

Ta、Co 对新型高强抗热腐蚀镍基单晶高温合金组织稳定性的影响

来永军^{1,2}, 宁礼奎¹, 赵岭³, 柳一川^{1,2}, 刘恩泽¹, 谭政^{1,2},
李海英¹, 佟健¹, 郑志¹

(1. 中国科学院金属研究所, 辽宁 沈阳 110016)

(2. 中国科学技术大学 材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110016)

(3. 中国机械总院集团沈阳铸造研究所有限公司, 辽宁 沈阳 110016)

摘要: 研究了 Ta、Co 对一种新型高强抗热腐蚀单晶高温合金微观组织及 1000 °C 长期时效中组织稳定性的影响。结果表明, 随 Ta 含量的增加, γ' 相溶解温度提高, 完全热处理后的 γ' 相尺寸先增大后减小, Co 降低了 γ' 相溶解温度, 减小了 γ' 相尺寸并且降低了 γ' 相的含量; 1000 °C 长期时效过程中, 随 Ta 含量的提高, γ' 相粗化速率先降低后升高, Co 降低了 γ' 相的粗化速率, γ/γ' 两相错配度和元素的扩散是影响 γ' 相粗化速率的主要因素; Ta 提高了合金中 γ' 相的含量, 促使 Re、W、Mo、Cr 元素向 γ 基体中分配, 促进了 tcp 相的析出, Co 降低了 Re、W、Mo、Cr 元素在 γ 基体中的分配, 降低了基体的过饱和度, 抑制了 tcp 相的析出。

关键词: Ta; Co; 抗热腐蚀; 单晶高温合金; 组织稳定性

中图分类号: TG132.3²

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2024)03-0748-09

服役于海空环境下的航空发动机、舰载及地面工业燃气轮机, 由于其工作环境相对恶劣, 热端关键部件尤其是涡轮叶片和导向叶片往往遭受严重的热腐蚀, 因此要求其材料具有优异的抗热腐蚀性能、良好的组织稳定性和综合力学性能^[1-3], 以期满足长期使用的目的。

抗热腐蚀单晶高温合金由于其满足上述性能要求, 成为制造航空发动机用涡轮叶片的重要材料。众所周知, Cr 是提高合金抗热腐蚀性能的主要元素, 抗热腐蚀高温合金通常具有较高的 Cr 含量 (>12%, 质量分数), 为了追求更高的强度、抗疲劳、抗蠕变等高温力学性能, 则需适当降低 Cr 含量, 同时提高难熔元素 (W、Mo、Ta、Re 等) 含量, 以实现抗热腐蚀性能和高温力学性能的相对平衡。尤其是 Ta 元素, Ta 为 γ' 相形成元素, 提高 Ta 含量有助于提高合金中 γ' 相的体积分数, 进而提高合金的高温力学性能, Ta 能够提高 γ' 相的溶解温度, 使 γ' 相具有更高的热稳定性^[4-5]。黄太文等人^[6]的研究结果表明, Ta 促进了 Re、Cr、Mo、W 元素向 γ 相中分配, 使 γ/γ' 两相错配度负向发展, 然而 Ta 降低了合金中元素的有效扩散系数, 提高了扩散激活能, 减小了 γ' 相的粗化速率。此外, Ta 对合金的抗氧化和抗热腐蚀性能

有益^[7-8], 成为发展抗热腐蚀高温合金的关键元素。难熔元素总量的提高将降低合金体系的组织稳定性, 在长期服役过程中促进 tcp 相的析出。大量研究表明^[9-12], tcp 相富含 Re、W、Cr、Mo 等元素, 一方面, tcp 相的析出降低了难熔元素在基体中的固溶强化效果; 另一方面, tcp 为脆硬相, 针状的 tcp 相易引起应力集中, 成为合金断裂的裂纹源, 严重降低合金的高温强度^[13-15]。Walston 等人^[16]的研究发现, Co 能够提高合金体系的组织稳定性, 抑制合金在长期时效过程中 tcp 的析出倾向, 并且 Co 对合金的抗热腐蚀性能有益。霍嘉杰等人^[17]的研究结果表明, Co 延缓了高温长时热暴露过程中 γ' 相体积分数降低的趋势, 抑制了合金在蠕变过程中析出 tcp 相。Nathal 等人^[18]研究了 Co 对一种镍基单晶高温合金在 1000 °C 长期时效中组织稳定性的影响。结果表明, Co 含量的提高对 γ' 相的长大和筏化具有抑制作用, 此结果与 Wang 等人^[19]的研究结果一致。但 Wang 等人^[20]认为, 在含 Re 的单晶高温合金中, Co 提高了元素扩散速率, 加快了 γ' 相粗化进程。可见, Co 作为组织稳定性元素加入到高温合金中仍存在争议。需要指出的是, 以上研究报告中, 实验合金均属于中低 Cr 体系高温合金 (Cr<8%, 质量分数)。

收稿日期: 2023-03-06

基金项目: 国家重点研发计划 (2021YFC2202402); 辽宁省科技攻关计划 (2019JH2/10100009)

作者简介: 来永军, 男, 1996 年生, 硕士, 中国科学院金属研究所, 辽宁 沈阳 110016, 电话: 024-23971729, E-mail: yjlai20s@imr.ac.cn

目前关于 Ta、Co 对高 Cr 体系单晶高温合金微观组织及组织稳定性影响的实验数据有限, 因此深入了解 Ta、Co 及其交互作用对单晶高温合金组织的影响具有重要意义。本研究以不同 Ta 和 Co 含量的新型高强抗热腐蚀单晶高温合金为实验材料, 在分析合金铸态和热处理态组织的基础上, 重点探究了 Ta、Co 对合金长期时效过程中组织稳定性的影响, 分析并讨论其影响机制, 对进一步优化合金成分, 发展新型高强抗热腐蚀单晶高温合金提供实验依据。

