B和Ce对Co-8.8Al-9.8W-2Ta合金 组织和性能的影响

徐仰涛^{1,2,3},李淮^{1,2},马腾飞^{1,2},吕鑫^{1,2}

(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,甘肃 兰州 730050)
(2. 兰州理工大学 材料科学与工程学院,甘肃 兰州 730050)
(3. 兰州理工大学 白银新材料研究院,甘肃 白银 730900)

摘 要:为了改善Co-8.8Al-9.8W-2Ta 合金的性能,研究分别添加原子分数 0.4%的 Ce 和 B 对基体合金组织和性能的影响。利用 SEM、EPMA、XRD 及显微硬度计研究合金显微组织、元素分布、相组成及显微硬度。结果表明:Ce 元素和 B 元素均可以抑制二次相析出,并对二次相有球化作用;0.4Ce 合金晶界区域析出 Co₃W 相,Ce 元素主要形成化合物 Ce₂Co₁₇和 Al₂Ce₂Co₁₅,0.4B 合金晶界区域析出的二次相为 Co₃W 和 Co₇W₆相,B 元素主要形成 CoW₂B₂;Ce 元素和 B 元素均可以提高合金的显微硬度,0.4Ce 合金显微硬度(HV)最高,为 5434 MPa。

关键词: Co-Al-W 合金; 微合金化; 微观组织; 显微硬度

中图法分类号: TG146.1⁺6 文献标识码: A 文章编号: 1002-185X(2022)03-0921-06

Co-Al-W 基高温合金具有 L1₂ 结构 γ'-Co₃(Al,W) 强化相^[1],其强化相形状与镍基高温合金相似,与镍 基高温合金反相畴界强化不同^[2],Co-Al-W 合金主要 通过共格强化来提高合金的强度。由于 Co₃(Al,W)相 在 1173 K 处于稳态,1273 K 时为亚稳态,学者便通 过合金元素来提高合金强化相的稳定性。

研究发现,合金化元素主要分布强化相中,可以 提高合金强化相的溶解温度、稳定性和体积分数,但 也会促进有害二次相的析出^[3,4]。Ta 元素是 Co-Al-W 合金较好的强化元素。Shi等人^[5]以 Co-9.5Al-5W-16Ni-6Cr-*x*Ta (*x*=0, 1.8, 2.8,原子分数,%)为基体合金研究 Ta 含量对强化相溶解温度的影响,其中 0Ta 合金为 930 ℃,1.8Ta 合金为1040 ℃,2.8Ta 合金为1100 ℃, 即随着 Ta 含量的增加 *y*′相溶解温度也逐渐升高。通过 球差电镜高角度环形暗场像研究,Ta 原子主要替代合 金强化相中 Al 和 W 原子,占据面心立方结构的顶角 {0,0,0}位置^[6]。这与第一性原理预测结果一致^[7]。然 而 Ta 元素会促进合金析出二次相。与 Co-Al-W 合金 相比,Ta 元素促进合金晶界处析出 DO₁₉-Co₃W^[3]。

近年来学者开始专注于 Co-Al-W 合金力学性能。 第一性原理研究合金强度发现, Co-Al-W 合金在拉伸 过程中 Co-Al 键优先发生断裂,此时 Co-W 键起到合 金强化作用,而 Co-Al-W-Ta 合金在拉伸过程中不仅有 Co-W 键的强化作用,还有 Co-Ta 键的强化作用^[7]。室 温压缩试验发现 Ta 元素显著提高合金的最大抗压强 度和延伸率,但无法改善合金脆性断裂的本质,晶界 析出的二次相改变合金的失效形式,断裂模式由冰糖 状断裂形貌的穿晶断裂转为河流花样为主的准解理断 裂^[8]。理论上,可以从微观组织和晶界结构 2 个方向 改善合金性能。B 元素可以提高合金晶界强度,Ce 元 素可以提高合金的韧性,通过调整 B 和 Ce 在晶界的 分布引起滑移带或与位错晶界形成的共价键的作用, 抑制 Al-Al 原子键,增加了小角度晶界的分数,净化 晶界,显著提升合金的韧性^[9-11]。

