

Co-Cr-Nb-W 合金碳化物组织转变及力学性能研究

凌 晨¹, 李尚平², 林 筠³, 侯 杰², 李义平³, 骆合力²

(1. 钢铁研究总院 高温材料研究所, 北京 100081)

(2. 北京钢研高纳科技股份有限公司, 北京 100081)

(3. 中国航发贵阳发动机设计研究所, 贵州 贵阳 550081)

摘 要: 热处理过程中的碳化物转变对高温合金的力学性能影响显著。采用 XRD、SEM、EPMA、TEM 等研究了 Co-Cr-Nb-W 耐磨合金热处理过程中碳化物的析出类型、分布特征、演变机制及其对高温拉伸性能的影响。Co-Cr-Nb-W 耐磨合金主要在钎焊和时效热处理后使用, 该过程中主要发生如下 2 个碳化物转变过程: $MC+matrix=M_6C$ 和 $M_{23}C_6+matrix=M_6C$ 。合金在高温拉伸应力下的断裂机制为韧脆混合机制, 块状初生碳化物与基体之间的界面容易成为裂纹萌生源。热处理过程消除了容易引起晶界迁移的片层状共晶 $M_{23}C_6$, 在骨架状 MC 周围析出了细小的 M_6C , 同时改善了枝晶间元素偏析, 促进基体中形成高密度的交叠层错带, 使得合金在 1000 °C 下的抗拉强度提高约 20 MPa。

关键词: 钴基高温合金; 碳化物转变; 热处理; 高温拉伸性能; 高温耐磨材料

中图分类号: TG146.1+6

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2024)03-0815-10

航空发动机涡轮叶冠在工作过程中承受多种交变载荷的持续作用, 相邻叶冠工作面之间的微动磨损会造成叶片形状和尺寸的改变, 降低发动机的工作性能和效率, 因此需要通过高温耐磨材料对叶冠工作表面进行耐磨强化。高温耐磨材料通常由弥散分布的硬质增强相颗粒和高强韧金属基体组成, 增强相承担服役过程中的主要磨损应力, 基体承担支撑增强相、协调变形和承受冲击应力的作用^[1-2]。难熔金属碳化物为钴基耐磨合金中常用的硬质增强相。然而, 铸造钴基高温合金在高温下处于热力学不稳定状态, 合金中的碳化物在高温时效或服役过程中会发生蜕化、转变或溶解, 还会发生二次碳化物的析出。碳化物种类、形态和分布的变化对合金的组织稳定性和力学性能有着重要影响^[3-7]。近年开展了很多针对 Co-Cr-W 体系中碳化物转变的相关研究^[8-9], 例如, Co-Cr-W-Ni 合金热处理过程中发生 M_7C_3 分解和 M_6C 的析出, 使得碳化物分布更加弥散, 提高了合金的强度^[10]; DZ40M 合金在热处理过程中存在 $M_7C_3 \rightarrow M_{23}C_6$ 的转变, 高温长期服役过程中析出的二次细小 $M_{23}C_6$ 有利于延长合金的持久寿命^[11]。

Co-Cr-Nb-W 合金是一种可用于涡轮叶片叶冠表面耐磨强化的新型钴基耐磨材料, 主要以碳化物作为硬质增强相承担耐磨作用。Nb 作为一种强碳化物形成

元素, 它在合金中的加入必然会影响其他碳化物相的析出和分布, 但近年来与含 Nb 钴基高温合金碳化物组织转变相关的研究很少。实际工业生产中, 耐磨材料通常堆焊或钎焊于叶冠表面, 然而, Co-Cr-Nb-W 合金在高温下的碳化物组织转变规律尚不清楚; 此外, 基体与碳化物增强相之间的协同变形能力有利于提高耐磨材料的耐磨性, 合金的强度和塑性也对磨损特性有着重要影响, 而析出相的转变又会进一步影响合金的整体力学性能。因此对于 Co-Cr-Nb-W 合金热处理过程中碳化物组织转变规律和力学性能的研究是非常有必要的。本研究以新型 Co-Cr-Nb-W 耐磨合金为研究对象, 模拟实际钎焊工艺和时效处理, 研究高温下合金中碳化物的组织转变规律和机制, 探究碳化物形态和分布对高温拉伸性能的影响, 为 Co-Cr-Nb-W 合金作为钎焊耐磨块的应用提供理论和实验依据。

