al _{10.5} W _{9.7} Ni _{19.7} Cr _{5.6}	0.3587	0.1319
Co _{72.5} Ni ₁₀ Al ₁₀ W _{7.5}	Co _{68.8} Al _{10.8} W _{9.9} Ni _{10.5}	0.3593	0.1324

根据表 2 所列结果的平均值, 假设在 γ' 相中, W 原子的半径为 $R_W = 0.1316$ nm, 将 Co, Al, W 原子半径代入 (4) 式, 得 x, y 和 z 之间的关系为

$$6.62 = 2.00x + 1.95y + 2.28z. \quad (10)$$

由 (10) 式得到连接原子总数为 $x + y + z \approx 3.3 - 0.3z$, 通过分析 γ' 相成分, 可知在连接原子中约有 2 个 W 原子, 则 $x + y + z \approx 3$, 即 γ' 相的成分式亦含有三个连接原子.

综上所述, 对于 Co-Al-W 三元合金, 其 γ 和 γ' 两相的团簇式中均存在 3 个连接原子, 说明其合金的基础团簇成分式必然为 $[\text{Al-Co}_{12}](\text{Co, Al, W})_3$, 即与 Ni 基高温合金^[16] 和马氏体不锈钢^[32] 的情形十分类似. 因此合金成分解析可以简单地用 16 原子成分式进行, 但实际的 Co-Al-W 基高温合金往往含有多种其他合金化元素, 因此首先需要进行元素分类, 见下节.

4 合金元素分类

已知 Co-Al-W 基高温合金的团簇成分通式为 $[\text{Al-Co}_{12}](\text{Co, Al, W})_3$, 可以确定在团簇中存在三种不同的原子: 团簇中心原子、团簇壳层原子以及连接原子, 显然基体溶剂元素 Co 优先占据团簇壳层位置, 而余量填入连接原子位置, 并且由表 1 和表 2 可知, γ 基体相中的 Co 明显多于 γ' 相. 在利用团簇加连接原子结构模型解析合金成分时, 主要根据添加的合金化组元与基体组元之间的混合焓来判断其在团簇式中的位置. 由于 Co 元素与 Ni 元素性质相近, 且有相同的原子半径, 又因为 Co-Al-W 基高温合金与 Ni 基高温合金的微观组织极为相似, 所以在对 Co-Al-W 基高温合金中元素进行分类时, 可以参考 Ni 单晶高温合金, 其元素分类

以合金化元素与主要溶剂 Ni 元素之间的混合焓为依据^[16].

根据现有的 Co-Al-W 基高温合金成分, 向 Co-Al-W 三元基体中添加的合金化元素有 Ta, Ti, Nb, V, Cr 等, 本文根据合金化组元与基体组元 Co 之间的混合焓 ΔH 和合金元素在 γ 与 γ' 相之间的配分行为将合金元素进行分类, 结果如表 3 所列.

表 3 合金化组元与基体组元 Co 之间的混合焓 ΔH (单位: kJ/mol) 及在 γ/γ' 两相中的配分系数 ($K_x = C_x^{\gamma'}/C_x^{\gamma}$)^[9,10,40-42,44-52]

Table 3. Heats of mixing ΔH (unit: kJ/mol) between alloying elements and matrix element Co and their partition coefficients ($K_x = C_x^{\gamma'}/C_x^{\gamma}$) for γ and γ' ^[9,10,40-42,44-52].

元素分类	合金化元素	混合焓 ΔH /kJ·mol	元素配分系数 K
$\overline{\text{Co}}^{\gamma}$	Cr	-4	
	Fe	-1	0.48—0.60
	Re	2	
$\overline{\text{Co}}^{\gamma'}$	Ni	-2	
	Ru	-1	1.08—1.27
	Ir	-3	
Al	Al	-19	0.93—1.60
$\overline{\text{W}}$	W	-1	
	Mo	-5	1.03—6.21
$\overline{\text{Ta}}$	V	-14	
	Ta	-24	
	Nb	-25	1.57—8.67
	Ti	-28	
	Sc	-30	
	Hf	-35	

合金元素首先分为两大类: 一类是溶剂元素, 称为类 Co 元素, 用符号 $\overline{\text{Co}}$ 表示, 包括 Co, Ni, Ir,

Ru, Cr, Fe, Re 等, 它们均与 Co 之间呈弱混合焓; 另一类是溶质元素, 称为类 Al 元素, 用符号 $\overline{\text{Al}}$ 表示, 包括 Al, W, Mo, Ta, Ti, Nb, V 等, 它们与 Co 呈负混合焓. 以此可以将 Co-Al-W 基合金简化为 $\overline{\text{Co}}-\overline{\text{Al}}$ 伪二元合金体系, 其团簇成分通式为 $[\overline{\text{Al}}-\overline{\text{Co}}_{12}] (\overline{\text{Co}}, \overline{\text{Al}})_3$.

其中, 根据合金元素的配分行为, 溶剂元素 $\overline{\text{Co}}$ 可以分为 $\overline{\text{Co}}^\gamma$ (Cr, Fe, Re, 优先配分至 γ 相) 和 $\overline{\text{Co}}^{\gamma'}$ (Ni, Ir, Ru, 优先配分至 γ' 相); 溶质元素 $\overline{\text{Al}}$ 均倾向于形成 γ' 相. 根据混合焓, 进一步分为 Al (形成 γ' 相的主要元素)、类 W 元素 $\overline{\text{W}}$ (含 W 和 Mo, 与 Co 之间呈弱于 Al-Co 的负混合焓) 和类 Ta 元素 $\overline{\text{Ta}}$ (含 Ta, Ti, Nb, V 等, 与 Co 之间呈强于 Al-Co 的负混合焓). 因此多元合金的团簇成分通式为 $[\overline{\text{Al}}-\overline{\text{Co}}_{12}] (\overline{\text{Co}}, \overline{\text{Al}}, \overline{\text{W}}, \overline{\text{Ta}})_3$.

综上所述, 合金化元素可以分为类 Co 的溶剂元素 $\overline{\text{Co}}$ 和三种溶质元素 Al, $\overline{\text{W}}$, $\overline{\text{Ta}}$, 详述如下.

1) 溶剂元素 $\overline{\text{Co}}$: 包括 Co, Ni, Ir, Ru, Cr, Fe, Re 等, 与 Co 形成连续或宽固溶体, 优先占据团簇的壳层位置, 余量填入连接原子位置. 其中 $\overline{\text{Co}}^\gamma$ (Ni, Ru, Ir) 优先配分到 γ' 相, 促进析出相形成, 它们在 γ' 相中占据 Co 的位置^[2,10,53], 而 $\overline{\text{Co}}^{\gamma'}$ (Cr, Fe, Re) 优先配分到 γ 基体相中, 是稳定基体的元素. 对于 Cr, Ping 等^[54] 在一种 Co 基高温合金中发现了 $(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Cr})_3(\text{Ti}, \text{Al})$ 相的存在, 说明 Cr 元素在 γ' 相中占位与 Co 相同, 即优先占据团簇壳层位置.