目前,国内外微合金化元素对 Co-Al-W 合金的影响方面研究较少,本工作继课题组前期研究工作,研究分别添加了原子分数 0.4%的 Ce 和 B 元素对 Co-8.8Al-9.8W-2Ta 合金组织和性能的影响。

1 实 验

Co-8.8Al-9.8W-2Ta(2Ta)、Co-8.8Al-9.8W-2Ta-0.4Ce (0.4Ce)和Co-8.8Al-9.8W-2Ta-0.4B(0.4B)(原子分数,%, 下同)合金是在真空电弧炉填充氩气气氛下重复熔炼6 次得到的,通过吸铸方式得到直径为10mm的合金棒, 其名义成分如表1所示。将合金棒装入氩气保护的石 英管中,在1300 ℃固溶处理2h,取出水淬;然后在

基金项目:国家自然科学基金(51561019)

收稿日期: 2021-03-19

作者简介:徐仰涛,男,1978年生,博士,教授,兰州理工大学材料科学与工程学院,甘肃 兰州 730050,电话:0931-2973939,E-mail: xuyt@lut.edu.cn

900 ℃时效处理保温 50 h, 取出空冷。

金相试样使用直流稳压电源,以10%高氯酸和90% 乙醇混合液(体积分数,%)为腐蚀液,在电压为12 V时 进行腐蚀。使用场发射扫描电子显微镜二次电子模式 分析观察强化相变化,利用背散射模式研究二次相的 分布和类型。利用电子探针分析微合金化元素在合金 中的分布。显微硬度用 WILSON VH1102 全自动显微 硬度计,每个试样选取 10 个点求平均值,即为所测试 样的硬度值。

2 实验结果

2.1 显微组织与元素分布

图 1 为 3 种合金热处理后的微观组织。由图可知, y'强化相在基体相上析出, 晶粒内部出现典型的 y-Co_{ss}/y'-Co₃(Al, W)显微组织, 3 种合金强化相体积分 数较高,强化相形状均为立方状,这是由于合金化元 素 Ta 增加 y'相晶格常数,减小基体相的晶格常数,合 金的错配度上升^[12]。0.4B 和 0.4Ce 合金与 2Ta 合金微 观组织结构相似,说明 B 和 Ce 元素对析出强化相没 有明显影响。这与 Zhong 等^[13]研究结果相同, B 和稀 土元素 Ce 均不会影响合金强化相的形状。

为研究合金中元素的分布,利用电子探针分析元 素的面分布,如图 2 所示。从图 2a 发现 2Ta 合金中 Al 元素在白色衬度相中有明显的贫瘠区,W 元素在对 应区域出现富集现象,这表明该区域主要为 Co 和 W 元素形成的化合物。图 2b 中 0.4Ce 合金中元素分布与 2Ta 合金相似。Ce 元素均匀分布在晶粒内部和晶界区 域,与很多稀土元素研究相矛盾,这一现象有待深入 研究。在图 2c 中,0.4B 合金中 Co 和 Al 元素在白色衬 度相中出现贫瘠现象,同时 Ta 原子和 B 原子在对应区 域出现富集现象,B 原子在晶粒内部也有少量分布,与 原子探针三维重构结果研究一致,B 原子在晶界富集, 进入晶粒内部的 B 原子主要分布在强化相中^[14]。由于 B 原子半径较小(85 pm),当溶质与溶剂原子半径差大 于 30%时,不易形成置换固溶体。因此 B 原子很难替 换合金强化相中的原子,可能存在于合金强化相的间 隙中,面心立方结构八面体间隙较大,B 原子更可能 位于强化相八面体间隙中。晶界区域的 B 元素较多分 布在析出的二次相中,因此该区域的 B 元素以硼化物 的形式存在。

