

低密度Co-Ni-Al-Mo-Cr-Ti/Nb-Ta系列高温合金方形 γ/γ' 共格组织设计及其稳定性

吕梦甜 李金临 孙九栋 王镇华 王清 董闯

Design of cuboidal γ/γ' coherent microstructure and its stability in low-density Co-Ni-Al-Mo-Cr-Ti/ Nb-Ta superalloys

Lü Meng-Tian Li Jin-Lin Sun Jiu-Dong Wang Zhen-Hua Wang Qing Dong Chuang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 118102 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20212444

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20212444>

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

Co-Al-W基高温合金的团簇成分式

Cluster formulas of Co-Al-W-base superalloys

物理学报. 2019, 68(6): 062101 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181030>

相场法研究Fe-Cu-Mn-Al合金富Cu相析出机制

Phase field study of effect of Al on Cu-rich precipitates in Fe-Cu-Mn-Al alloys

物理学报. 2021, 70(8): 086401 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201843>

添加Ti对Al-Bi难混溶合金组织和性能的影响

Effects of adding Ti on microstructure and properties of Al-Bi immiscible alloy

物理学报. 2018, 67(3): 036101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172256>

Cr含量对Ti-Nb-Cr合金抗腐蚀性影响的电子结构计算

Electronic structure calculation of Cr content effect on corrosion resistance of Ti-Nb-Cr alloy

物理学报. 2018, 67(19): 197101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180956>

磁无序及合金化效应影响 Co_2CrZ ($Z = \text{Ga}, \text{Si}, \text{Ge}$)合金相稳定性和弹性常数的第一性原理研究

First-principles study of magnetic disordering and alloying effects on phase stability and elastic constants of Co_2CrZ ($Z = \text{Ga}, \text{Si}, \text{Ge}$) alloys

物理学报. 2022, 71(10): 106201 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20212254>

非晶态 $\text{Gd}_{45}\text{Ni}_{30}\text{Al}_{15}\text{Co}_{10}$ 合金的制备与磁热性能

Preparation and magnetocaloric properties of $\text{Gd}_{45}\text{Ni}_{30}\text{Al}_{15}\text{Co}_{10}$ amorphous alloy

物理学报. 2022, 71(2): 026102 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20211530>

低密度 Co-Ni-Al-Mo-Cr-Ti/Nb-Ta 系列高温合金 方形 γ/γ' 共格组织设计及其稳定性*

吕梦甜 李金临 孙九栋 王镇华 王清† 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)

(2021 年 12 月 31 日收到; 2022 年 2 月 12 日收到修改稿)

利用团簇成分式方法设计系列低密度 Co 基高温合金 $[\text{Al}-(\text{Co}_8\text{Ni}_4)]((\text{Al}_{0.5}(\text{Ti}/\text{Nb}/\text{Ta})_{0.5}\text{Mo}_{0.5})(\text{Mo}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Co}_{0.5}))$ ($=\text{Co}_{8.5}\text{Ni}_4\text{Al}_{1.5}\text{Mo}_{1.0}\text{Cr}_{0.5}(\text{Ti}/\text{Nb}/\text{Ta})_{0.5}$), 采用真空非自耗电弧炉制备合金铸锭, 并对其在 1300 °C 固溶 15 h, 在 900 °C 下进行长期时效处理, 进而对时效态样品进行微观组织表征和力学性能测试. 结果表明, 当 Ti/Nb/Ta, Ti/Nb 和 Ti/Ta 以等物质的量相匹配时, 3 种合金的微观组织均表现为立方 γ' 相均匀地分布在 γ 基体中, 这取决于合金适中的 γ/γ' 点阵错配度 (0.27%—0.34%). 在 900 °C 长期时效过程中, 3 种合金中的 γ' 相均具有较小的粗化速率, 且合金的显微硬度随时效时间基本不发生变化 (275—296 HV); 尤其 $(\text{Ti}/\text{Ta})_{0.5}$ 合金具有最高的 γ/γ' 共格组织稳定性, 时效 500 h 后 γ' 相粗化最慢, 并在晶界处无其他第二相粒子析出, 而在其他合金的晶界附近均析出针状和颗粒状的第二相粒子.

关键词: Co 基高温合金, 共格组织, γ' 相粗化, 第二相析出

PACS: 81.40.-z, 81.05.Zx, 68.35.bd

DOI: 10.7498/aps.71.20212444

1 引言

Ni 基高温合金优异的高温力学性能 (高强度和高蠕变寿命) 得益于球形或方形 $L1_2$ - γ' 相在面心立方 FCC- γ 固溶体基体上的共格析出 [1–2]; 尤其方形 γ' 相的溶解温度在铸造和单晶高温合金中超过了 1200 °C, 展现出较好的高温组织稳定性, 因此广泛用作发动机涡轮盘及单晶叶片等高温部件材料 [3]. 相比之下, Co 基高温合金由于具有更高的熔点温度 (约 1450 °C)、更好的抗热腐蚀性及抗热疲劳性, 成为近些年的研究热点. 然而, Co 基高温合金中 γ/γ' 共格组织高温稳定性相对较低, 如 Co-Al-W 三元合金中获得的方形 γ' - $\text{Co}_3(\text{Al}, \text{W})$ 相在 900 °C 以上长期时效后会发生相分解, 转变

为 β -CoAl (B2-NiAl 型)、 χ - Co_3W (D0_{19} - Ni_3Sn 型) 和 μ - Co_7W_6 (D8_5 - Fe_7W_6 型) 等多种非共格相 [4–7], 由此破坏了原有的 γ/γ' 共格关系, 从而降低了合金的高温力学强度和承温能力. 为提高 $L1_2$ - γ' 共格相在 Co 基高温合金中的热力学稳定性, 通常添加 Ti, Nb, Ta, Mo, V 等元素进行多元合金化, 进而发展出系列多元新型 Co 基高温合金, 如 Co-9Al-10W-2Ta 合金中 γ' 的溶解温度为 1098 °C, 比 Co-Al-W 三元合金的 γ' 溶解温度提高了约 100 °C [8]. 在此基础上, 为降低合金的密度, 进一步添加 Ni 大幅扩宽 γ/γ' 相的成分区间, 使得更易于获得高 γ' 溶解温度的合金, 如 Co-30Ni-10Al-5V-4Ta-2Ti 合金的 γ' 溶解温度高达 1242 °C, 密度 $\rho = 8.46 \text{ g/cm}^3$ [9]. 另外, 少量 Cr 元素的添加可使得 Co-30Ni-10Al-5Mo-2Ta-2Ti- x Cr 系列合金 (x 的原

* 国家自然科学基金 (批准号: 91860108, U1867201) 和大连市科技创新基金重点学科 (研究方向) 和重大课题 (批准号: 2020JJ25CY004) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: wangq@dlut.edu.cn

子分数小于 5%) 具有维持方形 γ/γ' 共格组织的同时, 能够显著提高合金的高温抗氧化和抗热腐蚀性能, 但过量 Cr 添加会降低 γ' 相溶解温度, 并加速脆性 μ 相在晶界析出和 γ 相粗化^[10]. 并且, 方形 γ' 相的形成仍然受控于 γ/γ' 共格相之间的点阵错配度 ε ^[11,12]. 通常来说, 小的错配度对应球形 γ' 相析出, 错配度过大会导致 γ/γ' 共格相失稳, 只有当错配度适中时 ($\varepsilon = 0.4\% \pm 0.2\%$) 才会获得方形的 γ' 相^[13,14]. 例如, Co-7Al-7W 合金中方形 γ' 相的形成得益于 γ/γ' 两共格相适中的点阵错配度 $\varepsilon = 0.57\%$ ^[15]; 添加 Mo 会显著降低 Co-8.8Al-9.8W-2Mo 合金的 γ/γ' 错配度 (ε 约为 0.1%), 导致 γ' 相从方形变为球形; 当错配度过高时, 如 Co-10Al-5W-2Ta 合金 ($\varepsilon = 0.67\%$)^[15], 会导致在晶界处析出 β -CoAl 和 χ -Co₃W 相. 可见, γ/γ' 点阵错配度对合金成分尤为敏感, 当多组元共同合金化时, 需要合理调整各合金化元素之间的匹配, 才能确保 Co 基高温合金 γ/γ' 共格组织的高温稳定性及其由此决定的高温力学性能.