1 实验

实验设计了 4 种不同 Ta 和 Co 含量的合金, 合金主元素的名义成分如表 1 所示, 利用 VIM-F25 型真空感应熔炼炉制备母合金锭, 采用高温梯度定向凝固工艺 (HRS) 制备 $\Phi 16 \text{ mm} \times 210 \text{ mm}$ 的单晶试棒。采用 STA449F3 型超高温综合热分析仪测试 4 种铸态合金的 DSC 曲线, 利用 JXA-8530F 型场发射电子探针 (EPMA) 对铸态合金枝晶干与枝晶间的元素含量进行半定量分析, 在每种合金的枝晶干和枝晶间位置处各取 5 对不同的点, 选取点时避开共晶和碳化物区域, 同样利用 EPMA 测定粗化处理后的合金中 γ 和 γ' 两相成分, 选取 5 组不同位置处的 γ 和 γ' 相, 结果均取平均值进行分析。

4 种合金的热处理制度如表 2 所示, 试样经过完全热处理后, 在 $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ 的大气氛围中进行不同时间 (100、300、500、800、1000 h) 的长期时效。样品经过线切割、研磨、抛光等标准金相制样流程后, 使用 $4 \text{ g CuSO}_4 + 20 \text{ mL HCl} + 20 \text{ mL H}_2\text{O}$ 进行化学腐蚀或使用 $5 \text{ g (NH}_4)_2\text{SO}_4 + 15 \text{ g 柠檬酸} + 500 \text{ mL H}_2\text{O}$ 进行电解腐蚀; 使用金相显微镜

表 1 实验合金的名义成分

Alloy	Ta	Co	Cr	Al+W+Mo+Re	Ni
5.5Ta10Co	5.5	10	8-12	14	Bal.
6.0Ta10Co	6.0	10	8-12	14	Bal.
6.5Ta10Co	6.5	10	8-12	14	Bal.
6.5Ta12Co	6.5	12	8-12	14	Bal.

表 2 4 种合金的热处理制度

Heat treatment	Scheme
Solution	$1270 \text{ }^\circ\text{C}/1 \text{ h} + 1280 \text{ }^\circ\text{C}/1 \text{ h} + 1290 \text{ }^\circ\text{C}/2 \text{ h} + 1300 \text{ }^\circ\text{C}/3 \text{ h} + 1310 \text{ }^\circ\text{C}/30 \text{ h}$, AC
Primary aging	$1100 \text{ }^\circ\text{C}/4 \text{ h}$, AC
Secondary aging	$870 \text{ }^\circ\text{C}/32 \text{ h}$, AC

Note: AC-air cooling

(OM) 和 INSPECT F50 型场发射扫描电子显微镜 (SEM) 及能谱仪 (SEM-EDS) 对样品进行显微组织观察和析出相成分分析, 利用 JEM-2100 型透射电子显微镜 (TEM) 分析析出相类型; 使用图像处理软件 Photoshop 和 Image Pro Plus 统计合金热处理态的 γ' 相尺寸和面积分数以及不同长期时效时间的 γ' 相尺寸、tcp 相面积分数等, 每种状态下统计的 γ' 相不少于 700 个, γ' 相和 tcp 相面积分数统计的视场数不少于 10 个。利用 JMatPro 计算合金室温下的 γ' 相含量及 5.5Ta10Co、6.0Ta10Co、6.5Ta10Co 和 6.5Ta12Co 4 种合金在 $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ 时的错配度。

2 结果与分析

2.1 Ta、Co 对合金铸态和热处理态组织的影响

以 6.5Ta10Co 为例, 合金典型的铸态组织形貌如图 1 所示, 图 1a 为垂直于 [001] 生长方向上的横截面金相组织形貌, 可以看出单晶高温合金铸态组织呈典型的“十字”状枝晶结构; 图 1b 为平行于 [001] 生长方向的纵截面组织形貌, 可以看出二次枝晶臂呈近似平行分布。由于单晶高温合金凝固生长界面呈枝状, 枝晶干往往富集较多的难熔元素, 在凝固过程中, 枝晶干处先凝固, 同时 Al、Ta 等元素向枝晶间富集, 在凝固末期枝晶间液相成分达到共晶成分点从而形成 γ/γ' 共晶组织。图 1a 中枝晶间亮白色区域即为共晶组织, 通过对共晶组织的面积分数进行统计结果如图 2 所示, 随 Ta 含量的提高, 合金铸态 γ/γ' 共晶组织含量呈增长的趋势, Co 则降低了 γ/γ' 共晶组织含量。共晶组织含量的高低在一定

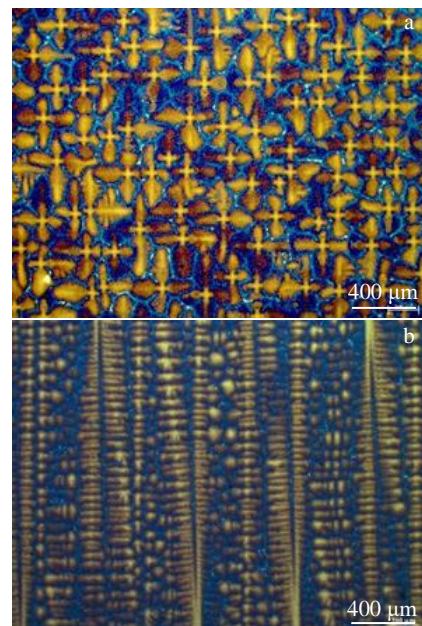


图 1 6.5Ta10Co 合金的铸态组织形貌

Fig.1 Microstructures of as-cast 6.5Ta10Co alloy: (a) cross section and (b) longitudinal section

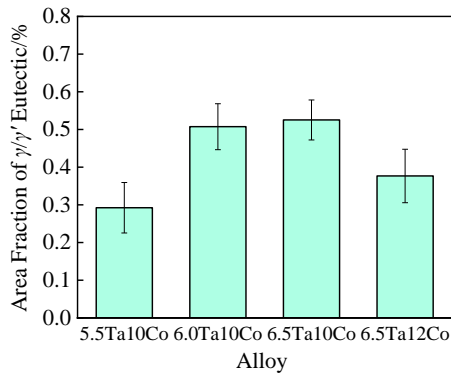


图 2 4 种铸态合金中的共晶含量

Fig.2 Area fractions of γ/γ' eutectic in the four as-cast alloys

程度上反映了凝固偏析的程度，元素的凝固偏析程度通常用偏析系数 K_i 表示：

$$K_i = \frac{C_{dendritecore}^i}{C_{interdendrite}^i} \quad (1)$$

式中， $C_{dendritecore}^i$ 和 $C_{interdendrite}^i$ 为元素 i 在枝晶干和枝晶间的浓度， $K_i > 1$ 表明溶质元素偏析于枝晶干， $K_i < 1$ 表明溶质元素偏析于枝晶间。

