

钼对 Co-8.8Al-9.8W 合金组织及其压缩行为的影响

徐仰涛^{1,2,3}, 吕 鑫^{1,2}, 马腾飞^{1,2}, 李 淮^{1,2}, 王桐超^{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: 为研究 γ' 相形态与二次相对 Co-8.8Al-9.8W 合金塑性变形行为的影响, 添加钼(Mo)制备得到具有不同形态的 γ' 相与二次相的合金, 采用 X 射线衍射(XRD), 扫描电镜(SEM)以及透射电镜(TEM)等技术对合金组织形态以及室温压缩行为进行研究。结果表明: Co-8.8Al-9.8W-xMo($x=0, 2$) 各合金抗压强度与塑性变形能力均处于相同水平, 但具有立方状 γ' 相的 0Mo 合金的硬度显著高于具有球状 γ' 相的 2Mo 合金; 0Mo 合金在压缩过程中表现为解理断裂, 而 2Mo 合金为准解理断裂; 在应力作用下, 球状 γ' 相被位错剪切甚至破坏, 出现了断裂和弯曲变形的现象, 立方状 γ' 相的形态则无明显变化; 2Mo 合金中的富 W 二次相对位错运动有阻碍作用。

关键词: Co-Al-W 合金; γ' 相; 二次相; 位错; 塑性变形

中图法分类号: TG146.1⁺⁶

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2022)12-4640-06

传统钴基高温合金具有优异的抗热疲劳, 耐热腐蚀和抗蠕变、抗氧化性能^[1], 但由于缺少 L₁₂ 结构的共格强化相^[2], 其高温性能并没有镍基高温合金优异。日本学者 Sato 等人^[3]在 Co-Al-W 基合金中发现了与镍基合金中强化相结构相似, 具有 L₁₂ 结构的 γ' -Co₃(Al,W) 相^[4,5], 其承温能力比镍基高温合金高 50~150 °C^[6], 为钴基高温合金替代镍基高温合金提供了理论基础。

近年来, 在研究第 4 元合金元素对新型 Co-Al-W 基高温合金微观组织与性能中发现, Ta 和 Ti 的添加使 γ' 相形状呈立方状的同时增加 γ' 相的体积分数, 但会促进部分二次相的析出^[7-9]; Ni、Mo 和 Cr 的添加会使 γ' 相呈球状^[10-13], Ni 会极大程度地抑制二次相析出^[10,11], 而 Cr 和 Mo 则会促进 γ' 相分解形成 Co₃W+ γ 相或者 Co₃W+CoAl+ γ 相^[12,13]。新型钴基高温合金的变形行为也是目前的研究焦点, 研究发现, γ' 相在 γ/γ' 两相组织中可以阻碍位错运动^[14], 在 γ' 相剪切过程中, 平面层错(如反相畴界(APB)和超晶格堆垛层错(SSFs)、内禀堆垛层错(SISF)和外禀堆垛层错(SESF)或复杂堆垛层错(CSFs))也会形成并影响变形行为^[15]。国内外对合金变形的研究多集中于合金元素的作用, 但 γ' 相形态与二次相对合金变形过程的影响却鲜有报道。

本工作在前期研究的基础上, 选择 Co-8.8Al-9.8W 为基础合金, 添加 Mo 元素制备 Co-8.8Al-9.8W-2Mo 合金, 通过研究其压缩变形行为, 分析 γ' 相形态与二