2.2 二次相

图 3 为 Co-Al-W 合金热处理后的微观组织。图 3a 中,经过热处理后的 2Ta 合金在晶界处析出大量 白色衬度二次相,并在其周围形成衬度较暗的相, 研究发现,含 Ta 合金晶界区域析出的二次相为 DO_{10} -Co₃W相,灰色衬度相为合金基体 γ 相^[3]。图 3b 中,相比 2Ta 合金, 0.4Ce 合金晶界区域析出的 二次相较少,晶界区域析出的基体相较少,也更加 细小。图 3c 中 0.4B 合金析出的二次相最少, 且出 现 2 种不同衬度的二次相。通过扫描电子显微镜配 备的能量分散谱仪检测二次相的成分,其结果见表 2。经分析 0.4Ce 合金晶界区域的二次相为 DO₁₉-Co₃W, 0.4B 合金晶界处的相为 DO₁₉ 相和 D85-Co7W6, 这与图 4 中 X 射线衍射图谱分析结果 一致。X 射线衍射图谱分析发现晶界区域的 B 和 Ce 均以化合物的形式存在,其中 Ce 主要形成的化合物 为 Ce₂Co₁₇ 和 Al₂Ce₂Co₁₅, B 主要形成 CoW₂B₂。

表1 合金名义成分

Table 1 Nominal composition of alloys (at%)								
Alloy	Co	Al	W	Та	Ce	В		
2Ta	79.4	8.8	9.8	2.0	-	-		
0.4Ce	79.0	8.8	9.8	2.0	0.4	-		
0.4B	79.0	8.8	9.8	2.0	-	0.4		



图 1 Co-Al-W 合金微观组织 Fig.1 Microstructures of Co-Al-W alloys: (a) 2Ta, (b) 0.4Ce, and (c) 0.4B



图 2 Co-Al-W 合金微区 EPMA 元素面分布

Fig.2 EPMA element mappings of the microzone of Co-Al-W alloys: (a) 2Ta, (b) 0.4Ce, and (c) 0.4B



图 3 Co-Al-W 合金热处理后的微观组织

Fig.3 Microstructures of Co-Al-W alloys after heat treatment: (a) 2Ta, (b) 0.4Ce, and (c) 0.4B

	Tuble 2 Thuse com	oblicen er grunn beu	nuurj region or un	(at / t)	
Alloy	Phase	Co	Al	W	Та
0.40	Co ₃ W	79.93	2.4	14.51	3.16
0.4Ce	γ	90.70	5.22	3.63	0.45
0.40	Co ₃ W	73.9	1.2	19.1	5.8
0.4B	Co_7W_6	55.9	0.7	20.6	12.8
$ \begin{array}{c} 180 \\ 160 \\ 140 \\ 120 \\ 100 \\ 80 \\ 60 \\ 40 \\ 20 \\ 20 \\ 20 \\ 40 \\ 60 \\ 20 \\ 20 \\ 40 \\ 60 \\ 2\theta / (6) \\ 2$	• ^y • Co ₃ W a • ^y • Co ₃ C _x • ^y • Co ₆ C _x 1200 1100 sd 1000 sd 1000 sup 80 100 20	· ッ・Coo ・ッ・Coo ・ッ・Coo ・ッ・Coo	W • $Ce_2 Co_{17}$ b $C_x • Al_2 Ce_2 Co_{15}$ $C_x • Al_2 Ce_2 Ce_{15}$ $C_x • Al_2 Ce_2 Ce_{15}$ $C_x • Al_2 Ce_2 Ce_{15}$ $C_x • Al_2 Ce_2 Ce_{15}$ $C_x • Al_2 Ce_{15}$ $C_$	$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$\begin{array}{c} Co_3W \star CoW_2B_2 & c\\ CoC_x \cdot Co_7W_6 \end{array}$

表 2 合金晶界区域相成分

Table 2	Phase composition	of grain boundary	region of alloys (at%)
---------	-------------------	-------------------	------------------------