2) Al: 主要溶质元素, 与 Co 之间呈较强烈的负混合焓, 其含量一般足以占据 CN12 团簇的中心位置, 是形成团簇的主要元素, 构成 $[\overline{\text{Al}}-\overline{\text{Co}}_{12}]$ 立方八面体团簇, 余量进入连接原子位置. 它同时强化固溶体 γ 和析出相 γ' , 在两相中的配分系数接近 1. 它与 Co 只能形成亚稳 γ' 相, 稳定的 γ' 相是通过添加 W 来实现的^[2].

3) 类 W 元素 $\overline{\text{W}}$: 主要溶质元素, 包括 W 和 Mo, 与 Co 之间呈较弱的负混合焓, 与 Co 形成多种化合物, 它们占据连接原子位置. W 是稳定 γ' 相的主要元素^[2], Mo 也有类似作用, 但是需要与其他元素匹配^[55,56], 它们优先配分到 γ' 析出相, 主要起沉淀强化作用.

4) 类 Ta 元素 $\overline{\text{Ta}}$: 微量溶质元素, 包括 Ta, Ti, Nb, V, Si, Sc 以及 Hf, 与 Co 之间呈强烈的负混合焓, 占据连接原子位置, 与 Co 形成多种化合

物. 其作用类似于 $\overline{\text{W}}$, 但是几乎完全配分至 γ' 析出相, 是更强的 γ' 相形成元素, 因此可以把 $\overline{\text{Ta}}$ 与 $\overline{\text{W}}$ 合并考虑.

由此, 多元 Co-Al-W 基合金均可表述为 $\overline{\text{Co}}-\overline{\text{Al}}$ 伪二元体系或者 $\overline{\text{Co}}-\overline{\text{Al}}-(\overline{\text{W}}, \overline{\text{Ta}})$ 伪三元体系.

特别地, Ni_3Al 可以稳定存在, 但是在 Co-Al 相图中无稳定的 Co_3Al 存在, 因此需要 W, Mo 元素辅助 Al 来稳定 γ' 相, 这里的元素分类与 Ni 基高温合金存在重大差别: W 和 Mo 单独成为一类, 其作用在于同 Al 一起, 共同形成稳定的 γ' 相, 这也是 Co-Al-W 基高温合金的独特之处, 其他元素的分类与 Ni 基高温合金一致.

下节利用推出的团簇模型和元素分类, 分析现有典型 Co-Al-W 基高温合金的成分规律.

5 Co-Al-W 基高温合金成分解析

5.1 合金成分解析原则及步骤

综上所述, 根据面心立方固溶体的团簇加连接原子结构模型可知, Co-Al-W 三元合金以及 γ 和 γ' 相的团簇成分通式均为 $[\overline{\text{Al}}-\overline{\text{Co}}_{12}](\overline{\text{Co}}, \overline{\text{Al}}, \overline{\text{W}})_3$, 即包括 16 个原子: 1 个位于团簇中心位置的 Al 原子、12 个位于团簇壳层位置形成立方八面体团簇的 Co 原子、以及 3 个混杂占位的连接原子.

由此可以确定利用团簇加连接原子结构模型解析 Co-Al-W 基高温合金成分的步骤为: 1) 首先将原子百分比换算成在团簇式所占个数, 即将原子百分比成分乘以 0.16 (= 16/100), 获得以 $Z = 16$ 团簇式为基础的成分子式; 2) 将元素归类后放置在团簇成分通式中相应位置, 即得到该合金的团簇成分子式.

以 $\text{Co}_{81.3}\text{Al}_{9.2}\text{W}_{9.5}$ 合金为例, 此时已经表述为原子百分比, 每个成分乘上 0.16, 得到在 16 原子团簇式中分别有 13.01 个 Co、1.47 个 Al 以及 1.52 个 W. 根据团簇模型, 1 个 Al 原子占据团簇中心位置, 12 个 Co 原子占据团簇壳层位置, 其余原子均占据团簇与团簇之间的连接原子位置, 即得到该合金的团簇成分子式为: $[\overline{\text{Al}}-\overline{\text{Co}}_{12}]\text{Co}_{13.01}\text{Al}_{1.47}\text{W}_{1.52}$.

结合 Co-Al-W 合金的团簇成分通式 $[\overline{\text{Al}}-\overline{\text{Co}}_{12}](\overline{\text{Co}}, \overline{\text{Al}}, \overline{\text{W}})_3$ 与表 3 中的合金元素分类, 对现有的 Co-Al-W 基多元合金的成分进行筛选, 通过解析得到对应的团簇成分子式, 如表 4 所列. 同时统计了符合条件的合金两相成分并进行解析, 结果列

于表 5 中, 筛选条件为: 1) 合金中 Co 元素含量大于等于 50 at.%; 2) 合金的微观组织中 γ' 相为立方形态; 3) 合金的微观组织中 γ' 相的体积分数范围为 $40\% \leq V_{\gamma'} \leq 90\%$; 4) 合金中只存在 γ/γ' 两相, 无其他析出相; 5) 合金时效温度为 1173 K.

对于表 4 中所有合金, 将 $\overline{\text{Co}}$ 含量范围 78 at.%—83 at.% 划分成宽度为 1 at.% 的等成分区间, 并统计处于每个区间内的合金数目, 绘制出 $\overline{\text{Co}}-\overline{\text{Al}}$ 二元

成分图, 横坐标为 $\overline{\text{Co}}$ 含量, 纵坐标为处于每一成分区间内的合金数量, 结果如图 2 所示. 可以看出, 所有合金均处于 Co 成分 78 at.%—83 at.% 范围内, 根据图中合金数量随 Co 含量变化的趋势, 可以统计出平均 Co 含量约为 80.76 at.%, 对应 Al 含量则为 19.24 at.%, 解析后其团簇式为 $[\overline{\text{Al}}-\overline{\text{Co}}_{12}] \overline{\text{Co}}_{0.9} \overline{\text{Al}}_{2.1}$ ($\sim [\overline{\text{Al}}-\overline{\text{Co}}_{12}] \overline{\text{Co}}_{1.0} \overline{\text{Al}}_{2.0}$).

将表 4 中 Co-Al-W 基合金成分制作出 $\overline{\text{Co}}$ -

表 4 Co-Al-W 基多元合金的团簇成分式, 所列成分源自文献 [2—4, 6, 8, 10, 39, 40—42, 44, 45, 48, 51, 57—62]
Table 4. Compositions formulas of Co-Al-W-base multi-element superalloys. The alloy compositions are taken from references [2—4, 6, 8, 10, 39, 40—42, 44, 45, 48, 51, 57—62].