次相对合金的强化机制与变形机制的影响, 为改善合金塑性提供理论依据。

1 实验

试验合金为 Co-8.8Al-9.8W-xMo($x=0, 2$) 合金。所用原料为钴粉(纯度 99.9%, 粒度 $\leqslant 48 \mu\text{m}$), 铝粉(纯度 99.9%, 粒度 $\leqslant 48 \mu\text{m}$), 钨粉(纯度 99.9%, 粒度 $\leqslant 48 \mu\text{m}$), 钼粉(纯度 99.9%, 粒度 $\leqslant 48 \mu\text{m}$)。先用 METTLER AE240 型电子天平按合金名义组分配比称量, 再经 QM-1SP4 型行星球磨机进行混合均匀, 球料比 1.3:1, 转速 400 r/min, 球磨 4 h。在 YLJ-10RM-S16 试验压块机上将混合均匀的粉末压成 $\varnothing 20 \text{ mm}$ 的块体后, 将块体置于 VHF1 真空非自耗电弧炉(氩气保护)中反复熔炼 6 次, 制备所需试验合金。制备好的棒状合金铸锭($\varnothing 10 \text{ mm}$)密封于氩气保护的石英管中, 进行 1300 °C/4 h(水冷)的固溶处理后, 再进行 900 °C/50 h(空冷)的时效处理。

金相试样使用直流稳压电源, 使用 5% 高氯酸和 95% 乙醇混合液(体积分数, %)电解腐蚀约 15 s, 电压为 12 V。使用 Feg-450 热场发射扫描电子显微镜对合金微观组织进行观察, 并使用 Image-Pro 软件计算 γ' 相体积分数。使用 WDW-100D 微机控制电子万能材料试验机进行压缩试验, 压缩试样为 $\varnothing 4 \text{ mm} \times 8 \text{ mm}$ 的非标圆柱试样, 压缩应变速率为 0.001 s⁻¹, 每组合金取 5 个试样的试验结果, 取平均值为抗压强度。使用

HXZ-100型显微硬度仪测量合金显微硬度, 每个合金测量15个点并取平均值为显微硬度。使用FEI Talos F200场发射透射电子显微镜(TEM)对压缩变形前后的合金进行观察分析。

2 实验结果

2.1 合金实际成分

表1为制备合金试样的化学成分, 采用ICP-AES检测分析得到。为表述方便, 使用0Mo与2Mo分别表示Co-8.8Al-9.8W、Co-8.8Al-9.8W-2Mo合金, 如表1所示。合金实际成分与名义成分相比较, 在误差范围内, Al含量有一定的下降, 导致其他合金元素均有所增加。这是因为熔炼过程中, Al会有一定的烧损、挥发。

2.2 合金相组成

图1为经1300 °C/4 h固溶处理和900 °C/50 h时效处理后的0Mo与2Mo合金的XRD图谱。由图可知, 0Mo合金主要由 CoC_x 、 $\gamma\text{-Co}_{ss}/\gamma'\text{-Co}_3(\text{Al}, \text{W})$ 两相组织、以及 $\chi\text{-Co}_3\text{W}$ 和 $\mu\text{-Co}_7\text{W}_6$ 等二次相组成。Mo元素加入后, 由衍射峰图谱可以发现 Co_3W 、 Co_7W_6 等二次析出相的衍射峰, 2Mo合金的衍射强度明显强于0Mo合金, 在(110)和(210)处, 检测出在0Mo合金中未出现的衍射峰。

2.3 微观组织

图2为0Mo与2Mo合金在900 °C下时效50 h后的微观组织。0Mo合金为典型的 γ/γ' 两相组织结构,

表1 Co-8.8Al-9.8W-xMo(x=0, 2)合金的化学成分

Table 1 Chemical composition of Co-8.8Al-9.8W-xMo(x=0, 2) superalloys (ω/%)

	Alloy	Co	Al	W	Mo
0Mo	Nominal	70.17	3.47	26.36	-
	Experimental	Bal.	3.43	26.93	-
2Mo	Nominal	67.71	3.43	26.07	2.78
	Experimental	Bal.	3.36	26.37	2.90