利用 EPMA 得出铸态合金元素偏析系数结果如图 3 所示，Re、W、Co 偏析于枝晶干，Ta、Al、Mo 偏析于枝晶间，Cr 在枝晶干与枝晶间近似均匀分布，并且随 Ta 含量的提高，Ta 自身的偏析及 Re、W 元素的偏析程度均降低；Co 降低了 Re、W 元素的偏析。尽管 Ta 降低了铸态

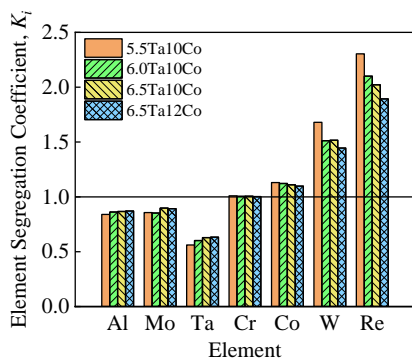


图 3 4 种铸态合金的元素偏析系数

Fig.3 Element segregation coefficient of the four as-cast alloys

合金中 Al、Ta 元素的偏析系数，但合金中 Ta 的总量在增加，因此共晶组织随 Ta 含量的提高而呈增加的趋势；Co 增大了基体的固溶度，降低了铸态合金中的共晶含量。

采用高温差示扫描量热分析测定合金的相变特征温度，从 DSC 升温曲线得出 γ' 相溶解温度，其结果列于表 3。可以看出，Ta 提高了 γ' 相的溶解温度，从而提高了 γ' 相的热稳定性，相对于 6.5Ta10Co 合金，6.5Ta12Co 合金的 γ' 相溶解温度降低了约 20 °C。4 种合金经过完全热处理后枝晶干处的 γ' 相形貌如图 4 所示， γ' 相呈立方状且均匀分布于基体中， γ' 相尺寸和面积分数如表 3 所示，随 Ta 含量的提高， γ' 相的面积分数增加， γ' 相平均尺寸先增大后减小；随 Co 含量的提高， γ' 相的平均尺寸减小，同时 Co 降低了 γ' 相的面积分数。

固溶处理后的冷却过程中， γ' 相以脱溶沉淀的形式从基体中析出， γ' 相尺寸取决于其形核和长大的过程。Ta 为 γ' 相形成元素，提高 Ta 含量增大了基体中 γ' 相形成元素的过饱和度，在一级时效过程中，促进了 γ' 相的长大，因此表现为 γ' 相尺寸的增大，但当 Ta 含量进一步增加时， γ' 相的形核率更高，因此 6.5Ta10Co 合金相比于 6.0Ta10Co 合金，其 γ' 相更加细化；Co 提高了元素在基体中的固溶度可能是其减小 γ' 相尺寸并降低 γ' 相面积分数的原因。此外，利用 JMatPro 计算合金室温下的 γ' 相含量，其变化趋势与实验结果相符。实验合金经过粗化处理后，利用 EPMA 测定 γ 和 γ' 两相成分，其结果如表 4 所示。

2.2 Ta、Co 对长期时效过程中 γ' 相粗化的影响

长期时效常用于探究合金组织稳定性的好坏，包括： γ' 相的粗化或筏化、tcp 相的析出、碳化物的转变等。其中， γ' 相的粗化主要受晶格畸变所引起的弹性应变能和界面能的影响，长期时效过程中，在 γ 和 γ' 两相界面前沿形成大量的位错以释放弹性应变能，这些位错成为元素扩散的通道，加速了 γ' 相的变形和粗化，因此， γ/γ' 两相错配度越负的合金，弹性应变能越大， γ' 相越容易发生粗化甚至形筏^[21]。随着时效时间的延长， γ 和 γ' 两相元素发生重新分配，两相弹性应变能明显减小，界面能成为控制 γ' 相粗化的主要因素，为减小界面能， γ' 相发生连结，最终形成筏化组织。

表 3 Ta、Co 对铸态合金中 γ' 相的溶解温度及热处理后 γ' 相的影响

Table 3 Effects of Ta and Co on dissolution temperature of γ' phase in as-cast alloy and γ' phase after heat treatment

Alloy	Dissolution temperature of γ' /°C	Size of γ' /μm	Area fraction of γ' %	Content of γ' phase by JMatPro, ω/%
5.5Ta10Co	1193	0.385±0.058	62.303±0.643	68.84
6.0Ta10Co	1202	0.408±0.064	64.259±0.953	69.77
6.5Ta10Co	1203	0.383±0.066	65.378±0.967	70.71
6.5Ta12Co	1182	0.363±0.065	62.398±0.747	64.99