合金成分/at.%	团簇成分式-[团簇](连接原子) ₃	连接原子
Co ₇₈ Al ₁₀ W ₁₀ Ta ₂	[Al-Co ₁₂]Co _{0.5} Al _{0.6} W _{1.6} Ta _{0.3}	$\overline{\text{Co}}'_{0.5} \overline{\text{Al}}_{0.6} \overline{\text{W}}_{1.6} \overline{\text{Ta}}_{0.3}$
Co ₇₈ Al ₉ W ₁₀ Mo ₃	[Al-Co ₁₂]Co _{0.5} Al _{0.4} W _{1.6} Mo _{0.5}	$\overline{\text{Co}}'_{0.5} \overline{\text{Al}}_{0.4} \overline{\text{W}}_{2.1}$
Co ₇₉ Al ₉ W ₁₀ Ti ₂	[Al-Co ₁₂]Co _{0.6} Al _{0.4} W _{1.6} Ti _{0.3}	$\overline{\text{Co}}'_{0.6} \overline{\text{Al}}_{0.4} \overline{\text{W}}_{1.6} \overline{\text{Ta}}_{0.3}$
Co ₇₉ Al ₉ W ₁₀ V ₂	[Al-Co ₁₂]Co _{0.6} Al _{0.4} W _{1.6} V _{0.3}	$\overline{\text{Co}}'_{0.6} \overline{\text{Al}}_{0.4} \overline{\text{W}}_{1.6} \overline{\text{Ta}}_{0.3}$
Co ₇₉ Al ₉ W ₁₀ Si ₂	[Al-Co ₁₂]Co _{0.6} Al _{0.4} W _{1.6} Si _{0.3}	$\overline{\text{Co}}'_{0.6} \overline{\text{Al}}_{0.4} \overline{\text{W}}_{1.6} \overline{\text{Ta}}_{0.3}$
Co ₇₉ Al ₉ W ₈ Ta ₂ Nb ₂	[Al-Co ₁₂]Co _{0.6} Al _{0.4} W _{1.3} Ta _{0.3} Nb _{0.3}	$\overline{\text{Co}}'_{0.6} \overline{\text{Al}}_{0.4} \overline{\text{W}}_{1.3} \overline{\text{Ta}}_{0.6}$
Co ₇₉ Al ₉ W ₈ Ta ₂ V ₂	[Al-Co ₁₂]Co _{0.6} Al _{0.4} W _{1.3} Ta _{0.3} V _{0.3}	$\overline{\text{Co}}'_{0.6} \overline{\text{Al}}_{0.4} \overline{\text{W}}_{1.3} \overline{\text{Ta}}_{0.6}$
Co ₇₉ Al ₅ W ₉ Ta ₂ Ti ₂	[Al-Co ₁₂]Co _{0.6} Al _{0.3} W _{1.4} Ta _{0.3} Ti _{0.3}	$\overline{\text{Co}}'_{0.6} \overline{\text{Al}}_{0.3} \overline{\text{W}}_{1.4} \overline{\text{Ta}}_{0.6}$
Co _{79.5} Al _{9.7} W _{10.8}	[Al-Co ₁₂]Co _{0.7} Al _{0.6} W _{1.7}	$\overline{\text{Co}}'_{0.7} \overline{\text{Al}}_{0.6} \overline{\text{W}}_{1.7}$
Co _{79.9} Al _{9.4} W _{10.7}	[Al-Co ₁₂]Co _{0.8} Al _{0.5} W _{1.7}	$\overline{\text{Co}}'_{0.8} \overline{\text{Al}}_{0.5} \overline{\text{W}}_{1.7}$
Co ₈₀ Al ₉ W ₁₁	[Al-Co ₁₂]Co _{0.8} Al _{0.4} W _{1.8}	$\overline{\text{Co}}'_{0.8} \overline{\text{Al}}_{0.4} \overline{\text{W}}_{1.8}$
Co ₈₀ Al ₉ W ₉ Ti ₂	[Al-Co ₁₂]Co _{0.8} Al _{0.4} W _{1.4} Ti _{0.3}	$\overline{\text{Co}}'_{0.8} \overline{\text{Al}}_{0.4} \overline{\text{W}}_{1.4} \overline{\text{Ta}}_{0.3}$
Co ₈₀ Al ₉ W ₉ V ₂ B _{0.04}	[Al-Co ₁₂]Co _{0.8} Al _{0.4} W _{1.4} V _{0.3}	$\overline{\text{Co}}'_{0.8} \overline{\text{Al}}_{0.4} \overline{\text{W}}_{1.4} \overline{\text{Ta}}_{0.3}$
Co ₈₀ Al ₉ W ₉ Ta ₂	[Al-Co ₁₂]Co _{0.8} Al _{0.4} W _{1.4} Ta _{0.3}	$\overline{\text{Co}}'_{0.8} \overline{\text{Al}}_{0.4} \overline{\text{W}}_{1.4} \overline{\text{Ta}}_{0.3}$
Co _{80.3} Al _{9.3} W _{10.4}	[Al-Co ₁₂]Co _{0.8} Al _{0.5} W _{1.7}	$\overline{\text{Co}}'_{0.8} \overline{\text{Al}}_{0.5} \overline{\text{W}}_{1.7}$
Co _{80.5} Al ₉ W ₁₀ Si _{0.5}	[Al-Co ₁₂]Co _{0.9} Al _{0.4} W _{1.6} Si _{0.1}	$\overline{\text{Co}}'_{0.9} \overline{\text{Al}}_{0.4} \overline{\text{W}}_{1.6} \overline{\text{Ta}}_{0.1}$
Co ₈₁ Al ₉ W ₉ Mo ₁ B _{0.04}	[Al-Co ₁₂]Co _{1.0} Al _{0.4} W _{1.4} Mo _{0.2}	$\overline{\text{Co}}'_{1.0} \overline{\text{Al}}_{0.4} \overline{\text{W}}_{1.6}$
Co ₈₁ Al ₉ W ₈ Ta ₂	[Al-Co ₁₂]Co _{1.0} Al _{0.4} W _{1.3} Ta _{0.3}	$\overline{\text{Co}}'_{1.0} \overline{\text{Al}}_{0.4} \overline{\text{W}}_{1.3} \overline{\text{Ta}}_{0.3}$
Co _{81.3} Al _{9.2} W _{9.5}	[Al-Co ₁₂]Co _{1.0} Al _{0.5} W _{1.5}	$\overline{\text{Co}}'_{1.0} \overline{\text{Al}}_{0.5} \overline{\text{W}}_{1.5}$
Co _{81.5} Al ₉ W ₉ Nb _{0.5}	[Al-Co ₁₂]Co _{1.0} Al _{0.4} W _{1.4} Nb _{0.1}	$\overline{\text{Co}}'_{1.0} \overline{\text{Al}}_{0.4} \overline{\text{W}}_{1.4} \overline{\text{Ta}}_{0.1}$
Co _{81.5} Al ₉ W _{5.5} Ta ₂ Mo ₂	[Al-Co ₁₂]Co _{1.0} Al _{0.4} W _{0.9} Ta _{0.3} Mo _{0.3}	$\overline{\text{Co}}'_{1.0} \overline{\text{Al}}_{0.4} \overline{\text{W}}_{1.2} \overline{\text{Ta}}_{0.3}$
Co ₈₂ Al ₉ W ₉	[Al-Co ₁₂]Co _{1.1} Al _{0.4} W _{1.4}	$\overline{\text{Co}}'_{1.1} \overline{\text{Al}}_{0.4} \overline{\text{W}}_{1.4}$
Co ₇₂ Al ₉ W ₉ Ni ₁₀	[Al-Co _{11.7} Ni _{0.3}]Ni _{1.1} Al _{0.4} W _{1.4}	$\overline{\text{Co}}'_{1.1} \overline{\text{Al}}_{0.4} \overline{\text{W}}_{1.4}$
Co ₈₂ Al ₉ W _{7.5} Mo _{1.5}	[Al-Co ₁₂]Co _{1.1} Al _{0.4} W _{1.4}	$\overline{\text{Co}}'_{1.1} \overline{\text{Al}}_{0.4} \overline{\text{W}}_{1.4}$
Co ₈₀ Al ₉ W ₉ Cr ₂ B _{0.04}	[Al-Co ₁₂]Co _{0.8} Cr _{0.3} Al _{0.4} W _{1.4}	$\overline{\text{Co}}'_{0.8} \overline{\text{Co}}'_{0.3} \overline{\text{Al}}_{0.4} \overline{\text{W}}_{1.6}$
Co ₇₈ Al ₉ W ₉ Cr ₄	[Al-Co ₁₂]Co _{0.6} Cr _{0.6} Al _{0.4} W _{1.4}	$\overline{\text{Co}}'_{0.6} \overline{\text{Co}}'_{0.6} \overline{\text{Al}}_{0.4} \overline{\text{W}}_{1.4}$
Co ₇₃ Al ₉ W ₉ Ni ₉	[Al-Co _{11.7} Ni _{0.3}]Ni _{1.1} Al _{0.4} W _{1.4}	$\overline{\text{Co}}'_{1.1} \overline{\text{Al}}_{0.4} \overline{\text{W}}_{1.4}$
Co ₆₄ Al ₉ W ₉ Ni ₁₈	[Al-Co _{10.2} Ni _{1.8}]Ni _{1.1} Al _{0.4} W _{1.4}	$\overline{\text{Co}}'_{1.1} \overline{\text{Al}}_{0.4} \overline{\text{W}}_{1.4}$
Co _{81.8} Al _{9.2} W ₉	[Al-Co ₁₂]Co _{1.1} Al _{0.5} W _{1.4}	$\overline{\text{Co}}'_{1.1} \overline{\text{Al}}_{0.5} \overline{\text{W}}_{1.4}$
Co _{72.5} Al ₁₀ W _{7.5} Ni ₁₀	[Al-Co _{11.6} Ni _{0.4}]Ni _{1.2} Al _{0.4} W _{1.4}	$\overline{\text{Co}}'_{1.2} \overline{\text{Al}}_{0.4} \overline{\text{W}}_{1.4}$
Co _{81.5} Al ₉ W _{5.5} Ta ₂ Ir ₂	[Al-Co ₂]Co _{1.0} Al _{0.4} W _{0.9} Ta _{0.3} Ir _{0.3}	$\overline{\text{Co}}'_{1.3} \overline{\text{Al}}_{0.4} \overline{\text{W}}_{0.9} \overline{\text{Ta}}_{0.3}$
Co ₇₉ Al ₉ W ₈ Ta ₂ Cr ₂	[Al-Co ₁₂]Co _{0.6} Cr _{0.3} Al _{0.4} W _{1.3} Ta _{0.3}	$\overline{\text{Co}}'_{0.6} \overline{\text{Co}}'_{0.3} \overline{\text{Al}}_{0.4} \overline{\text{W}}_{1.3} \overline{\text{Ta}}_{0.3}$