Fig.4 XRD patterns of Co-Al-W alloys: (a) 2Ta, (b) 0.4Ce, and (c) 0.4B

2.3 显微硬度

Co-Al-W 合金热处理后的显微硬度如图 5 所示。 B 和 Ce 元素均可以提高 Co-8.8Al-9.8W-2Ta 合金显微 硬度,但相同含量的 Ce 对硬度的提升效果高于 B 元 素,0.4Ce 合金显微硬度(HV)最高达到 5434 MPa。W 元素是影响 Co-Al-W 合金硬度的重要因素之一^[15], 0.4Ce 合金晶界区域形成 Co₃W 相和 y 相,对合金晶粒 内的 W 含量影响较小;而 0.4B 合金中析出的 Co₇W₆ 相降低了晶粒内部的 W 元素含量,因此,0.4B 合金 的硬度低于 0.4Ce 合金。

3 讨 论

课题组前期研究发现 Ta 元素可以有效提高 Co-Al-W 合金的强化相体积分数和强化相的稳定性, 但仍无法改变脆性断裂的本质^[11,16]。研究表明, B 元 素和 Ce 元素可以通过净化晶界和改善晶界冶金特 性抑制合金晶界脆性断裂,提高合金块体的强度和 y/y'组织的韧性^[17]。B 原子和 Ce 原子主要分布在晶 界,对合金强化相体积分数和形状没有明显影响。现 有研究表明,溶质原子产生晶界偏聚的驱动力是溶质 原子分布在晶内和晶界所引起的点阵畸变能差^[18], 统计力学推导出溶质原子平衡晶界偏聚浓度(*C*gb</sub>) 公式如下^[19]:

$$C_{\rm gb} = \frac{C_{\rm m}A\exp(Q/RT)}{1 + C_{\rm m}A\exp(Q/RT)}$$
(1)

式中, *C*_m为溶质原子晶内的溶解度, *A* 是晶界的振动 熵因子, *Q* 是溶质原子引起的晶界和晶粒内的畸变能 之差, *R* 和 *T* 分别代表气体常数和绝对温度。公式(1) 表明,溶剂和溶质半径差越大,畸变能差值越大,溶 质原子在晶界的溶解度也就越大^[19]。本试验发现 Ce 原子在晶内有分布,俄歇电子能谱法表明 Co-Al-W 合 金中 Ce 原子主要分布在晶界^[13]。根据 Co-Ce 二元相 图, Ce 元素与 Co 元素不固溶,只能在高温时形成稀





Fig.5 Microhardness of Co-Al-W alloys after heat treatment

土化合物^[20]。放射性同位素 Ce¹⁴¹研究发现 Ce 能固溶 于 Fe 中^[21],因此 Ce 在 Co-Al-W 合金中的分布还需更 进一步研究。B 原子在晶界区域和晶粒内部均有分布。 三维原子探针层析方法重构合金中原子分布发现,B 原子在晶粒内部也有分布,主要分布在 y'相中,基体 相中分布较少^[14]。根据 Hume-Rothery 理论,由于 B 元素原子半径较小,所以 B 元素可能以间隙原子进入 晶粒内部形成间隙固溶体。

加入不同合金元素也会影响合金的相组成。Ta 元 素可以促进晶界区域形成 Co₃W 相和 y 相,这与 Wang 等^[3]人研究结果一致。时效 50 h 的 0.4Ce 合金晶界区 域析出的 Co₃W 相和 y 相较 2Ta 合金更加细小,并伴 随球化现象,表明 Ce 元素可以抑制 y'相分解为 Co₃W 相和 y 相。L1₂-y'相原子排列类似面心立方结构,其{111} 面原子排列为 ABCABC,六方 DO₁₉ 相在(0001)面排列 为 ABAB。面心立方{111}面 C 层原子沿<112>方向移 动 a/3 距离,代替 A 层原子位置,形成堆垛层错,并 移除 C 层原子。同时,2 个相邻晶格上的原子排列变为 DO₁₉ 相。即适当的不全位错的移动促进 L1₂ 原子结构 转变为 DO₁₉相,并生成堆垛层错作为中间步骤^[22,23]。

