



# 合金元素对 Co-8.8Al-9.8W 合金显微组织及 $\gamma'$ 相转变温度的影响

徐仰涛<sup>1,2</sup>, 娄德超<sup>1,2</sup>, 夏荣里<sup>1,2</sup>

(1. 兰州理工大学 省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室, 兰州 730050;  
2. 兰州理工大学 材料科学与工程学院, 兰州 730050)

**摘要:** 为了研究 Ni, Nb, Ta, Ti 和 Mo 元素对 Co-8.8Al-9.8W 基合金(摩尔分数, %)显微组织及  $\gamma'$  相溶解温度的影响, 借助 DSC 和 SEM 等方法研究几种合金元素对合金  $\gamma/\gamma'$  两相显微组织形貌和  $\gamma'$  相转变温度的影响。结果表明: Ni 和 Mo 元素降低  $\gamma'$  相的溶解温度, 而 Nb、Ta 和 Ti 元素提高了  $\gamma'$  相的溶解温度, 且 Ta 的提高效果最明显。几种合金化合金经过(900 °C, 50 h)时效处理后均形成  $\gamma/\gamma'$  两相组织。Ni 和 Mo 元素能使合金中  $\gamma'$  相形貌由立方形变为近立方形或球形(如 2Ni 合金), 而其他合金元素并没有明显改变  $\gamma'$  相的立方形貌。Ni、Mo 与 Nb 元素使合金中  $\gamma'$  相的体积分数减少, Ni 减少的程度较为显著; 但 Nb、Ta 和 Ti 元素使  $\gamma'$  相保持较高的体积分数。

**关键词:** Co-8.8Al-9.8W 高温合金;  $\gamma'$  相; 显微组织; 体积分数

文章编号: 1004-0609(2017)-12-2518-09

中图分类号: TG146.1; TG132.3

文献标志码: A

随着对航空涡轮发动机推力和发电燃气轮机热机效率提升这一要求的提出, 多年来对能够承受极端高温氧化和工作温度的结构材料进行了较为系统的研究。目前, 通过在  $\gamma$  基体上均匀析出与之共格的  $\gamma'$ (Ni<sub>3</sub>Al)相, 依靠  $\gamma/\gamma'$  两相组织共格强化机制强化的 Ni 基高温合金已广泛地应用于航空发动机和发电系统中涡轮的叶片。合金化后镍基合金的承温能力也得到了逐步的提升。但由于 Ni 基合金熔点的限制, 合金的承温能力已经达到了极限。

2006 年, SATO 等<sup>[1]</sup>报道了在 Co-Al-W 三元以及合金化合金中存在一种有序 L1<sub>2</sub> 型、亚稳定的  $\gamma'$ -Co<sub>3</sub>(Al,W)相, 这种合金为  $\gamma/\gamma'$  两相组织且与 Ni 基合金的显微组织相似。由于 Co 的熔点比 Ni 的高 40 °C, 所以新型钴基高温合金有可能获得较 Ni 基高温合金更高的承温能力。近年来, 对 L1<sub>2</sub> 型金属间化合物构成<sup>[2-3]</sup>、 $\gamma/\gamma'$  两相组织的新型 Co-Al-W 合金的性能<sup>[1,4-7]</sup>进行了广泛地研究。 $\gamma/\gamma'$  两相组织的 Co-Al-W 合金在 750 °C 以下具有较好的力学性能, 但 Co-Al-W 合金的强度在 750 °C 以上时, 由于合金中  $\gamma'$  相溶解温度较低导致其强度急剧减小<sup>[5]</sup>, 但合金中  $\gamma'$  相的溶解温度接近 1000 °C<sup>[1,8]</sup>, 而这一温度远低于第三代 Ni 基高温合金(CMSX-4)的溶解温度 1340 °C<sup>[9]</sup>。要使新型 Co-Al-W

高温合金中  $\gamma'$  相的溶解温度得到实质性的提高, 合金化是一种有效的途径。研究表明, V、Ti、Nb、Mo、Ta、和 Ni 元素添加可以稳定钴基合金中  $\gamma'$  相, 提高  $\gamma'$  相的溶解温度, 并且 Ta 元素是提高  $\gamma'$  相溶解温度以及高温强度最有效的强化元素<sup>[1,5,10-13]</sup>。对于 Ni 基高温合金来说, 除了  $\gamma'$  相的稳定性外,  $\gamma'$  相的体积分数及其形状均影响其抗蠕变性能<sup>[14-15]</sup>。加入合金元素 Mo 和 Ni 后会对  $\gamma'$  相的形貌产生影响, 使得  $\gamma'$  相的形貌由立方形向球形转变<sup>[9,16]</sup>。

本文作者在项目组前期研究工作的基础上<sup>[7,17]</sup>, 研究了 Ni、Ti、Ta、Mo 和 Nb 元素对 Co-8.8Al-9.8W 合金相转变温度、(900 °C, 50~100 h)时效处理后显微组织的影响, 并讨论了合金化元素对  $\gamma'$  相形貌、 $\gamma'$  相体积分数的影响以及其对提高  $\gamma'$  相稳定性的作用。

## 1 实验

以 Co-8.8Al-9.8W(摩尔分数, %)为基础合金, 配制成分为 Co-8.8Al-9.8W-2x (x 为 Ni, Nb, Ta, Ti, Mo) 5 种合金。原料选用高纯 Co 块(99.9%(质量分数, 下同), 规格 5~10 mm)、Al 粉(99.9%, 规格 48  $\mu$ m)、W

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51561019)

收稿日期: 2016-09-02; 修订日期: 2017-03-14

通信作者: 徐仰涛, 副教授, 博士; 电话: 0931-2973939; E-mail: lanzhouxyt@163.com

粉(99.9%, 规格 48  $\mu\text{m}$ )、Ni 粉(99.9%, 规格 48  $\mu\text{m}$ )、Mo 粉(99.9%, 规格 48  $\mu\text{m}$ )、Nb 粉(99.9%, 规格 48  $\mu\text{m}$ )、Ta 粉(99.9%, 规格 48  $\mu\text{m}$ )以及 Ti 粉(99.9%, 规格 48  $\mu\text{m}$ )。由于制备合金的原料大多为金属粉体, 故在真空电弧熔炼制备合金前需要对粉体进行压片处理。为了表述方便, 按基体合金中合金元素的种类依次命名为 2Ni、2Nb、2Ta、2Ti 和 2Mo 合金。合金的名义成分如表 1 所列。在非自耗真空电弧熔炼炉内反复熔炼 5 次, 制备质量为 50 g 的纽扣锭合金。由于 Al 的熔点较低, 而且容易蒸发, 试验中加入量较理论含量稍高。

