



Ni添加量对Co-Al-W基单晶高温合金凝固特性的影响

艾 诚¹, 王国鑫¹, 陈 曦², 郭 敏³, 黄太文³, 刘 林³

(1. 长安大学 材料科学与工程学院, 西安 710064;

2. 西安赛特思迈钛业有限公司, 西安 710018;

3. 西北工业大学 凝固技术国家重点实验室, 西安 710072)

摘 要: 基于实验研究、热力学计算与动力学分析, 研究了Ni含量对Co-Al-W基单晶高温合金凝固特性的影响。结果表明: 无Ni和添加Ni的Co基单晶高温合金均具有典型的枝晶组织, 但Ni的添加增大了合金的一次枝晶间距。同时, Ni的添加增大了Al和W元素的显微偏析倾向, 降低了Ta元素的显微偏析倾向, 但对Ti元素的显微偏析倾向的影响较小。无Ni合金的枝晶间析出相为初生 γ' 相和 $(\beta+\gamma')$ 共晶相, 而含Ni合金的枝晶间析出相为初生 γ' 相, 即Ni的添加改变了合金的凝固路径与铸态组织。同时, Ni的添加对Co-Al-W基单晶高温合金凝固特征温度的影响不明显。

关键词: Ni添加量; Co-Al-W基单晶高温合金; 枝晶组织; 显微偏析; 凝固路径; 凝固特征温度

文章编号: 1004-0609(2022)-10-2977-12

中图分类号: TG132.3⁺²

文献标志码: A

引文格式: 艾 诚, 王国鑫, 陈 曦, 等. Ni添加量对Co-Al-W基单晶高温合金凝固特性的影响[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(10): 2977-2988. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42668

AI Cheng, WANG Guo-xin, CHEN Xi, et al. Effect of Ni addition amount on solidification characteristics of Co-Al-W based single crystal superalloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(10): 2977-2988. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42668

Co基高温合金以其高熔点、优异的抗热腐蚀性能和焊接性能而有望成为制备航空发动机和地面燃气轮机叶片的重要候选材料^[1-3]。然而, 传统Co基高温合金的强化机制为固溶强化和碳化物强化, 因此, 与Ni基高温合金相比, 传统Co基高温合金的高温力学性能较差(服役温度 $\leq 800\text{ }^{\circ}\text{C}$)^[3-4]。SATO等^[5]的研究表明: 三元Co-Al-W合金中存在 γ' -Co₃(Al, W)相, 且该相在900 $^{\circ}\text{C}$ 下仍稳定存在, 该研究结果有效地提升了Co基高温合金的承温能力。同时, 与多晶高温合金相比, 单晶高温合金通过定向凝固消除了晶界, 使得合金的力学性能、抗

氧化性能和耐热腐蚀性能得到进一步的提高^[6-7]。

值得注意的是, 尽管Co-Al-W三元合金中存在大量有序的 γ' 相, 但三元合金仍存在以下问题, 限制了三元合金的工程应用。

1) 与Ni基单晶高温合金相比^[8-9], 三元合金的 γ' 相回溶温度仍较低^[5, 10-11]。尽管已有的研究表明, Ta^[12-15]、Ti^[12-14]和Ni^[11, 16]等元素的添加有效地提高了 γ' 相的热稳定性, 进而显著地提高了Co-Al-W基单晶高温合金的高温力学性能, 例如Co-7Al-8W-4Ti-1Ta单晶高温合金在1000 $^{\circ}\text{C}$ 时具有优异的高温蠕变性能^[12]。但值得注意的是, Ta和Ti等 γ' 相形

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52071267, 51971174); 中央高校基本科研业务费(300102311401)

收稿日期: 2021-11-15; 修订日期: 2022-02-28

通信作者: 艾 诚, 副教授, 博士; 电话: 029-82337345; E-mail: aicheng@chd.edu.cn

成元素的添加增大了枝晶间析出相的形成倾向,例如含 Ta、Ti 的铸态多元 Co 基单晶高温合金中存在枝晶间 Laves 相、 β 相、 χ 相等^[17-19]。同时,如果在后续的固溶处理过程中枝晶间析出相不能被有效地消除,将显著地劣化单晶铸件的服役性能。

2) 与 Ni 基单晶高温合金相比,三元合金的 γ/γ' 双相区狭窄^[5, 10-11]。例如 Cr 的添加可有效地提高合金的抗氧化性能^[20-21],但由于 γ/γ' 双相区狭窄^[5],含 Cr 的 Co-Al-W 基高温合金的组织稳定性较差^[22]。同时,已有的研究结果表明, Ni 的添加可有效地提高 Co-Al-W 基高温合金的组织稳定性^[22],其原因为 Ni 的添加扩大了 γ/γ' 双相区^[11, 16]。

综上所述, Ni 的添加在提高 Co-Al-W 基单晶高温合金中 γ' 相回溶温度的同时,有效地扩大了 γ/γ' 双相区,进而提升了 Co-Al-W 基单晶高温合金的合金化设计空间,因此, Ni 含量较高的 CoNi 基单晶高温合金(20%~35%, 摩尔分数)已成为高性能钴基单晶高温合金的发展趋势之一^[23-26]。同时, CoNi 基单晶高温合金具有优异的力学性能,例如 TITUS 等^[24]研发的 CoNi 基单晶高温合金的高温蠕变性能优于一代 Ni 基单晶高温合金 Rene N4。

大量研究结果表明,在难熔元素(如 Re、W 和 Ta)含量较高的 Ni 基单晶高温合金中存在严重的显微偏析^[27],导致合金在凝固末期不仅形成了大量的枝晶间析出相^[28-29],而且增大了雀斑等铸态缺陷的形成倾向^[30-31]。与 Ni 基单晶高温合金类似,铸态 Co 基单晶高温合金中同样存在严重的显微偏析,并在凝固末期形成了大量的枝晶间析出相,例如枝晶间($\beta+\gamma'$)共晶相、初生 γ' 相和 Laves 相等^[18, 25]。但值得注意的是,目前 Ni 元素对 Co-Al-W 基单晶高温合金凝固特性的影响规律尚未明确,因此,有必要进行 Ni 元素对多元 Co-Al-W 基单晶高温合金凝固特性的影响规律的研究。本文系统地研究了 Ni 含量对 Co-Al-W-Ti-Ta 单晶高温合金凝固特性的影响,包括铸态组织、显微偏析行为、凝固路径和凝固特征温度等,可为多元 Co 基单晶高温合金的成分设计提供一定的参考。

1 实验

实验合金(合金 0Ni 和合金 20Ni)的名义成分见表 1。实验棒材取自由真空感应熔炼制备的母合金

铸锭,切割尺寸为 $d\ 7\text{ mm}\times 70\text{ mm}$,实验籽晶为 [001]取向的 Co-Al-W 基单晶高温合金,切割尺寸为 $d\ 7\text{ mm}\times 20\text{ mm}$ 。定向凝固实验在液态金属冷却设备(LMC)上进行,定向凝固实验的固-液界面温度梯度 $G\approx 170\text{ K/cm}$,抽拉速率 $v=100\ \mu\text{m/s}$ 。

