

Ni 含量对 Co-Al-W 基高温合金组织的影响

周碧轩¹, 刘丽荣¹, 杨彦红², 于金江²

(1. 沈阳工业大学材料科学与工程学院, 辽宁沈阳 110870; 2. 中科院沈阳金属研究所, 辽宁沈阳110016)

摘要: 以四种不同Ni含量 (20/25/28/30 wt.%) 的Co-Al-W基高温合金为研究对象, 利用场发射电镜观察合金铸态、固溶态及时效态的显微组织, 分析Ni含量对合金组织演化的影响。结果表明, 铸态下四种合金中除了含有 γ 和 γ' 相以外, 都含有 β - (CoAl) 相和以 Co_3Ta 为基的固溶体相。Ni可以提高合金 γ/γ' 两相的错配度绝对值, 随着Ni含量的增加, 铸态合金中的 γ' 相立方度均增加。时效处理后, 低Ni含量的合金 γ' 相形貌从圆形转变为不规则形状; 高Ni含量的合金 γ' 相转变为规则且具有方向性, 均产生粗化行为。

关键词: Ni含量; Co-Al-W基高温合金; 显微组织; γ' 相

传统钴基高温基合金的主要强化方式为碳化物强化和固溶强化, 由于其高温强度和承温能力显著低于第二相强化的Ni基高温合金, 从而限制了其在高温环境中的应用。2006年, 日本Stao^[1]课题组在Co-Al-W基高温合金中发现了类似于Ni基高温合金中的 $\gamma + \gamma'$ 两相结构, 形成了具有L12面心立方结构的 γ' 相 $\text{Co}_3(\text{Al}, \text{W})$, 然而相比于Ni基高温合金, Co-Al-W基合金中的 γ' 相溶解温度较低, γ/γ' 两相组织无法在较高温度下稳定存在; 此外, $\gamma - \gamma'$ 两相区较窄^[2], 易形成 $\mu - \text{Co}_7\text{W}_6$ 、 $\beta - \text{CoAl}$ 和 $\text{D}_{019} - \text{Co}_3\text{W}$ 等二次相, 从而影响合金的稳定性, 限制其在高温环境下的应用^[3]。合金化是改善合金组织和性能的有效途径, 不同的合金元素对Co-Al-W基合金的综合性能的影响存在着较大的差异, 例如加入Ta、Ti、Nb、Ni等^[4-7]不同程度地提高 γ' 相溶解温度, 但是也降低合金的固相线温度。有研究表明^[8], Ni在提高 γ' 相溶解温度的同时, 还可以扩大 γ/γ' 两相区, 减少二次有害相的析出同时并不影响Co-Al-W合金的固相线温度, 最终达到提高合金组织稳定性和高温性能的目的。但是, 目前关于Ni对Co-Al-W合金的组织影响的相关研究甚少, 且主要为Co-Al-W-xNi四元合金^[3, 9], 并且添加Ni元素含量差较大 (15%~45%, 质量分数, 以下同)。

本试验以不同Ni含量 (20%~30%) 的Co-Al-W基多元高温合金为研究对象, 通过分析铸态以及热处理过程中的显微组织, 研究Ni对合金的显微组织的影响, 为进一步优化合金成分设计提供理论依据。

1 试验材料与方法

利用真空感应炉熔炼不同Ni含量的母合金, 合金成分如表1所示。利用高温梯度定向凝固炉制备Co-Al-W基定向高温合金试棒。四种合金分别被定义为20Ni、25Ni、28Ni和30Ni合金。利用差热分析仪对合金进行DTA测试, 根据合金在升温及降温过程中的DTA曲线及金相法测量合金的初熔温度, 制定热处理制度 (表2), 并对试样进行相应的热处理。金相试样腐蚀方法为电解腐蚀, 腐蚀剂成分为 $\text{H}_3\text{PO}_4 : \text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O} = 42 : 34 : 24$, 电压为5 V, 腐蚀时间为10~15 s。