1 实 验

采用真空感应熔炼制备试验所需的合金锭, 合金中主要含有 Cr、Nb、W 3 种元素, 此外还含有少量的 Al 元素, 表 1 给出了试验所用 Co-Cr-Nb-W 合金中几种关键元素的化学成分范围。将合金锭加工为 $\Phi 10 \text{ mm} \times 70 \text{ mm}$ 的圆棒状试样进行热处理。实际工业生产中, 该合金是在钎焊和时效处理后使用, 钎焊温度范围为

收稿日期: 2023-03-15

基金项目: 国家重点研发计划 (2022YFC3902002)

作者简介: 凌 晨, 女, 1998 年生, 硕士, 钢铁研究总院高温材料研究所, 北京 100081, E-mail: lc868589@foxmail.com

1160~1240 °C，时效温度范围为 900~1100 °C。为了研究碳化物在实际热过程中的组织转变规律，对合金进行模拟钎焊和时效热处理。对于模拟钎焊过程，温度选在 1225 °C，保温时间为 30 min，时效处理选择在 1050 °C 下进行，保温时间为 2 h，冷却方式均为空冷。随后，对铸态和热处理态样品在 1000 °C 下的高温拉伸性能进行测试，拉伸试样的尺寸如图 1 所示。高温拉伸试验在 GNT 系列微机控制电子万能试验机

上进行，试验标准参照 GB/T 4338-2006。

铸态和热处理态样品经过研磨和抛光后进行显微组织观察，显微组织和化学成分的观察与分析通过 JSM-7200F 型场发射电子显微镜 (SEM) 及其附带的能谱仪 (EDS) 进行。采用德国布鲁克 D8 ADVANCE X 射线衍射仪 (XRD) 分析合金热处理前后的物相变化。采用 JXA-8530F 场发射电子探针分析仪 (EPMA) 对铸态合金中的枝晶间元素偏析情况进行面扫描。采用 Axia Chemi 钨灯丝扫描电子显微镜对高温拉伸试样断口的表面形貌进行观察。通过透射电子显微技术分析热处理前后合金中碳化物的组织结构，样品制备方法如下：通过线切割切取厚度 500 μm 的薄片，用砂纸研磨 50 μm 以下，并冲成直径 3 mm 的圆形薄片，随后用 Leica EM RES102 型离子减薄仪进行离子减薄制样。用于透射电镜分析的高温拉伸断口样品取自断口下方 3 mm 处。采用 FEI Tecnai G2 F20 S-TWIN 透射电子显微镜的 TEM 和 STEM 模式进行显微组织观察以及选区电子衍射 (SAED) 物相鉴定。

表 1 合金的化学成分

Table 1 Chemical composition of the test alloy (ω/%)

Cr	Nb	W	C	Co
18-22	14-17	8-10	1.5-2.5	Bal.