表 1 合金 0Ni 和 20Ni 的名义成分

Table 1 Nominal compositions of alloys 0Ni and 20Ni

Alloy	Mole fraction/%					
	Co	Al	W	Ti	Ta	Ni
0Ni	Bal.	7	8	4	1	—
20Ni	Bal.	7	8	4	1	20

单晶样品的横截面用 20 mL HCl、20 mL H₂O 和 10 mL H₂O₂ 混合液进行腐蚀,然后用 Leica DM-400M 光学显微镜观察金相组织,并利用三角形测量法^[32]来测定合金的一次枝晶间距。采用 FEI Quanta 600F 场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)观测铸态组织的背散射电子(BSE)像和二次电子(SEI)像,其中 SEI 像采用 20 mL HCl、20 mL H₂O 和 10 mL H₂O₂ 腐蚀后进行观测,BSE 像则在抛光后直接进行观察,并利用 SISC ias8 系统对铸态组织进行定量分析。

用 JXA-8100 电子探针微量分析仪(EPMA)定量测量横截面中枝晶干区域、枝晶间区域和枝晶间析出相的成分,并利用 SHIMADZU EPMA-1720 对横截面进行面扫描分析,扫描面积为 $500\ \mu\text{m}\times 500\ \mu\text{m}$,步长为 $2\ \mu\text{m}$ 。用 Netzsch STA 449F3 差示扫描量热仪(DSC)测定了单晶高温合金的凝固特征温度,升温速率为 $10\ ^\circ\text{C/min}$ 。利用带有 Co 基单晶高温合金数据库的 Pandat 热力学软件计算了多元 Co-Al-W 基合金横截面相图和纵截面相图以及合金 0Ni 和合金 20Ni 的凝固路径^[11, 33]。

2 结果与讨论

2.1 铸态组织

图 1 所示为铸态合金 0Ni 和 20Ni 的 OM 像。在 $G=170\text{ K/cm}$ 、 $v=100\ \mu\text{m/s}$ 时,合金 0Ni 和 20Ni 的铸态组织均呈现典型的枝晶组织,但添加 20%(摩尔分数)Ni 元素合金的一次枝晶间距从 $(135.9\pm 5.9)\ \mu\text{m}$ (合金 0Ni)增大至 $(159.3\pm 5.5)\ \mu\text{m}$ (合金 20Ni)。

单晶高温合金的一次枝晶间距可用 Kurz-Fisher

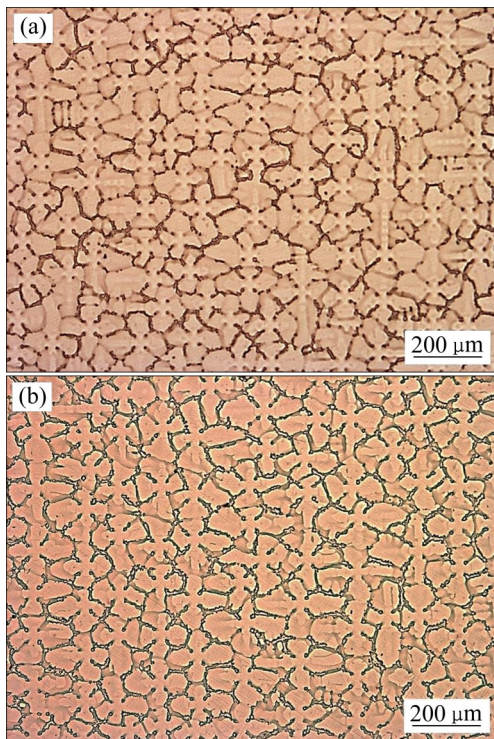


图1 铸态合金0Ni和20Ni横截面的OM像

Fig. 1 OM images of cross-section of as-cast alloy 0Ni(a) and 20Ni(b)

模型^[34]来表征:

$$\lambda_1 = 4.3(\Gamma D_L \Delta T/k)^{0.25} G^{-0.5} v^{-0.25} \quad (1)$$

式中: Γ 为 Gibbs-Thomson 系数 ($\Gamma = 10^{-7} \text{ K} \cdot \text{m}^{[35]}$); D_L 是平均液相扩散系数; ΔT 是结晶温度区间 (ΔT 为液相线温度 T_L 和固相线温度 T_S 之差^[34]); G 为温度梯度; v 为抽拉速率; k 为凝固时的平衡分凝系数, k 值可用式(2)进行计算^[36]:

$$k \approx (T_{Co} - T_L)/(T_{Co} - T_S) \quad (2)$$

式中: T_{Co} 为 Co 元素的熔点。

如式(1)所示, 在保持温度梯度 G 和抽拉速率 v 恒定的条件下, 合金的一次枝晶间距主要受到合金元素的显微偏析行为、结晶温度区间和平均液相扩散系数的影响, 即定向凝固过程中枝晶的生长行为受到热力学和动力学两个因素的控制。Ni 的添加对合金元素显微偏析行为和结晶温度区间的影响均较小, 因此, Ni 的添加导致合金一次枝晶间距增大的现象可能与 Ni 的添加增大了合金的平均液相扩散系数有关。

结合 Co-Ni 二元相图可知, Co 和 Ni 形成了无

限置换固溶体^[37], 即 Co 基高温合金中添加 Ni 元素使基体相由 γ -Co 转变为 γ -(Co, Ni), 因此, Ni 元素的添加将影响合金元素在 γ 相中的互扩散系数。同时, 尽管合金元素在液相中的扩散系数难以直接进行测定, 但合金元素在固相和液相中的互扩散系数基本呈正相关^[38]。通过分析元素在 γ -Co 和 γ -Ni 中固相扩散系数的文献可知^[39-43]: Ni 的添加对 Co 元素在 γ 相中自扩散系数的影响较小, W、Ti 和 Ta 元素在 γ -Co 和 γ -Ni 中的互扩散系数接近, 但 Al 元素在 γ -Ni 中的互扩散系数远高于其在 γ -Co 中的互扩散系数。综上所述, Ni 的添加显著地增大了 Al 元素在 γ 相中的互扩散系数, 进而提高了合金的平均液相扩散系数, 最终增大了合金的一次枝晶间距。

图2所示为铸态合金0Ni和20Ni的BSE和SEI像。表2给出了合金0Ni和20Ni中枝晶间析出相的成分。如图2和表2所示, 铸态合金0Ni中存在两种枝晶间析出相, 即富Al、Ti和Ta的($\beta + \gamma'$)共晶相和富Ti和Ta的初生 γ' 相, 但铸态合金20Ni的枝晶间区域只存在一种析出相, 即富Ti和Ta的初生 γ' 相。

2.2 显微偏析行为

已有的研究表明, 单晶高温合金中元素的偏析行为与元素在 Co-X 和 Ni-X 二元相图中的固-液分凝系数和固相反扩散作用有关, 同时, 铸态单晶高温合金的枝晶间析出相与合金元素的显微偏析行为密切相关^[44-45]。铸态单晶高温合金中合金元素的显微偏析行为可用偏析比 k_m 来表征:

$$k_m = x_D/x_{ID} \quad (3)$$

式中: x_D 为枝晶干区域内各种元素的含量(摩尔分数, %); x_{ID} 为枝晶间区域对应元素的含量(摩尔分数, %)。 $k_m > 1$ 表示合金元素向枝晶干区域(已凝固的固相)偏析, 为正偏析元素; $k_m < 1$ 表示合金元素向枝晶间区域(未凝固的液相)偏析, 为负偏析元素。