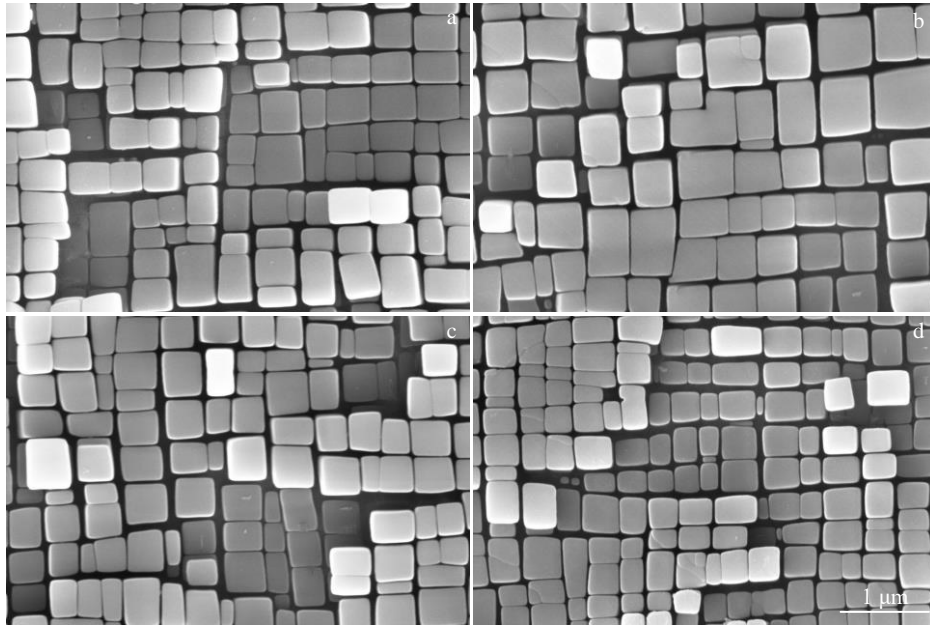


图 4 4 种合金完全热处理后的 γ' 相形貌

Fig.4 Microstructures of γ' phase of four alloys after standard heat treatment: (a) 5.5Ta10Co, (b) 6.0Ta10Co, (c) 6.5Ta10Co, and (d) 6.5Ta12Co

表 4 合金的 γ 和 γ' 两相成分

Table 4 Composition of γ and γ' phase in the four alloys (at%)

Alloy	Phase	Cr	Co	Al	W	Ta	Re	Mo	Ni
5.5Ta10Co	γ	18.10	13.31	9.90	1.84	0.54	1.17	0.84	54.29
	γ'	4.69	7.11	18.98	1.23	2.83	0.11	0.23	64.82
6.0Ta10Co	γ	18.30	13.28	8.87	1.80	0.60	1.18	0.90	55.08
	γ'	4.16	6.81	18.95	1.02	3.07	0.10	0.18	65.72
6.5Ta10Co	γ	19.20	14.46	9.80	1.74	0.88	1.08	0.83	56.01
	γ'	4.33	6.85	18.50	1.05	3.35	0.09	0.18	65.65
6.5Ta12Co	γ	18.82	15.64	9.15	1.79	0.77	1.17	0.85	51.80
	γ'	4.01	8.14	18.78	1.10	3.42	0.05	0.18	64.32

普遍认为, γ' 相的粗化遵循经典的 LSW 理论和 Ostwald 熟化机制^[22], 即:

$$(a/2)^3 - (a_0/2)^3 = kt \tag{2}$$

式中, a 为 t 时的 γ' 相尺寸, a_0 为 γ' 相原始尺寸, k 为 γ' 相粗化速率, 由合金体系的热力学参数决定。

本实验选择在 1000 °C、大气气氛中进行 1000 h 的长期时效, 以探究 Ta、Co 对合金组织稳定性的影响。4 种合金在长期时效过程中, 枝晶干处 γ' 相的形貌演变如图 5 所示; 对不同时效时间后的 γ' 相尺寸进行统计, 结果见表 5。利用表 5 中的数据, 将 $(a/2)^3 - (a_0/2)^3$ 与时效时间 t 进行线性拟合, 其结果如图 6 所示。可见, 4 种合金的 γ' 相尺寸变化与时效时间之间表现出良好的线性关系, 其斜率代表粗化速率, 经拟合计算 5.5Ta10Co、6.0Ta10Co、6.5Ta10Co 和 6.5Ta12Co 合金的粗化速率分别为 2.315×10^{-5} 、 1.483×10^{-5} 、 1.796×10^{-5} 、 $1.531 \times 10^{-5} \mu\text{m}^3/\text{h}$ 。

实验结果表明, 随 Ta 含量的提高, γ' 相的粗化速率先降低后升高, Co 则降低了 γ' 相的粗化速率。

长期时效过程中, 4 种合金中 γ' 相的粗化遵循 LSW 理论, 并且 γ' 相的粗化受基体通道中元素的扩散控制。通过 JMatPro 得出 5.5Ta10Co、6.0Ta10Co、6.5Ta10Co 和 6.5Ta12Co 4 种合金在 1000 °C 时的错配度 (%) 分别为 -0.149、-0.142、-0.137、-0.147。可见, 随 Ta 含量的提高, γ/γ' 两相错配度绝对值减小, Co 使 γ/γ' 两相错配度更负。从错配度的角度考虑, Ta 降低 γ' 相粗化速率, 而 Co 提高 γ' 相粗化速率, 这显然与实验结果不符。通过计算合金的有效扩散系数和扩散激活能^[23], 其结果如表 6 所示, 发现 Ta 降低了合金中元素的有效扩散系数, 提高了扩散激活能, 有效扩散系数的降低将减慢 γ' 相粗化速率。因此错配度绝对值的减小和有效扩散系数的降低使得 6.0Ta10Co 合金的 γ' 相粗化速率相对于 5.5Ta10Co