利用透射电镜确定相的晶体结构和成分, 利用X射线衍射仪分析合金的相组成, 利用扫描电镜 (SEM) 观察铸态、固溶态以及时效态显微组织, 同时利用EDS确定相的元素组成。

作者简介:

周碧轩 (1994-), 女, 硕士生, 主要研究方向: 钴基高温合金。电话: 18640195007, E-mail: bixuan_zhou@163.com

通讯作者:

刘丽荣, 女, 教授。电话: 18642002619, E-mail: lrliu@sut.edu.cn

中图分类号: TG146.1;
TG132.3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2020)
03-0223-05

收稿日期:

2019-09-28 收到初稿,
2019-11-13 收到修订稿。

2 试验结果与分析

2.1 铸态显微组织

为了提高合金中 γ' 相稳定温度,从而提高该合金服役温度,合金中加入了許多促进 γ' 相形成的元素,故该合金的合金化程度较高。图1为四种合金的SEM铸态显微组织。由图可以看出铸态合金显微组织均为枝晶结构,包含枝晶干和枝晶间区域。在枝晶间区域内可以看到许多白亮的共晶包围着黑色大片不规则的相,并且随着合金中Ni含量的增加,黑色块状相的含量逐渐降低。图1左下角小图可以清晰观察到许多 γ/γ' 共晶呈放射状存在,共晶含量受生长速度、温度梯度及合金成分等凝固参数控制。本试验是在相同的凝固条件下进行的,因此共晶的形成主要与合金元素的偏析有关。Ni含量的不同导致元素偏析程度降低进而降低 γ/γ' 共晶的含量。除了 γ/γ' 共晶外,枝晶间区域的大块黑色块状相含量也较高,EDS分析表明黑色块状相为两种不同成分的相,为鉴定两种黑色大块状化合物的种类和成分,进行了以下研究。

图2为两种黑色块状相的SEM图以及其在透射电子显微镜选区电子衍射下的衍射斑点及其对应的面扫描元素分布图。图2b为两块黑色块状化合物的面扫描结果,元素在面扫描中衬度的明暗,反映出了该物相中元素含量的多少,由此可以看出,两相均富含Co元素,而其中一种相富含Ta、W、Mo元素,而另一相富含Al元素。由图2c中的选区电子衍射斑点可以鉴定

出该相为体心立方晶体 β (CoAl)相。这是由于凝固时Al的偏析,基体中过饱和的Al以初生 β 相的形式析出^[10]。同样,图2d中衍射斑点表明该相为富含Ta、W、Mo元素的以 Co_3Ta 为基的固溶体相。

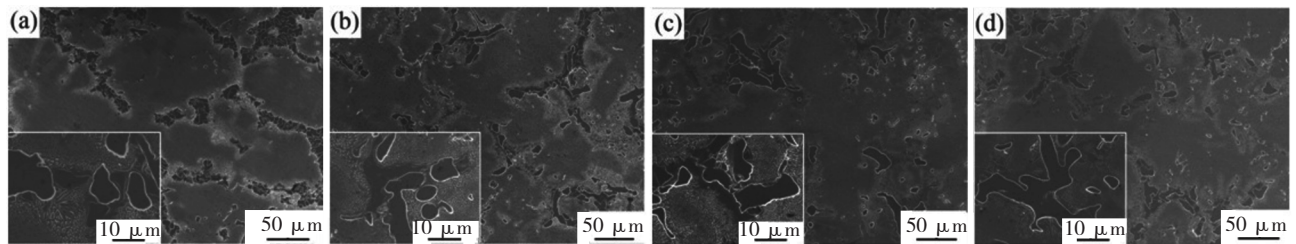
为全面分析合金中的相组成,对四种合金进行了XRD衍射分析,如图3a所示。图中最高的衍射峰为 γ 和 γ' 相衍射峰,确定四种合金铸态组织都分别含有 γ' 相、 γ 相、 β -CoAl相和以 Co_3Ta 为基的固溶体相。由图3b可以看出,该衍射峰峰位存在偏差,Ni元素含量越多的合金峰值越向左偏移。