制备合金的热处理条件分别为(1300  $^{\circ}\text{C}$ , 8 h, 水冷)+(900  $^{\circ}\text{C}$ , 50 h, 空冷)和(1300  $^{\circ}\text{C}$ , 8 h, 水冷)+(900  $^{\circ}\text{C}$ , 100 h, 空冷)。

试验中为了准确测定  $\gamma'$  相的转变温度, DSC 测试样品选用经(1300  $^{\circ}\text{C}$ , 8 h, 固溶)+(900  $^{\circ}\text{C}$ , 50 h, 时效)热处理的合金进行试验。采用 NETZSCH STA 449 C 型差示扫描量热仪(TG-DSC)测量合金的相转变温度, 温度范围为室温至 1500  $^{\circ}\text{C}$ , 升温速率为 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。 $\gamma'$  相溶解温度为升温曲线中吸热峰对应的峰值温度, 固相线温度为 1400~1500  $^{\circ}\text{C}$  范围内熔化吸热峰斜率的切线与基线切线交点对应的温度。

金相试样经 5%高氯酸和 95%酒精混合液(体积分数)电解腐蚀。使用 JSM6700F 型场发射扫描电子显微镜的二次电子模式对合金显微组织进行观察。参照 ASTM E562—11 标准<sup>[18]</sup>, 用网格法确定热处理合金中  $\gamma'$  相的体积分数。每种合金不同热处理状态下分别使用 3 张不同视场下的照片统计  $\gamma'$  相的体积分数, 并取其平均值作为实验分析中  $\gamma'$  相的体积分数。

## 2 实验结果

### 2.1 相组成

图 1 所示为 5 种合金经(1300  $^{\circ}\text{C}$ , 8 h)固溶处理+(900  $^{\circ}\text{C}$ , 50 h)时效后的物相组成。由图 1 可知, 2Ni

合金只含有  $\gamma$ -Co 固溶体、 $\gamma'$ 相、CoC<sub>x</sub>(合金熔炼时引入的 C 元素), 其他 4 种合金在经(900  $^{\circ}\text{C}$ , 50 h)时效处理后还出现了  $\mu$  相, 且 2Mo 与 2Ti 合金中还出现了  $\chi$ -Co<sub>3</sub>W 相。此外, 2Ta 和 2Ti 合金中存在 L1<sub>2</sub> 结构的 Co<sub>3</sub>Ta 和 Co<sub>3</sub>Ti 亚稳态有序析出相, 且这些亚稳态相与  $\gamma'$ 相同时出现在相同的衍射峰处。因此, 经过合金化四元合金中  $\gamma'$ 相的组成为 Co<sub>3</sub>(Al, W, x)(x 为 Ni、Nb、Ta、Ti 和 Mo 元素)。合金化合金中  $\gamma'$ 相溶解温度的提高, 进一步表明了合金元素的添加提高了  $\gamma'$ 相的稳定性。只是在对合金显微组织的观察中没有发现有害相析出, 这与合金时效处理时间较短, 二次相没有来得及析出有关。

### 2.2 相转变温度

图 2 所示为 Co-8.8Al-9.8W-2x (x=Ni、Nb、Mo、Ta 和 Ti)合金经(1300  $^{\circ}\text{C}$ , 8 h)固溶处理+(900  $^{\circ}\text{C}$ , 50 h)时效热处理后合金的 DSC 升温曲线。图中标黑色箭头的位置分别对应 5 种合金  $\gamma'$ 相吸热峰值的位置, 即为合金中  $\gamma'$ 相的溶解温度。

表 2 所列为 5 种合金的固相线温度、 $\gamma'$ 相溶解温度和体积分数。由表 2 可知, 2Ni、2Nb、2Mo、2Ta 和 2Ti 合金中  $\gamma'$ 相的溶解温度分别为 996、1062、1004、1076 和 1055  $^{\circ}\text{C}$ 。根据文献[15]Co-8.8Al-9.8W 合金中  $\gamma'$ 相溶解温度为 1016  $^{\circ}\text{C}$ , 固相线温度为 1449  $^{\circ}\text{C}$ 。添加 Ta、Nb 与 Ti 元素使得  $\gamma'$ 相较基础合金更加稳定, 而且 Ta 元素对提高  $\gamma'$ 相溶解温度的影响最为显著, 约为 60  $^{\circ}\text{C}$ 。而 Ni 和 Mo 元素降低了合金的溶解温度。除了 2Ni 合金外, 其他合金的固相线温度比 Co-8.8Al-9.8W 合金的固相线温度低, 且 2Ti 和 2Nb 合金的降低程度较为显著。

### 2.3 显微组织

图 3 所示为 Co-8.8Al-9.8W-2x 合金铸态、(1300  $^{\circ}\text{C}$ , 8 h, 固溶)+(900  $^{\circ}\text{C}$ , 50~100 h, 时效)热处理后的显微组织。由图 3 可以看出, 2Ti 合金的铸态组织中没有

表 1 Co-Al-W 基合金的名义成分

Table 1 Nominal composition of Co-Al-W base superalloys

Superalloy	Mole fraction/%							
	Al	W	Ni	Nb	Mo	Ta	Ti	Co
Co-8.8Al-9.8W-2Ni	8.8	9.8	2	—	—	—	—	Bal.
Co-8.8Al-9.8W-2Nb	8.8	9.8	—	2	—	—	—	Bal.
Co-8.8Al-9.8W-2Mo	8.8	9.8	—	—	2	—	—	Bal.
Co-8.8Al-9.8W-2Ta	8.8	9.8	—	—	—	2	—	Bal.
Co-8.8Al-9.8W-2Ti	8.8	9.8	—	—	—	—	2	Bal.