表3和图3分别定量和定性地给出了合金0Ni和20Ni中合金元素的偏析比和分布图。如表3和图3所示, 合金元素在合金0Ni和20Ni中有相似的显微偏析行为, 即 Al、Ti 和 Ta 元素向枝晶间区域偏析, W 元素向枝晶干区域偏析。此外, Ni 元素轻微地偏析于合金20Ni的枝晶间区域。同时, Ni 元

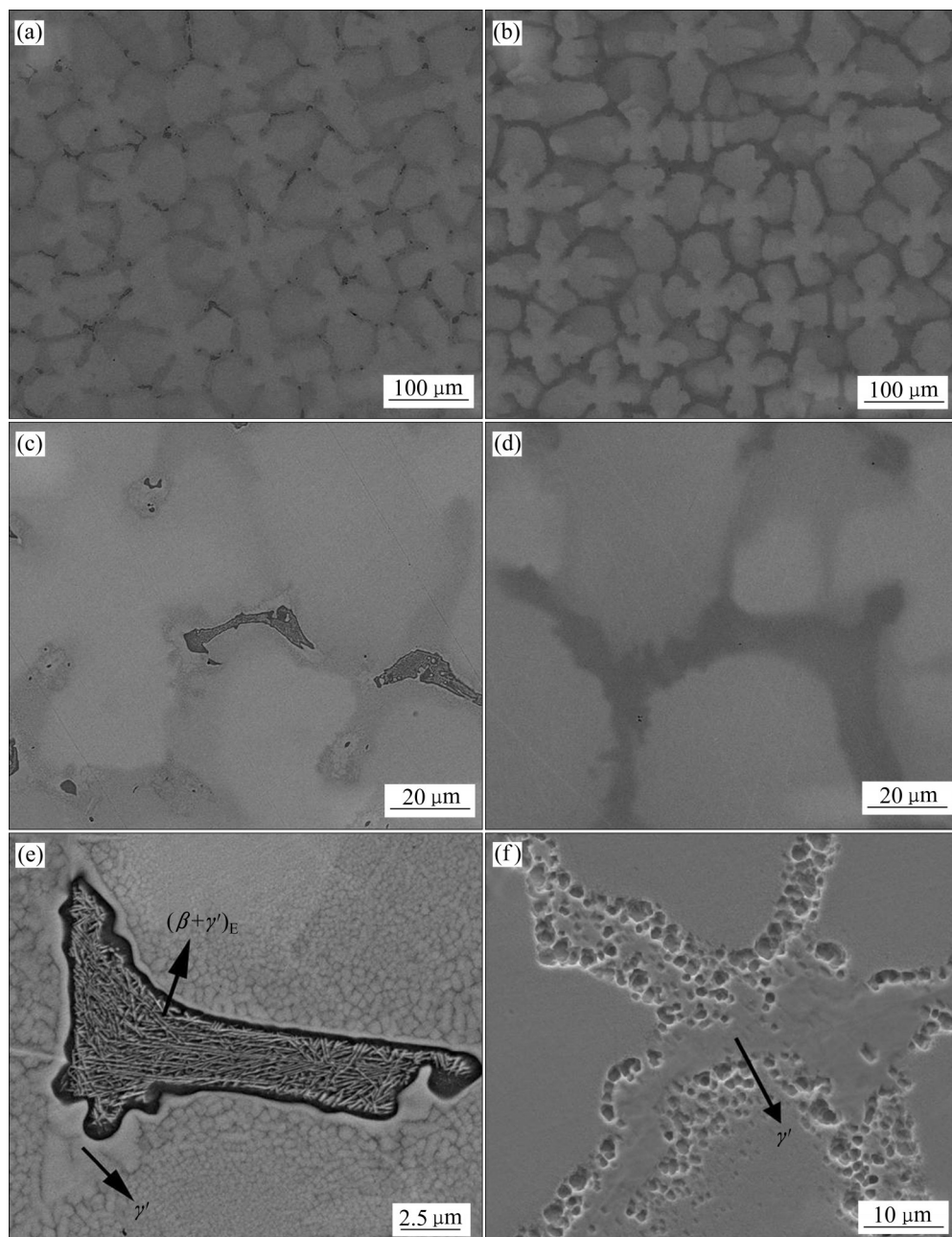


图2 铸态合金0Ni和20Ni枝晶组织和枝晶间组织以及枝晶间析出相的BSE和SEI像

Fig. 2 BSE and SEI images of dendritic and interdendritic microstructures and interdendritic precipitations in alloy 0Ni and 20Ni: (a) BSE image, dendritic microstructure, alloy 0Ni; (b) BSE image, dendritic microstructure, alloy 20Ni; (c) BSE image, interdendritic microstructure, alloy 0Ni; (d) BSE image, interdendritic microstructure, alloy 20Ni; (e) BSE image, interdendritic precipitation, alloy 0Ni; (f) BSE image, interdendritic precipitation, alloy 20Ni

表2 合金0Ni和20Ni中枝晶间析出相的成分

Table 2 Compositions of interdendritic precipitations in alloys 0Ni and 20Ni

Alloy	Phase	Mole fraction/%						Area fraction/%
		Co	Al	W	Ti	Ta	Ni	
0Ni	$(\beta+\gamma')_E$	66.61	15.38	3.18	12.41	2.41	—	1.3
	γ'	77.75	5.01	5.70	8.88	2.67	—	4.7
20Ni	γ'	55.63	7.34	5.14	8.56	1.80	21.54	6.3

素与 Al、W 和 Ta 元素存在一定的交互作用, 即 Ni 的添加增大了 Al 和 W 元素的显微偏析倾向, 降低了 Ta 元素的显微偏析倾向, 但对 Ti 元素的显微偏析倾向的影响较小。

表3 铸态合金 0Ni 和 20Ni 中合金元素的偏析比

Table 3 Partitioning ratios of alloying elements in as-cast alloys 0Ni and 20Ni

Alloy	Partitioning ratio					
	Co	Al	W	Ti	Ta	Ni
0Ni	1.05	0.90	1.20	0.38	0.36	—
20Ni	1.06	0.84	1.38	0.38	0.42	0.96

理论上, 合金 0Ni 枝晶干区域的成分主要取决于合金元素 X 在 Co- X 二元相图中的固-液分凝系数, 而合金 20Ni 枝晶干区域的成分则受到合金元素 X 在 Co- X 和 Ni- X 二元相图的固-液分凝系数的共同影响。但由于单晶高温合金在凝固过程中存在固相反扩散现象^[45], 因此, 合金 0Ni 和合金 20Ni 枝晶间区域的成分受到枝晶间析出相的类别和成分特征的影响。

如 2.1 节所述, Ni 的添加改变了 Co-Al-W 基单晶高温合金枝晶间的析出相类型, 因此, 有必要针对合金 0Ni 和 20Ni 的枝晶干和枝晶间区域的成分特征分别展开讨论, 表 4 给出了铸态合金 0Ni 和 20Ni 枝晶干和枝晶间区域 Al、W、Ti 和 Ta 元素的含量。