在发展 γ/γ' 新型 Co 基高温合金的过程中, 常采用第一性原理计算^[16–18]、热力学相图计算^[19–22]、机器学习集成计算^[23,24] 等方法指导多元合金的成分优化与设计. 其中应用最为广泛的是热力学相图计算, 并逐步建立了 Co 基高温合金的热力学数据库; 结合机器集成学习方法, 可有效提升 Co 基高温合金的研发效率并降低研发成本. 例如, 冯强等^[25] 基于多组元扩散多元节的高通量实验方法, 研究了 Ni, Cr, Al, W, Ti, Ta, Mo, Nb 八种合金化元素对基础合金 Co-20Ni-7Al-8W-1Ta-4Ti 在 1000 °C 下的共格组织稳定性的影响, 结合相图计算, 利用机器学习方法构建了合金成分与相组成之间的关联; 刘兴军等^[23] 借助热力学计算和机器学习方法, 成功设计出新型高强/低密度 Co-V-Ta 基系列高温合金, 其中具有高 γ' 溶解温度和低密度

的 Co-30Ni-10Al-5V-4Ta-2Ti 合金在 900 °C 下的压缩屈服强度为 $\sigma_{YS} = 596$ MPa. 在前期工作中, 本课题组利用团簇成分式设计方法^[26,27] 探索了系列 Ni 基高温合金的成分演化规律^[28,29], 发现具有优异高温力学性能和蠕变寿命的合金成分均接近理想团簇成分式 $[\overline{\text{Al}} - \overline{\text{Ni}}_{12}](\overline{\text{Al}}, \overline{\text{Cr}})_3$, 其中 $\overline{\text{Al}}$ 代表 γ' 形成类 Al 元素 (Al, Ti, Nb, Ta), $\overline{\text{Cr}}$ 代表固溶于 γ 基体中的类 Cr 元素 (Cr, Mo, W), $\overline{\text{Ni}}$ 代表与基体 Ni 相似的元素 (Ni, Co, Re, Ru), 且团簇成分式中的总原子数目 $Z = 16$. 如 PWA1487 (Ni-5.6Al-10Co-5Cr-0.25Hf-1.9Mo-3Re-8.4Ta-5.9W, 质量百分比) 合金的成分可用团簇成分式表达为 $[(\text{Al}_{0.82}\text{Ta}_{0.18})-(\text{Ni}_{10.15}\text{Co}_{1.69}\text{Re}_{0.16})](\text{Al}_{1.25}\text{Ta}_{0.28}\text{Cr}_{0.96}\text{Mo}_{0.20}\text{W}_{0.32})$ ($Z = 16.01$)^[30]. 然而, 对于 Co 基高温合金, 大量研究表明 W 是促进 γ' 相形成元素, Mo 元素在 γ 基体和 γ' 相中接近平均分配, 明显不同于 Ni 基高温合金^[30,31], 由此可将 $\overline{\text{Cr}}$ 系元素拆分至 γ' 形成 $\overline{\text{Al}}$ 系元素和 γ 基体 $\overline{\text{Co}}$ 系元素中, 从而形成团簇成分式 $[\overline{\text{Al}} - \overline{\text{Co}}_{12}](\overline{\text{Al}}, \overline{\text{Co}})_3$. 此外, 合金化元素以等物质的量或近等物质的量混合的高熵合金化原则可显著改善多元合金中 γ/γ' 共格组织的高温稳定性^[32], 进而可借助高熵合金化原则匹配各系合金化元素之间的比例. 由此, 在无 W 的低密度 Co-Ni-Al-Mo-Cr-Ti/Nb-Ta 体系中确定出团簇成分式 $[\text{Al}-(\text{Co}_8\text{Ni}_4)]((\text{Al}_{0.5}(\text{Ta}/\text{Nb}/\text{Ti})_{0.5}\text{Mo}_{0.5})(\text{Mo}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Co}_{0.5})) (= \text{Co}_{8.5}\text{Ni}_4\text{Al}_{1.5}\text{Mo}_{1.0}\text{Cr}_{0.5}(\text{Ti}/\text{Nb}/\text{Ta})_{0.5})$, 其中 Mo 元素以等比例分别配分在 $\overline{\text{Al}}$ 系和 $\overline{\text{Co}}$ 系中; 进而调整 Ti/Nb/Ta 的含量, 设计出 3 个合金, 分别为 Ti/Nb/Ta 以等物质的量比例形成的 S1-TNT, Ti/Nb 以等物质的量比例形成的 S2-TN, Ti/Ta 以等物质的量比例形成的 S3-TT. 3 种合金的成分, 包括团簇成分式和原子百分比成分列于表 1 中. 本工作主要研究 Ti/Nb/Ta 元素含量变化对 3 种合金相组成及 γ/γ' 共格组织形貌的影响;

表 1 设计的 3 种合金的成分 (团簇式和原子百分比)、以及 900 °C/50 h 时效后 γ 和 γ' 两相的晶格常数 (a_γ , $a_{\gamma'}$) 和点阵错配度 (ε)

Table 1. Related data of the designed series of alloys, including cluster formulas, alloy composition, lattice constant (a), lattice misfit (ε) between γ and γ' phases after aging at 900 °C for 50 h.

Alloy	Cluster formulas	Alloy composition/%	a/nm	$\varepsilon/\%$
S1-TNT	$[\text{Al}-(\text{Co}_8\text{Ni}_4)]((\text{Al}_{0.5}(\text{Ti}, \text{Nb}, \text{Ta})_{0.5}\text{Mo}_{0.5})(\text{Mo}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Co}_{0.5}))$	Co _{53.13} Ni _{25.00} Al _{9.38} Ti _{1.04} Nb _{1.04} Ta _{1.04} Cr _{3.12} Mo _{6.25}	$a_\gamma = 0.3570 \pm 0.0003$ $a_{\gamma'} = 0.3583 \pm 0.0002$	0.34 ± 0.05
S2-TN	$[\text{Al}-(\text{Co}_8\text{Ni}_4)]((\text{Al}_{0.5}(\text{Ti}, \text{Nb})_{0.5}\text{Mo}_{0.5})(\text{Mo}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Co}_{0.5}))$	Co _{53.13} Ni _{25.00} Al _{9.38} Ti _{1.56} Nb _{1.56} Cr _{3.12} Mo _{6.25}	$a_\gamma = 0.3575 \pm 0.0004$ $a_{\gamma'} = 0.3584 \pm 0.0002$	0.27 ± 0.05
S3-TT	$[\text{Al}-(\text{Co}_8\text{Ni}_4)]((\text{Al}_{0.5}(\text{Ti}, \text{Ta})_{0.5}\text{Mo}_{0.5})(\text{Mo}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Co}_{0.5}))$	Co _{53.13} Ni _{25.00} Al _{9.38} Ti _{1.56} Ta _{1.56} Cr _{3.12} Mo _{6.25}	$a_\gamma = 0.3575 \pm 0.0004$ $a_{\gamma'} = 0.3586 \pm 0.0003$	0.29 ± 0.07

探索 3 种合金在 900 °C 长期时效过程中微观组织的演化, 尤其 γ' 相的粗化行为, 并借助 γ/γ' 点阵错配度探讨 γ' 相形貌及其粗化行为; 最后对不同状态下的 3 种合金进行了硬度性能测试, 以研究 3 种合金微观组织变化对力学性能的影响。