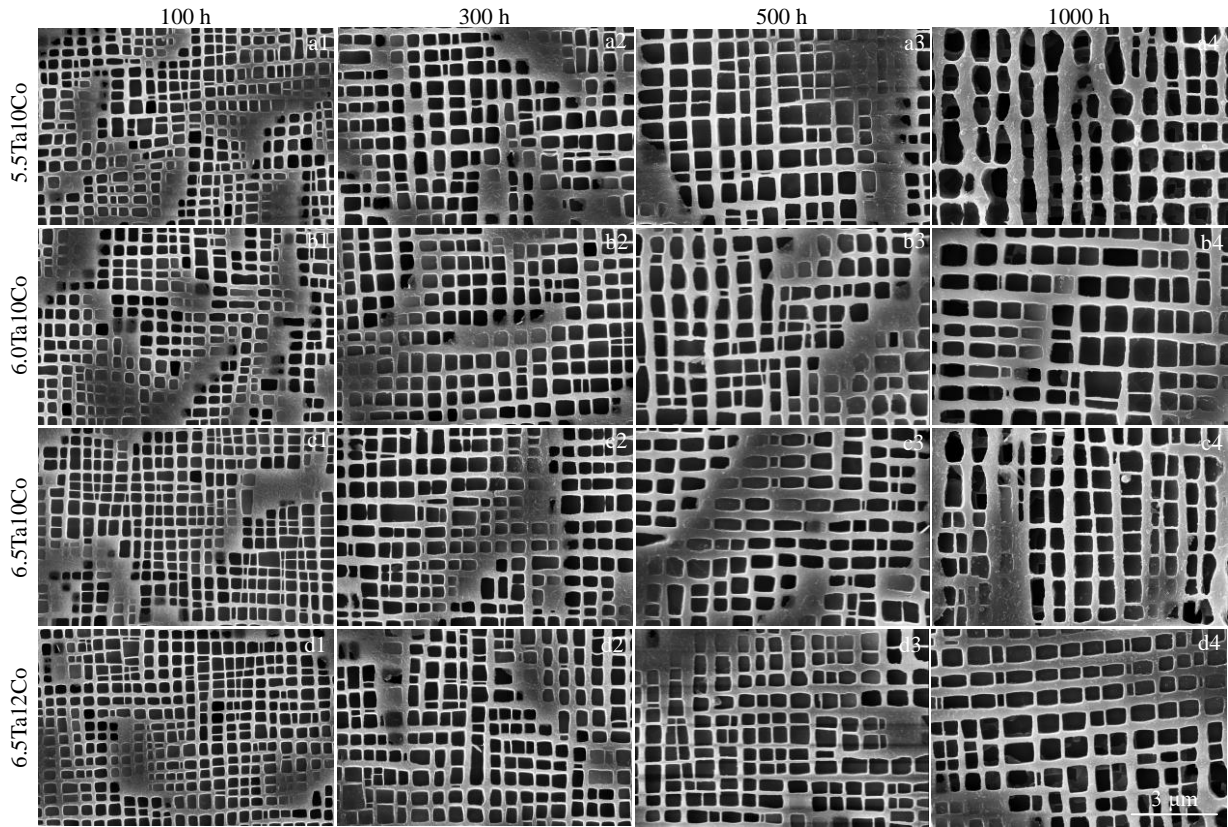


图 5 4 种合金在 1000 °C 长期时效过程中 γ' 相形貌的演变

Fig.5 Morphologies of γ' phase of 5.5Ta10Co (a1-a4), 6.0Ta10Co (b1-b4), 6.5Ta10Co (c1-c4) and 6.5Ta12Co (d1-d4) alloys during long-term aging at 1000 °C for 100 h (a1-d1), 300 h (a2-d2), 500 h (a3-d3) and 1000 h (a4-d4)

表 5 1000 °C 长期时效过程中 γ' 相尺寸变化

Table 5 Mean sizes and the error of γ' phase for the four alloys after long-term aging at 1000 °C for different time

Alloy	γ' size/ μm				
	100 h	300 h	500 h	800 h	1000 h
5.5Ta10Co	0.386±0.078	0.476±0.093	0.526±0.104	0.572±0.115	0.614±0.127
6.0Ta10Co	0.403±0.072	0.458±0.089	0.487±0.087	0.526±0.100	0.562±0.105
6.5Ta10Co	0.388±0.068	0.444±0.087	0.488±0.094	0.533±0.112	0.577±0.114
6.5Ta12Co	0.395±0.070	0.444±0.076	0.483±0.096	0.528±0.098	0.557±0.109

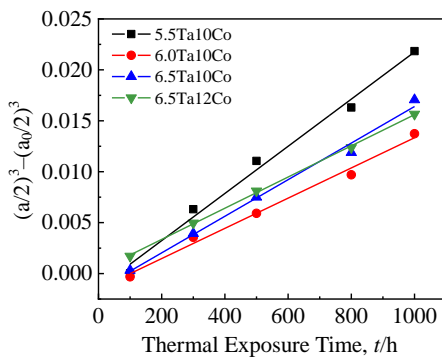


图 6 4 种合金在 1000 °C 长期时效过程中 γ' 相的粗化速率

Fig.6 Coarsening rate of γ' phase of the four alloys during long-term aging at 1000 °C

表 6 计算得到 4 种合金的有效扩散系数(D_{eff})和扩散激活能(Q_{eff})

Table 6 Calculated effective diffusivity (D_{eff}) and diffusion activation energy (Q_{eff}) of the four alloys

Alloy	$D_{\text{eff}}/\times 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	$Q_{\text{eff}}/\text{kJ mol}^{-1}$
5.5Ta10Co	1.227	363.078
6.0Ta10Co	1.215	363.366
6.5Ta10Co	1.187	367.669
6.5Ta12Co	1.185	370.840

合金有所降低。但随 Ta 含量的提高, γ' 相的体积分数逐渐增加, γ 基体通道宽度更窄, 元素扩散的距离减小。Jax 等人^[24]的研究发现, γ' 相的粗化速率随 γ' 相体积分数

的增加而增大, 主要原因是元素扩散的距离随 γ' 相体积分数的增加而减小, 从而促进了 γ' 相的长大。因此, 6.5Ta10Co 合金的 γ' 相粗化速率相比于 6.0Ta10Co 合金有所提高。

实验结果表明, 随 Co 含量的提高, γ' 相的粗化速率降低。虽然 Co 使 γ/γ' 两相错配度更负, 但由表 6 可知, Co 同样降低了合金中元素的有效扩散系数, 提高了扩散激活能, 因此扩散激活能的提高是使 6.5Ta12Co 合金中 γ' 相粗化速率降低的主导因素; 另一方面, Co 降低了合金中 γ' 相的体积分数, 增大了元素扩散距离, 也使得 γ' 相的粗化速率降低。

2.3 Ta、Co 对长期时效过程中 tcp 相析出的影响

长期时效过程中, 基体中元素的饱和度过高, 超出基体的固溶度时, 便会析出 tcp 相。tcp 相主要富含难熔元素如 Re、W、Mo、Cr 等, tcp 相的大量析出减弱了难熔元素对基体的固溶强化, 此外, tcp 相在 (100) 二维层面上呈针状或短棒状, 三维结构呈片状, 属于脆硬相, 严重割裂了基体和 γ' 相, 因此合金设计的要求之一就是要避免 tcp 相的大量析出, 保证合金具有良好的组织稳定性。4 种合金在 1000 °C 长期时效过程中, tcp 相的析