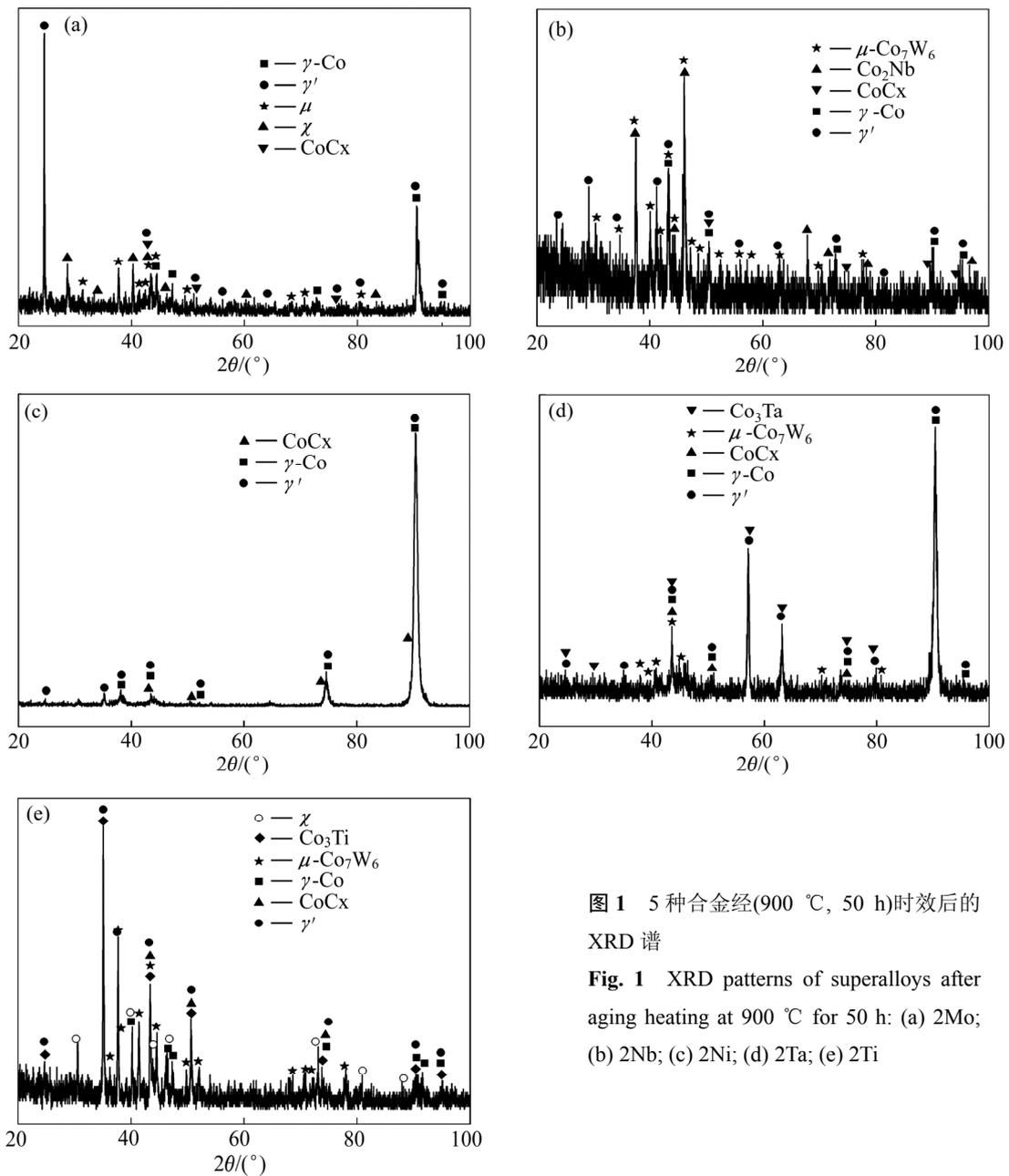


图 1 5种合金经(900 °C, 50 h)时效后的XRD谱

Fig. 1 XRD patterns of superalloys after aging heating at 900 °C for 50 h: (a) 2Mo; (b) 2Nb; (c) 2Ni; (d) 2Ta; (e) 2Ti

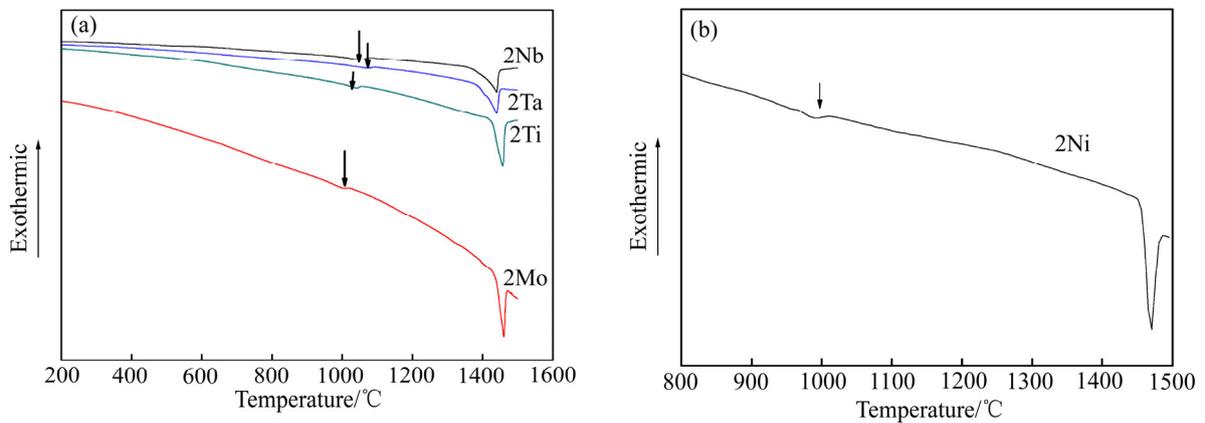


图 2 Co-8.8Al-9.8W-2x (x=Ni, Nb, Mo, Ta 和 Ti)合金的DSC升温曲线图

Fig. 2 DSC heating curves of Co-8.8Al-9.8W-2x (x=Nb, Mo, Ta and Ti)(a) and Co-8.8Al-9.8W-2Ni(b) superalloy

表 2 Co-8.8Al-9.8W-2x 合金的  $\gamma'$  相溶解温度和固相线温度

Table 2  $\gamma'$  solvus and solidus temperatures of Co-8.8Al-9.8W-2x superalloys

Superalloy	$\gamma'$ solvus temperature/ $^{\circ}\text{C}$	Solidus temperature/ $^{\circ}\text{C}$	$\gamma'$ phase morphology	Volume fraction of $\gamma'$ phase/%
Base	1016	1449	Cuboidal	84.7
2Ni	996	1459	Spherical and Nearly Cuboidal	67.1
2Nb	1062	1387	Cuboidal	82.9
2Mo	1004	1438	Nearly Cuboidal	77.6
2Ta	1076	1406	Cuboidal	85.4
2Ti	1055	1423	Cuboidal	86.3