2 实验方法

采用真空非自耗电弧炉在高纯 Ar 气体保护下熔炼制备 $\text{Co}_{8.5}\text{Ni}_4\text{Al}_{1.5}\text{Mo}_{1.0}\text{Cr}_{0.5}(\text{Ti}/\text{Nb}/\text{Ta})_{0.5}$ 系列母合金锭, 所采用的金属原料的纯度均超过 99.95%, 并且每个合金锭至少反复熔炼 5 次以确保化学成分的均匀性, 整个制备过程中质量损失不超过 0.1%。进而将合金样品真空封装在石英硅管中, 在 1300 °C 固溶 15 h, 然后在 900 °C 下分别进行 50, 100, 200 和 500 h 的时效处理, 每步热处理后均为水淬冷却。采用 Bruker D8 Focus X 射线衍射仪 (XRD, Cu K_α 、波长 $\lambda = 0.15406$ nm) 分析合金的相结构, 并利用 Origin 软件中 pseudo-Voigt 函数对 (111) 衍射峰进行分峰拟合, 以计算 γ/γ' 两共格相的晶格常数和错配度; 利用 Zeiss Supra55 扫描电子显微镜 (SEM) 观察合金的组织形貌, 采用的电解腐蚀液为 42 mL H_3PO_4 + 34 mL H_2SO_4 + 24 mL H_2O 、电压为 5 V、腐蚀时间为 8—10 s, 并采用 Image ProPlus 图像分析软件对 γ' 相尺寸和体积分数 (f) 进行统计, 其中 γ' 相尺寸采用等效球形粒子半径 (r) 表示, 其计算采取等面积法, 即 $r = \sqrt{\text{area}/\pi}$; 采用 JEM-2100 F FEG 型透射电子显微镜 (TEM) 进一步表征合金中析出相的晶体结构和形貌, 其中 TEM 样品的制备采用电解双喷, 选用的双喷液为 5% HClO_4 + 95% CH_3OH (体积分数), 双喷温度控制在 -30 °C; 使用 SHIMADZU 电子探针显微分析仪 (EPMA) 测量析出相的元素分布和成分; 利用 HV-1000SPTA 型 Vickers

硬度仪测试合金硬度, 加载载荷和时间分别为 500 g 和 15 s, 每个合金测量 10 次取平均值; 使用 XS64 型密度计进行密度测试, 每个合金测量 5 次取平均值。

3 实验结果

3.1 微观组织表征

图 1 给出了 3 种合金在 900 °C/50 h 时效处理后的 XRD 谱, 可以看出, 这 3 种合金均表现为 FCC 结构; 进而对其进行微观组织观察 (图 2), 所有合金均表现出典型的 γ/γ' 两相共格的微观组织, 即立方形态的 γ' 相均匀地分布在 FCC- γ 基体上, 且无其他析出相存在。具体地, 当 $(\text{Ti}, \text{Nb}, \text{Ta})_{0.5}$ 以等物质的量比例匹配时, S1-TNT 合金中 γ' 相尺寸为 $r = 100 \pm 24$ nm, 体积分数 f 约为 45% (图 2(a)); 当不含 Ta 元素, Ti/Nb 以等物质的量匹配时, S2-TN 合金中 γ' 相的尺寸 $r = 105 \pm 26$ nm 和体积分

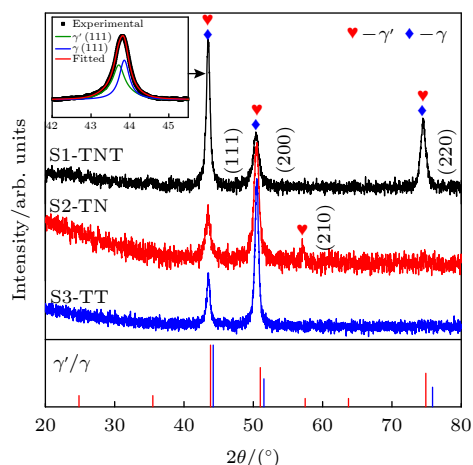


图 1 设计的 $\text{Co}_{8.5}\text{Ni}_4\text{Al}_{1.5}\text{Mo}_{1.0}\text{Cr}_{0.5}(\text{Ti}/\text{Nb}/\text{Ta})_{0.5}$ 3 种合金在 900 °C /50 h 时效后的 XRD 图谱

Fig. 1. XRD patterns of the three designed $\text{Co}_{8.5}\text{Ni}_4\text{Al}_{1.5}\text{Mo}_{1.0}\text{Cr}_{0.5}(\text{Ti}/\text{Nb}/\text{Ta})_{0.5}$ alloys after aging at 900 °C for 50 h.

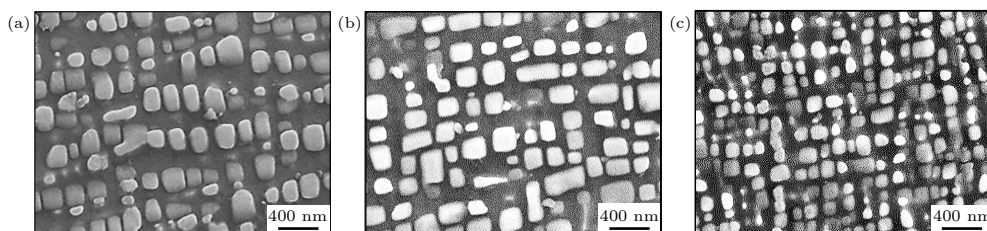


图 2 $\text{Co}_{8.5}\text{Ni}_4\text{Al}_{1.5}\text{Mo}_{1.0}\text{Cr}_{0.5}(\text{Ti}/\text{Nb}/\text{Ta})_{0.5}$ 3 种合金 900 °C/50 h 时效后的 SEM 微观组织观察 (a) S1-TNT; (b) S2-TN; (c) S3-TT

Fig. 2. SEM observations of three $\text{Co}_{8.5}\text{Ni}_4\text{Al}_{1.5}\text{Mo}_{1.0}\text{Cr}_{0.5}(\text{Ti}/\text{Nb}/\text{Ta})_{0.5}$ alloys at 900 °C for 50 h: (a) S1-TNT; (b) S2-TN; (c) S3-TT.

数 f 约为 42% (图 2(b)); 而 Ti/Ta 以等物质的量匹配时, S3-TT 合金中 γ' 相的尺寸 $r = 66 \pm 16$ nm 和体积分数 f 约为 55% (图 2(c)). 可以看出, Ti/Nb/Ta 和 Ti/Nb 以等物质的量匹配时, 这两种合金中 γ' 相的尺寸和体积分数相当, 但当 Ti/Ta 以等物质的量匹配时, γ' 相的尺寸明显减小且体积分数略有提升.

为进一步验证合金中析出相的晶体结构, 选择时效 50 h 的 S3-TT 合金进行了 TEM 表征, 如图 3 所示. 根据 TEM 明场像 (图 3(a))、暗场像 (图 3(b)) 以及选区电子衍射 (SAED) 花样可以看出, 立方形态的 $L1_2$ - γ' 相均匀地分布在 FCC- γ 基体上, 且测得 γ' 相的尺寸 $r = 71 \pm 18$ nm 和体积分数 f 约为 52%, 与 SEM 组织观察的统计结果一致. 进而, 采用高分辨 TEM (HRTEM) 表征 γ' 相与 γ 基体的相界面 (图 3(c)), 可以看出 γ' 相与 γ 基体之间存在明显的共格关系界面 (红色虚线), 其中图 3(c-1), (c-2), 分别为 γ' 相与 γ 基体通过快速傅里叶变换 (FFT) 得到的衍射图, 表现为具有简单立方结构的 $L1_2$ - γ' 有序超结构相与 FCC- γ 固溶体相共存.