表 5 部分 Co-Al-W 基高温合金中 γ 和 γ' 两相团簇式 [40,42,44,45]

Table 5. Composition formulas of γ and γ' phases in some Co-Al-W-base superalloys [40,42,44,45].

合金成分/at.%	γ 相团簇成分式	γ' 相团簇成分式
Co ₈₂ Al ₉ W ₉	[Al-Co ₁₂]Co _{1.6} Al _{0.4} W _{1.0}	[Al-Co ₁₂]Co _{0.3} Al _{0.5} W _{2.2}
Co ₇₈ Al ₉ W ₉ Cr ₄	[Al-Co ₁₂]Co _{0.9} Al _{0.3} W _{0.9} Cr _{0.9}	[Al-Co ₁₂]Co _{0.2} Al _{0.5} W _{1.8} Cr _{0.5}
Co ₇₃ Al ₉ W ₉ Ni ₁₈	[Al-Co _{11.1} Ni _{0.9}]Al _{0.1} W _{1.1} Ni _{1.8}	[Al-Co _{9.4} Ni _{2.6}]Al _{0.7} W _{1.8} Ni _{0.5}
Co _{79.5} Al _{9.7} W _{10.8}	[Al-Co ₁₂]Co _{1.7} Al _{0.4} W _{0.9}	[Al-Co ₁₂]Co _{0.4} Al _{0.6} W _{2.0}
Co ₈₀ Al ₉ W ₉ Ti ₂	[Al-Co ₁₂]Co _{1.6} Al _{0.4} W _{0.8} Ti _{0.2}	[Al-Co ₁₂]Co _{0.2} Al _{0.4} W _{1.9} Ti _{0.4}
Co ₈₀ Al ₉ W ₉ Ta ₂	[Al-Co ₁₂]Co _{1.8} Al _{0.4} W _{0.7} Ta _{0.1}	[Al-Co ₁₂]Co _{0.2} Al _{0.4} W _{1.9} Ta _{0.5}
Co ₇₉ Al ₈ W ₉ Ta ₂ Ti ₂	[Al-Co ₁₂]Co _{2.0} Al _{0.3} W _{0.5} Ta _{0.04} Ti _{0.1}	[Al-Co ₁₂]Co _{0.1} Al _{0.4} W _{1.9} Ta _{0.3} Ti _{0.3}
Co ₇₈ Al ₁₀ W ₁₀ Ta ₂	[Al-Co ₁₂]Co _{1.6} Al _{0.7} W _{0.7} Ta _{0.1}	[Al-Co ₁₂]Al _{0.7} W _{1.9} Ta _{0.4}
Co ₇₈ Al ₉ W ₁₀ Mo ₃	[Al-Co ₁₂]Co _{1.7} Al _{0.1} W _{0.8} Mo _{0.4}	[Al-Co ₁₂]Co _{0.2} Al _{0.6} W _{1.7} Mo _{0.5}

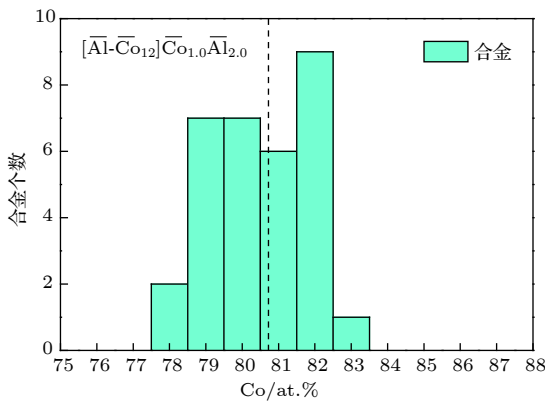


图 2 合金数量随 Co 含量的变化, 虚线表示平均成分式 $[\overline{\text{Al-Co}}_{12}]\overline{\text{Co}}_{1.0}\overline{\text{Al}}_{2.0}$

Fig. 2. Statistical distribution of alloy compositions as a function of at.% Co. The dashed vertical line represents the ideal composition formula $[\overline{\text{Al-Co}}_{12}]\overline{\text{Co}}_{1.0}\overline{\text{Al}}_{2.0}$.