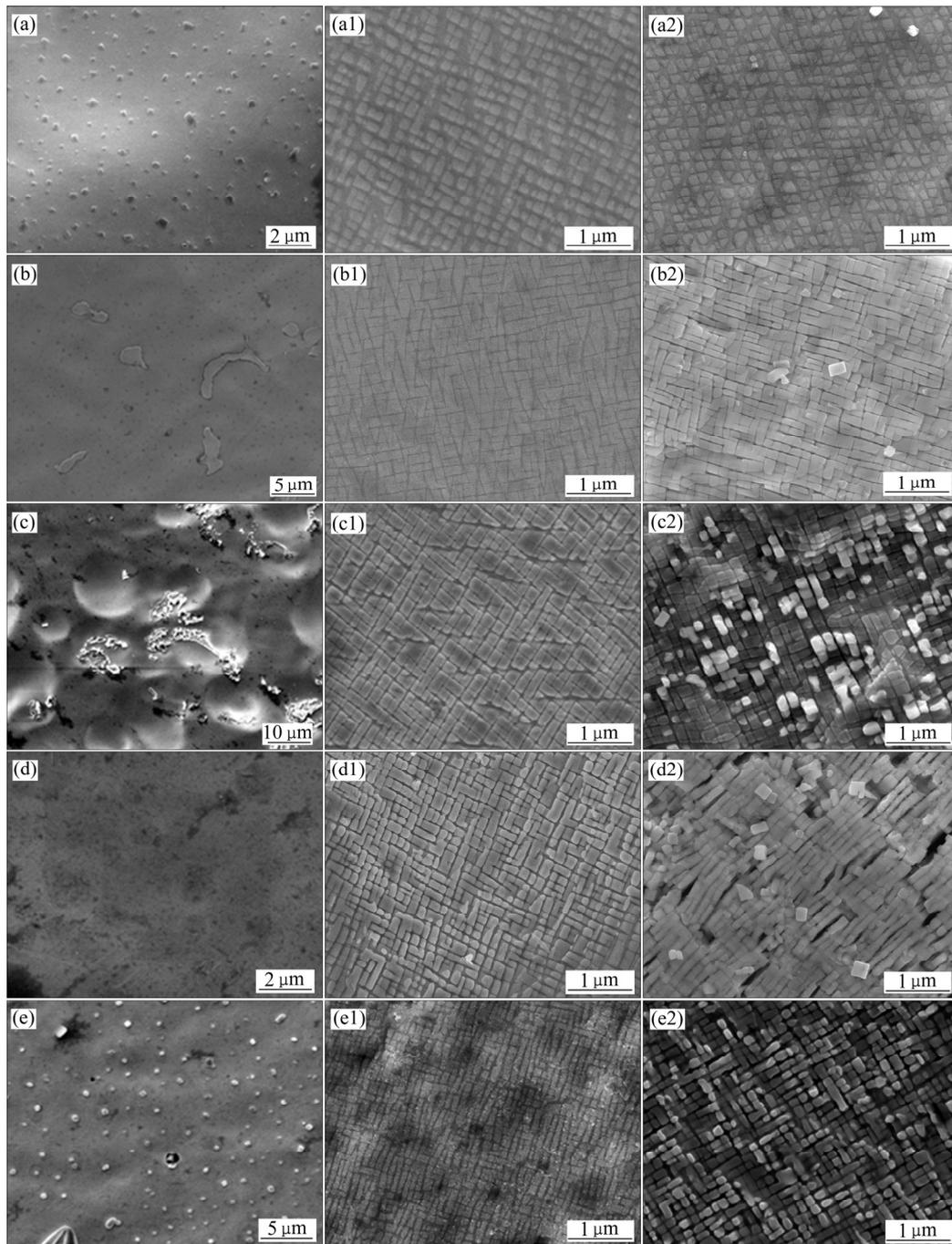


图 3 Co-8.8Al-9.8W-2x 合金铸态组织和 900  $^{\circ}\text{C}$  时效处理后的显微组织

Fig. 3 Microstructures of Co-8.8Al-9.8W-2x superalloys as-cast((a)–(e)), aging heating at 900  $^{\circ}\text{C}$  for 50 h((a1)–(e1)) and aging heating at 900  $^{\circ}\text{C}$  for 100 h((a2)–(e2)): (a), (a1), (a2) 2Ni; (b), (b1), (b2) 2Nb; (c), (c1), (c2) 2Ta; (d), (d1), (d2) 2Ti; (e), (e1), (e2) 2Mo

出现成分偏析,为单相奥氏体组织。2Ni和2Mo合金中出现了不规则的块状偏析相。2Nb合金中出现了大量分布于基体、不规则的类似片状的偏析相。对于2Ta合金来说,基体上出现一些衬度为白色絮状的偏析相。对几种合金中晶间相 EDS 成分分析得到析出相的成分如表3所列。在2Ni合金中由于Ni与Al元素在晶界处富集,导致析出了晶间相,这可能是由于Ni和Al更容易形成 $Ni_3Al$ 相所致。2Nb合金中晶间相的微观成分分析显示富含Co与Nb元素。而2Mo合金中晶间相的成分接近于基础合金的成分。2Ta合金微观成分分析显示,絮状的晶间相富含W、Ta和Co元素。这说明基础合金中添加不同合金化元素,对合金铸态组织和偏析相的形貌会产生影响。为了消除这些晶间相所带来的成分偏析,需要对合金进行固溶处理,以确保合金中 $\gamma'$ 相均匀析出。

Co-8.8Al-9.8W中 $\gamma'$ 相的形状为立方状<sup>[15]</sup>。2Ni合金中 $\gamma'$ 相的形状为近球状和近立方状(见图(a1)),2Ta、2Nb和2Ti合金的 $\gamma'$ 相形貌为立方状(见图(b1)~(d1)),

表3 Co-8.8Al-9.8W-2x偏析相的EDS分析

Table 3 EDS analysis of segregation phase of Co-8.8Al-9.8W-2x superalloys

Superalloy	Segregation phase
2Ti	—
2Ni	Co-10.3Al-9.6W-37Ni
2Nb	Co-4.8Al-7.0W-13.4Nb
2Mo	Co-8.1Al-10W-1.8Mo
2Ta	Co-12.7Al-31.7W-33.7Ta

2Mo合金中 $\gamma'$ 相为近正方形形貌(见图(e1))。结合表2,与Co-8.8Al-9.8W基础合金相比,2Ni合金中 $\gamma'$ 相的形貌变化较大,其他合金中 $\gamma'$ 相的形貌变化不明显。

#### 2.4 二次析出相

图4所示为Co-8.8Al-9.8W-2x合金经900℃时效100h后的显微组织。由图4可知,2Ni、2Nb和2Ta合金中只出现了散落白色衬度的块状物。通过对这些