3.2 长期时效过程中的微观组织演化

图 4 给出了 3 种合金在 900 °C 长期时效过程中 γ/γ' 共格组织的演变, 可以看出, 随时效时间的延长, 合金中的 γ' 相都会发生不同程度的粗化, 但在时效过程中仍能保持为立方形状. 如 S1-TNT 合金 ((Ti/Nb/Ta)_{0.5}) 时效 100 h 后, γ' 相的尺寸为 $r = 139 \pm 39$ nm, 延长时效时间至 200 h 和 500 h 时, γ' 相尺寸增大到 184 ± 57 nm 和 254 ± 45 nm. 当 Ti/Nb/Ta 以等物质的量匹配转变为 Ti/Nb 和

Ti/Ta 以等物质的量匹配时, S2-TN 和 S3-TT 合金中的 γ' 相尺寸在长期时效的每个阶段基本相当, 如 500 h 时效后的 γ' 相尺寸分别为 236 ± 53 nm 和 230 ± 60 nm (图 4(c-2), (c-3)). 图 5 给出了这 3 个合金在时效过程中 γ' 相尺寸随时效时间的变化, 可以看出 γ' 相尺寸都会随时效时间延长而增大, 且 S1-TNT 合金中 γ' 相粗化较其他两个合金快. 此外, 图 5 也给出了 γ' 相的体积分数随时效时间的变化, 短时间时效时, γ' 相的体积分数略有增加, 但当时效时间超过 100 h 后, 体积分数基本保持不变; 这与 Philippe-Voorhees 粒子粗化理论 [33,34] 相一致, 即在高温合金中与基体共格的 γ' 相通常是通过 γ' 相之间聚集的方式发生粗化, 在这个过程中 γ' 相的体积分数基本上保持不变. 其中, S3-TT 合金中 γ' 相的体积分数最高, 时效 500 h 时, f 约为 66%, 而 S1-TNT 和 S2-TN 合金中 γ' 相的体积分数 f 分别约为 61% 和 53%. 并且, 为了进一步表征 γ/γ' 共格组织中的元素分布, 采用 STEM-EDS 对长期时效 500 h 后的 S2-TN 合金进行了能谱分析, 如图 6 所示. 可以看出, 立方 γ' 相中富含 Ni, Al, Ti, Nb 元素, 而 Co, Cr 和 Mo 元素更多偏聚于 FCC- γ 基体中.

在 900 °C 长期时效 500 h 后, 除了晶内 γ' 相的粗化外, 在晶界处的组织形貌也发生了明显地变化, 如图 7 所示. 从图 7 可以看出, S1-TNT 和 S2-TN 合金中, 在晶界附近析出了细针状或长条状粒子以及块状粒子 (图 7(a), (b)), 而 S3-TT 合金的晶界处只存在粗化的 γ' 相, 无其他粒子析出 (图 7(c)). 为进一步验证 S1-TNT 和 S2-TN 合金中晶界处析出粒子的晶体结构, 对 S1-TNT 合金进行了 TEM 表征, 如图 8(a) 所示, 通过标定选区电子衍射花样

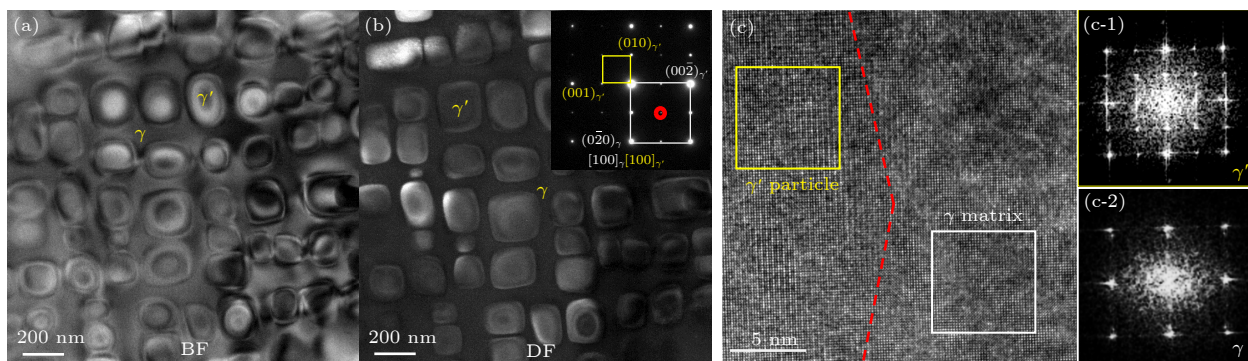


图 3 $\text{Co}_{8.5}\text{Ni}_4\text{Al}_{1.5}\text{Mo}_{1.0}\text{Cr}_{0.5}(\text{Ti}/\text{Ta})_{0.5}$ 合金 (S3-TT) 时效 50 h 后的 TEM 结果 (a) TEM 明场 (BF) 像; (b) TEM 暗场 (DF) 像; (c) TEM 高分辨 (HRTEM) 像及其对应的 FFT 图谱

Fig. 3. TEM characterization of 50 h aged $\text{Co}_{8.5}\text{Ni}_4\text{Al}_{1.5}\text{Mo}_{1.0}\text{Cr}_{0.5}(\text{Ti}/\text{Ta})_{0.5}$ alloy (S3-TT): (a) The bright-field (BF) image; (b) the corresponding dark-field (DF) image; (c) the HRTEM image and FFT patterns.

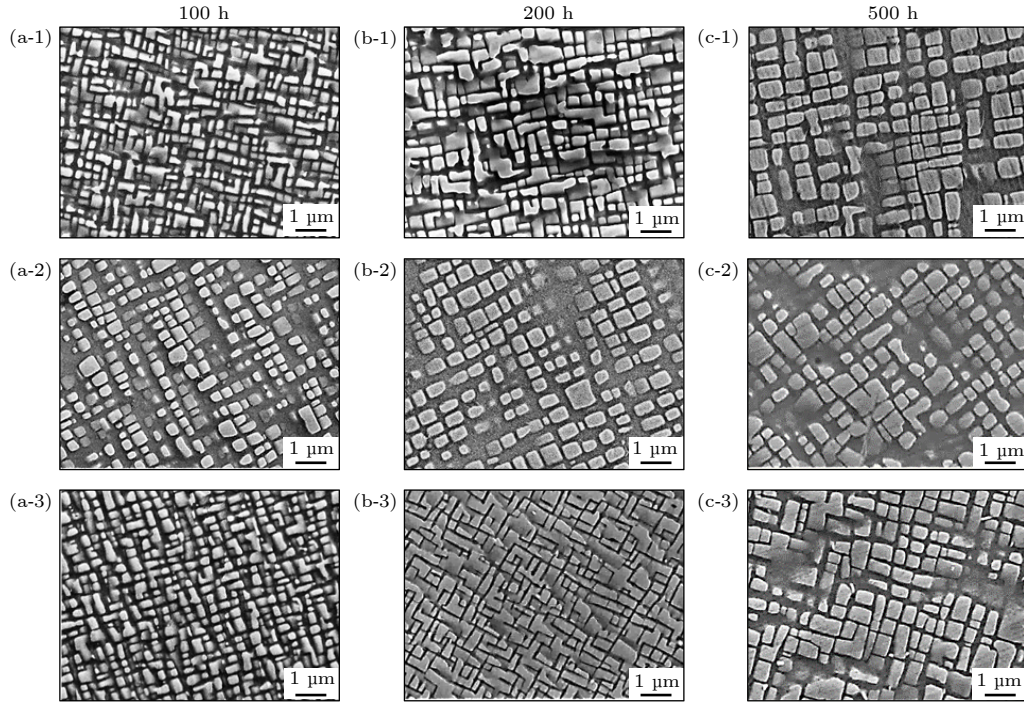


图 4 设计的 3 种合金在 900 °C 长期时效过程中 γ/γ' 共格组织形貌演变 (a-1)–(c-1) S1-TNT 时效 100, 200, 500 h; (a-2)–(c-2) S2-TN 时效 100, 200, 500 h; (a-3)–(c-3) S3-TT 时效 100, 200, 500 h

Fig. 4. Microstructural evolutions with the aging time at 900 °C of the three alloys: (a-1)–(c-1) Aged S1-TNT for 100, 200, and 500 h, respectively; (a-2)–(c-2) aged S2-TN for 100, 200, and 500 h, respectively; (a-3)–(c-3) aged S3-TT for 100, 200, and 500 h, respectively.