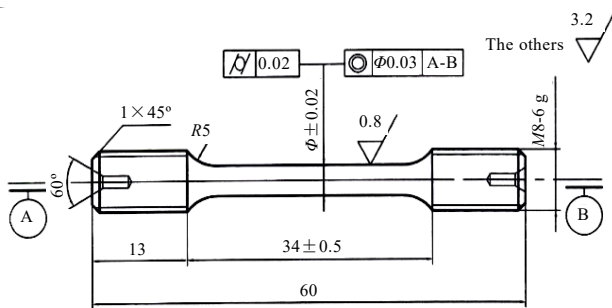


图 1 高温拉伸试样示意图

Fig.1 Schematic diagram of high temperature tensile sample

2 结果与讨论

2.1 合金的铸态显微组织

图 2a~2c 分别为合金的铸态显微组织。可以观察到合金中存在不同形态的碳化物析出相。由 XRD 测试结果 (图 2d) 表明合金中碳化物的类型主要为 MC

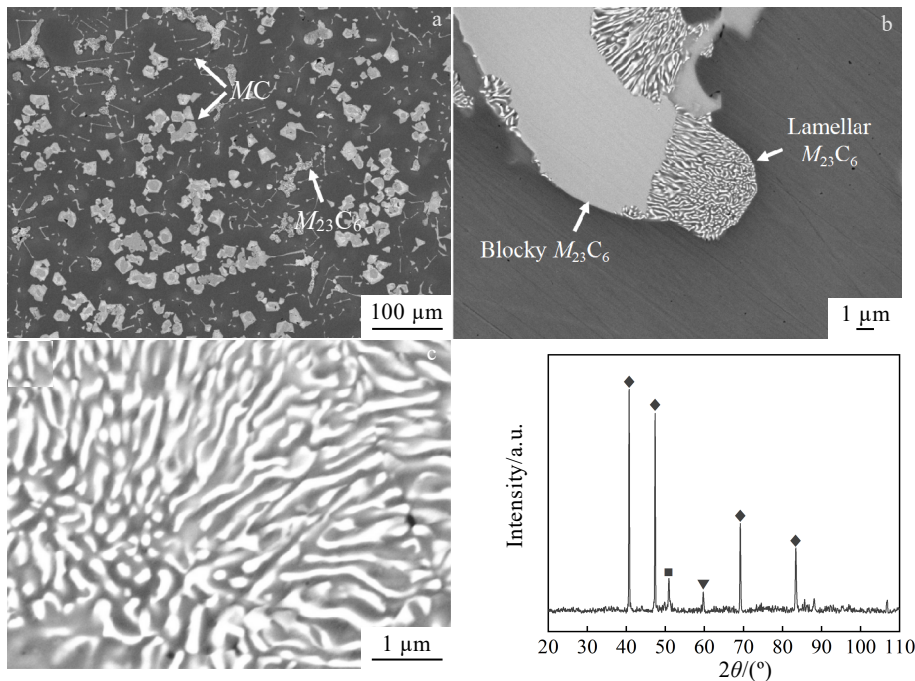


图 2 铸态合金的 SEM 显微组织和 XRD 图谱

Fig.2 SEM microstructures (a-c) and XRD pattern (d) of as-cast alloy

和 $M_{23}C_6$ 2 种, 结合表 2 中的 EDS 能谱分析结果可以判断 MC 碳化物主要为 NbC, 而 $M_{23}C_6$ 为富 Cr 和 W 的碳化物。 MC 在合金中呈现 2 种不同的形态, 其中块状 NbC 为棱角分明的多边形, 尺寸约为 15~20 μm 。由于难熔碳化物具有极高的熔点, 因此块状 NbC 为凝固时优先从液相中析出的初生碳化物。骨架状碳化物是高温合金中一种典型的共晶析出相, 这种形态的碳化物有时也被描述为“汉字状”或“草书状”, 主要于凝固最后阶段形成。 MC 碳化物中除了 Nb 元素外还含有少量的 Cr 和 W, 与块状初生 MC 相比, 骨架状共晶 MC 中 Cr、W 2 种元素的含量更高。 $M_{23}C_6$ 碳化物主要呈现出边界圆润的不规则块状。此前对于 Co-Cr 合金凝固相图的研究表明, 凝固过程中 γ 相中的 Cr 元素含量远低于液相, 由于非平衡凝固过程中的化学偏析, Cr 元素倾向以共晶碳化物的形式存在于枝晶间区域^[12-14], 因此可以初步推断 $M_{23}C_6$ 也是于凝固过程最后阶段析出的共晶碳化物相。在高倍 BSE 照片 (图 2c) 中可以观察到, 共晶 $M_{23}C_6$ 并不是一种单一的相, 其内部还存在一种由灰、白 2 种相交替排列形成的层状结构。能谱结果显示层状结构中的灰色相主要含有 Co、Cr 和 W, 白色条状相主要含有 Cr 和 W。但由于 SEM 中观察到的层状碳化物尺寸极为细小, 因此 XRD 有可能检测不到这种层状结构中物相的衍射峰, 只根据 XRD 和 EDS 结果还不能直接确定层状结构中 2 种物相的类型。