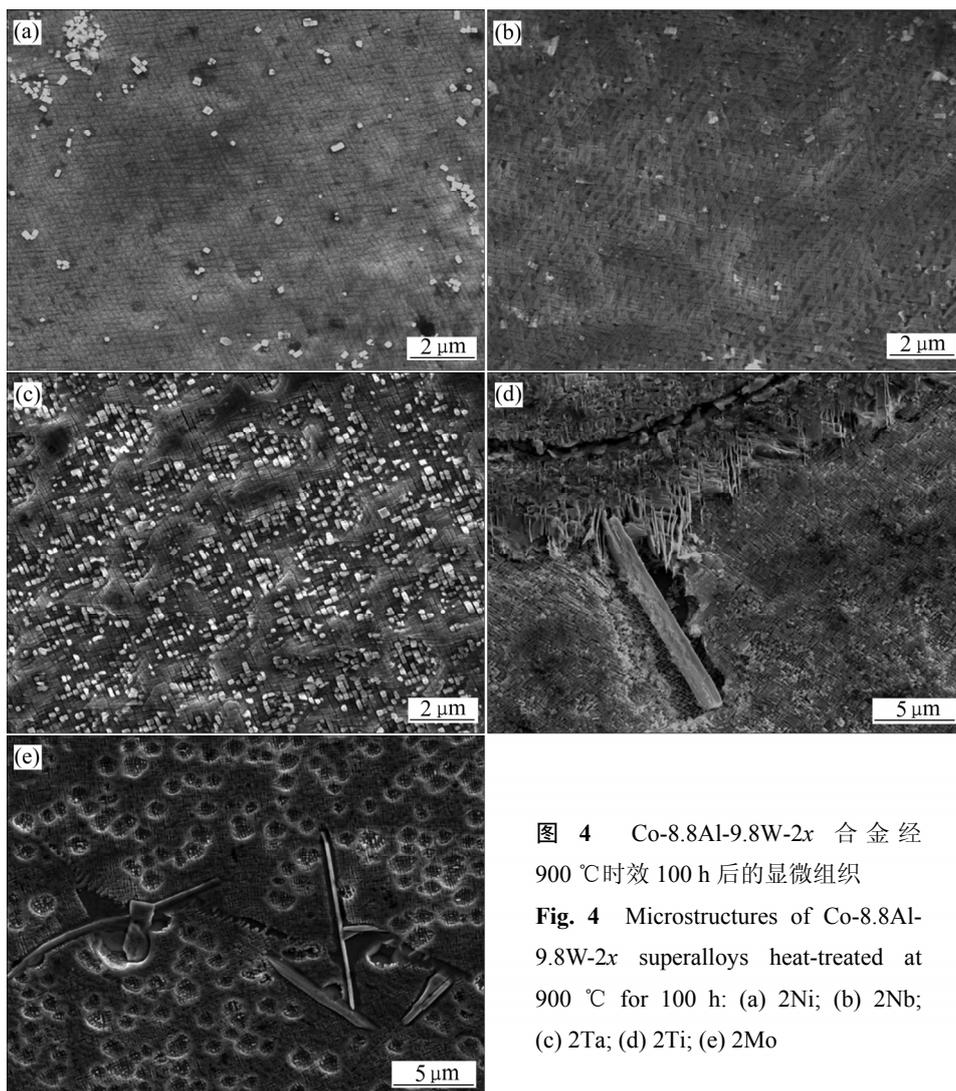


图4 Co-8.8Al-9.8W-2x合金经900℃时效100h后的显微组织

Fig. 4 Microstructures of Co-8.8Al-9.8W-2x superalloys heat-treated at 900 °C for 100 h: (a) 2Ni; (b) 2Nb; (c) 2Ta; (d) 2Ti; (e) 2Mo

块状物进行 EDS 成分分析发现, 其成分接近于基础合金中  $\gamma'$  相的成分, 没有出现明显的成分偏聚现象, 并且 Co 与  $(Al+W+x)$  ( $x=Ni, Nb$  和  $Ta$ ) 的摩尔比值接近于 3:1, 该比值符合  $\gamma'-Co_3(Al,W)$  金属间化合物的化学式。因此, 这些散落的块体可能是在电解腐蚀过程中脱落的  $\gamma'$  相。

图 5 所示为对 2Ti 合金的面扫描分析。由图 5 可知, 在  $\gamma'$  相之间出现了穿插其中的片状及棒状析出相。通过对这些相成分分析发现, 棒状相中富集大量的 W 元素, 贫瘠 Al 元素, 且 Co 与 W 的摩尔比接近于 3:1。

对片状析出相的 EDS 面扫描分析发现, 该相中富含 Al 与 Ti 元素。结合 Co-Al-W 三元合金等温截面相图, 该棒状析出相可能为  $\chi-Co_3W$  相, 片状析出相可能为  $\beta$  相。在 2Mo 合金中发现了针状的析出相, 该相穿插于  $\gamma'$  相之间。对针状相组成分析发现, 该相中富集 W 和 Mo 元素, 可能为  $\chi$  相。

表 4 所列为 Co-8.8Al-9.8W-2x 合金经 100 h 时效处理后二次相的成分。由表 4 知, 合金元素的加入会使合金中产生不同的二次相, 进而影响合金组织的稳定性。