X 元素在 Co- X 和 Ni- X 二元体系中的固-液分凝系数(p)可通过式(4)进行计算:

$$p = x_s/x_L \quad (4)$$

式中: x_s 为 X 元素在固相中的含量(摩尔分数, %); x_L 为 X 元素在液相中的含量(摩尔分数, %)。 $p > 1$ 表示在凝固过程中 X 元素偏析到已凝固的固相(枝晶干区域), $p < 1$ 表示在凝固过程中 X 元素偏析到未凝固的液相(枝晶间区域)。表 5 为 Al、W、Ti 和 Ta 元素在 Co- X 和 Ni- X 二元体相图中的固-液分凝系数^[37]。

Al、W、Ti 和 Ta 等元素在铸态合金 0Ni 和 20Ni 枝晶干和枝晶间区域的成分特征如下。

1) Al 元素: 如表 5 所示, Al 元素在 γ -Ni 中的固-液分凝系数略低于其在 γ -Co 中的固-液分凝系数, 因此, Ni 的添加轻微地降低了枝晶干中的 Al

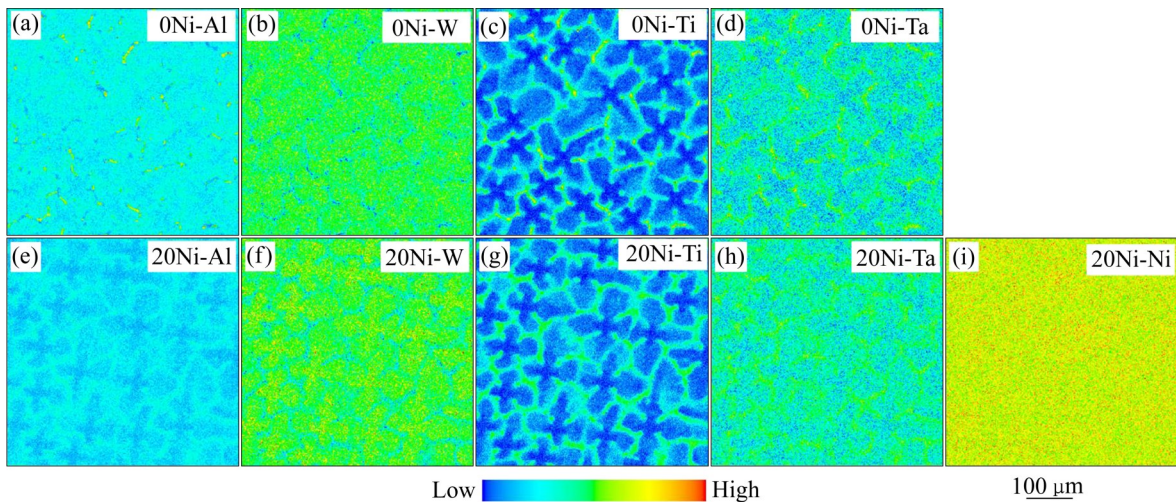


图3 基于 EPMA 获得的合金元素在合金 0Ni 和 20Ni 中的分布图

Fig. 3 Distribution maps of alloying elements in alloys 0Ni((a)–(d)) and 20Ni((e)–(i)) obtained via EPMA

表4 Al、W、Ti 和 Ta 元素在合金 0Ni 和 20Ni 枝晶干中心和枝晶间区域中的含量

Table 4 Composition of Al, W, Ti and Ta elements at dendritic core (D) and interdendritic region (ID) in as-cast alloys 0Ni and 20Ni

Alloy	Mole fraction at dendritic core/%				Mole fraction at interdendritic region/%			
	Al	W	Ti	Ta	Al	W	Ti	Ta
0Ni	6.15	8.62	1.91	0.43	6.82	7.17	5.09	1.20
20Ni	6.12	8.93	2.16	0.56	7.28	6.46	5.65	1.33

表5 Al、W、Ti和Ta元素在Co-X和Ni-X二元体相图中的固-液分凝系数($X=Al, W, Ti$ 和Ta)^[37]

Table 5 Solid-liquid partitioning coefficients of Al, W, Ti and Ta(elements in binary Co-X and Ni-X ($X=Al, W, Ti$ and Ta) phase diagrams^[37]

Binary system	Solid-liquid partitioning coefficient			
	Al	W	Ti	Ta
Co-X	0.64	1.00	0.48	0.33
Ni-X	0.60	1.14	0.72	0.50

含量(如表4所示)。但与合金0Ni相比,合金20Ni的枝晶间Al含量较高,其原因如下:一方面,Al元素在 γ -Ni和 γ -Co中均具有较高的互扩散系数^[40-41],表明Al元素的固相反扩散效应较为显著,即枝晶间区域Al元素的含量将受到枝晶间析出相成分特征的影响;另一方面,相比合金20Ni,在凝固末期,合金0Ni枝晶间形成了富Al的($\beta+\gamma'$)共晶相,进而降低了合金0Ni残余液相和枝晶间区域的Al含量(如表4所示)。综上所述,Ni的添加在降低枝晶干中Al含量的同时,增大了枝晶间区域内的Al含量,因此,Ni的添加增大了Al元素在枝晶间的显微偏析倾向(如表3所示)。

2) W元素:如图3所示,在凝固末期,合金0Ni和20Ni的枝晶间均未形成富W相,同时,W元素在 γ -Ni和 γ -Co中均具有最低的互扩散系数^[40,42],表明W元素的固相反扩散效应并不显著,因此,W元素在合金0Ni和合金20Ni枝晶干和枝晶间区域的成分特征基本符合Co-W和Ni-W二元体系。如表5所示,W元素在 γ -Ni中的固-液分凝系数高于其在 γ -Co中的固-液分凝系数,因此,Ni的添加增大了枝晶干区域中W元素的含量,并降低了枝晶间W元素的含量(如表4所示)。综上所述,Ni的添加增大了W元素的显微偏析倾向,这与KOBMANN^[25]等的研究结果一致,即相比Co-Al-W基单晶高温合金,W元素在CoNi基单晶高温合金中具有更严重的显微偏析倾向。此外,W元素在 γ -Co中的固-液分凝系数约为1,这表明W元素在Co-Al-W基单晶高温合金中的显微偏析倾向较低,这与已有的研究结果一致^[17,25]。

3) Ti元素:如表5所示,Ti元素在 γ -Ni中的固-液分凝系数远高于其在 γ -Co中的固-液分凝系数,使得相比合金0Ni,合金20Ni枝晶干区域具有更高的Ti含量(如表4所示)。同时,Ti元素在 γ -Co

和 γ -Ni中均具有较高的互扩散系数^[40,43],因此,固相反扩散作用同样较为显著,即枝晶间Ti元素的含量同样受到枝晶间析出相成分特征的影响。如2.1节所述,合金0Ni在凝固末期形成了富Ti的($\beta+\gamma'$)共晶相,消耗了枝晶间区域的Ti元素,进而降低了枝晶间残余液相中Ti元素的含量。因此相比合金20Ni,合金0Ni枝晶间区域的Ti含量更低(见表4)。综上所述,Ni的添加同时增大了枝晶干与枝晶间区域中的Ti含量,使得Ni的添加对Ti元素偏析比的影响较小(见表3)。