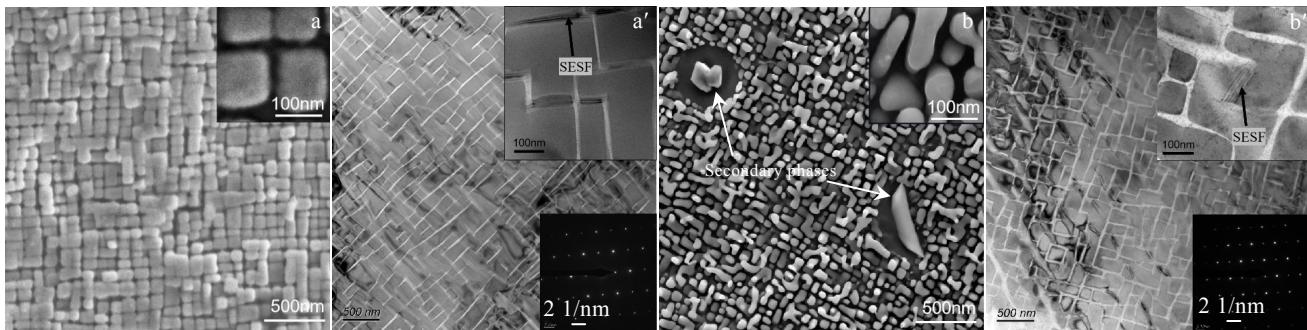


图2 0Mo与2Mo合金的SEM组织及TEM明场像

Fig.2 SEM microstructures (a, b) and TEM bright-field images (a', b') of 0Mo (a, a') and 2Mo (b, b') alloys

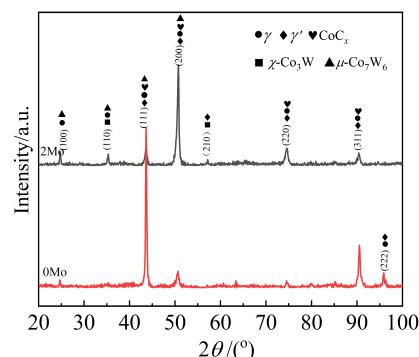


图1 0Mo与2Mo合金的XRD图谱

Fig.1 XRD patterns of 0Mo and 2Mo alloys

规则的立方状的 γ' 相均匀分布在 γ 相基体中。2Mo合金的 γ' 相则球化明显, 大部分 γ' 相呈现球状, 并联结成不规则状, 且基体通道宽度相较0Mo合金明显增宽, 并在 γ/γ' 两相组织中有鱼鳞状/针状的二次相析出(如图3所示)。使用Image-Pro软件通过0Mo与2Mo合金的TEM明场像计算得到 γ' 相体积分数分别为84.3%和79.2%, 添加Mo元素后合金的 γ' 相体积分数明显减少, 但都保持较高水准。在未变形合金的 γ 相基体通道中可以观察到少量呈条纹/带状的堆垛层错(SFs), 研究显示, 这些SFs可能是合金热处理过程中产生的^[16]。并且, 在2Mo合金 γ/γ' 两相组织中夹杂块/鱼鳞状的二次相析出, 在靠近二次相的区域并无 γ' 相分布, 研究认为在热处理过程中, Mo会促进 γ' 相分解成 $\text{Co}_3\text{W}/\text{Co}_7\text{W}_6$ 等二次相^[17]。2Mo合金的EDS元素面分布如图3所示, 鱼鳞状的二次相多为富W相, 而Co和Al元素的分布较其他区域无明显差异, 而针状的二次相则富W相和贫Al相2种二次相, Mo元素则是均匀地分布在合金中, 各区域都无明显差异。