出情况如图 7 所示, 对 tcp 相的面积分数进行统计, 其结果如图 8 所示, 可见, 5.5Ta10Co 合金表现出良好的组织稳定性, 1000 h 的合金组织中只有极少量的 tcp 相, 随 Ta 含量的提高, 6.0Ta10Co 和 6.5Ta10Co 在 300 和 100 h 相继析出 tcp 相, 并且随着时效时间的延长, tcp 相的析出量逐渐增多, 由此可见, Ta 缩短了 tcp 相析出的孕育期, 促进的 tcp 相的析出; 而 Co 则相反, 6.5Ta12Co 合金中, 在 100 h 时有少量的 tcp 相析出, 与 6.5Ta10Co 合金相比, tcp 相的量明显减少, 并且从图 7c4 和图 7d4 可以看出, Co 除了抑制 tcp 相的析出外, 还改变了 tcp 相的形态, 使 tcp 相由短棒状向长针状形态发生转变。如图 9 所示, SEM-EDS 面扫结果表明, 短棒状和长针状的 tcp 相主要含 Re、W、Mo、Cr 元素, 结合透射电镜微区衍射分析, 证明 2 种形态的 tcp 相均为 σ 相。

由实验结果可知, 随 Ta 含量的提高, 长期时效过程中 tcp 相的析出量逐渐增多, 而 Co 则抑制了 tcp 相的析出。通过对合金中 γ/γ' 两相成分的分析发现, 随 Ta 含量的提高, 基体中 Re、W、Mo、Cr 元素总量逐渐升高, 而 Co 则相反。利用 JMatPro 得出平衡态下的相组成及合金在 1000 °C 时的 γ/γ' 两相成分, 其结果如表 7 和图 10

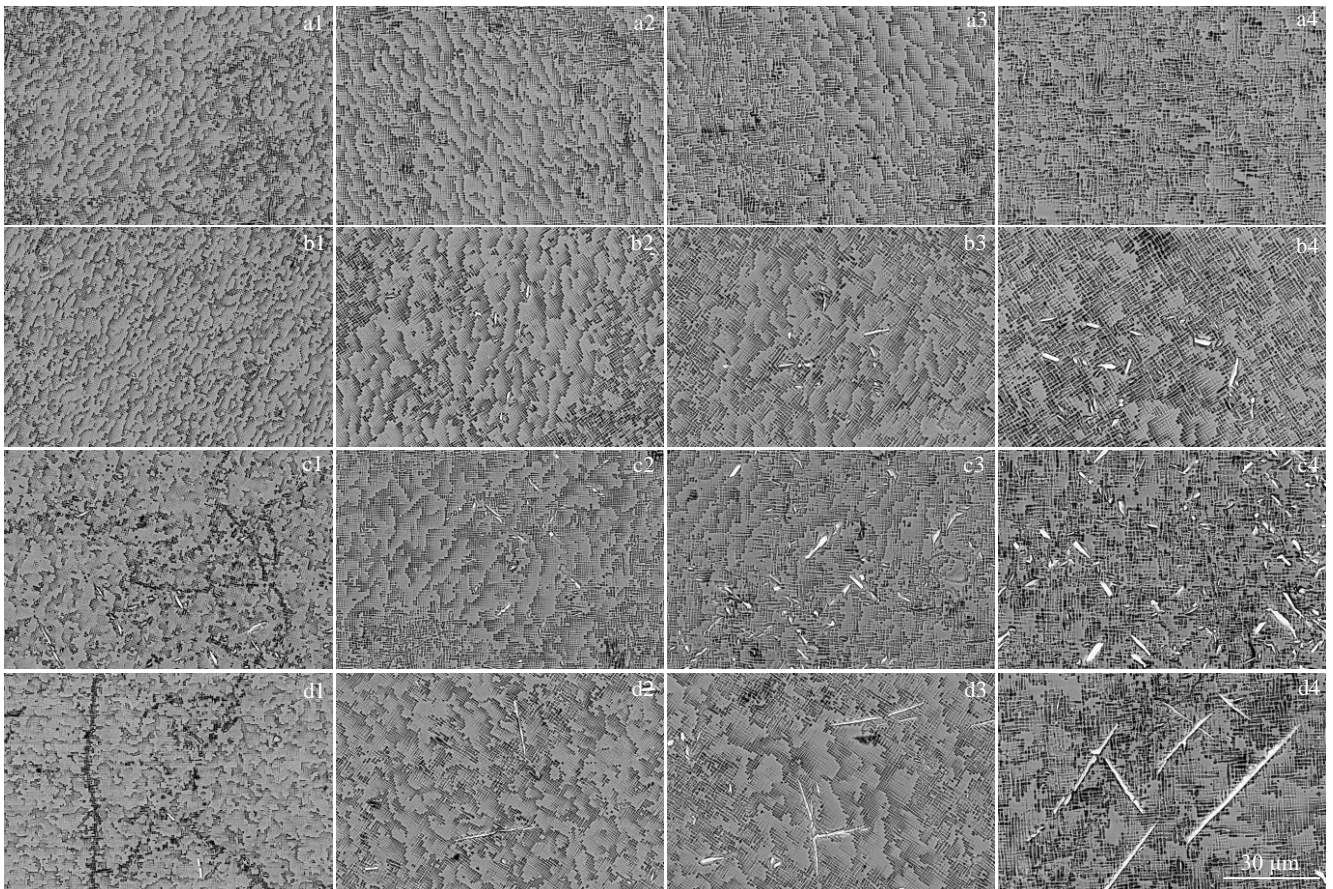


图 7 4 种合金在 1000 °C 长期时效过程中 tcp 相的析出及变化

Fig.7 tcp phase precipitates and changes of 5.5Ta10Co (a1-a4), 6.0Ta10Co (b1-b4), 6.5Ta10Co (c1-c4) and 6.5Ta12Co (d1-d4) alloys after long-term aging at 1000 °C for 100 h (a1-d1), 300 h (a2-d2), 500 h (a3-d3), and 1000 h (a4-d4)

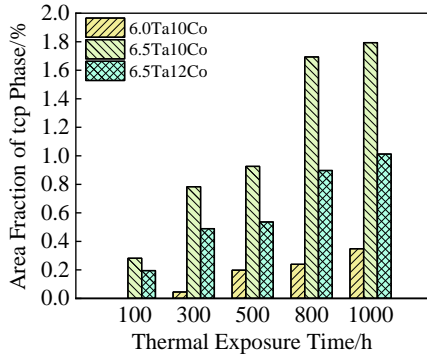


图 8 1000 °C 长期时效过程中 tcp 相面积分数的变化

Fig.8 Area fraction of tcp phase of 6.0Ta10Co, 6.5Ta10Co and 6.5Ta12Co alloys after long-term aging for different time