4) Ta元素:如表5所示,Ta元素在 γ -Ni中的固-液分凝系数高于其在 γ -Co中的固-液分凝系数,因此,Ni的添加增大了枝晶干区域中的Ta含量(见表4)。同时,与合金20Ni枝晶间析出相相比,合金0Ni枝晶间析出相的Ta含量更高(见表2),使得相比合金20Ni,合金0Ni枝晶间区域的Ta含量更低。综上所述,Ni的添加同时提高了枝晶干和枝晶间区域内的Ta含量,但Ni的添加对枝晶干区域中Ta含量的影响更加显著,因此,Ni的添加轻微地降低了Ta元素的显微偏析倾向(见表3)。

5) Ni元素:Ni元素的显微偏析行为符合Co-Ni二元体系,即Ni的添加轻微地降低了Co-Ni二元体系的液相线温度(每添加1%Ni将导致Co-Ni二元合金液相线温度降低0.4℃)^[37],使得Ni元素的固-液分凝系数略低于1,即在合金20Ni凝固末期,Ni元素轻微地偏析于枝晶间残余液相(见表3)。

2.3 凝固路径

铸态合金0Ni中存在枝晶间($\beta+\gamma'$)共晶相和初生 γ' 相两种枝晶间析出物(见图2),因此有必要探究两种枝晶间析出物在凝固末期的形成顺序。图4给出了合金0Ni和20Ni凝固路径的热力学计算结果。如图4(a)所示,热力学计算预测合金0Ni中初生 γ' 相先于($\beta+\gamma'$)共晶相析出,这一结论可由合金元素的显微偏析行为和枝晶间析出相的成分特征来解释。在合金0Ni凝固过程中,尽管Al元素逐渐向枝晶间未凝固的液相区域富集,但枝晶间($\beta+\gamma'$)共晶相的Al含量远高于枝晶间区域Al含量(见表2和表4),可推断($\beta+\gamma'$)共晶相是在初生 γ' 相凝固后形成的,即在合金0Ni的凝固末期,贫Al的初生 γ' 相首先凝固,加剧了Al元素在残余液相中的富集程度,最终导致枝晶间富Al的($\beta+\gamma'$)共晶相的凝固。

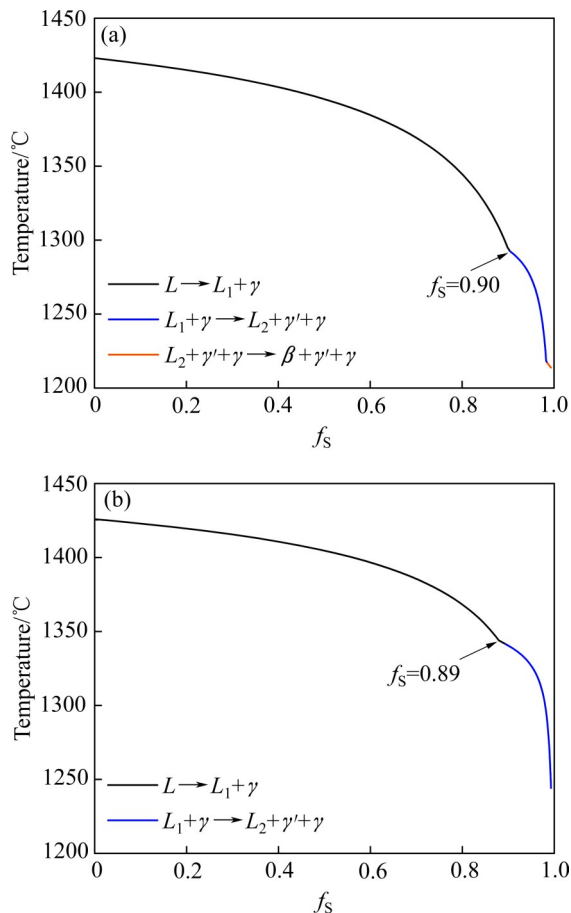


图4 基于相图热力学计算获得的Co-Al-W基单晶高温合金在凝固时固相的体积分数(f_s)

Fig. 4 Calculated solid fraction (f_s) of Co-Al-W based single crystal superalloys during solidification: (a) Alloy 0Ni; (b) Alloy 20Ni

综上所述, 基于实验分析和热力学计算可知, 合金0Ni的凝固路径为 $L \rightarrow L_1 + \gamma \rightarrow L_2 + \gamma' + \gamma \rightarrow (\beta + \gamma')_E + \gamma' + \gamma$; 合金20Ni的凝固路径为 $L \rightarrow L_1 + \gamma \rightarrow L_2 + \gamma' + \gamma$ 。

如图2和图4所示, 实验和热力学计算均表明, Ni的添加抑制了 $(\beta + \gamma')$ 共晶相的析出, 即Ni的添加改变了单晶高温合金的凝固路径。但Ni对于枝晶间合金元素(例如Al、Ti和Ta元素)的显微偏析行为的影响并不显著(如表4所示)。因此, 合金0Ni和20Ni凝固路径不同的原因与Ni的添加改变了多元Co-Al-W基高温合金的相图特征有关。

为了验证这一假设, 用Pandat热力学软件计算了多元Co-Al-W基高温合金的平衡相图。理论上, 相图的纵截面可更好地反映特定成分下单晶高温合金的凝固过程。但由于在计算纵截面相图时无法考虑合金元素的显微偏析行为, 纵截面相图无法准确

地反映出单晶高温合金的凝固路径。因此, 本研究中采用多元Co-Al-W基合金的横截面相图来近似地描述合金的凝固行为。同时, 随着相图中组分的增多, 相图的计算变得更加复杂, 计算精度也会随之降低, 考虑到实验合金中Ta含量相对较低(摩尔分数, 1%), 在计算等温相图时, 将Co-Al-W-Ti-Ta五元合金简化为Co-Al-W-Ti四元合金, 并将Co-Al-W-Ti-Ta-Ni六元合金简化为Co-Al-W-Ti-Ni五元合金。此外, 考虑到凝固过程中Ti元素向残余液相偏析, Ti含量(摩尔分数)设为5%。

图5给出了在1100 °C下Co-Al-W-Ti合金和Co-20Ni-Al-W-Ti合金的等温相图($x(\text{Ti})=5\%$)。由图5可知, 1100 °C时, Co-Al-W-Ti和Co-Al-W-Ti-Ni相图中仅存在固相。选择1100 °C时等温相图的原因是在更高温度下, Co-Al-W-Ti和Co-Al-W-Ti-Ni体系中 $(\beta + \gamma')$ 共晶相和 γ' 相不能共存, 因此, 无法分析Ni元素对 $(\beta + \gamma')$ 共晶相和初生 γ' 相成分特征的影响。同时, 由于Al元素在凝固过程中向枝晶间残余液相中偏析, 因此需要重点关注相图中富Al区域的相。

由图5可知, Ni的添加提高了 $(\beta + \gamma')$ 共晶相中Al含量的下限, 同时, 如前所述, 尽管Ni的添加增大了Al元素在枝晶间区域的显微偏析倾向, 但影响并不显著(见表4), 因此, Ni的添加主要是通过改变Co-Al-W基高温合金的相图特征, 进而抑制了 $(\beta + \gamma')$ 共晶相的形成倾向。