2.4 力学性能

图4、图5分别为0Mo与2Mo合金的抗压强度和显微硬度以及工程应力-应变曲线。如图4所示, 各合金

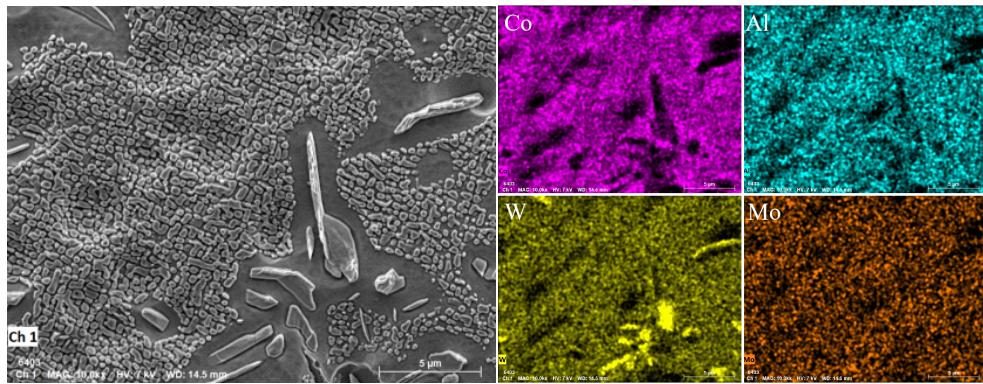


图 3 2Mo 合金的 EDS 元素面分布
Fig.3 EDS element mappings of 2Mo alloy

抗压强度均保持较高水准，但相差并不大，最大相差不超过 5%。而通过对合金硬度的比较发现，具有立方状 γ' 相的 0Mo 合金的硬度明显高于 γ' 相形态球化的 2Mo 合金，说明合金中相的体积分数和立方度越高，合金的硬度则越大^[18]。图 5 为合金的工程应力-应变曲线，在变形开始阶段，各合金发生明显的弹性变形，

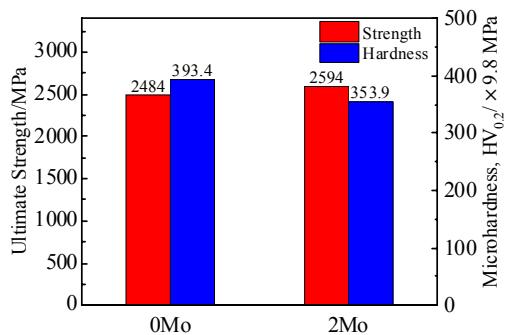


图 4 0Mo 与 2Mo 合金的抗压强度与显微硬度

Fig.4 Ultimate strength and microhardness of 0Mo and 2Mo alloys

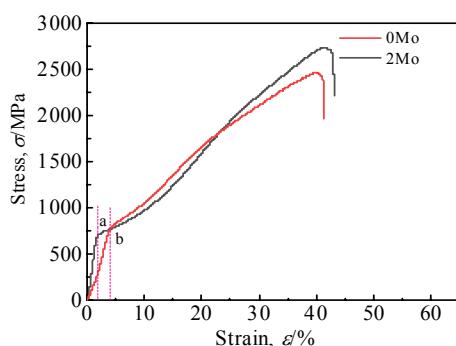


图 5 0Mo 与 2Mo 合金的工程应力-应变曲线

Fig.5 Engineering stress-strain curves of 0Mo and 2Mo alloys

0Mo 合金的应力-应变曲线在 b 点处出现明显拐点，在约 4% 处合金出现屈服，而 2Mo 合金的屈服现象出现在约 2% 的 a 点。0Mo 合金在屈服后不断地塑性变形和加工硬化，最终在名义应变量为 39.9% 时发生断裂，而 2Mo 合金则在 41.2% 时发生断裂，两者的塑性变形能力并无明显区别。

2.5 微观断口分析

图 6 为 0Mo 与 2Mo 合金断口的宏观形貌。合金的宏观断口与应力轴呈约 45° 夹角，属于典型的脆性断裂断口形貌。

图 7 为 0Mo 与 2Mo 合金断口的微观形貌，合金的断面均由光滑面和粗糙面组成，光滑面为沿晶解理面，粗糙面为由撕裂棱、河流花样与韧窝组成^[19]。图 7a 所示，0Mo 合金的断口主要由光滑的解理面和少量穿晶断裂面组成，解理台阶和河流花样分布在平整的晶面上，仅有局部断面出现的韧窝和撕裂棱，表明 0Mo 合金主要的断裂机制为解理断裂，这与前期研究结果相符^[20]。而 2Mo 合金主要由穿晶断裂面组成，图 7b 所示，大量的撕裂棱、河流花样和韧窝分布在断裂面上，光滑的解理面则相对较少地分布在断口上。这可能是因为在合金时效过程中，Mo 的添加