Al-($\overline{\text{W}}$, $\overline{\text{Ta}}$) 伪三元成分图, 结果如图 3 所示, 其中红线为 Sato 等 [2] 制作的 1173 K 下 Co-Al-W 三元体系中富 Co 端的等温截面图, γ/γ' 两相区成分通常在 9 at.% Al, 8 at.% W—11 at.% W 之间, 可见通过筛选后的合金成分多数位于 γ/γ' 两相区中. 根据表 4 中合金成分的解析结果, 多数合金成分式的连接原子中, Al 原子个数接近于 $y = 0.5$. 例如, Co₈₁Al₉W₈Ta₂ 合金的 16 原子成分式为 $[\overline{\text{Al-Co}}_{12}]\overline{\text{Co}}_{1.0}\overline{\text{Al}}_{0.4}\overline{\text{W}}_{1.3}\overline{\text{Ta}}_{0.3}$, Co₇₂Al₉W₉Ni₁₀ 合金的 16 原子成分式为 $[\overline{\text{Al-Co}}_{11.7}\overline{\text{Ni}}_{0.3}]\overline{\text{Ni}}_{1.1}\overline{\text{Al}}_{0.4}\overline{\text{W}}_{1.4}$. 结合上文中得到的 $\overline{\text{Co-Al}}$ 二元基础团簇成分式 $[\overline{\text{Al-Co}}_{12}]\overline{\text{Co}}_{1.0}\overline{\text{Al}}_{2.0}$, 可以得到 Co-Al-W 基高温合金的理想团簇成分式为 $[\overline{\text{Al-Co}}_{12}]\overline{\text{Co}}_{1.0}\overline{\text{Al}}_{0.5}(\overline{\text{W}}, \overline{\text{Ta}})_{1.5}$, 即理想合金成分应为 $\overline{\text{Co}}_{81.250}\overline{\text{Al}}_{9.375}(\overline{\text{W}}, \overline{\text{Ta}})_{9.375}$, 这与表 4 中多元合金的解析结果高度一致, 该成分点在图 3 中用蓝色空心三角形点标出.

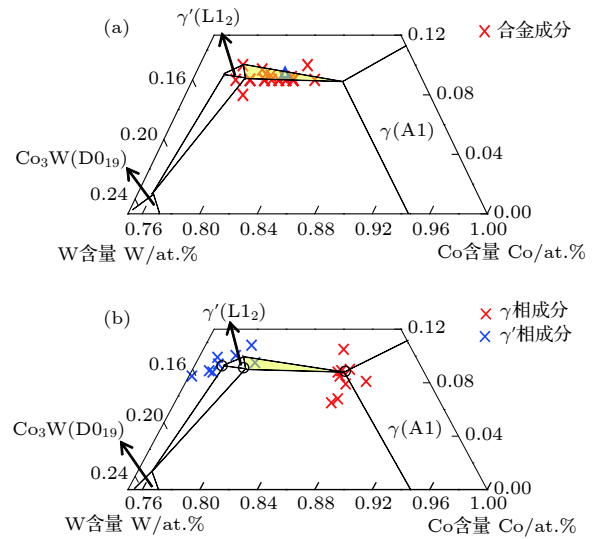


图 3 $\overline{\text{Co-Al}}-(\overline{\text{W}}, \overline{\text{Ta}})$ 伪三元成分分布 (a) 合金成分; (b) γ 和 γ' 两相成分; 图中虚线为 Co-Al-W 三元相图中富 Co 端 1173 K 等温截面相图 [2], 中心成分点 $\overline{\text{Co}}_{81.250}\overline{\text{Al}}_{9.375}(\overline{\text{W}}, \overline{\text{Ta}})_{9.375}$ 用蓝色空心三角形标出

Fig. 3. $\overline{\text{Co-Al}}-(\overline{\text{W}}, \overline{\text{Ta}})$ pseudo-ternary composition diagram: (a) Alloy compositions; (b) γ and γ' two phases compositions, where the dashed lines represent the isothermal section of the Co-Al-W ternary system in the Co-rich portion at 1173 K [2], and the blue hollow triangle points to the center composition $\overline{\text{Co}}_{81.250}\overline{\text{Al}}_{9.375}(\overline{\text{W}}, \overline{\text{Ta}})_{9.375}$.

5.2 γ/γ' 两相成分解析

类似地, 分别绘制合金与两相的数量随 Co 含量的变化图以及 $\overline{\text{Co-Al}}-(\overline{\text{W}}, \overline{\text{Ta}})$ 三元成分分布图, 结果如图 4 所示.

由图 4 可知, γ 相中 $\overline{\text{Co}}$ 含量范围为 84 at.%—88 at.%, γ' 相中 $\overline{\text{Co}}$ 含量范围为 75 at.%—79 at.%. 根据图 4 中合金数量随 Co 含量的变化趋势, 可以统计出 γ 相的平均 $\overline{\text{Co}}$ 含量约为 85.85 at.%, 对应 Al 含量则为 14.16 at.%, 解析后其团簇式为

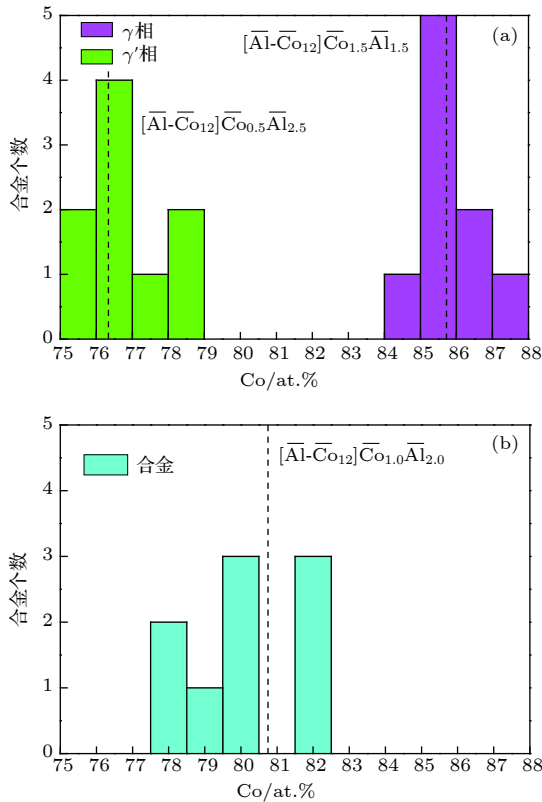


图4 合金数量随类Co元素总量 \overline{Co} 的变化 (a) γ' 和 γ 相成分; (b) 合金成分; 竖虚线表示各自理想成分
Fig. 4. Evolution of numbers of alloys with \overline{Co} content: (a) γ' and γ phases; (b) alloys. Vertical dashed lines represent the ideal compositions.