如图2所示, 枝晶间初生 γ' 相在合金0Ni和20Ni中具有不同的衬度, 表明Ni的添加改变了枝晶间初生 γ' 相的成分特征。结合表2可知, 随着Ni含量的增大, 初生 γ' 相中的Al含量增大, W含量降低。考虑到合金0Ni和20Ni中的初生 γ' 相在凝固末期均为初生相, 且Al元素在合金0Ni和20Ni凝固过程中均向枝晶间残余液相偏析, 合金0Ni和20Ni中初生 γ' 相成分特征的差异也与Ni改变了 γ' 相在相图中的位置密切相关。

如图5所示, 在Co-Al-W-Ti合金体系中, γ' 相中Al和W元素含量的上限分别为7.2%和14.3%; 而在Co-Al-W-Ti-20Ni合金体系中, γ' 相中Al和W元素含量的上限分别为11.3%和12.0%。由此可知, Ni的添加在增大 γ' 相中Al元素含量的同时, 降低了W元素的含量, 这一规律与SHINAGAWA等^[16]的研究结果一致。

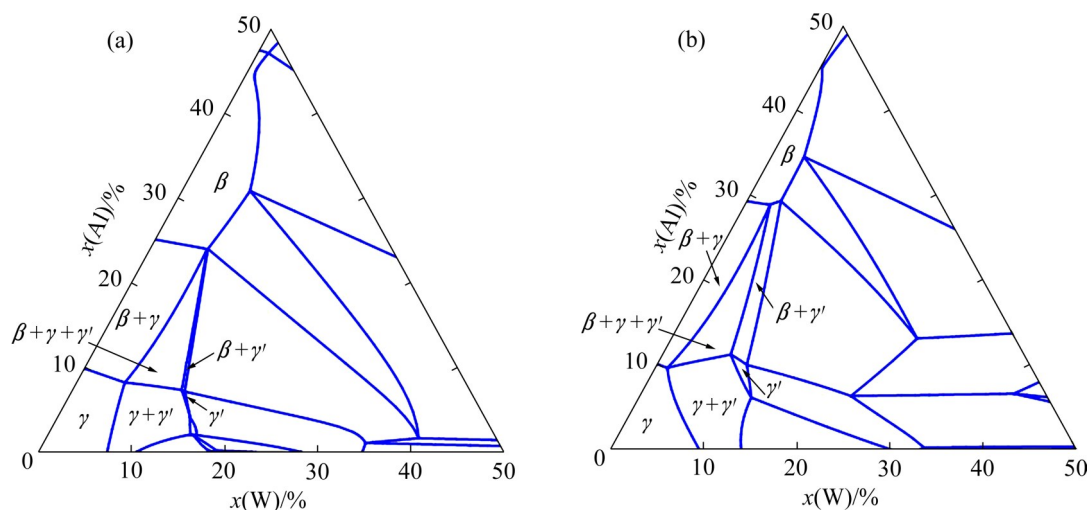


图5 Ti含量为5%时1100 °C下Co-Al-W基单晶高温合金的等温相图

Fig. 5 Calculated 1100 °C isothermal phase diagram of Co-Al-W based single crystal superalloys with fixed Ti content of 5%: (a) Co-Al-W-Ti alloy; (b) Co-20Ni-Al-W-Ti alloy

综上所述, Ni的添加抑制($\beta+\gamma'$)共晶相形成的原因可以归结为以下两点: 1) Ni的添加提高了($\beta+\gamma'$)共晶相中Al元素含量的下限, 进而增大了($\beta+\gamma'$)共晶相形成的难度; 2) 与合金0Ni中的初生 γ' 相相比, 合金20Ni中初生 γ' 相的Al含量更高, 即与合金0Ni不同, 合金20Ni的初生 γ' 相并非贫Al相, 而合金20Ni中形成富Al的初生 γ' 相将消耗枝晶间残余液相中的Al元素, 并在凝固末期阻碍了另一种富Al相(即($\beta+\gamma'$)共晶相)的形成。

2.4 凝固特征温度

图6所示为合金0Ni和20Ni的DSC升温曲线,

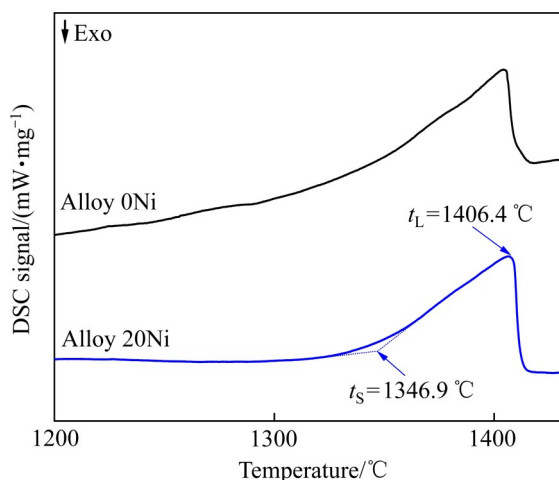


图6 合金0Ni和20Ni的DSC升温曲线

Fig. 6 DSC heating curves of alloys 0Ni and 20Ni

表6所列为合金0Ni和20Ni的实测(由DSC测定)和热力学计算获得的凝固特征温度, 图7所示为由热力学计算获得的Co-7Al-8W-4Ti-1Ta- x Ni($x=0\sim 20\%$, 摩尔分数)合金的垂直截面相图。由图6和表6可知, Ni的添加对Co-Al-W基单晶高温合金液相线温度、固相线温度和结晶温度区间的影响均较小, 这与热力学计算(见图7)、Co-Ni二元相图^[37]以及已有研究结果基本一致^[16, 46], 表明Ni元素对多元Co基单晶高温合金凝固特征温度的影响较小。同时如图7所示, Ni的添加明显提高了Co-Al-W基单晶高温合金的 γ' 相回溶温度, 这与SHINAGAWA等^[16]的研究结果一致, 表明Ni的添加有利于提高Co-

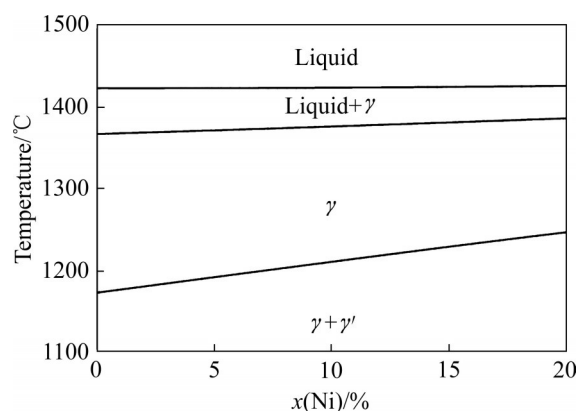


图7 热力学计算获得的Co-7Al-8W-4Ti-1Ta- x Ni合金相图的垂直截面

Fig. 7 Calculated vertical section of Co-7Al-8W-4Ti-1Ta- x Ni phase diagram by thermodynamic calculation