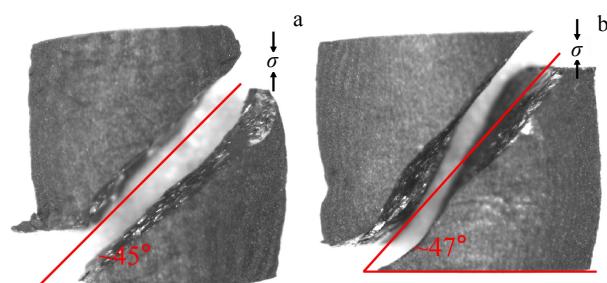


图 6 0Mo 与 2Mo 合金断口的宏观形貌

Fig.6 Macro fracture morphologies of 0Mo (a) and 2Mo (b) alloys

促进了 $\text{Co}_3\text{W}/\text{Co}_7\text{W}_6$ 相在晶界处析出^[17,21], 并与 γ/γ' 两相均不共格, 在位错穿过晶界时会产生阻碍作用, 影响裂纹扩展, 最终导致合金断裂机制改变为准解理断裂。在 2Mo 合金的断面上, 还观察到由大量滑移线组成的滑移带, 这与韧性断裂中滑移分离的微观组织特征相类似, 而在 0Mo 合金中却未发现类似的组织形貌。

2.6 应变后的微观形貌

图 8 为 0Mo 与 2Mo 经 5% 应变后的 TEM 明场像。图 8a 所示, 0Mo 合金的 γ' 相并未出现明显变形, 仍保持为立方状, 并伴随着少量沿 S 方向的位错切过 γ' 相扩展增殖, 部分位错在 γ' 相的阻碍作用下回折, 甚至盘结缠绕形成位错网络, 在 0Mo 合金的 γ' 相有较多的 SISFs 分布。而对于 2Mo 合金, 如图 8b 所示, 大部分 γ' 强化相形状没有明显变化, 仍保持与变形前相同的球/椭球形, 但位错切过 γ' 相进行扩展是普遍现象。受到应力作用, 在基体通道中 SF 发生沿 S1 方向的弯曲, 与之相邻的 γ' 相沿着 SF 方向紧贴 SF 分布, 且有较为明显的变形。与 0Mo 合金不同, 2Mo 合金中几乎没有出现位错缠结形成位错网络的现象, 而且独立分散的位错则是呈直线状, 沿 S 方向平行分布, 并且 SESFs 与 SISFs 均仅有少量分布。应力作用下, 部分 γ' 相甚至出现了断裂和弯曲变形的现象, 图 8b' 所示。同时还应注意, 在 γ/γ' 两相组织中有黑色二次相分布, 二次相由一圈缠结在一起的位错所包裹起来, 其周围的 γ/γ' 两相组织并无其他呈直线状位错生成, 这说明该二次相起到一定的强化作用, 位错无法直接剪切进其内部^[22]。

图 9 为 0Mo 与 2Mo 经 10% 应变后的 TEM 明场像。如图 9a 所示, 0Mo 合金中的位错明显增多, 位错密度进一步增加, 大量沿 S 方向的位错分布在 γ/γ'

两相组织上, γ 相基体通道中缠结着大量位错网络, 局部 γ' 相中也存在位错网, 面积相对 5% 应变时有所增加。可清晰观察到位错切过 γ' 相, 有部分 γ' 相受应力作用而发生一定的形变甚至断裂, 但大部分的 γ' 相仍保持未变形时的形貌。图 9b 所示, 在 2Mo 合金中发生与 0Mo 合金中类似的现象, 大量位错沿 S 方向分布在 γ/γ' 两相组织中, 大多是位错缠结在基体通道中形成位错网络, 这些位错网络会阻碍位错进行进一步增殖/扩展, 起到强化合的效果。由于 2Mo 合金基体通道明显宽于 0Mo 合金的, 其位错网络的也明显较 0Mo 合金要大。另外, 在 2Mo 中仍发现有二次相, 其附近伴随有较多位错网络分布, 并无明显位错剪切的现象。