表1 合金的名义成分
Table 1 Nominal composition of alloys

| 合金 | Al | W | Ni | Cr | Ta | Hf | Ti | C | B | Mo | Co |
|------|----|----|----|----|----|-----|----|------|-------|----|----|
| 20Ni | 4 | 10 | 20 | 5 | 8 | 1.5 | 2 | 0.05 | 0.024 | 5 | 余量 |
| 25Ni | 4 | 10 | 25 | 5 | 8 | 1.5 | 2 | 0.05 | 0.024 | 5 | 余量 |
| 28Ni | 4 | 10 | 28 | 5 | 8 | 1.5 | 2 | 0.05 | 0.024 | 5 | 余量 |
| 30Ni | 4 | 10 | 30 | 5 | 8 | 1.5 | 2 | 0.05 | 0.024 | 5 | 余量 |

表2 合金的热处理制度
Table 2 Heat treatment process of four alloys

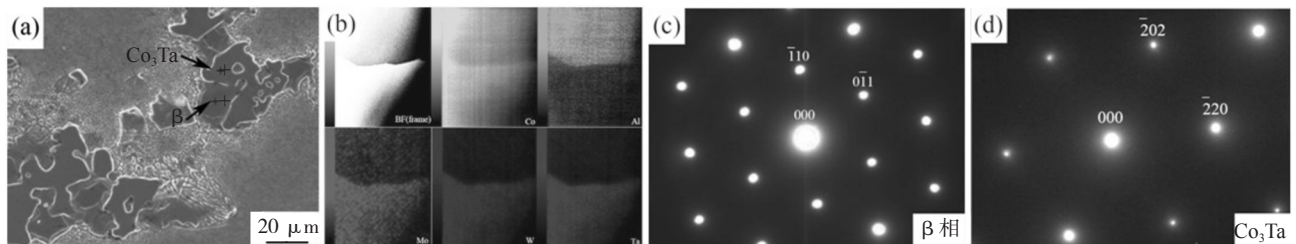
| 合金 | 热处理 |
|------|---|
| 20Ni | 1 230 °C/16 h (A.C.) +1 050 °C/4 h (A.C.) +890 °C/16 h (A.C.) |
| 25Ni | 1 210 °C/16 h (A.C.) +1 050 °C/4 h (A.C.) +890 °C/16 h (A.C.) |
| 28Ni | 1 210 °C/16 h (A.C.) +1 050 °C/4 h (A.C.) +890 °C/16 h (A.C.) |
| 30Ni | 1 220 °C/16 h (A.C.) +1 050 °C/4 h (A.C.) +890 °C/16 h (A.C.) |



(a) 20Ni; (b) 25Ni; (c) 28Ni; (d) 30Ni

图1 四种不同Ni含量合金铸态下显微组织

Fig. 1 Microstructure of four as-cast alloys



(a) 两相SEM扫描图; (b) 两相面扫描图; (c) β 相电子衍射斑点图; (d) Co_3Ta 电子衍射斑点图

图2 20Ni合金中两种块状相的SEM图及其选区电子衍射图和面扫描图

Fig. 2 SEM images of two black phases in 20Ni alloy and their selected area electron diffraction and map scanning diagrams

图4为四种合金的铸态 γ' 相形貌。由图可以看出，20Ni合金 γ' 相粒子十分细小，尺寸约100 nm，呈现出圆形形貌；而25Ni合金 γ' 相粒子较大，并且开始呈现近正方形形貌；28Ni和30Ni合金的 γ' 相较25Ni合金的 γ' 相尺寸差别不大，均约200 nm，但是其立方度随着Ni含量的增加进一步提高。 γ' 相体积分数由80%降低至65%左右。结果表明，添加Ni含量从20%增加到30%的过程中， γ' 相的形态立方度增高，尺寸增大，但体积分数降低。