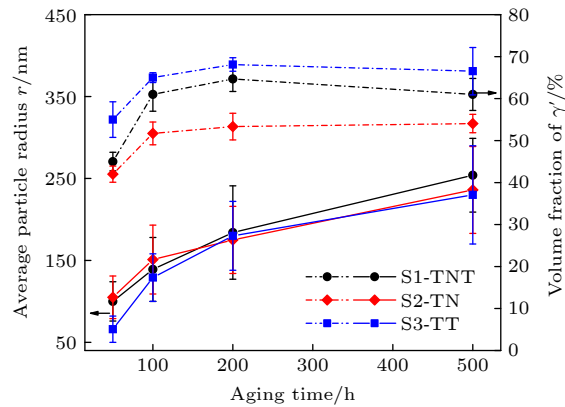


图 5 3 种合金在 900 °C 长期时效时 γ' 相的尺寸 r 和体积分数 f 的变化

Fig. 5. Variations of particle size r and volume fraction f of γ' precipitates with the aging time at 900 °C in the designed alloys.

可知, 针状析出粒子的晶体结构为六方结构, 点阵常数 $a = 0.511$ nm 和 $c = 0.420$ nm. EPMA 结果 (图 9) 进一步表明该针状和长条状粒子富集 Mo, Nb, Ta 元素, 尤其 Mo 元素; 测得该相的平均成分为 $\text{Co}_{57.03}\text{Ni}_{18.85}\text{Al}_{1.54}\text{Ti}_{1.78}\text{Nb}_{5.40}\text{Ta}_{2.61}\text{Cr}_{1.59}\text{Mo}_{11.20}$ (原子百分含量), 其中 (Co/Ni) 与 (Mo/Ti/Nb/Ta/Al) 比值为 76:22, 接近 3:1, 表明它是具

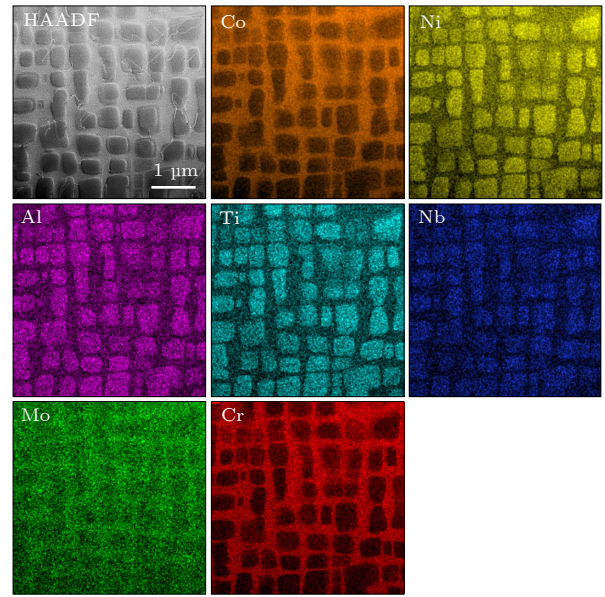


图 6 $\text{Co}_{8.5}\text{Ni}_4\text{Al}_{1.5}\text{Mo}_{1.0}\text{Cr}_{0.5}(\text{Ti/Nb})_{0.5}$ 合金 (S2-TN) 在 900 °C/500 h 长期时效后 γ/γ' 共格组织中的元素分布

Fig. 6. Elemental distribution in the γ/γ' coherent microstructure of 500 h aged $\text{Co}_{8.5}\text{Ni}_4\text{Al}_{1.5}\text{Mo}_{1.0}\text{Cr}_{0.5}(\text{Ti/Nb})_{0.5}$ alloy (S2-TN) at 900 °C with STEM-EDS.

有六方结构的 $\chi\text{-Co}_3\text{Mo}$ 相. 此外, 在该相周围也出现了少量颗粒状相, 通过标定选区电子衍射谱可以知道 (图 8(b)), 其晶体结构为六方结构, 点阵常数

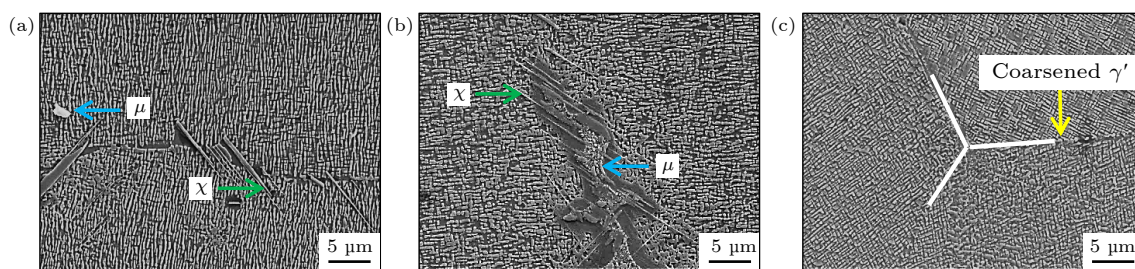


图 7 设计的 3 种合金 900 °C 时效 500 h 后晶界处的微观组织 (a) S1-TNT; (b) S2-TN; (c) S3-TT

Fig. 7. SEM observations on the microstructure on the grain boundaries in 500 h aged alloys at 900 °C: (a) S1-TNT; (b) S2-TN; (c) S3-TT.

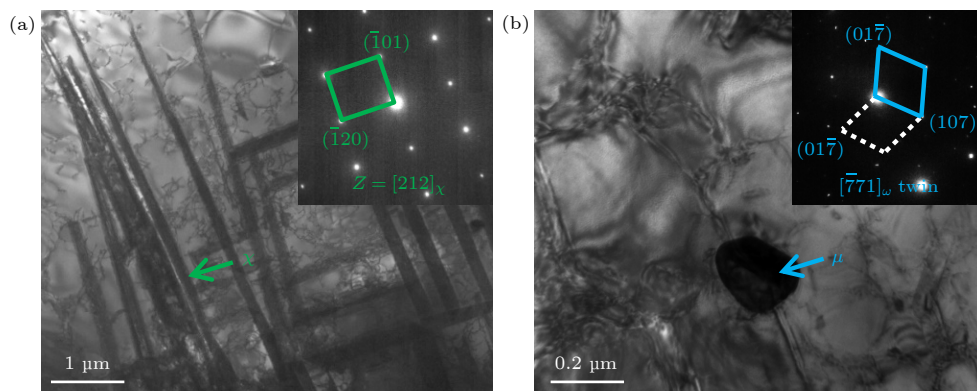


图 8 $\text{Co}_{8.5}\text{Ni}_4\text{Al}_{1.5}\text{Mo}_{1.0}\text{Cr}_{0.5}(\text{Ti}/\text{Nb}/\text{Ta})_{0.5}$ 合金 (S1-TNT) 900 °C 时效 500 h 后晶界处析出相的 TEM 暗场 (DF) 像及其对应的 SAED 花样

Fig. 8. TEM dark-field (DF) images and the corresponding SAED patterns of precipitated phases on grain boundaries in 500 h aged $\text{Co}_{8.5}\text{Ni}_4\text{Al}_{1.5}\text{Mo}_{1.0}\text{Cr}_{0.5}(\text{Ti}/\text{Nb}/\text{Ta})_{0.5}$ alloy (S1-TNT) at 900 °C.