3 讨 论

0Mo 与 2Mo 合金的物相分析结果表明, 合金主要由 $\text{Co}_{\text{C}}/\gamma\text{-Co}/\gamma'\text{-Co}_3(\text{Al}, \text{W})$ 两相组织、以及 $\chi\text{-Co}_3\text{W}$ 和 $\mu\text{-Co}_7\text{W}_6$ 等二次相组成, 由于 Mo 元素在热处理过程中, 会促进 γ' 相分解析出 $\chi\text{-Co}_3\text{W}$ 与 $\mu\text{-Co}_7\text{W}_6$ 等二次相^[17,21]。图 3 中在 γ/γ' 两相组织上析出大量富 W 二次相, 其周围的 γ' 相分解消失, 与 Wang 等人^[17]的研究结果相符。晶格错配度是 γ' 相粒子长大和粗化的驱动力, 是控制 γ' 相的形态主要因素^[23]。Mo 的添加会取代 γ' 相中的 W, 这会导致晶格错配度下降^[9,13], 这是 2Mo 合金 γ' 相呈球状的主要原因。据报道, 合金的硬度与其 γ' 相的体积分数和立方度密切相关^[18], 在合金强度相差不大的情况下, 具有立方状 γ' 相的 0Mo 合金硬度明显高于 γ' 相球化的 2Mo 合金。理论上硬度越高的合金, 其塑性变形能力应越差, 但 0Mo 与 2Mo 合金的塑性却基本一致。这是因为在合金塑性的研究中, 二次相的作用同样显著, Mo 有促进二次相析出的倾

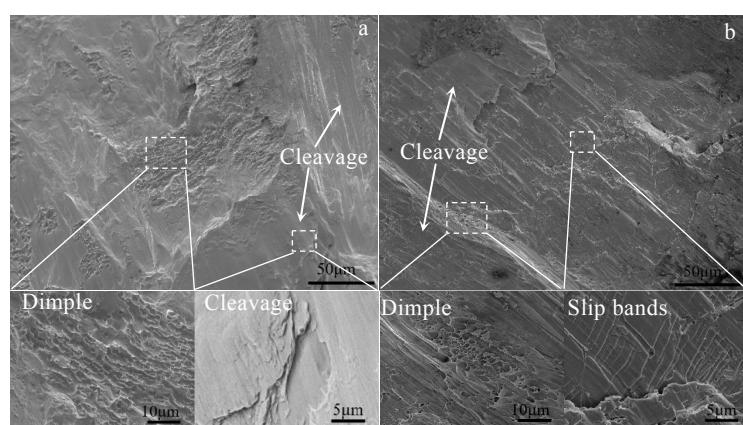


图 7 0Mo 与 2Mo 合金的 SEM 断口形貌

Fig.7 SEM fracture morphologies of 0Mo (a) and 2Mo (b) alloys

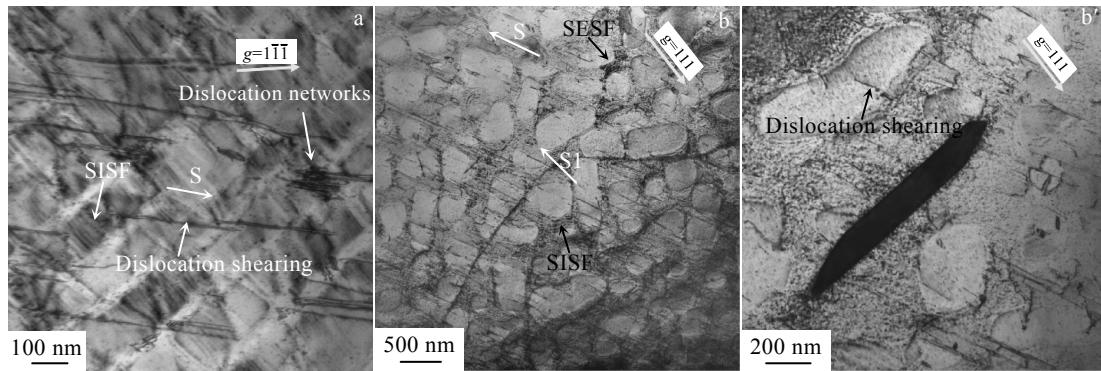


图 8 0Mo 与 2Mo 合金经 5% 应变后的 TEM 明场像

Fig.8 TEM bright-field images of 0Mo (a) and 2Mo (b, b') alloys after the strain of 5%