$[\overline{Al-Co}_{12}] \overline{Co}_{1.7} \overline{Al}_{1.3}$ ($\sim [\overline{Al-Co}_{12}] \overline{Co}_{1.5} \overline{Al}_{1.5}$); 统计出 γ' 相的平均 \overline{Co} 含量约为76.37 at.%, 对应 \overline{Al} 含量则为23.63 at.%, 解析后其团簇式为 $[\overline{Al-Co}_{12}] \overline{Co}_{0.2} \overline{Al}_{2.8}$ ($\sim [\overline{Al-Co}_{12}] \overline{Co}_{0.5} \overline{Al}_{2.5}$). 继而从相图中读出 $\gamma + \gamma'$ 三角形双相区的三个端点(图3(b)中由大环标注), 分别为 $Co_{77}Al_9W_{14}$, $Co_{78}Al_{10}W_{12}$ (γ' 相区的两个端点)和 $Co_{85}Al_9W_6$ (γ 相区的最大固溶度). 根据前述方法, 解析得到这三点的16原子团簇成分式为 $[\overline{Al-Co}_{12}]Co_{0.3}Al_{0.5}W_{2.2}$, $[\overline{Al-Co}_{12}]Co_{0.5}Al_{0.6}W_{1.9}$ 和 $[\overline{Al-Co}_{12}]Co_{1.6}Al_{0.4}W_{1.0}$, 可以近似为 $[\overline{Al-Co}_{12}]Co_{0.5}Al_{0.5}W_{2.0}$ (γ' 析出相成分式)和 $[\overline{Al-Co}_{12}]Co_{1.5}Al_{0.5}W_{1.0}$ (γ 固溶体成分式).

此外, 根据(8)和(10)式, 当团簇式中连接原子中Al的个数为0.5时, 对于 γ 和 γ' 两相分别有解(1.5, 0.5, 1)和(0.5, 0.5, 2), 与上述实验结果相符, 即得到 γ 固溶体理想团簇成分式为 $[\overline{Al-Co}_{12}] \overline{Co}_{1.5}Al_{0.5}(\overline{W}, \overline{Ta})_{1.0}$, γ' 析出相理想团簇成分式为 $[\overline{Al-Co}_{12}] \overline{Co}_{0.5}Al_{0.5}(\overline{W}, \overline{Ta})_{2.0}$, 而合金成分式正好为两者的等比例混合, 即 $[\overline{Al-Co}_{12}] \overline{Co}_{1.0}Al_{0.5}(\overline{W}, \overline{Ta})_{1.5}$.

6 结论

金属间化合物- γ' 析出强化的Co-Al-W基高温合金具有与Ni基高温合金相似的微观结构, 结合前期获得的Ni基高温合金的元素分类和团簇成分式, 本文得到了Co-Al-W基高温合金以及两相的成分式.

1) 根据合金中 γ' 和 γ 两相成分与晶格常数的实验结果, 推断出W的原子半径在 γ' 和 γ 两相中分别为0.1316 nm和0.141 nm (Goldschmidt半径); Al原子半径均为共价半径, 即0.126 nm. 计算得到两相的团簇结构单元均为 $[\overline{Al-Co}_{12}]$ 团簇加上3个连接原子, 进而可以推断出, 合金的团簇成分通式为 $[\overline{Al-Co}_{12}](Co, Al, W)_3$;

2) 对于多元合金, 共有溶剂及溶质元素两大类, 前者为类Co元素 \overline{Co} (Co, Ni, Ir, Ru, Cr, Fe, Re), 后者为类Al元素 \overline{Al} (Al, W, Mo, Ta, Ti, Nb, V等). 其中, 溶剂元素可进一步分为 \overline{Co}^γ (Cr, Fe, Re, 配分系数小于1)和 $\overline{Co}^{\gamma'}$ (Ni, Ir, Ru, 配分系数大于1), 溶质元素 \overline{Al} 均倾向于形成 γ' 相, 包含Al、类W元素 \overline{W} (W, Mo, 与Co之间呈弱于Al-Co的负混合焓)和类Ta元素 \overline{Ta} (Ta, Ti, Nb, V等, 与Co之间呈强于Al-Co的负混合焓). 由此, 任何复杂Co-Al-W基合金均可表述为 $\overline{Co}-\overline{Al}$ 伪二元和 $\overline{Co}-Al-(\overline{W}, \overline{Ta})$ 伪三元体系;

3) 通过解析典型Co-Al-W基合金成分, 得到了合金的理想团簇成分式: $[\overline{Al-Co}_{12}] (\overline{Co}_{1.0} \overline{Al}_{2.0})$ (或 $[\overline{Al-Co}_{12}] \overline{Co}_{1.0} Al_{0.5} (\overline{W}, \overline{Ta})_{1.5} = \overline{Co}_{81.250} Al_{9.375} (\overline{W}, \overline{Ta})_{9.375}$ at.%), 即以Al为中心, \overline{Co} 元素作为第一近邻的立方八面体团簇 $[\overline{Al-Co}_{12}]$ 加上3个连接原子; γ 相的成分式为 $[\overline{Al-Co}_{12}] (\overline{Co}_{1.5} \overline{Al}_{1.5})$ (或 $[\overline{Al-Co}_{12}] \overline{Co}_{1.5} Al_{0.5} (\overline{W}, \overline{Ta})_{1.0} = \overline{Co}_{84.375} Al_{9.375} (\overline{W}, \overline{Ta})_{6.250}$ at.%); γ' 相的成分式为 $[\overline{Al-Co}_{12}] (\overline{Co}_{0.5} \overline{Al}_{2.5})$ (或 $[\overline{Al-Co}_{12}] \overline{Co}_{0.5} Al_{0.5} (\overline{W}, \overline{Ta})_{2.0} = \overline{Co}_{78.125} Al_{9.375} (\overline{W}, \overline{Ta})_{12.500}$ at.%).

参考文献

[1] Sims C T, Hagel W C 1972 *The Superalloys* (New York: John Wiley & Sons) p1
[2] Sato J, Omori T, Oikawa K, Ohnuma I, Kainuma R, Ishida K 2006 *Science* **312** 90
[3] Suzuki A, Pollock T M 2008 *Acta Mater.* **56** 1288