所示，平衡态下的合金中 tcp 相 (σ 相) 的含量变化和 Re、W、Mo、Cr 元素含量在基体的变化趋势均与实验结果一致。因此，Ta 提高了 γ 相的体积分数，增大了 Re、W、Mo、Cr 元素总量在基体中的分配是其促进 tcp 相析出的主要原因；Co 降低了 γ 相的体积分数，降低了 Re、W、Mo、Cr 元素总量在基体中的分配，使得基体中元素的过饱和程度降低，因此降低了 tcp 相的含量。此外，Co 提高了基体中 W、Mo、Cr 元素的溶解度^[25]，因此抑制了 tcp 相的析出倾向。

采用平均电子空位数 (\overline{N}_v) 和 d 轨道能级计算方法 (\overline{M}_d) 预测 4 种合金的 tcp 相析出倾向^[26]，结果如表 7 所示。一般认为，抑制 tcp 相 (σ 相) 形成的临界经验值为 2.32，由此可知，电子空位数法较为准确地预测

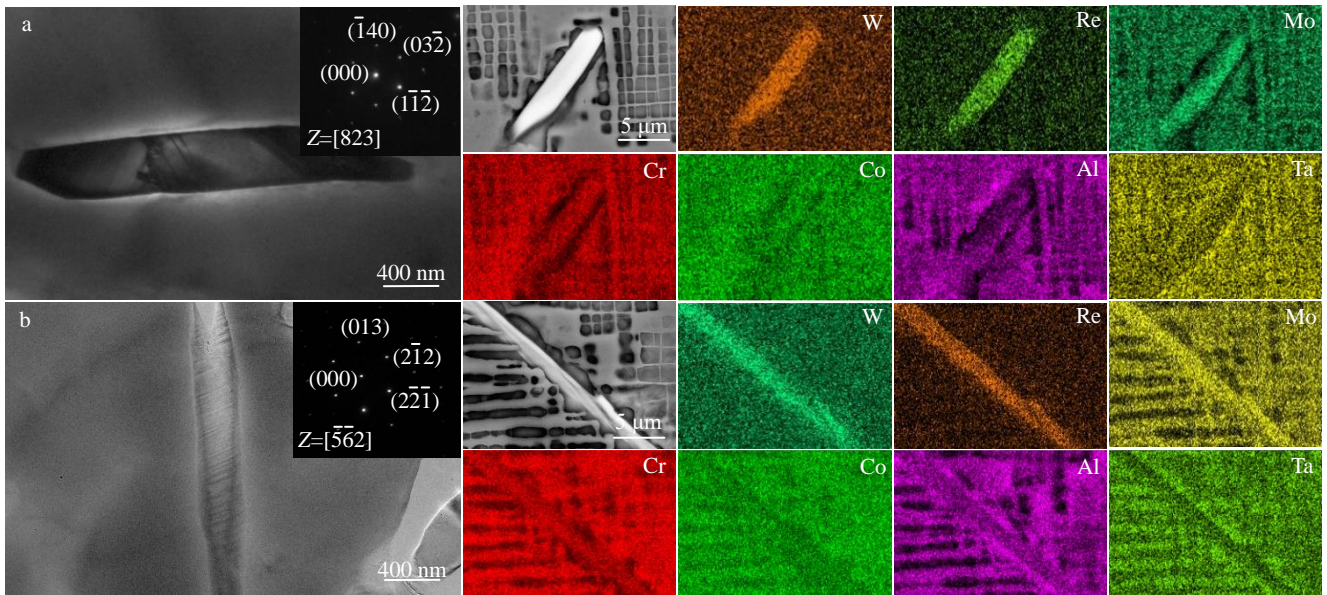


图 9 tcp 相 TEM 衍射斑点的标定和 SEM-EDS 元素面扫描结果

Fig.9 TEM diffraction spots and SEM-EDS element mappings of rod-tcp (a) and needle-tcp (b) phases

表 7 实验合金的 \overline{N}_v 、 \overline{M}_d 及 JMatPro 计算 tcp 相的体积分数 (V_{tcp}) 和实测的 tcp 相的面积分数 (S_{tcp})

Table 7 Values of \overline{N}_v , \overline{M}_d , volume fraction (V_{tcp}) of tcp phase calculated by JMatPro and area fraction (S_{tcp}) of tcp phase measured by experiment of four experimental alloys

Alloy	\overline{N}_v	\overline{M}_d	$V_{tcp}/vol\%$	$S_{tcp}/\%$
5.5Ta10Co	2.309	0.980	2.04	0
6.0Ta10Co	2.325	0.984	2.38	0.348
6.5Ta10Co	2.343	0.987	2.73	1.793
6.5Ta12Co	2.372	0.988	2.67	1.012

Note: \overline{N}_v —average electron vacancy number; \overline{M}_d —d-orbital energy

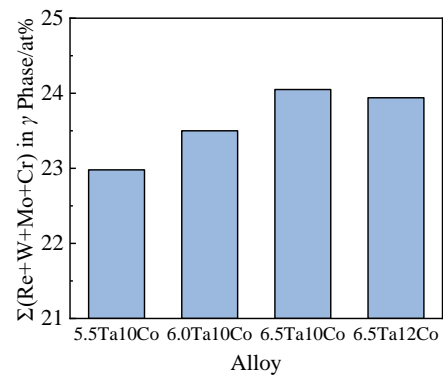


图 10 Re、W、Mo、Cr 元素在 γ 相中的原子分数总和

Fig.10 Total atomic fractions of Re, W, Mo and Cr elements in the γ phase calculated by JMatPro at 1000 °C

了 tcp 相的析出倾向。通常认为, 当合金的平均 d 轨道能级 $\overline{M_d}$ 值超过 0.991 eV 时, 合金将具有较高的 tcp 相析出倾向, 由此可见, d 轨道能级计算方法预测合金 tcp 相的析出倾向与实验结果有差别。