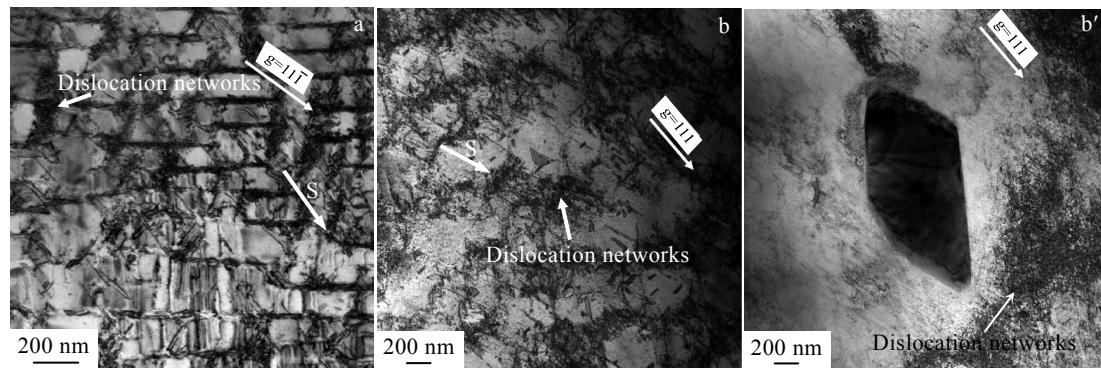


图 9 0Mo 与 2Mo 合金经 10% 应变后的 TEM 明场像

Fig.9 TEM bright-field images of 0Mo (a) and 2Mo (b~b') alloys after the strain of 10%

向^[17,21], 这些二次相会使合金硬而脆, 同样会导致合金的塑性下降, 这可能是 2Mo 合金硬度不及 0Mo 合金, 但塑性相对 0Mo 合金却无明显提升的主要原因。

合金中位错运动的阻力由奥罗万应力、固溶阻力和错配应力组成^[8]。Mo 元素的添加会取代 γ' 相中的 W, 降低了 γ/γ' 两相晶格错配^[9,13], 从而导致更低的错配应力。相对 0Mo 合金, 位错更容易切过 2Mo 合金的 γ' 相, 因此轻松切过 γ' 相是 2Mo 合金中位错普遍存在的扩展方式, 而在 0Mo 合金中却并不常见。第一性研究原理表明^[24], γ' 相中只有 Co-W 键起强化作用, 添加 Mo 元素后所形成的 Co-Mo 与 Al-Mo 键的强度是明显低于 Co-W 键的^[25], 因此 Mo 的加入对合金 γ' 相的强度有一定的消极作用。在 2Mo 合金的 γ/γ' 两相组织中, 分布着较多位错无法轻松穿过的富 W 二次相, 这些二次相的存在, 对提升合金的强度有着积极作用, 这可能是 2Mo 合金 γ' 相强度偏低, 而合金总体强度能够维持较高水平的原因。结合二次相, 合金元素固溶强化作用, 以及强化相形态和体积分数等多重因素, 便能够解释为何 2Mo 合金拥有较低硬度的同时, 强度和塑性却能够与 0Mo 合金保持相同水平。

4 结 论

1) 0Mo 合金的 γ' 相呈立方状, 2Mo 合金的 γ' 相则呈球状并有部分联结成不规则形状, 并且在 2Mo 合金的 γ/γ' 两相组织上分布着较多的富 W 二次相。

2) 室温压缩过程中, 0Mo 合金表现出解理断裂, 2Mo 合金则为准解理断裂, 而在 2Mo 合金断裂面上分布着较为明显的滑移带, 而 0Mo 合金则不具备。

3) 2Mo 合金的球状 γ' 相抵抗应力变形的能力与立方状 γ' 相相比明显较差, γ' 相被较多位错剪切甚至破坏, 出现了断裂和弯曲变形的现象, 而立方状 γ' 相的形态则无明显变化。2Mo 合金的 γ/γ' 两相组织中的富 W 二次相对位错运动具有阻碍作用。