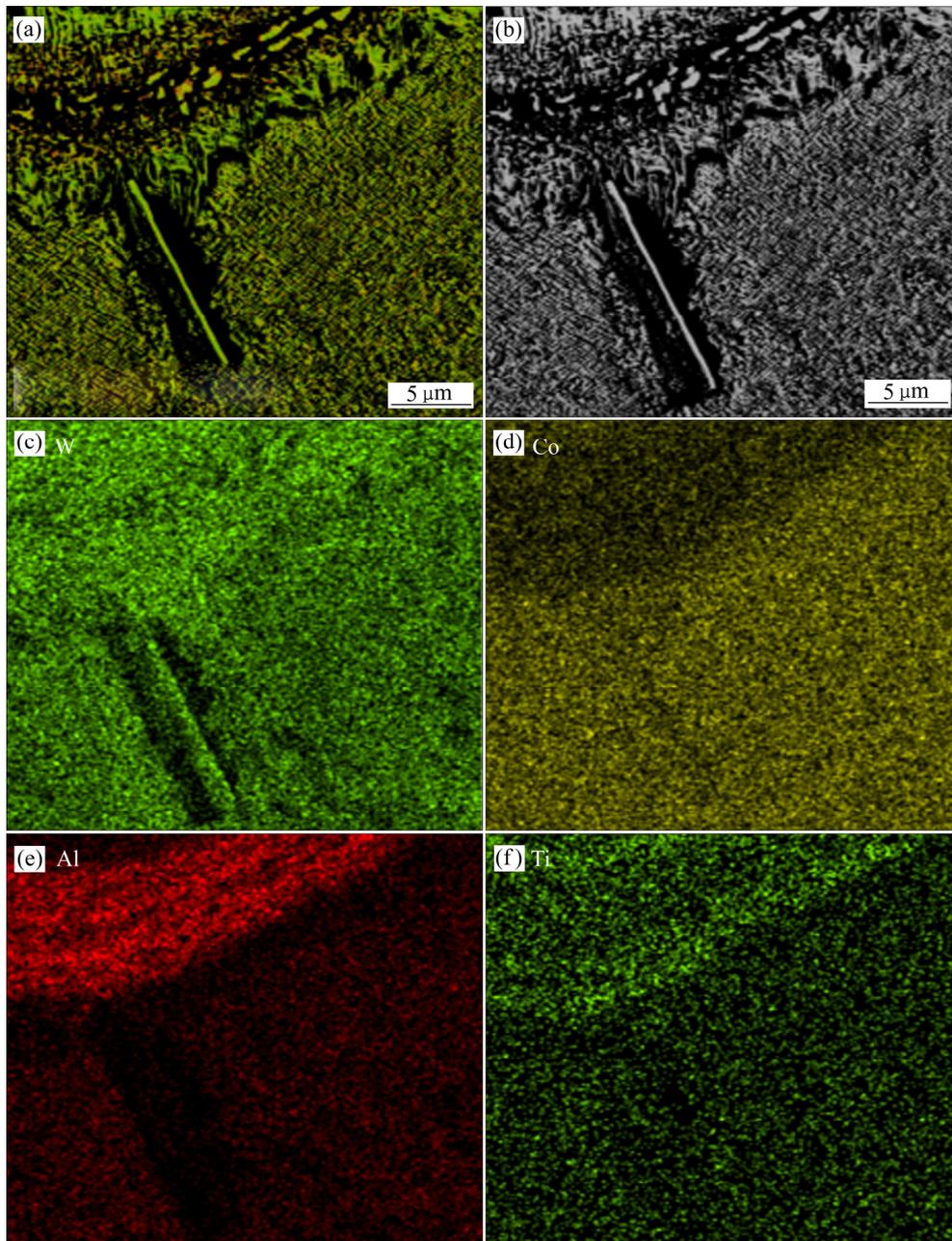


图 5 2Ti 合金的面扫描分析

Fig. 5 Surface scanning analysis of 2Ti alloy: (a) EDS image; (b) Secondary electron image; (c) W; (d) Co; (e) Al; (f) Ti

表4 Co-8.8Al-9.8W-2x 合金经 100 h 时效后二次相成分分析

Table 4 Composition analysis of secondary phase of Co-8.8Al-9.8W-2x superalloys heat treatment at 900 °C for 100 h

Superalloy	Phase	Mole fraction/%										
		Co	Al	W	Ni	Nb	Ta	Ti	Mo	$\chi$	$\beta$	
2Ni	$\gamma'$ phase	75.9	10.1	12.5	1.5	—	—	—	—	—	—	—
	White phase	78.4	11.0	9.1	1.5	—	—	—	—	—	—	—
2Nb	$\gamma'$ phase	73.0	9.9	14.1	—	3.0	—	—	—	—	—	—
	White phase	72.6	9.9	14.4	—	3.1	—	—	—	—	—	—
2Ta	$\gamma'$ phase	85.4	6.0	7.0	—	—	1.6	—	—	—	—	—
	White phase	82.8	7.2	8.0	—	—	1.9	—	—	—	—	—
2Ti	$\gamma'$ phase	72.8	10.1	14.1	—	—	—	3.0	—	—	—	—
	Secondary phase	72.1	2.5	23.4	—	—	—	2.0	—	√	√	—
2Mo	$\gamma'$ phase	79.6	9.1	9.2	—	—	—	—	2.1	—	—	—
	Secondary phase	76.0	5.2	15	—	—	—	—	3.8	√	—	—

Note: “√” indicates secondary phase separation.

### 3 分析与讨论

#### 3.1 合金化对相转变温度的影响

合金元素对合金固相线温度降低的程度由高到低依次为 Nb, Ta, Ti, Mo, Ni。这与文献[10]和[19]的研究结果以及 Co 基合金相图中合金元素对固相线温度的影响规律是一致的<sup>[20]</sup>。

根据 CHEN 等<sup>[21-22]</sup>和 MOTTURA 等<sup>[23]</sup>的研究结果, 合金化元素的加入改变了  $\gamma'$ -Co<sub>3</sub>(Al,W)相的键能, 所以 Ta、Nb 与 Ti 元素能提高 Co-Al-W 合金中  $\gamma'$ 相的溶解温度。Ta、Nb 与 Ti 元素是  $\gamma'$ 相的形成元素<sup>[19]</sup>, 这些元素的加入使得  $\gamma'$ 相的组成由 Co<sub>3</sub>(Al,W)变为 Co<sub>3</sub>(Al,W,x), 其中 x 为 Ta、Nb 和 Ti 元素。这些合金元素降低了其原子与近邻原子的结合能, 减小了  $\gamma'$ -Co<sub>3</sub>(Al,W,x)相的生成能, 使得  $\gamma'$ 相的稳定性得到了提高<sup>[21-22]</sup>。合金元素 Ni 的加入反而使得 Co-Al-W 合金中  $\gamma'$ 相的溶解温度减少, 这与文献[19]的研究结果相符。但文献[10]研究表明, 在 Co-Al-W 合金体系中加入高含量的 Ni 元素后, 合金中  $\gamma'$ 相的稳定性提高, 并且随着 Ni 含量的增加,  $\gamma'$ 相的溶解温度几乎呈线性的增加。这两种不同的研究结果可能与合金中 Ni 元素的含量有关。因此, Ta、Nb 与 Ti 元素是提高 Co-Al-W 合金中  $\gamma'$ 相稳定性的有益元素。这些元素的加入适合开发高  $\gamma'$ 相溶解温度的多元合金体系。Co-8.8Al-9.8W 合金中  $\gamma'$ 相体积分数为 84.7%<sup>[17]</sup>, 除了 2Ni 与 2Mo 合

金中  $\gamma'$ 相的体积分数减少外, 其他合金中  $\gamma'$ 相的体积分数均在 77.6%到 86.3%之间, 合金化合金中,  $\gamma'$ 相保持较高的体积分数, 这与文献[10, 12-13]的研究结果一致。只有合金在一定温度下经过长时时时效处理时, 合金中  $\gamma'$ 强化相才能均匀、完全析出, 这样 Ta、Nb 与 Ti 这类强  $\gamma'$ 相形成元素对  $\gamma'$ 相体积分数的影响作用才能发挥出来<sup>[19]</sup>。