- [4] Bauer A, Neumeiera S, Pyczak F, Singer R F, Göken M 2012 *Mater. Sci. Eng.* **550** 333
- [5] Klein L, Shen Y, Killian M S, Virtanen S 2011 *Corros. Sci.* **53** 2713
- [6] Ooshima M, Tanaka K, Okamoto N L, Kishida K, Inui H 2010 *J. Alloys Compd.* **508** 71
- [7] Chen M, Wang C Y 2009 *Scr. Mater.* **60** 659
- [8] Bauer A, Neumeier S, Pyczak F, Göken M 2010 *Scr. Mater.* **63** 1197
- [9] Kobayashi S, Tsukamoto Y, Takasugi T 2012 *Intermetallics* **31** 94
- [10] Meher S, Yan H Y, Nag S, Dye D, Banerjee R 2012 *Scr. Mater.* **67** 850
- [11] Morinaga M, Yukawa N, Ezaki H, Adachi H 1984 *Superalloys* (Warrendale, PA: The Metallurgical Society of AIME) p523
- [12] Zhang J S, Cui H, Hu Z L, Murata Y, Morinaga M, Yukawa N 1993 *Acta Metall. Sin.* **29** 289 (in Chinese) [张继山, 崔华, 胡壮麟, 村田纯教, 森永正彦, 汤川夏夫 1993 *金属学报* **29** 289]
- [13] Dong C, Wang Q, Qiang J B, Wang Y M, Jiang N, Han G, Li Y H, Wu J, Xia J H 2007 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **40** R273
- [14] Han G, Qiang J B, Li F W, Yuan L, Quan S G, Wang Q, Wang Y M, Dong C, Häussler P 2011 *Acta Mater.* **59** 5917
- [15] Luo L J, Chen H, Wang Y M, Qiang J B, Wang Q, Dong C, Häussler P 2014 *Philos. Mag.* **94** 2520
- [16] Zhang Y, Wang Q, Dong H G, Dong C, Zhang H Y, Sun X F 2017 *Acta Metall. Sin.* **54** 591 (in Chinese) [张宇, 王清, 董红刚, 董闯, 张洪宇, 孙晓峰 2017 *金属学报* **54** 591]
- [17] Bragg W L, Williams E J 1934 *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **151** 699
- [18] Williams E 1935 *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **152** 231
- [19] Bethe H 1935 *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **150** 552
- [20] Cowly J 1950 *Phys. Rev.* **77** 669
- [21] Cowly J 1960 *Phys. Rev.* **120** 1648
- [22] Cowly J 1965 *Phys. Rev.* **138** A1384
- [23] Chen H, Wang Q, Wang Y M, Qiang J B, Dong C 2010 *Philos. Mag.* **90** 3935
- [24] Chen H, Wang Q, Wang Y M, Wang Y, Dong C 2011 *Isr. J. Chem.* **51** 1226
- [25] Wang Y, Wang Q, Zhao J, Dong C 2010 *Scr. Mater.* **63** 178
- [26] Yuan L, Pang C, Wang Y M, Wang Q, Qiang J B, Dong C 2010 *Intermetallics* **18** 1800
- [27] Li F W, Qiang J B, Wang Q, Wang Y M, Dong X L, Dong C, Zhu S J 2012 *Intermetallics* **30** 86
- [28] Wang Z R, Dong D D, Qiang J B, Wang Q, Wang Y M, Dong C 2013 *Sci. China: Phys. Mech. Astron.* **56** 1419
- [29] Wang Q, Zhu C L, Li Y H, Wu J, Dong C, Qiang J B, Zhang W, Inoue A 2007 *Mater. Sci. Forum* **561–565** 1275
- [30] Gu J J 2011 *M. S. Thesis* (Dalian: Dalian University of Technology) (in Chinese) [谷俊杰 2011 硕士学位论文 (大连: 大连理工大学)]
- [31] Wang Q, Li Q, Li X N, Zhang R Q, Gao X X, Dong C, Liaw P K 2015 *Metall. Mater. Trans. A* **46** 3924
- [32] Wang Q, Zha Q F, Liu E X, Dong C, Wang X J, Tan C X, Gong C J 2012 *Acta Metall. Sin.* **48** 1201 (in Chinese) [王清, 查钱锋, 刘恩雪, 董闯, 王学军, 谭朝鑫, 龚春俊 2012 *金属学报* **48** 1201]
- [33] Ma R T, Hao C P, Wang Q, Ren M F, Wang Y M, Dong C 2010 *Acta Metall. Sin.* **46** 1034 (in Chinese) [马仁涛, 郝传璞, 王清, 任明法, 王英敏, 董闯 2010 *金属学报* **46** 1034]
- [34] Dong D D 2017 *Ph. D. Dissertation* (Dalian: Dalian University of Technology) (in Chinese) [董丹丹 2017 博士学位论文 (大连: 大连理工大学)]
- [35] Dong C, Dong D D, Wang Q 2018 *Acta Metall. Sin.* **54** 293 (in Chinese) [董闯, 董丹丹, 王清 2018 *金属学报* **54** 293]
- [36] Hong H L, Wang Q, Dong C 2015 *Sci. China: Mater.* **58** 355
- [37] Hong H L, Wang Q, Dong C, Liaw P K 2014 *Sci. Rep.* **4** 7065
- [38] Hong H L, Dong C, Wang Q, Zhang Y, Geng Y X 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 036101 (in Chinese) [洪海莲, 董闯, 王清, 张宇, 耿遥祥 2016 *物理学报* **65** 036101]
- [39] Pearson W B 1973 *J. Appl. Cryst.* **6** 306
- [40] Pyczak F, Bauer A, Göken M, Lorenz U, Neumeier S, Oehring M, Paul J, Schell N, Schreyer A, Stark A, Symanzik F 2015 *J. Alloys Compd.* **632** 110
- [41] Povstugar I, Zenk C H, Li R, Choi P P, Neumeier S, Dolotko O, Hoelzel M, Göken M, Raabe D 2016 *Mater. Sci. Technol.* **32** 220
- [42] Shinagawa K, Omori T, Sato J, Oikawa K, Ohnuma I, Kainuma R, Ishida K 2008 *Mater. Trans.* **49** 1474
- [43] Wang Y J, Wang C Y 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 261909
- [44] Bocchini P J, Lass E A, Moon K W, Williams M E, Campbell C E, Kattner U R, Dunand D C, Seidman D N 2013 *Scr. Mater.* **68** 563
- [45] Povstugar I, Choi P P, Neumeier S, Bauer A, Zenk C H, Göken M, Raabe D 2014 *Acta Mater.* **78** 78
- [46] Meher S, Banerjee R 2014 *Intermetallics* **49** 138
- [47] Lass E A, Williams M E, Campbell C E, Moon K W, Kattner U R 2014 *J. Phase Equilib. Diffus.* **35** 711
- [48] Zhong F, Li S S, Sha J B 2015 *Mater. Sci. Eng. A* **637** 175
- [49] Sauza D J, Bocchini P J, Dunand D C, Seidman D N 2016 *Acta Mater.* **117** 135
- [50] Zhou H J, Xue F, Chang H, Feng Q 2018 *J. Mater. Sci. Technol.* **34** 799
- [51] Takeuchi A, Inoue A 2005 *Mater. Trans.* **46** 2817
- [52] Shinagawa K, Omori T, Oikawa K, Kainuma R, Ishida K 2009 *Scr. Mater.* **61** 612
- [53] Chen M, Wang C Y 2010 *Phys. Lett. A* **374** 3238
- [54] Ping D H, Cui C Y, Gu Y F, Harada H 2007 *Ultramicroscopy* **107** 791
- [55] Makineni S K, Nithin B, Chattopadhyay K 2015 *Scr. Mater.* **98** 36
- [56] Makineni S K, Samanta A, Rojhirunsakool T, Alam T, Nithin B, Singh A K, Banerjee R, Chattopadhyay K 2015 *Acta Mater.* **97** 29
- [57] Pollock T M, Dibbern J, Tsunekane M, Suzuki 2010 *JOM* **62** 58
- [58] Yan H Y, Vorontsov V A, Dye D 2014 *Intermetallics* **48** 44
- [59] Xue F, Zhou H J, Ding X F, Wang M L, Feng Q 2013 *Mater. Lett.* **112** 215
- [60] Xue F, Zhou H J, Feng Q 2014 *JOM* **66** 2486
- [61] Titus M S, Suzuki A, Pollock T M 2012 *High Temperature Creep of New L12 Containing Cobalt - Base Superalloys* (New York: John Wiley Sons. Inc.) p823
- [62] Shi L, Yu J J, Cui C Y, Sun X F 2015 *Mater. Lett.* **149** 58