$a = 0.448 \text{ nm}$ 和 $c = 2.391 \text{ nm}$. 该相更加富集 Ti, Nb, Ta 元素, 且其平均成分为 $\text{Co}_{35.91}\text{Ni}_{15.72}\text{Al}_{3.21}\text{Ti}_{5.23}\text{Nb}_{17.67}\text{Ta}_{13.42}\text{Cr}_{2.62}\text{Mo}_{6.23}$ (原子百分数), 其中 (Co/Ni) 与 (Mo/Ti/ Nb/Ta) 比值为 52:43, 接近 $\mu\text{-(Co, Ni)}_7(\text{Mo, Ti, Nb, Ta})_6$ 相的成分, 故为具有六方结构的 $\mu\text{-Co}_7\text{Mo}_6$ 相. 因此, 在 500 h 长期时效的过程中, S3-TT 合金中 γ/γ' 共格组织的稳定性明显高于其他两个合金.

3.3 性能测试

对不同时效状态下的 3 种合金进行了显微维氏硬度测试, 图 10(a) 给出了 3 种合金的显微硬度 (HV) 随时效时间的变化. 可以看出, 固溶态时, 3 种合金具有最低的硬度, 约为 267 HV; 时效 50 h 后, 各合金都表现出最高的硬度值 (290—296 HV), 随着时效时间的延长, 合金的硬度略有降低; 时效 500 h 后, S3-TT 合金表现出最高的硬度, 约为 285 HV, 略高于其他两个合金 (约为 275 HV), 这是由于 S3-TT 合金中的 γ' 相具有最小的粒子尺寸 (约为 230 nm) 和最大的体积分数 (f

约为 66%), 并且晶界上也无其他第二相析出. 这也表明 S3-TT 合金中 γ/γ' 共格组织具有最高的组织稳定性.

此外, 还对 3 种合金进行了密度测试, 结果如图 10(b) 所示, S1-TNT, S2-TN 和 S3-TT 合金的密度分别为约 8.48, 8.27 和 8.57 g/cm^3 , 远低于 Co 基传统合金和 γ/γ' 新型 Co-Al-W 基高温合金的密度, 如 Haynes 188 ($\text{Co-22Ni-22Cr-14W-3Fe-0.1C}$, 质量分数) 合金的密度为 8.98 g/cm^3 [35], MarM-302 ($\text{Co-21.5Cr-10W-9Ta-0.85C-0.2Zr-0.005B}$, 质量分数) 的密度为 9.21 g/cm^3 [35], Co-9.2Al-9.8W 合金的密度为 9.54 g/cm^3 [13]. 并且, S3-TT 合金的密度与已报道的无 W 系列的 Co-30Ni-10Cr-10Al-5Mo-2Ta-2Ti (10Cr2Ta2Ti) 合金的密度 (约为 8.41 g/cm^3) 相当 [36]; 但 S3-TT 合金中 γ' 相在时效 50 h 后的尺寸 ($r = 77\text{—}109 \text{ nm}$) 明显比 10Cr2Ta2Ti 合金中更小 ($r = 125\text{—}150 \text{ nm}$). 因此, 在确保 Co 基高温合金兼具低密度和高 γ/γ' 组织稳定性时, 需要合理调控各合金化元素之间的匹配.

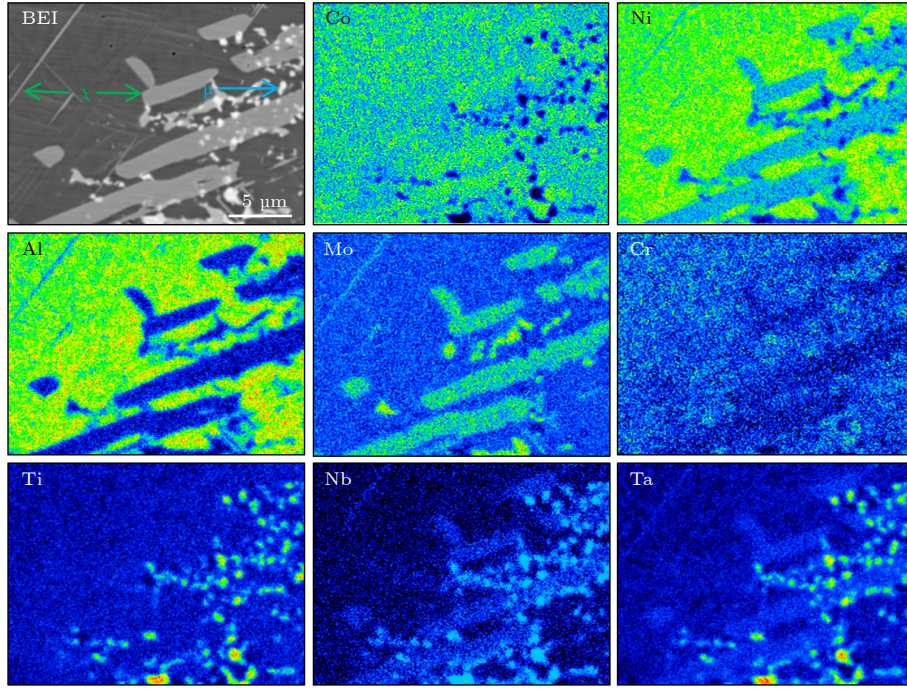


图 9 500 h 时效后 $\text{Co}_{8.5}\text{Ni}_4\text{Al}_{1.5}\text{Mo}_{1.0}\text{Cr}_{0.5}(\text{Ti}/\text{Nb}/\text{Ta})_{0.5}$ 合金 (S1-TNT) 晶界处的元素分布图

Fig. 9. Elemental distribution on the grain boundaries in 500 h aged $\text{Co}_{8.5}\text{Ni}_4\text{Al}_{1.5}\text{Mo}_{1.0}\text{Cr}_{0.5}(\text{Ti}/\text{Nb}/\text{Ta})_{0.5}$ alloy (S1-TNT) mapped with EPMA.

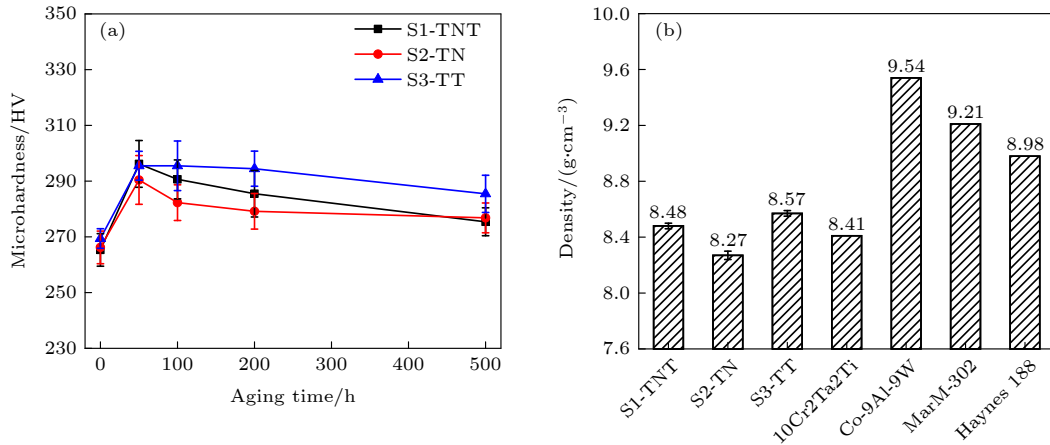


图 10 3 种合金在 900 °C 时效时显微硬度随时间的变化 (a) 及合金的密度 (b)

Fig. 10. Variation of microhardness of the 900 °C-aged alloys with the aging time (a) and their densities (b).