相比于 2Ta 合金和 0.4Ce 合金, 0.4B 合金晶界处 析出 Co₃W 相和 Co₇W₆相。时效后的 0.4B 合金相组成 与 2Ta 合金固溶处理后的相组成相似^[24]。合金化元素 Ta 促进铸态组织析出 Co₇W₆相,固溶处理过程中,部 分 Co₇W₆相开始分解,转化为 Co₃W 相,转化过程为 Co+Co₇W₆→CoAl+Co₃W^[25]。经过相同工艺热处理, 0.4B 合金中仍存在大量 Co₇W₆相,表明 B 元素对合金 的相转变有减缓作用。分布在间隙的 B 原子可能阻碍 了 Co 原子的扩散,导致相转变速度变慢。同时,0.4B 合金晶界区域也不存在 y 相,表明 B 元素可以稳定 y' 相,阻碍 y'-Co₃(Al, W)分解为基体相和 Co₃W 相。

显微硬度试验表明, B 元素和 Ce 元素均可以提高 Co-Al-W 合金的显微硬度。稀土元素可以改变晶界冶 金状态, Ce 元素可以提高合金低指数重合位置点阵晶 界的占比,优化晶界可以提高材料力学性能^[26]。增加 Σ1 晶界和 Σ3 晶界的数量,才能提升 L1₂结构的脆性 化合物的断裂强度和韧性^[27]。B 元素可以提高 y/y'共 格组织的韧性和强度,拉伸试验结果发现 B 元素可以 提高合金的抗拉强度和延伸率^[28]。Co-Al-W 合金的硬 度与合金中的 W 元素含量有关,W 含量越高,合金 硬度越高^[15]。研究表明,Co-Al-W 合金中,Co 元素和 Al 元素在强化相和基体相的分配系数 K 约为 1,但是 W 元素出现明显的富集现象,当W 含量为 9%时,分 配系数 $K_{y'/y}$ 为 1.65±0.16^[29]。0.4Ce 合金晶界区域形成 富 W 二次相,也形成了 W 含量相对较少的 y 相,因 此合金晶粒内部的 W 含量并未因二次相析出而下降, 而 0.4B 合金中,晶界区域形成 Co₃W 相和 Co₇W₆相, 消耗了大量 W 原子,降低合金晶粒内部的 W 含量。 因此, 0.4B 合金显微硬度较低。

4 结 论

1) Ce 和 B 对合金强化相形状和体积分数没有 明显影响,2 种微合金元素均可抑制二次相在晶界 区域的析出,并具有球化作用。0.4Ce 合金析出的二 次相为 Co₃W,0.4B 合金析出的二次相为 Co₃W 和 Co₇W₆相。

 合金中 Ce 元素和 B 元素主要以化合物形式存在,其中 Ce 元素主要形成化合物 Ce₂Co₁₇和 Al₂Ce₂Co₁₅, B 主要形成 CoW₂B₂。

3) Ce 元素和 B 元素均可以显著提升基体合金的 显微硬度,由于 B 元素形成的二次相消耗大量 W 元 素,因此 0.4B 合金显微硬度较 0.4Ce 合金低, 0.4Ce 合金的显微硬度(HV)最高,为 5434 MPa。

参考文献 References

- [1] Sato J, Omori T, Oikawa K et al. Science[J], 2006, 312: 90
- [2] Vorontsov V A, Shen C, Wang Y et al. Acta Materialia[J], 2010, 58(12): 4110
- [3] Wang L, Oehring M, Lorenz U et al. Scripta Materialia[J]. 2018, 154: 176
- [4] Wang L, Oehring M, Li Y Z et al. Journal of Alloys and Compounds[J], 2019, 787: 594
- [5] Shi L, Yu J J, Cui C Y et al. Materials Letters[J], 2015, 149:
 58
- [6] Chen Y H, Xue F, Mao S C et al. Scientific Reports[J], 2017, 7(1): 1
- [7] Xu W W, Wang Y, Wang C P et al. Scripta Materialia[J], 2015, 100: 5
- [8] Xu Y T, Li H, Wang Y H et al. Journal of Alloys and Compounds[J], 2021, 854: 157 236
- [9] Liu C T, Stiegler J O. Science[J], 1984, 226(4675): 636
- [10] Suzuki A, Inui H, Pollock T M. Annual Review of Materials Research[J], 2015, 45: 345
- [11] Kaneno Y, Takasugi T. Metallurgical and Materials Transactions A[J], 2003, 34(11): 2429