表 6 基于 DSC 曲线和 Pandat 热力学计算获得的合金 0Ni 和 20Ni 的凝固特征温度

Table 6 Solidification characteristic temperatures of alloys 0Ni and 20Ni measured by DSC curves and Pandat calculation

Measuring method	Alloy	Liquidus temperature/°C	Solidus temperature/°C	Solidification range/°C
DSC measurement	0Ni	1404.2	1346.8	57.4
	20Ni	1406.4	1346.9	59.5
Pandat calculation	0Ni	1424.2	1355.5	68.7
	20Ni	1426.1	1374.0	52.1

Al-W 基单晶高温合金的承温能力。

3 结论

1) 无 Ni 和添加 Ni 的 Co-Al-W-Ti-Ta 单晶高温合金均具有典型的枝晶组织, 但 Al 元素在 γ -Ni 中的互扩散系数远大于其在 γ -Co 中的互扩散系数, 使得 Ni 的添加增大了合金的平均液相扩散系数和一次枝晶间距。

2) Ni 的添加增大了 Al 和 W 元素的显微偏析倾向, 降低了 Ta 元素的显微偏析倾向, 但对 Ti 元素显微偏析倾向的影响较小, 其原因与 Co-X 和 Ni-X 二元体系中 X 元素的固-液分凝系数以及枝晶间析出相的类型及成分特征密切相关。

3) Ni 的添加抑制了枝晶间($\beta+\gamma'$)共晶相的形成, 即改变了合金的凝固路径, 其原因与 Ni 的添加改变了($\beta+\gamma'$)共晶相和 γ' 相在多元 Co 基高温合金相图中的位置与成分特征有关。

4) Ni 的添加对多元 Co 基单晶高温合金凝固特征温度的影响较小, 该规律与热力学计算结果和 Co-Ni 二元相图基本相符。

REFERENCES

[1] MISRA A K. Corrosion of metals and alloys in sulfate melts at 750 °C[J]. *Oxidation of Metals*, 1986, 25(5/6): 373–396.

[2] TZVETKOFF T, GIRGINOV A, BOJINOV M. Corrosion of nickel, iron, cobalt and their alloys in molten salt electrolytes[J]. *Journal of Materials Science*, 1995, 30(22): 5561–5575.

[3] COUTSOURADIS D, DAVIN A, LAMBERIGTS M. Cobalt-based superalloys for applications in gas turbines[J]. *Materials Science and Engineering*, 1987, 88: 11–19.

[4] SIMS C T, STOLOFF N S, HAGEL W C. Superalloys II[M].

New York: John Wiley & Sons, 1987.

[5] SATO J, OMORI T, OIKAWA K, et al. Cobalt-base high-temperature alloys[J]. *Science*, 2006, 312(5770): 90–91.

[6] YAN Xue-wei, GUO Xiong, LIU Yan-ling, et al. Numerical simulation of dendrite growth in Ni-based superalloy casting during directional solidification process[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2019, 29(2): 338–348.

[7] REED R C. The superalloys: Fundamentals and applications[M]. Cambridge, UK: Cambridge University Press, 2008.

[8] YANG Wan-peng, LI Jia-rong, LIU Shi-zhong, et al. Orientation dependence of transverse tensile properties of nickel-based third generation single crystal superalloy DD9 from 760 to 1100 °C [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2019, 29(3): 558–568.

[9] 赵国旗, 田素贵, 刘丽荣, 等. 6%Re/5%Ru 单晶镍基合金的超高温蠕变行为和影响因素[J]. *中国有色金属学报*, 2021, 31(4): 868–878.

ZHAO Guo-qi, TIAN Gu-gui, LIU Li-rong, et al. Creep behavior and effect factors of 6%Re/5%Ru single crystal nickel-based superalloy at ultra-high temperature[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2021, 31(4): 868–878.

[10] CUI Y F, ZHANG X, XU G L, et al. Thermodynamic assessment of Co-Al-W system and solidification of Co-enriched ternary alloy [J]. *Journal of Materials Science*, 2011, 46: 2611–2621.

[11] ZHU J, TITUS M S, POLLOCK T M. Experimental investigation and thermodynamic modeling of the Co-rich region in the Co-Al-Ni-W quaternary system[J]. *Journal of Phase Equilibria & Diffusion*, 2014, 35(5): 595–611.

[12] XUE F, ZHOU H J, FENG Q. Improved high-temperature microstructural stability and creep property of novel Co-Base single-crystal alloys containing Ta and Ti[J]. *JOM*, 2014, 66(12): 2486–2494.

[13] 徐仰涛, 娄德超, 夏荣里. 合金元素对 Co-8.8Al-9.8W 合金显微组织及 γ' 相转变温度的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2017, 27(12): 2518–2526.