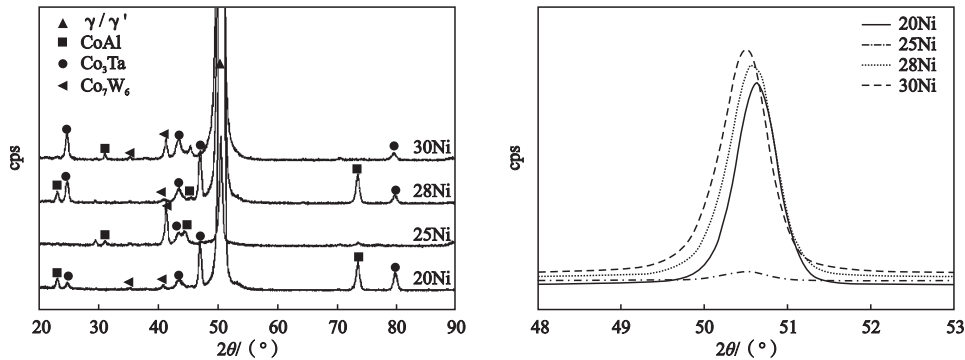
2.2 热处理态显微组织

2.2.1 固溶处理后的显微组织

图5为四种合金经过固溶处理后的显微组织，固溶处理后的 γ/γ' 共晶组织大部分回溶到基体中，枝晶间偏析明显减弱，这意味着合金元素充分扩散使合金成分

均匀化，而枝晶间区域的 β 相基本回溶。Co₃Ta未能全部回溶，呈岛状分布于基体中。由于固溶处理后，基体中的W处于过饱和状态，导致基体中析出大量针状相。因为其富含Co、W等元素的金属间化合物，基于EDS分析结果及相关文献[11]，认定针状相为 μ (Co₇W₆) 相，其过饱和的基体是引起二次相析出的重要原因。

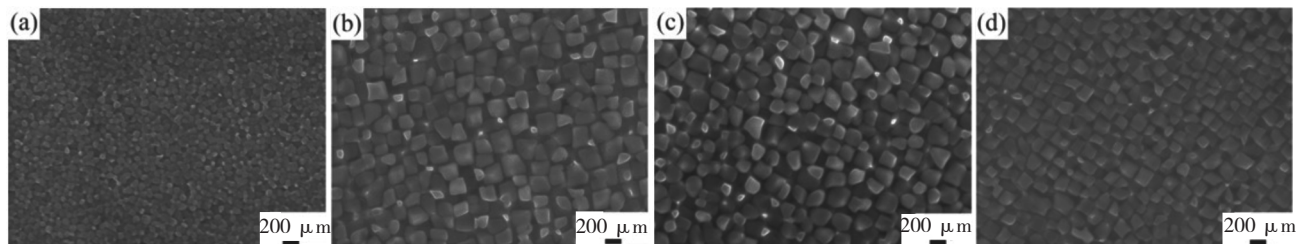
图6为四种合金经过固溶处理后枝晶干的 γ' 相形貌，从图6a可知20Ni合金的 γ' 相粒子十分细小，尺寸约30 nm，并趋于圆形。图6b中25Ni合金的 γ' 相较20Ni合金稍大一些，约50 nm，并且具有一定的立方度。随着合金的Ni含量的增加，图6c、d的 γ' 相体积逐渐增大，约70 nm，立方度逐渐增加，但是整体 γ' 相立方度依然很低并趋于圆形。在固溶处理过程中， γ' 相从长方形逐渐向球形转变，其尺寸较铸态 γ' 相减小。