Cluster formulas of Co-Al-W-base superalloys*

Ma Qi-Hui Zhang Yu Wang Qing Dong Hong-Gang Dong Chuang†

(Key Laboratory of Materials Modification by Laser, Ion and Electron Beams Ministry of Education,

Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

(Received 28 May 2018; revised manuscript received 15 January 2019)

Abstract

Having a γ/γ' microstructure similar to Ni-base superalloys and also including various alloying elements such as Al and W, new Co-base superalloy, namely Co-Al-W-base alloy, has been widely studied as a kind of potential alternative of Ni-base superalloy, which is the most important high-temperature structural material in industrial applications. Besides, Co-Al-W-base alloy has also excellent mechanical properties, for example, creep properties comparable to those of the first-generation Ni-base single crystal superalloys. In our previous work, the ideal composition formula of Ni-base superalloy has been obtained by applying the cluster-plus-glue-atom structure model of fcc centered cubic solid solution, which shows that the most stable chemical short-range-order unit is composed of a nearest-neighbor cluster and three next-neighbor glue atoms. In this paper, the ideal cluster formula of Co-Al-W-base superalloy is addressed by using the same approach. Based on cluster-plus-glue-atom model theory, according to lattice constants and atom radii, calculations are carried out. The results show that the atom radius of Al is equal to Covalent radius (0.126 nm) and for γ' phase the atom radius of W changes obviously (0.1316 nm). After analyzing atomic radii, the chemical formula for Co-Al-W ternary alloy is calculated to be $[\text{Al-Co}_{12}](\text{Co,Al,W})_3$, which signifies an Al centered atom and twelve Co nearest-neighbor cluster atoms plus three glue atoms, which is in good consistence with that for Ni-base single crystal superalloy. For multi-element alloy, the alloying elements are classified, according to the heat of mixing between the alloying elements and Co as well as partition behavior of alloying elements, as solvent elements-Co-like elements $\overline{\text{Co}}$ (Co, Ni, Ir, Ru, Cr, Fe, and Re) and solute elements-Al-like elements $\overline{\text{Al}}$ (Al, W, Mo, Ta, Ti, Nb, V, etc.). The solvent elements can be divided into two kinds according to partition behaves: $\overline{\text{Co}}^\gamma$ (Cr, Fe, and Re) and $\overline{\text{Co}}^{\gamma'}$ (Ni, Ir, and Ru). The latter is further grouped into $\overline{\text{Al}}$ (Al, W, Mo, which have weaker heat of mixing than Al-Co) and $\overline{\text{Ta}}$ (Ta, Ti, Nb, V, etc., which have stronger heat of mixing than Al-Co). Then all chemically complex Co-Al-W-base superalloys are simplified into $\overline{\text{Co}}\text{-}\overline{\text{Al}}$ pseudo-binary or $\overline{\text{Co}}\text{-Al-}(\overline{\text{W}}, \overline{\text{Ta}})$ pseudo-ternary system. Within the framework of the cluster-plus-glue-atom formulism and by analyzing the compositions of alloy, it is shown that the Co-Al-W-base superalloy satisfies the ideal formula $[\overline{\text{Al}}\text{-}\overline{\text{Co}}_{12}](\overline{\text{Co}}_{1.0}\overline{\text{Al}}_{2.0})$ (or $[\overline{\text{Al}}\text{-}\overline{\text{Co}}_{12}]\overline{\text{Co}}_{1.0}\overline{\text{Al}}_{0.5}(\overline{\text{W}}, \overline{\text{Ta}})_{1.5} = \overline{\text{Co}}_{81.250}\overline{\text{Al}}_{9.375}(\overline{\text{W}}, \overline{\text{Ta}})_{9.375}$ at.%). In the same way, those of γ and γ' phases are respectively $[\overline{\text{Al}}\text{-}\overline{\text{Co}}_{12}](\overline{\text{Co}}_{1.5}\overline{\text{Al}}_{1.5})$ (or $[\overline{\text{Al}}\text{-}\overline{\text{Co}}_{12}]\overline{\text{Co}}_{1.5}\overline{\text{Al}}_{0.5}(\overline{\text{W}}, \overline{\text{Ta}})_{1.0} = \overline{\text{Co}}_{84.375}\overline{\text{Al}}_{9.375}(\overline{\text{W}}, \overline{\text{Ta}})_{6.250}$ at.%) and $[\overline{\text{Al}}\text{-}\overline{\text{Co}}_{12}](\overline{\text{Co}}_{0.5}\overline{\text{Al}}_{2.5})$ (or $[\overline{\text{Al}}\text{-}\overline{\text{Co}}_{12}]\overline{\text{Co}}_{0.5}\overline{\text{Al}}_{0.5}(\overline{\text{W}}, \overline{\text{Ta}})_{2.0} = \overline{\text{Co}}_{78.125}\overline{\text{Al}}_{9.375}(\overline{\text{W}}, \overline{\text{Ta}})_{12.500}$ at.%). For example, alloy $\text{Co}_{82}\text{Al}_9\text{W}_9$ and its γ and γ' phases are formulated respectively as $[\overline{\text{Al}}\text{-}\overline{\text{Co}}_{12}]\text{Co}_{1.1}\text{Al}_{0.4}\text{W}_{1.4}$ ($\sim[\overline{\text{Al}}\text{-}\overline{\text{Co}}_{12}]\text{Co}_{1.0}\text{Al}_{0.5}\text{W}_{1.5}$), $[\overline{\text{Al}}\text{-}\overline{\text{Co}}_{12}]\text{Co}_{1.6}\text{Al}_{0.4}\text{W}_{1.0}$ ($\sim[\overline{\text{Al}}\text{-}\overline{\text{Co}}_{12}]\text{Co}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{W}_{1.0}$), and $[\overline{\text{Al}}\text{-}\overline{\text{Co}}_{12}]\text{Co}_{0.3}\text{Al}_{0.5}\text{W}_{2.2}$ ($\sim[\overline{\text{Al}}\text{-}\overline{\text{Co}}_{12}]\text{Co}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{W}_{2.0}$).

Keywords: Co-Al-W-base superalloys, composition formula, cluster-plus-glue-atom model, chemical short-range order

PACS: 21.60.Gx, 61.43.Bn, 61.46.Bc

DOI: 10.7498/aps.68.20181030

* Project supported by the Aviation Major Research Program Cultivation Project of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 91860108) and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11674045).

† Corresponding author. E-mail: dong@dlut.edu.cn