参考文献 References

- [1] Zhou X Z, Fu H D, Zhang Y et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2018, 768: 464
- [2] Omori T, Sustou Y, Oikawa K et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2006, 438-440: 1045
- [3] Sato J, Omori T, Oikawa K et al. *Science*[J], 2006, 312 (5770): 90

- [4] Suzuki A, Denolf G C, Pollock T M. *Scripta Materialia*[J], 2007, 56(5): 385
- [5] Titus M S, Suzuki A, Pollock T M. *Scripta Materialia*[J], 2012, 66(8): 574
- [6] Suzuki A, Pollock T M. *Acta Materialia*[J], 2008, 56(6): 1288
- [7] Povstugar I, Choi P P, Neumeier S et al. *Acta Materialia*[J], 2014, 78: 78
- [8] Shi L, Yu J J, Cui C Y et al. *Materials Letters*[J], 2015, 149: 58
- [9] Zhou H J, Xue F, Chang H et al. *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2018(5): 799
- [10] Vorontsov V A, Barnard J S, Rahman K M et al. *Acta Materialia*[J], 2016, 120: 14
- [11] Shinagawa K, Omori T, Sato J et al. *Materials Transactions*[J], 2008, 49(6): 1474
- [12] Bauer A, Neumeier S, Pyczak F et al. *Scripta Materialia*[J], 2010, 63(12): 1197
- [13] Xue F, Li Z Q, Feng Q. *Materials Science Forum*[J], 2010, 654-656: 420
- [14] Zhou H J, Li L F, Antonov S et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2020, 772: 138 791
- [15] Lu S, Antonov S, Li L F et al. *Acta Materialia*[J], 2020, 190: 16
- [16] Azzam A, Hauet A, Danolx F et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 798: 832
- [17] Wang L, Oehrung M, Li Y Z et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 787: 594
- [18] Xu Yangtao(徐仰涛), Xia Rongli(夏荣里), Lou Dechao(娄德超). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2017, 46(8): 2288
- [19] Fei Z, Li S S, Sha J B. *Materials Science and Engineering A*[J], 2015, 637: 175
- [20] Xu Y T, Li H, Wang Y H et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2021, 854: 157 236
- [21] Feng Ge(丰革), Li Hao(李浩), Fan Fei(樊非) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(3): 513
- [22] Zhong F, Yu Y X, Li S S et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2017, 696 : 96
- [23] Yan H Y, Vorontsov V A, Dye D. *Intermetallics*[J], 2014, 48: 44
- [24] Wang Y, Liu X J, Wang C P et al. *Scripta Materialia*[J], 2015, 100: 5
- [25] Chen M, Wang C Y. *Scripta Materialia*[J], 2009, 60(8): 659

Effect of Mo on Microstructure and Compression Behavior of Co-8.8Al-9.8W Superalloy

Xu Yangtao^{1,2,3}, Lv Xin^{1,2}, Ma Tengfei^{1,2}, Li Huai^{1,2}, Wang Tongchao^{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: To investigate the effect of γ' phase morphology and secondary phase on the plastic deformation behavior of Co-8.8Al-9.8W alloy, Mo was added to prepare the superalloy with different morphology of γ' phase and secondary phase. The microstructure and room temperature compression behavior of the alloy were studied by XRD, SEM and TEM. The results show that the compressive strength and plastic deformation ability of Co-8.8Al-9.8W-xMo($x=0, 2$) alloys are almost the same, but the hardness of the 0Mo alloy with cubic γ' phase is significantly higher than that of the 2Mo alloy with spherical γ' phase. The fracture mechanism of 0Mo alloy during compression is cleavage fracture, but 2Mo alloy is quasi-cleavage fracture. Under the stress, the spherical γ' phase is sheared or even destroyed by dislocations, resulting in fracture and bending deformation, while the cubic γ' phase do not change significantly. The W-rich secondary phases distributed in the 2Mo alloy will hinder the movement of dislocations.

Key words: Co-Al-W alloy; γ' phase; secondary phase; dislocation; plastic deformation

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