(a) 四种合金X射线衍射分析图 (b) 四种合金 γ/γ' 衍射峰放大图

图3 四种合金的铸态X射线衍射图

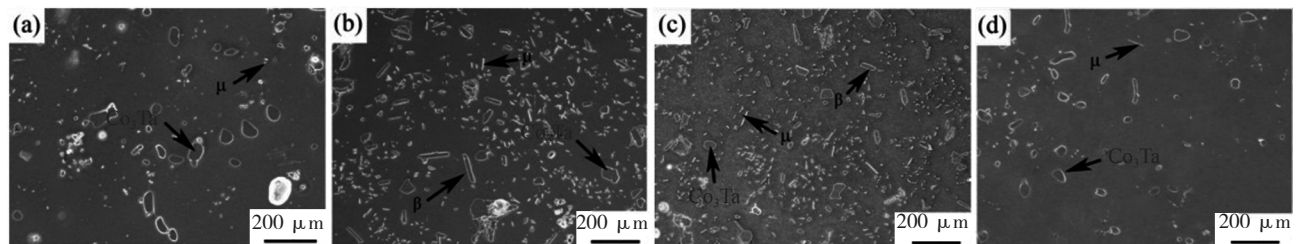
Fig. 3 XRD spectra of four as-cast alloys



(a) 20Ni; (b) 25Ni; (c) 28Ni; (d) 30Ni

图4 四种合金铸态 γ' 相形貌

Fig. 4 Morphology of γ' phase four as-cast alloys



(a) 20Ni; (b) 25Ni; (c) 28Ni; (d) 30Ni

图5 四种合金固溶处理后的显微组织

Fig. 5 Microstructure of four solution treated alloys

2.2.2 时效处理后的显微组织

图7为四种合金经固溶+时效处理后的显微组织。经时效处理后，四种合金的 γ' 相形貌有明显差异。图7a中20Ni合金中相邻 γ' 相连接合并，形貌变得不规则， γ 基体通道十分窄小， γ' 相体积分数极高，产生了严重粗化的现象， γ' 相尺寸达400 nm。而图7b中25Ni合金中 γ' 相数量有所减少，尺寸略微增大，约450 nm，相体积分数较20Ni有所降低，约从83%降低为78%，同时可以看到 γ' 相的边缘。图7c中28Ni合金中 γ' 相有明显边界， γ' 相体积分数降低至73%， γ 基体通道变宽。图7d中 γ' 相立方度提升并具有方向性， γ 基体通道进一步变宽， γ' 相体积分数约为70%。由此可见，Ni元素增加了基体对 γ' 相的溶解度。低Ni合金的 γ' 相长大速度最大。

γ' 相形貌与 γ/γ' 相界面密切相关， γ' 相形貌取决于弹性应变能与界面能。当错配度绝对值较低时，界面能则会占主要部分，在同等体积下 γ' 相沉淀倾向于减小其面积而呈球形。当错配度绝对值越高时，

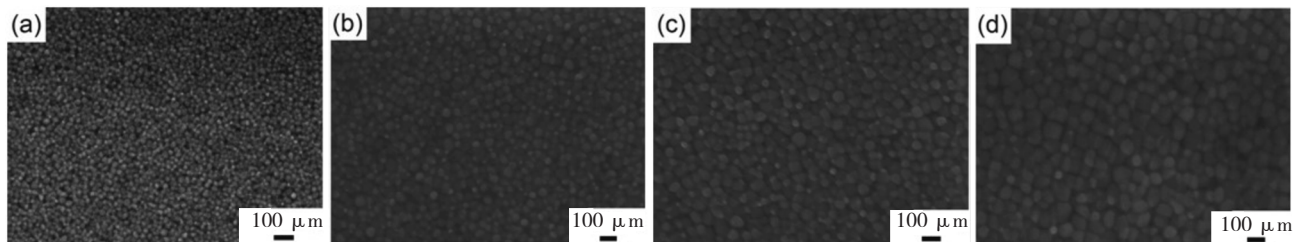
合金中弹性应变能占主要部分，由于晶体存在各向异性，而 $\langle 001 \rangle$ 取向的弹性模量最低，因此，在同等面积下第二相沉淀倾向于减小其体积而呈立方体形状。由图3可以看出，在XRD分析图中， γ/γ' 峰值有偏差，相较于20Ni合金，25Ni合金、28Ni合金和30Ni合金的衍射峰偏差值分别为 -0.02° 、 -0.10° 、 -0.14° ，由Origin分峰拟合出 γ 和 γ' 相的峰值 q 角度，通过公式(1)(2)(3)计算，其中， $l=0.15406\text{ nm}$