#### 3.2 合金化对显微组织的影响

##### 3.2.1 $\gamma'$ 相形貌

新型钴基高温合金中关于合金元素对  $\gamma/\gamma'$ 两相组织微观形貌变化的影响研究还比较少。薛飞<sup>[24]</sup>研究了合金元素 Mo(2%~4%, 摩尔分数)对 Co-Al-W 高温合金微观组织形貌的影响时发现, 添加高含量的 Mo 元素改变了晶格点阵错配度, 使得  $\gamma'$ 相的形貌由立方方向近球形转变<sup>[16]</sup>。SHINAGAWA 等<sup>[10]</sup>研究 Co-Al-W 基四元合金中  $\gamma'$ 相形貌与点阵错配度的关系时发现, Ni 含量增加,  $\gamma'$ 相的形状由立方方向球形转变, 对应  $\gamma/\gamma'$ 两相的晶格错配度也从 0.42%减少至 0.2%。而 Nb、Ta 和 Ti 元素对合金中  $\gamma'$ 相形貌的影响不明显<sup>[5, 7, 11-13]</sup>。本实验中, 2Ni 与 2Mo 合金中  $\gamma'$ 相的形状发生了由立方体向近立方体的转变, 表明 Mo 与 Ni 元素的加入降低了  $\gamma/\gamma'$ 两相的点阵错配度, 稳定了  $\gamma$  与  $\gamma'$ 相界面<sup>[1, 24]</sup>。在现有的文献中,  $\gamma'$ 相形貌依然保持较高的立方度。

##### 3.2.2 二次相析出

SATO 等<sup>[1]</sup>最初报道的 Co-Al-W 三元合金在 900 °C 与 1000 °C 下的等温截面图中, 平衡相有  $\gamma$ -Co

固溶体、L1<sub>2</sub> 型的  $\gamma'$ -Co<sub>3</sub>(Al, W) 相以及长时间时效过程中容易析出的  $\beta$ -CoAl、 $\chi$ -Co<sub>3</sub>W 和  $\mu$ -Co<sub>7</sub>W<sub>6</sub> 二次相, 而且存在有稳定与亚稳定的相界面, 这就说明  $\gamma/\gamma'$  两相区域在温度大于 900 °C 时会变得更小, 直至消失, 这一过程伴随着  $\gamma/\gamma'$  两相的溶解和二次相的析出。

本实验中, 合金经(900 °C, 100 h)的时效处理后, 在 2Mo 和 2Ti 合金中发现了二次相的存在。而薛飞<sup>[24]</sup>在 Co-9Al-10W 三元合金添加 2%(摩尔分数)的 Ta、Ti、Nb、Mo 和 V 的 5 种合金化元素, 研究了合金在 900 °C 下时效 50 h 与 300 h 后的组织表明, 部分 2% 系列四元合金(2V 和 2Ti)并没有有害相析出, 只是  $\gamma'$  相尺寸变大并发生了粗化现象。为了进一步研究合金元素对合金中二次有害析出相的影响, 通过调整合金元素的含量(增加至 4%), 在相同的时效时间里进行组织变化的研究表明, 添加 4% 的合金元素, 在 5 种合金中出现了  $\mu$  相或同时出现了呈块状的  $\mu$  相和呈现长针状的  $\chi$  相。因此, 可以通过合金成分的设计来改善合金组织的稳定性, 最大化的消除有害相的析出, 提高合金的综合高温性能。

## 4 结论

1) 5 种合金的显微组织均为  $\gamma/\gamma'$  两相组织。Ni、Mo 与 Nb 元素的添加使得合金中  $\gamma'$  相的体积分数减少, Ni 元素减少的程度较为明显。除 Ni 和 Mo 元素外, 其他 3 种合金元素的加入没有明显改变合金中  $\gamma'$  相的立方晶貌, 并且  $\gamma'$  相保持较高的体积分数。

2) Nb、Ta 和 Ti 元素均提高了 Co-8.8Al-9.8W 合金中  $\gamma'$  相的稳定性, 且 Ta 的效果最为显著。但 Ni 和 Mo 元素降低了合金中  $\gamma'$  相的溶解温度和稳定性。

3) 5 种合金经过(900 °C, 100 h)时效处理后的显微组织表明, 2Nb、2Ta 和 2Ni 合金中出现了散落的近立方状  $\gamma'$  相。2Ti 合金中出现了棒状的  $\chi$  相和片状  $\beta$  相, 2Mo 合金中出现了针状或棒状的  $\chi$  相。二次相的产生降低了合金组织的稳定性。

## REFERENCES

- [1] SATO J, OMORI T, OIKAWA K, OHNUMA I, KAINUMA R, ISHIDA K. Cobalt-base high-temperature alloys[J]. Science, 2006, 312: 90–92.
- [2] MIURA S, OHKUBO K, MOHRI T. Mechanical properties of Co-based L1<sub>2</sub> intermetallic compound Co<sub>3</sub>(Al,W)[J]. Materials Transactions, 2007, 48: 2403–2408.
- [3] YAN H Y, VORONTSOV V A, DYE D. Alloying effects in polycrystalline  $\gamma'$  strengthened Co-Al-W base alloys[J]. Intermetallics, 2014, 48(10): 44–53.
- [4] SHI L, YU J J, CUI C Y, SUN X F. Temperature dependence of deformation behavior in a Co-Al-W-base single crystal superalloy[J]. Materials Science & Engineering A, 2015, 620: 36–43.
- [5] SUZUKI A, DENOLF G C, POLLOCK T M. Flow stress anomalies in  $\gamma/\gamma'$  two-phase Co-Al-W-base alloys[J]. Scripta Materialia, 2007, 56: 385–388.
- [6] ZHONG Fei, LI Shu-suo, SHA Jiang-bo. Tensile behaviour of Co-Al-W-Ta-B-Mo alloys with a coherent  $\gamma/\gamma'$  microstructure at room and high temperatures[J]. Materials Science & Engineering A, 2015, 637: 175–182.
- [7] 徐仰涛, 沙岐振, 夏天东. 钽含量对 Co-Al-W 合金强化相和高温氧化行为的影响[J]. 中国有色金属学报, 2016, 26(2): 302–309.  
XU Yang-tao, SHA Qi-zhen, XIA Tian-dong. Effects of tantalum content on strengthening phase and high temperature oxidation behavior of Co-Al-W superalloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2016, 26(2): 302–309.
- [8] PYCZAKA F, BAUER A, GÖKEN M, LORENZA U, NEUMEIER S, OEHRING M, PAUL J, SCHELL N, SCHREYER A, STARK A, SYMAZIK F. The effect of tungsten content on the properties of L1<sub>2</sub>-hardened Co-Al-W alloys [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 632: 110–115.
- [9] WANG F, MA D, ZHANG J, LIU L, HONG J, BOGNER S, BUHRIG-POLACZEK A. Effect of solidification parameters on the microstructures of superalloy CMSX-6 formed during the downward directional solidification process[J]. Journal of Crystal Growth, 2014, 389(3): 47–54.
- [10] SHINAGAWA K, OMORI T, SATO J, OIKAWA K, OHNUMA I, KAINUMA R, ISHIDA K. Phase equilibria and microstructure on  $\gamma'$  phase in Co-Ni-Al-W system[J]. Materials Transactions. 2008, 49: 1474–1479.
- [11] POLLOCK T M, DIBBERN J, TSUNEKANE M, ZHU J, SUZUKI A. New Co-based  $\gamma-\gamma'$  high-temperature alloys[J]. JOM: The Journal of the Minerals, Metals & Material Society, 2010, 62(1): 58–63.
- [12] BAUER A, NEUMEIER S, PYCZAK F, GÖKEN M. Microstructure and creep strength of different  $\gamma/\gamma'$ -strengthened Co-base superalloy variants[J]. Scripta Materialia, 2010, 63(12): 1197–1200.
- [13] OOSHIMA M, TANAKA K, OKAMOTO N L, KISHIDA K, INUIET H. Effects of quaternary alloying elements on the  $\gamma'$  solvus temperature of Co-Al-W based alloys with FCC/L1<sub>2</sub> two-phase microstructures[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2010, 508(1): 71–78.
- [14] 田宁, 田素贵, 于慧臣, 孟宪林. DZ125 镍基合金的显微组织与蠕变行为[J]. 中国有色金属学报, 2014, 24(5): 1232–1240.  
TIAN Ning, TIAN Su-gui, YU Hui-chen, MENG Xian-lin.