为了进一步表征铸态合金中层状相的复杂结构、确定其物相类型, 通过透射电子显微镜和选区电子衍射对合金样品进行分析。STEM 进一步确定了其两相交替排列的层状结构, 暗场像中的两种相分别呈现出亮白色和浅灰色, 如图 3 所示。由选区电子衍射 (SAED) 进一步确定了层状结构中的两相分别为 $M_{23}C_6$ 型碳化物和 $\gamma\text{-Co}$ 。根据不同元素的原子半径差异可以判断 BSE 图像中观察到的白色相即为 $M_{23}C_6$, 灰色相即为 $\gamma\text{-Co}$, 铸态合金中的层状结构实际上由颗粒或板条状 $M_{23}C_6$ 与 $\gamma\text{-Co}$ 交替排列形成。

表 2 铸态试样中各相的 EDS 分析结果

Table 2 EDS analysis results of phases in as-cast alloy ($\omega/\%$)

Carbide	Co	Cr	W	C	Nb	Al
Blocky MC	1.5	1.1	4.7	15.8	76.9	0
Skeletal MC	6.3	17.7	7.4	15.4	52.9	0.3
Blocky $M_{23}C_6$	26.7	33.6	31.2	5.5	1.8	1.1
Lamellar $M_{23}C_6$	19.3	32.4	38.9	5.4	3.7	0.4
Matrix	53.4	26.6	13.5	3.5	0.4	2.6

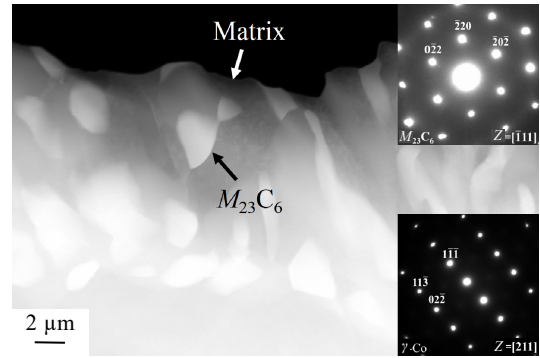


图 3 铸态合金中层状 $M_{23}C_6$ 的 STEM 暗场像和 SAED 谱
Fig.3 STEM dark field (DF) image and SAED patterns of lamellar $M_{23}C_6$ in as-cast alloy

2.2 热处理过程中的碳化物转变

图 4 为热处理态合金的 SEM 显微组织。可以观察到合金中 NbC 的形貌没有发生较大变化, 仍然存在块状和骨架状 2 种不同的形态。块状 NbC 是合金中的主要硬质增强相, 合金的耐磨性主要由具有一定尺寸且在基体中弥散分布的 NbC 提供。块状 NbC 平均尺寸和体积分数 (表 3) 的统计结果进一步表明合金中的初生 MC 碳化物在热处理过程中具有非常好的组织稳定性, 这对于其在高温下作为硬质增强相发挥耐磨作用十分有利。热处理后合金中未观察到边界圆润的不规则块状或层状碳化物, 相对应地, XRD (图 5) 也只检测到了 MC 碳化物的衍射峰, 未检测到明显的 $M_{23}C_6$ 碳化物衍射峰, 因此可以判断共晶 $M_{23}C_6$ 在模拟钎焊和时效热处理过程中发生了溶解。

从 SEM 显微组织中可以观察到, 热处理后的合金中出现了铸态时没有的亮白色析出相, 尺寸大小不一。这种亮白色相主要出现在 2 种不同的区域, 其中尺寸较大的分布在合金基体内部 (图 4b), 尺寸较小的分布在骨架状共晶 MC 碳化物周围 (图 4c)。然而, 除了 MC 碳化物和 $\gamma\text{-Co}$ 基体之外, 热处理态合金的 XRD 图谱中没有出现其他析出相的衍射峰, 这可能是因为这些亮白色碳化物的尺寸细小且数量较少, X 射线衍射没有检测到。EDS 能谱结果 (表 4) 显示这些亮白色碳化物中含有大量的 W 元素, 同时还含有 Cr 和 Co。高温合金中的富 W 碳化物可能以 M_6C 和 $M_{23}C_6$ 2 种形式存在, 因此无法直接根据化学成分准确判断其物相类型。随后通过 TEM 对热处理态合金试样进行分析。TEM 明场像中观察到了分布于 MC 碳化物和基体之间的小块碳化物相, 如图 6a 和 6b 所示, 选区电子衍射进一步确认了这种富 W 碳化物的类型为 M_6C 。从高倍 TEM 照片中可以观察到不同 M_6C 颗粒