- XU Yang-tao, LOU De-chao, XIA Rong-li. Effects of alloying element on microstructure and γ' phase transition temperature of Co-8.8Al-9.8W alloy[J]. Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2017, 27(12): 2518–2526.
- [14] YAN H Y, COAKLEY J, VORONTSOV V A, et al. Alloying and the micromechanics of Co-Al-W-X quaternary alloys[J]. Materials Science and Engineering A, 2014, 613: 201–208.
- [15] 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(15): 58–61.
- [16] SHINAGAWA K, OMORI T, SATO J, et al. Phase equilibria and microstructure on γ' phase in Co-Ni-Al-W system[J]. Materials Transactions, 2008, 49(6): 1474–1479.
- [17] ZHOU X Z, FU H D, ZHANG Y, et al. Effect of Ta and Ti on the solidification characteristics of novel γ' -strengthened Co-base superalloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 768: 464–475.
- [18] ZHOU X Z, FU H D, ZHANG Y, et al. Effect of Al and W contents on the solidification and solution microstructure of novel γ/γ' cobalt-base superalloys[J]. Advanced Engineering Materials, 2019, 21(4): 1900641.
- [19] 卫娜. Co-7Al-8W-1Ta-4Ti合金凝固特性及组织研究[D]. 西安: 西北工业大学, 2018.
- WEI Na. Study on the solidification characteristics and microstructure of Co-7Al-8W-1Ta-4Ti superalloy[D]. Xi'an: Northwestern University of Technology, 2018.
- [20] YAN H Y, VORONTSOV V A, DYE D. Effect of alloying on the oxidation behaviour of Co-Al-W superalloys[J]. Corrosion Science, 2014, 83: 382–395.
- [21] CHEN Z H, OKAMOTO N L, CHIKUGO K, et al. On the possibility of simultaneously achieving sufficient oxidation resistance and creep property at high temperatures exceeding 1000 °C in Co-based superalloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 858: 157724.
- [22] ZHOU H J, LI W D, XUE F, et al. Alloying effects on microstructural stability and γ' phase nano-hardness in Co-Al-W-Ta-Ti-base superalloys[C]// Superalloys 2016. Warrendale, PA: TMS, 2016: 981–990.
- [23] TITUS M S, SUZUKI A, POLLOCK T M. Creep and directional coarsening in single crystals of new γ - γ' cobalt-base alloys[J]. Scripta Materialia, 2012, 66(8): 574–577.
- [24] TITUS M S, RETTBERG L H, POLLOCK T M. High temperature creep of γ' -containing CoNi-based superalloys[C]// Superalloys 2016. Warrendale, PA: TMS, 2016: 141–148.
- [25] KOßMANN J, ZENK C H, LOPEZ-GALILEA I, et al. Microsegregation and precipitates of an as-cast Co-based superalloy—microstructural characterization and phase stability modelling[J]. Journal of Materials Science, 2015, 50(19): 6329–6338.
- [26] LI W D, LI L F, ANTONOV S, et al. High-throughput exploration of alloying effects on the microstructural stability and properties of multi-component CoNi-base superalloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 881: 160618.
- [27] HOBBS R A, TIN S, RAE C M F. A castability model based on elemental solid-liquid partitioning in advanced nickel-base single-crystal superalloys[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2005, 36(10): 2761–2773.
- [28] HECKL A, RETTIG R, CENANOVIC S, et al. Investigation of the final stages of solidification and eutectic phase formation in Re and Ru containing nickel-base superalloys[J]. Journal of Crystal Growth, 2010, 312: 2137–2144.
- [29] SONG W, WANG X G, LI J G, et al. The formation and evolution of NiAl phase in a fourth generation nickel-based single crystal superalloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 848: 156584.
- [30] 包超君, 李振锋, 刘锋, 等. 一种基于镍基高温合金成分的雀斑预测模型[J]. 中国有色金属学报, 2019, 29(5): 998–1007.
- BAO Chao-jun, LI Zhen-feng, LIU Feng, et al. Modeling of constituent-based freckle predictor for nickel-base superalloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2019, 29(5): 998–1007.
- [31] 陈晶阳, 吴文津, 李青, 等. 采用低温度梯度HRS工艺制备的镍基单晶高温合金雀斑组织[J]. 中国有色金属学报, 2018, 28(12): 2494–2498.
- CHEN Jing-yang, WU Wen-jin, LI Qing, et al. Freckle of Ni-based single crystal superalloy prepared by low thermal gradient HRS process[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2018, 28(12): 2494–2498.
- [32] 蒋立武, 李树索, 邱自成, 等. 拉晶速率对Ni₃Al基单晶合金IC6SX凝固组织和高温持久性能的影响[J]. 金属学报, 2009, 45(5): 547–552.
- JIANG Li-wu, LI Shu-suo, QIU Zi-cheng, et al. Effects of withdrawal rate on microstructure and stress rupture properties of a Ni₃Al-based single crystal superalloy IC6SX[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2009, 45(5): 547–552.
- [33] CAO W, CHEN S L, ZHANG F, et al. PANDAT software with PanEngine, PanOptimizer and PanPrecipitation for

- multi-component phase diagram calculation and materials property simulation[J]. Calphad, 2009, 33(2): 328–342.
- [34] KURZ W, FISHER D J. Fundamentals of solidification[M]. 4th revised ed. USA, New Hampshire: Trans Tech Publications Ltd., 1998.
- [35] LI L C. Microstructural development and segregation effects in directionally solidified nickel-based superalloy PWA 1484[D]. Alabama: Auburn University, 2002.
- [36] MA D X, SAHM P R. Primary spacing in directional solidification[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 1998, 29(3): 1113–1119.
- [37] MASSALSKI T B, OKAMOTO H, SUBRAMANIAN P R, et al. Binary alloy phase diagrams, second edition[M]. USA, Ohio: Materials Park, 1990.
- [38] AI C, LI S S, ZHANG H, et al. Effect of withdrawal rate on microstructure and lattice misfit of a Ni_3Al based single crystal superalloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 592: 164–169.
- [39] HIRANO K I, AGARWALA R P, AVERBACH B L, et al. Diffusion in Cobalt-nickel alloys[J]. Journal of Applied Physics, 1962, 33(10): 3049–3054.
- [40] NEUMEIER S, REHMAN H U, NEUNER J, et al. Diffusion of solutes in fcc Cobalt investigated by diffusion couples and first principles kinetic Monte Carlo[J]. Acta Materialia, 2016, 106: 304–312.
- [41] JANSSEN M M P. Diffusion in the nickel-rich part of the Ni-Al system at 1000 to 1300 °C; Ni_3Al layer growth, diffusion coefficients, and interface concentrations[J]. Metallurgical Transactions, 1973, 4(6): 1623–1633.
- [42] KARUNARATNE M S A, CARTER P, REED R C. Interdiffusion in the face-centred cubic phase of the Ni-Re, Ni-Ta and Ni-W systems between 900 °C and 1300 °C [J]. Materials Science and Engineering A, 2000, 281(1/2): 229–233.
- [43] JUNG S B, YAMANE T, MINAMINO Y, et al. Interdiffusion and its size effect in nickel solid solutions of Ni-Co, Ni-Cr and Ni-Ti systems[J]. Journal of Materials Science Letters, 1992, 11(20): 1333–1337.
- [44] OKAMOTO H. Section III : Supplemental literature review[J]. Journal of Phase Equilibria, 1998, 19(5): 486.
- [45] THIRUMALAI A, AKHTAR A, REED R C. Extent of back diffusion during solidification of experimental nickel based single crystal superalloy[J]. Materials Science and Technology, 2006, 22(1): 1–13.
- [46] POLLOCK T M, DIBBERN J, TSUNEKANE M, et al. New Co-based γ - γ' high-temperature alloys[J]. JOM, 2010, 62(1): 58–63.

Effect of Ni addition amount on solidification characteristics of Co-Al-W based single crystal superalloy

AI Cheng¹, WANG Guo-xin¹, CHEN Xi², GUO Min³, HUANG Tai-wen³, LIU Lin³

(1. School of Materials Science and Engineering, Chang'an University, Xi'an 710064, China;

2. Xi'an SaiteSimai Titanium Industry Co., Ltd., Xi'an 710018, China;

3. State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: The effect of Ni addition on solidification characteristics of Co-Al-W based single crystal superalloy was investigated via experimental, thermodynamical and dynamical analysis. Both Ni-free and adding Ni Co-Al-W based single crystal superalloy has the typical dendritic microstructure, and Ni addition increases the primary dendritic arm spacing of single crystal superalloy. Meanwhile, with increasing Ni content, the microsegregation degrees of Al and W elements increase, the microsegregation degree of Ta element decreases, while Ni addition has little influence on the microsegregation degree of Ti element. Moreover, the interdendritic precipitations of Ni-free single crystal superalloy are primary γ' phase and $(\beta+\gamma')$ eutectic phase, while the interdendritic precipitation of Ni single crystal superalloy is primary γ' phase, which indicates that Ni addition changes the solidification path and as-cast microstructure of single crystal superalloy. In addition, the influence of Ni addition on solidification characteristic temperatures of Co-Al-W based single crystal superalloy is not obvious.

Key words: Ni addition amount; Co-Al-W based single crystal superalloy; dendritic microstructure; microsegregation behavior; solidification path; solidification characteristic temperatures

Foundation item: Projects(52071267, 51971174) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project(300102311401) supported by the Fundamental Research Funds for the Central Universities, China

Received date: 2021-11-15; **Accepted date:** 2022-02-28

Corresponding author: AI Cheng; Tel: +86-29-82337345; E-mail: aicheng@chd.edu.cn

(编辑 李艳红)