- Microstructure and creep behavior of DZ125 nickel-based superalloy[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2014, 24(5): 1232–1240.
- [15] 孙跃军, 张 军. Ta 对一种镍基单晶合金微观组织及蠕变机制的影响[J]. *稀有金属材料与工程*, 2012, 41(9): 1615–1618.  
SUN Yue-jun, ZHANG Jun. Effects of Ta on microstructure and creep mechanism of a Ni-base single crystal superalloy[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2012, 41(9): 1615–1618.
- [16] MAKINENI S K, SAMANTA A, ROJHIRUNSAKOOL T, ALAM T, NITHIN B, SINGH A K, BANERJEE R, CHATTOPADHYAY K. A new class of high strength high temperature cobalt based  $\gamma$ - $\gamma'$  Co-Mo-Al alloys stabilized with Ta addition[J]. *Acta Materialia*, 2015, 97: 29–40.
- [17] 徐仰涛. 新型钴基 Co-Al-W 合金设计、制备及性能研究[D]. 兰州: 兰州理工大学, 2010: 23–35.  
XU Yang-tao. Study on cobalt based novel Co-Al-W superalloys design, preparation and properties[D]. Lanzhou: Lanzhou University of Technology, 2010: 23–35.
- [18] ASTM E562–11. Standard test method for determining volume fraction by systematic manual point count[S].
- [19] OMORI T, OIKAWA K, SATO J, OHNUMA I, URSULA R. K, KAINUMA R, ISHIDA K. Partition behavior of alloying elements and phase transformation temperatures in Co-Al-W-base quaternary systems[J]. *Intermetallics*, 2013, 32: 274–283.
- [20] MASSLSKI T B, OKAMOTO H, SUBRAMANIAN P R, KACPRZAC L. Binary alloy phase diagrams[R]. Ohio, US: ASM International, 1990.
- [21] CHEN M, WANG C Y. First-principle investigation of 3d transition metal elements in  $\gamma'$ -Co<sub>3</sub>(Al,W)[J]. *Journal of Applied Physics*, 2010, 107(9): 093705.
- [22] CHEN M, WANG C Y. First-principles investigation of the site preference and alloying effect of Mo, Ta and platinum group metals in  $\gamma'$ -Co<sub>3</sub>(Al,W)[J]. *Scripta Materialia*, 2009, 60(8): 659–662.
- [23] MOTTURA A, JANOTTI A, POLLOCK T M. A first-principles study of the effect of Ta on the superlattice intrinsic stacking fault energy of L1 2-Co<sub>3</sub>(Al,W)[J]. *Intermetallics*, 2012, 28(28): 138–143.
- [24] 薛 飞. 钽和钛对新型钴基单晶高温合金组织稳定性与高温蠕变行为的影响研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2014.  
XUE Fei. Effect of Ta and Ti on microstructural stability and creep behavior of novel  $\gamma'$  strengthened Co-base single crystal superalloys[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2014.

## Effects of alloying element on microstructure and $\gamma'$ phase transition temperature of Co-8.8Al-9.8W alloy

XU Yang-tao<sup>1,2</sup>, LOU De-chao<sup>1,2</sup>, XIA Rong-li<sup>1,2</sup>

(1. State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Nonferrous Metals, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

**Abstract:** In order to study the influences of the Ni, Nb, Ta, Ti and Mo elements on microstructure and solution temperature of Co-8.8Al-9.8W ternary alloy (mole fraction, %), the effects of alloy elements on  $\gamma/\gamma'$  two-phase microstructure and  $\gamma'$  phase transition temperature were studied by means of DSC and SEM methods. The results show that Ni and Mo elements reduce the melting temperature of  $\gamma'$  phase, and Nb, Ta and Ti elements improve  $\gamma'$  phase solution temperature, and the effect of Ta is the most obvious. The  $\gamma/\gamma'$  two-phase microstructure of alloys is observed after aging treatment at 900 °C for 50 h. Ni and Mo can make the microstructure of  $\gamma'$  phase by the cube into nearly cube or spherical (especially 2Ni alloy), and other alloying elements are not significantly change the  $\gamma'$  cubic phase. Ni, Mo and Nb reduce the volume fractions of  $\gamma'$  phase, Ni is significant reduction. But alloying additions (Nb,Ta,Ti) keep high volume fraction of  $\gamma'$  phase.

**Key words:** Co-8.8Al-9.8W ternary alloy;  $\gamma'$  phase; microstructure; volume fraction

**Foundation item:** Project(51561019) supported by the National Natural Science Foundation of China

**Received date:** 2016-09-02; **Accepted date:** 2017-03-14

**Corresponding author:** XU Yang-tao; Tel: +86-931-2973939; E-mail: lanzhouxuyt@163.com

(编辑 王 超)