$$2d\sin\theta = \lambda \quad (1)$$

$$a = d\sqrt{(h^2+k^2+l^2)} \quad (2)$$

$$\delta = 2(a_{\gamma'} - a_{\gamma}) / a_{\gamma} + a_{\gamma} \quad (3)$$

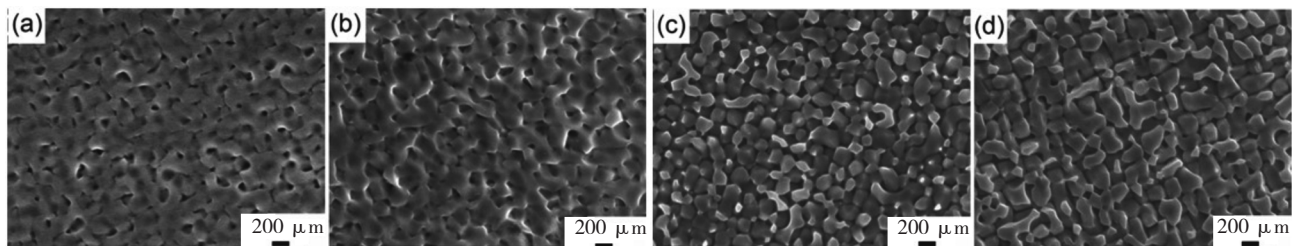
由于衍射峰为(200)面，计算出合金 γ/γ' 两相的错配度绝对值 δ ， δ 随着Ni含量的增加依次为0.000722、0.000942、0.002108和0.002731。这是由于Ni元素的加入，改变了 γ/γ' 两相的晶格常数，从而提高了 γ/γ' 两相的错配度绝对值，并且Ni元素含量越多， γ' 相立方度越高。



(a) 20Ni; (b) 25Ni; (c) 28Ni; (d) 30Ni

图6 四种合金固溶处理后 γ' 相形貌

Fig. 6 Morphology of γ' phase in four solution treated alloys



(a) 20Ni; (b) 25Ni; (c) 28Ni; (d) 30Ni

图7 四种固溶+时效处理后的 γ' 相显微组织

Fig. 7 Morphology of γ' phase in four alloys after solution and aging treatment

3 结论

(1) 在铸态合金中，四种合金除了 γ 和 γ' 相外，均含有 β 相和 Co_3Ta 固溶体相，随Ni含量的增加， γ/γ' 共晶以及 Co_3Ta 相含量逐渐减少。

(2) 铸态下，低Ni含量的合金中 γ' 相呈球形形貌；高Ni含量的合金中 γ' 相呈立方形貌。

(3) 固溶处理后， β 相基本回溶到基体中；而 Co_3Ta 固溶体未能全部回溶，呈岛状分布，同时有 γ 相的析出。

(4) Ni元素可以提高 γ/γ' 两相的错配度的绝对值，Ni含量越高的 γ' 相立方度越高。

参考文献:

- [1] SATO J. Cobalt-base high-temperature alloys [J]. Science, 2006, 312: 90-91.
- [2] SUZUKI A, TRESA M. Pollock. High-temperature strength and deformation of γ/γ' two-phase Co-Al-W-base alloys [J]. Acta Materialia, 2008, 56 (6): 1288-1297.
- [3] 薛飞, 米涛, 王美玲, 等. Ni对Co-Al-W基合金时效组织演变和 γ' 相溶解行为的影响 [J]. 金属学报, 2014, 50 (7): 845-853.
- [4] XUE F, WANG M L, FENG Q. Alloying effects on heat-treated microstructure in Co-Al-W-base superalloys at 1 300 °C and 900 °C [C]// Super alloys 2012: 12th International symposium on super alloys, 2012: 813-821.
- [5] BAUER A, NEUMEIER S, PYCZAK F, et al. Microstructure and creep strength of different γ/γ' -strengthened Co-base superalloy variants [J]. Scripta Materialia, 2010, 63 (12): 1197-1200.
- [6] SUZUKI A, TRESA M P. High-temperature strength and deformation of γ/γ' two-phase Co-Al-W-base alloys [J]. Acta Materialia, 2008, 56 (6): 1288-1297.
- [7] SHI L, YU J J, CUI C Y, et al. Effect of Ta additions on microstructure and mechanical properties of a single-crystal Co-Al-W-base alloy [J]. Materials Letters, 2015, 149: 58-61.
- [8] OMORI T, SATO J, SHINAGAWA K, et al. Experimental determination of phase equilibria in the Co-Cr-Ni system [J]. Journal of Phase Equilibria & Diffusion, 2014, 35 (2): 178-185.
- [9] 徐仰涛, 姜德超, 陈宝林. 镍含量对Co-8.8Al-9.8W合金中 γ' 相高温粗化的影响 [J]. 材料导报, 2018, 32 (6): 943-946.
- [10] 石磊. Ta和Ti在 γ' 沉淀强化钴基单晶高温合金中的作用研究 [D]. 北京: 中国科学院大学, 2016.
- [11] KOBAYASHI S, TSUKAMOTO Y, TAKASUGI T, et al. Determination of phase equilibria in the Co-rich Co-Al-W ternary system with a diffusion-couple technique [J]. Intermetallics, 2009, 17 (12): 1085-1089.
- [12] 周海晶. 钽和钛对 γ' 相强化钴基单晶高温合金900°C蠕变行为的影响 [D]. 北京: 北京科技大学, 2017.
- [13] XUE F, LI Z Q, FENG Q. Mo effect on the microstructure in Co-Al-W based super alloys [J]. Materials Science Forum, 2010, 654-656: 420-423.
- [14] YAMANAKA K, MORI M, CHIBA A. Nitrogen-induced dynamic strain aging in a biomedical-grade Co-Cr-Mo alloy [J]. Materials Science & Engineering A, 2012, 552 (34): 69-75.

Effect of Ni Content on Microstructure of Co-Al-W Base Superalloy

ZHOU Bi-xuan¹, LIU Li-rong¹, YANG Yan-hong², YU Jin-jiang²

(1. School of Materials Science and Engineering, Shenyang University of Technology, Shenyang 110870, Liaoning, China;
2. Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, Liaoning, China)

Abstract:

Four new γ' -strengthened Co-Al-W base superalloys with different Ni content (20/20/28/30wt.%) were studied. The microstructures of as-cast, solid-solution and aging state were observed by field emission SEM, and the effect of Ni content on the microstructural evolution of the alloys were analyzed. The results show that the microstructure of four groups of as-cast alloys consists of γ , γ' , β -(CoAl) phase and Co_3Ta based solid solution phase; Ni can increase absolute value of misfit degree of γ/γ' phase, and with an increase in Ni content, the cubic degree of γ' phase in as-cast alloys increases. After aging treatment, the morphology of the low Ni content alloy γ' changes from circular to irregular shape, and the high Ni content alloy γ' changes into regular and directional form, resulting in coarsening behavior.

Key words:

Ni content; Co-Al-W base superalloy; microstructure; γ' phase