4 分析讨论

表 1 列出了 3 种合金时效 50 h 后两共格相的点阵常数和点阵错配度, 可以看出, Ti/Nb/Ta 共同合金化的 S1-TNT 合金中 γ/γ' 的点阵错配度 $\varepsilon \approx 0.34\%$, 而当 Ti/Nb 和 Ti/Ta 以等物质的量匹配时, 错配度均略有下降, 分别为 $\varepsilon \approx 0.27\%$ 和 $\varepsilon \approx 0.29\%$. 整体来说, 这 3 个合金的 γ/γ' 点阵错配度变化不大, 均在形成方形 γ' 相所需求的错配度范围之

内 (0.2%—0.6%)^[13,14], 故 3 种合金中 γ' 相的立方形貌无明显差异. 此外, 由于 γ/γ' 点阵错配度是 γ' 相长大的驱动力^[37–39], 则大的错配度势必会加速 S1-TNT 合金中 γ' 相的粗化. 由于长期时效过程中 γ' 相的体积分数基本上保持不变, 则在多组元合金体系中, 采用 Philippe-Voorhees 等提出的经典 Ostwald 熟化理论对 γ' 相的粗化行为进行预测^[34,40], 可用如下方程描述:

$$r^3(t) - r^3(t_0) = K \times (t - t_0), \quad (1)$$

其中, $r(t)$ 和 $r(t_0)$ 分别代表时效时间 t 和 $t_0 = 50$ h 时对应的 γ' 相的尺寸, K 为粗化速率常数. 图 11 给出了 3 种合金中 γ' 相尺寸 $r^3(t)$ 随时效时间的变化, 并对其进行了线性拟合. 可知, Ti/Nb/Ta 以等物质的量匹配的 S1-TNT 合金中 γ' 相的粗化速率常数 $K = 9.52 \text{ nm}^3/\text{s}$, 而当 Ti/Nb 和 Ti/Ta 以等物质的量匹配时, S2-TN 和 S3-TT 合金中 γ' 相的粗化速率略有减小, 其粗化速率常数分别为 $7.24 \text{ nm}^3/\text{s}$ 和 $7.20 \text{ nm}^3/\text{s}$. 3 种合金在 900°C 下 γ' 相的粗化速率明显低于现已报道的典型高密度 Co-Al-W 基高温合金, 如 Co-7Al-7W-2Ta-4Ti ($K = 25.60 \text{ nm}^3/\text{s}$) 和 Co-7Al-6W-2Ta-4Ti-1Mo ($K = 24.70 \text{ nm}^3/\text{s}$) 合金^[41]. 由此, 3 种合金具有更高的 γ/γ' 共格组织稳定性, 尤其 Ti/Ta 以等物质的量比例添加的 S3-TT 合金由于长期时效后晶界处没有其他第二相析出, 具有最佳的 γ/γ' 共格组织稳定性, 且 γ' 相在 900°C 长期时效时具有最慢的粒子粗化速率.

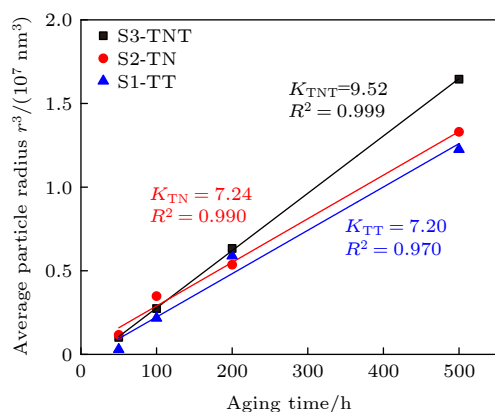


图 11 设计的 3 种合金在 900°C 时效过程中 γ' 相的尺寸 r^3 随时效时间 t 的变化

Fig. 11. Variation of the average particle size r^3 with the aging time at 900°C in the three designed alloys.

5 结 论

本工作利用团簇成分式方法在无 W 的 Co-Ni-Al-Mo-Cr-Ti/Nb/Ta 体系中设计了系列 Co 基高温合金 $\text{Co}_{8.5}\text{Ni}_4\text{Al}_{1.5}\text{Mo}_{1.0}\text{Cr}_{0.5}(\text{Ti/Nb/Ta})_{0.5}$, 并研究了改变 Ti/Nb/Ta 元素对 γ/γ' 共格组织在 900°C 长期时效时热稳定性的影响. 获得的主要结论如下.

1) 当 Ti/Nb/Ta (S1-TNT), Ti/Nb (S2-TN) 和 Ti/Ta (S3-TT) 以等物质的量比例匹配时, 3 种

合金的微观组织均表现为方形 γ' 相在 FCC- γ 基体上共格析出, 这主要归因于 3 种合金均具有适中的 γ/γ' 点阵错配度 ($\varepsilon = 0.27\% - 0.34\%$); 并且在 900°C 长期时效过程中, 3 种合金中 γ' 相的粗化较慢, 其中 S3-TT 合金中 γ' 相在时效 50 h 和 500 h 后的尺寸分别约为 66 nm 和 230 nm, 具有最低的粗化速率 ($K = 7.20 \text{ nm}^3/\text{s}$), 表现出最佳的 γ/γ' 共格组织稳定性, 而 S1-TNT 合金的 γ' 相粗化较快 ($K = 9.52 \text{ nm}^3/\text{s}$), 这是由于后者的点阵错配度 ($\varepsilon \approx 0.34\%$) 略高于前者 ($\varepsilon \approx 0.29\%$).

2) 900°C 长期时效 500 h 后, S1-TNT 和 S2-TN 合金在晶界处析出了针状 χ -(Co, Ni)₃(Mo, Ti, Nb, Ta) 相和颗粒状 μ -(Co, Ni)₇(Ti, Nb, Ta)₆ 相; 而在 S3-TT 合金中无其他第二相析出, γ/γ' 共格组织展现出最佳的稳定性且该合金在时效过程中具有最高的硬度 (285 HV—296 HV), 并且硬度几乎不随时效时间发生变化.

参考文献

- [1] Meyers M A, Chawla K K 2008 *Mechanical Behavior of Materials* (2nd Ed.) (New York: Cambridge University Press) p1
- [2] Gleiter H, Hornbogen E 1968 *Mater. Sci. Eng.* **2** 285
- [3] Reed R C 2006 *The Superalloys: Fundamentals and Applications* (Cambridge: Cambridge University Press) p19
- [4] Kobayashi S, Tsukamoto Y, Takasugi T, Chinen H, Omori T, Ishida K, Zaefferer S 2009 *Intermetallics* **17** 1085
- [5] Tsukamoto Y, Kobayashi S, Takasugi T 2010 *Mater. Sci. Forum.* **654** 448
- [6] Lass E A, Williams M E, Campbell C E, Moon K W, Kattner U R 2014 *J. Phase Equilib. Diffus.* **35** 711
- [7] Lass E A, Grist R D, Williams M E 2016 *J. Phase Equilib. Diffus.* **37** 387
- [8] Bauer A, Neumeier S, Pyczak F, Göken M 2010 *Intermetallics* **63** 1197
- [9] Chen Y, Wang C, Ruan J, Omori T, Kainuma R, Ishida K, Liu X 2019 *Acta Mater.* **170** 62
- [10] Ng D S, Chung D W, Toinin J P, Seidman D N, Dunand D C, Lass E A 2020 *Mater. Sci. Eng. A* **778** 139108
- [11] Pandey P, Makineni S K, Samanta A, Sharma A, Das S M, Nithin B, Srivastava C, Singh A K, Raabe D, Gault B, Chattopadhyay K 2019 *Acta Mater.* **163** 140
- [12] Pyczak F, Bauer A, Göken M, Lorenz U, Neumeier S, Oehring M, Paul J, Schell N, Schreyer A, Stark A, Symanzik F 2015 *J. Alloy. Compd.* **632** 110
- [13] Feng G, Li H, Li S S, Sha J B 2012 *Scr. Mater.* **67** 499
- [14] Liu X, Chen Z, Chen Y, Yang S, Pan Y, Lu Y, Qu S, Li Y J, Yang Y S, Wang C 2021 *Mater. Lett.* **284** 128910
- [15] Vorontsov V A, Barnard J S, Rahman K M, Yan H Y, Midgley P A, Dye D 2016 *Acta Mater.* **120** 14
- [16] Tian L Y, Lizárraga R, Larsson H, Holmström E, Vitos L 2017 *Acta Mater.* **136** 215
- [17] Naghavi S S, Hegde V I, Wolverson C 2017 *Acta Mater.* **132**