3 结 论

1) Ta 提高了 γ' 相的溶解温度, 使 γ' 相具有更高的热稳定性, Co 则降低了 γ' 相的溶解温度; 合金经过完全热处理后, 随 Ta 含量的提高, γ' 相的平均尺寸先增大后减小, Co 减小了 γ' 相的平均尺寸, 并且降低了 γ' 相的体积分数。

2) 长期时效过程中, 随 Ta 含量的提高, γ' 相的粗化速率先降低后升高, Co 降低了 γ' 相的粗化速率, γ/γ' 两相错配度和基体中元素的扩散是影响 4 种合金 γ' 相粗化速率的主要原因。

3) 长期时效过程中析出的短棒状和长针状 tcp 相均为 σ 相: Ta 提高了 γ' 相的体积分数, 增大了 Re、W、Mo、Cr 元素含量在基体中的分配, 长期时效过程中促进了 TCP 相析出, Co 降低了 γ' 相的体积分数, 降低了 Re、W、Mo、Cr 元素含量在基体中的分配, 从而降低了 tcp 相的含量。

参考文献 References

- [1] James C W, Edgar A S. *Acta Materialia*[J], 2013, 51(19): 5775
- [2] Xia W S, Zhao X B, Yue L *et al.* *Journal of Materials Science and Technology*[J], 2020, 44: 76
- [3] Guo Jianting(郭建亭). *Materials Science and Engineering for Superalloys*(高温合金材料学)[M]. Beijing: Science Press, 2010: 385
- [4] Zheng L, Zhang G Q, Lee T L *et al.* *Materials and Design*[J], 2014, 61: 61
- [5] Gao S, Hou J S, Yang F *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 729: 903
- [6] Huang Taiwen(黄太文), Lu Jing(卢晶), Xu Yao(许瑶) *et al.* *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2019, 55(11): 1427
- [7] Yang Zhikun(杨志昆), Wang Hao(王浩), Zhang Yiwen(张义文) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2021, 50(9): 3233
- [8] Han F F, Chang J X, Li H *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2015, 619: 102
- [9] Seiser B, Drautz R, Pettifor D G. *Acta Materialia*[J], 2011, 59(2): 749
- [10] Wang X G, Li J R, Liu S Z *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2017, 46(3): 646
- [11] Lv X Z, Zhang J X, Feng Q. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2015, 648: 853
- [12] Cheng K Y, Jo C Y, Jin T *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2012, 536: 7
- [13] Simonetti M, Caron P. *Materials Science and Engineering A*[J], 1998, 254(1-2): 1
- [14] Luo Yushi(骆宇时), Zhao Yunsong(赵云松), Yang Shuai(杨帅) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2016, 45(7): 1719
- [15] Wen Tao(温涛), Li Jinguo(李金国), Liu Lirong(刘丽荣) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(2): 230
- [16] Walston S, Cetel A, Mackay R *et al.* *The 10th International Symposium on Superalloys*[C]. Pennsylvania: The Minerals, Metals and Materials Society, 2004: 1
- [17] Huo Jiajie(霍嘉杰). *Thesis of Doctorate*(博士论文)[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2017
- [18] Nathal M V, Ebert L J. *Metallurgical Transactions A*[J], 1985, 16A: 1863
- [19] Wang B, Zhang J, Huang T W *et al.* *Journal of Materials Research*[J], 2016, 31(9): 1328
- [20] Wang W Z, Jin T, Liu J L *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2008, 479(1-2): 148
- [21] Zhou N, Shen C, Mills M J *et al.* *Acta Materialia*[J], 2007, 55(16): 5369
- [22] Ardell A J. *Acta Materialia*[J], 2010, 58(13): 4325
- [23] Zhu Z, Basoalto H, Warnken N *et al.* *Acta Materialia*[J], 2012, 60(12): 4888
- [24] Jax P, Kratochvil P, Haasen P. *Acta Metallurgica*[J], 1970, 18(2): 237
- [25] Li Jiarong(李嘉荣), Xiong Jichun(熊继春), Tang Dingzhong(唐定中). *Advanced High Temperature Structural Materials and Technology*(先进高温结构材料与技术)[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2012: 19
- [26] Zhang Longfei(张龙飞), Jiang Liang(江亮), Zhou Kechao(周科朝) *et al.* *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2022, 32(3): 15

Effects of Ta and Co on Microstructural Stability of Novel High Strength and Hot-Corrosion Resistant Nickel Based Single Crystal Superalloys

Lai Yongjun^{1,2}, Ning Likui¹, Zhao Ling³, Liu Yichuan^{1,2}, Liu Enze¹, Tan Zheng^{1,2}, Li Haiying¹, Tong Jian¹, Zheng Zhi¹

(1. Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

(2. School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Shenyang 110016, China)

(3. Shenyang Research Institute of Foundry Co., Ltd, CAM, Shenyang 110016, China)

Abstract: The microstructure of hot-corrosion resistant single crystal superalloy with different Ta and Co contents and the microstructure stability during long-term aging at 1000 °C was investigated. The results show that in the single crystal superalloy of the experiment, the dissolution temperature of γ' phase increases with the increase in Ta content, the size of γ' phase first increases and then decreases after complete heat treatment. The dissolution temperature of γ' phase decreases and the size of γ' phase and the content of γ' phase reduce with the increase in Co content. During the long-term aging process at 1000 °C, the coarsening rate of γ' phase first decreases and then increases with the increase in Ta content, while the coarsening rate of γ' phase decreases with the increase in Co content. The mismatch degree of γ/γ' phase and the diffusion of elements in matrix are the main factors affecting the coarsening rate of γ' phase in the four alloys. In addition, Ta increases the content of γ' phase, promotes the distribution of Re, W, Mo and Cr toward γ matrix, and promotes the precipitation of tcp phase, while Co reduces the distribution of Re, W, Mo and Cr in γ matrix, reduces the supersaturation of matrix and inhibits the precipitation of tcp phase.

Key words: Ta; Co; hot-corrosion resistant single crystal superalloy; microstructural stability

Corresponding author: Ning Likui, Associate Professor, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, P. R. China, Tel: 0086-24-23971729, E-mail: lkning@imr.ac.cn