- [12] Yan H Y, Coakley J, Vorontsov V A et al. Materials Science and Engineering A[J], 2014, 613: 201
- [13] Zhong F, Yu Y X, Li S S et al. Materials Science and Engineering A[J], 2017, 696: 96
- [14] Sauza D J, Dunand D C, Seidman D N. Acta Materialia[J], 2019, 174: 427
- [15] Povstugar I, Choi P P, Neumeier S et al. Acta Materialia[J], 2014, 78: 78
- [16] Lou Dechao(娄德超). Thesis for Master(硕士论文)[D].
 Lanzhou: Lanzhou University of Technology, 2017
- [17] Zhong F, Li S S, Sha J B. Materials Science and Engineering A[J], 2015, 637: 175
- [18] Liu H L, Liu C J, Jiang M F. Materials & Design[J], 2012, 33: 306
- [19] Qiu Jufeng(邱巨峰). Rare Earth(稀 土)[J], 1983(4): 58
- [20] Guo Qingwei(郭青蔚), Wang Guisheng(王桂生), Guo Gengchen(郭庚辰). Phase Atlas of Binary Alloys of Commonly Used Nonferrous Metals(常用有色金属二元合金相图 集)[M]. Beijing: Chemical Industrial Press, 2010: 138
- [21] Ni Ruiming(倪瑞明), Fang Keming(方克明), Xiang Changxiang(项长详) et al. Rare Metals(稀有金属)[J], 1984(5):56
- [22] Azzam A, Hauet A, Danoix F et al. Journal of Alloys and Compounds[J], 2019, 798: 832
- [23] Li Y Z, Pyczak F, Oehring M et al. Journal of Alloys and Compounds[J], 2017, 729: 266
- [24] Xue F, Wang M L, Feng Q. Superalloys[J], 2012, 12: 813
- [25] Miura S, Ohkubo K, Mohri T. Materials Transactions[J], 2007, 48(9): 2403
- [26] Tao Z L, Zhong F, Yu Y X et al. Progress in Natural Science: Materials International[J], 2019, 29(4): 416
- [27] Ma J Q, Zhong F, Li S S et al. Rare Metals[J], 2017, 36(12):951
- [28] Shinagawa K, Omori T, Oikawa K et al. Scripta Materialia[J], 2009, 61(6): 612
- [29] Pyczak F, Bauer A, Göken M et al. Journal of Alloys and Compounds[J], 2015, 632: 110

Effect of B and Ce on Microstructure and Properties of Co-8.8Al-9.8W-2Ta Superalloys

Xu Yangtao^{1,2,3}, Li Huai^{1,2}, Ma Tengfei^{1,2}, Lv Xin^{1,2}

(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)

(3. Baiyin Research Institute of Novel Materials, Lanzhou University of Technology, Baiyin 730900, China)

Abstract: In order to improve the properties of Co-8.8Al-9.8W-2Ta alloy, effects of adding 0.4at%Ce and 0.4at%B elements on the microstructure and properties of the matrix alloy were studied. Microstructure, EDS element mapping, phase composition and hardness were investigated by SEM, EPMA, XRD and hardness tester. The results show that both Ce and B can inhibit the precipitation of the secondary phase, and spheroidize the secondary phase. Co₃W phase is precipitated in the grain boundary region of 0.4Ce alloy, and Ce mainly forms compounds Ce₂Co₁₇ and Al₂Ce₂Co₁₅. Co₃W and Co₇W₆ phases are mainly formed in the grain boundary region of 0.4B alloy, and B element mainly forms compound CoW₂B₂. Both Ce and B element can improve the microhardness of the alloy, and 0.4Ce alloy shows the highest microhardness (5434 MPa).

Key words: Co-Al-W alloy; microalloying; microstructure; microhardness

Corresponding author: Xu Yangtao, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, P. R. China, Tel: 0086-931-2973905, E-mail: xuyt@lut.edu.cn