- [18] Neumeier S, Rehman H U, Neuner J, Zenk C H, Michel S, Schuwalow S, Rogal J, Drautz R, Göken M 2016 *Acta Mater.* **106** 304
- [19] Liu X J, Yu Y, Liu Y H, Huang W L, Lu Y, Guo Y H, Wang C P 2017 *J. Phase Equilib. Diffus.* **38** 733
- [20] Wang C, Zhao C, Lu Y, Li T, Peng D, Shi J, Liu X 2015 *Mater. Chem. Phys.* **162** 555
- [21] Ruan J J, Wang C P, Yang S Y, Omori T, Yang T, Kimura Y, Liu X J, Kainuma R, Ishida K 2016 *J. Alloy. Compd.* **664** 141
- [22] Wang C P, Yang S, Yang S Y, Wang D, Ruan J J, Li J, Liu X J 2015 *J. Phase Equilib. Diffus.* **36** 592
- [23] Ruan J, Xu W, Yang T, Yu J, Yang S, Luan J, Omori T, Wang C, Kainuma R, Ishida K, Liu C T, Liu X 2020 *Acta Mater.* **186** 425
- [24] Su Y J, Fu H D, Bai Y, Jiang X, Xie J X 2020 *Acta. Metall. Sin.* **56** 1313 (in Chinese) [宿彦京, 付华栋, 白洋, 姜雪, 谢建新 2020 *金属学报* **56** 1313]
- [25] Li W, Li L, Wei C, Zhao J C, Feng Q 2021 *J. Mater. Sci. Technol.* **80** 139
- [26] Wang Q, Zha Q F, Liu E X, Dong C, Wang X J, Tan C X, Ji 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, 冀春俊 2012 *金属学报* **48** 1201]
- [27] 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]
- [28] Zhang Y, Wang Q, Dong H G, Dong C, Zhang H Y, Sun X F 2018 *Acta Metall. Sin. -Engl. Lett.* **31** 127
- [29] Chen C, Wang Q, Dong C, Zhang Y, Dong H 2020 *Sci. Rep.* **10** 1
- [30] Makineni S K, Samanta A, Rojhirunsakool T, Alam T, Nithin B, Singh A K, Banerjee R, Chattopadhyay K 2015 *Acta Mater.* **97** 29
- [31] Zhang J, Huang T, Cao K, Chen J, Zong H, Wang D, Zhang J, Zhang J, Liu L 2021 *J. Mater. Sci. Technol.* **75** 68
- [32] Yang T, Zhao Y L, Tong Y, Jiao Z B, Wei J, Cai J X, Han X D, Chen D, Hu A, Liu C T 2018 *Science* **362** 933
- [33] Kim K, Voorhees P W 2018 *Acta Mater.* **152** 327
- [34] Orthacker A, Haberfehlner G, Taendl J, Poletti M C, Sonderegger B, Kothleitner G 2018 *Nat. Mater.* **17** 1101
- [35] Sims C T, Stoloff N S, Hagel W C 1987 *Superalloy II* (New York: John Wiley & Sons Inc) p1
- [36] Nithin B, Samanta A, Makineni S K, Alam T, Pandey P, Singh A K, Banerjee R, Chattopadhyay K 2017 *J. Mater. Sci.* **52** 11036
- [37] Wang Q, Li Z, Pang S, Li X, Dong C, Liaw P K 2018 *Entropy* **20** 878
- [38] Yoo Y S, Yoon D Y, Henry M F 1995 *Met. Mater.* **1** 47
- [39] Zenk C H, Neumeier S, Stone H J, Göken M 2014 *Intermetallics* **55** 28
- [40] Philippe T, Voorhees P W 2013 *Acta Mater.* **61** 4237
- [41] Zhou H J, Xue F, Chang H, Feng Q 2018 *J. Mater. Sci. Technol.* **34** 799

Design of cuboidal γ/γ' coherent microstructure and its stability in low-density Co-Ni-Al-Mo-Cr-Ti/Nb/Ta superalloys*

Lü Meng-Tian Li Jin-Lin Sun Jiu-Dong Wang Zhen-Hua
Wang Qing[†] Dong Chuang

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

Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

(Received 31 December 2021; revised manuscript received 12 February 2022)

Abstract

Co-base superalloys generally have high strengths, good oxidation- and corrosion-resistances, as well as excellent creep-resistant properties at high temperatures (HTs), which are ascribed to the coherent precipitation of cuboidal γ' phase into face-centered-cubic (FCC) γ matrix induced by co-alloying of multiple elements. However, the cuboidal γ/γ' coherent microstructure is liable to be destabilized after a long-time aging at HTs in Co-base superalloys. In the present work, the cluster formula is used to design a series of low-density Co-base superalloys with the composition of $[\text{Al}-(\text{Co}_8\text{Ni}_4)]((\text{Al}_{0.5}(\text{Ti}/\text{Nb}/\text{Ta})_{0.5}\text{Mo}_{0.5})(\text{Mo}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Co}_{0.5}))$ ($=\text{Co}_{8.5}\text{Ni}_4\text{Al}_{1.5}\text{Mo}_{1.0}\text{Cr}_{0.5}(\text{Ti}/\text{Nb}/\text{Ta})_{0.5}$). Alloy ingots are prepared by arc melting under an argon atmosphere, and are solid-solutionized at 1300 °C for 15 h and then aged at 900 °C for up to 500 h. Microstructural characterizations and mechanical properties of these alloys in different aged states are obtained by using XRD, SEM, EPMA, TEM, and HV. It is found that all these alloys with Ti/Nb/Ta, Ti/Nb, and Ti/Ta in an equi-molar mixing have a special coherent microstructure with cuboidal γ' phase uniformly-precipitated into the γ matrix, which is contributed to the moderate lattice misfit of γ/γ' (0.27%–0.34%). Moreover, these cuboidal γ' phase are coarsened slowly during aging, in which the microhardness does not vary obviously with aging time (275 HV–296 HV). Especially, the alloy with $(\text{Ti}/\text{Ta})_{0.5}$ exhibits the highest γ/γ' microstructural stability with a slow coarsening rate after aging 500 h, and no other second phases appear near the grain boundaries. While needle and bulk particles would precipitate on grain boundaries in other alloys after 500 h-aging.

Keywords: Co-base superalloys, coherent microstructure, γ' phase coarsening, the second precipitated phases

PACS: 81.40.-z, 81.05.Zx, 68.35.bd

DOI: 10.7498/aps.71.20212444

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 91860108, U1867201) and the Key Discipline and Major Project of Dalian Science and Technology Innovation Foundation, China (Grant No. 2020JJ25CY004)

[†] Corresponding author. E-mail: wangq@dlut.edu.cn