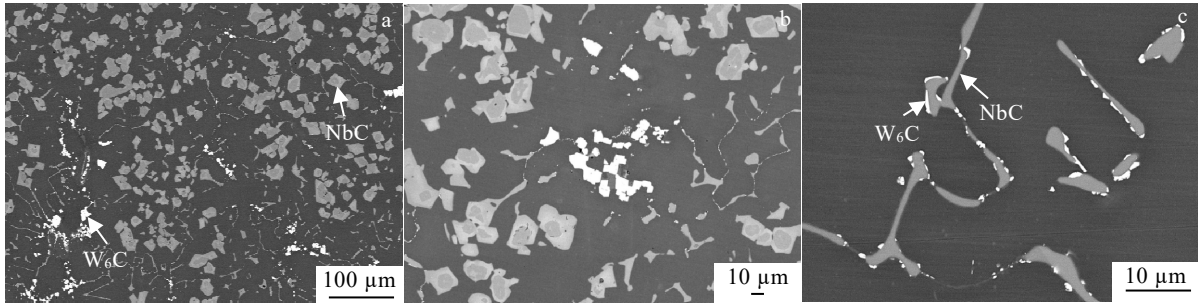


图 4 热处理态合金的 SEM 显微组织

Fig.4 SEM microstructures of heat-treated alloy

表 3 热处理前后合金中块状 NbC 的平均尺寸和体积分数统计结果

Table 3 Statistical results of average diameter and volume fraction of blocky NbC of alloys before and after heat treatment

Condition	Average diameter/ μm	Volume fraction/%
As-cast	16.13	16.18
Heat-treated	16.48	17.18

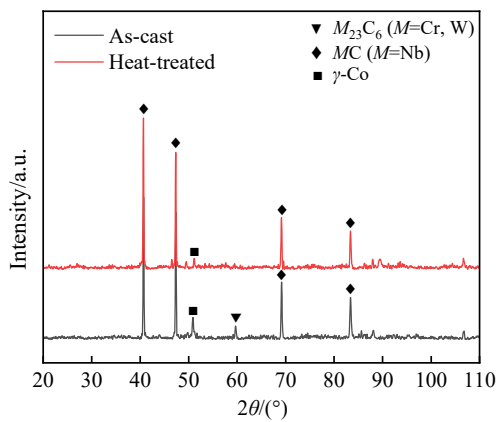


图 5 铸态和热处理态合金 XRD 图谱

Fig.5 XRD patterns of as-cast and heat-treated alloys

表 4 热处理态试样中各相的 EDS 分析结果

Table 4 EDS analysis results of phases of heat-treated alloy ($\omega/\%$)

Carbide	Co	Cr	W	C	Nb	Al
Blocky MC	1.9	0.9	2.7	15.8	78.5	0.1
Skeletal MC	2.7	1.4	3.7	11.1	81.1	0.0
M_6C	18.0	14.0	52.9	7.0	7.8	0.4

之间存在界面，这可能与碳化物析出过程中的取向生长有关，相同取向的 M_6C 连接长大，而不同取向的 M_6C 之间则产生界面。

前面提到，MC 碳化物中除了主要含有 Nb 元素之外，还含有少量的 W 和 Cr，且共晶 MC 中这 2 种元素的含量高于初生 MC。对比热处理前后表 1 和表 2 中 MC 碳化物的成分可以发现，热处理后共晶 MC 中 W 元素的含量与铸态相比明显减少。研究表明，W 元素的存在会弱化 MC 碳化物键^[15]，因此，W 含量略高的共晶骨架状 MC 与初生块状 MC 相比更加不稳定，在高温热处理过程中容易发生蜕化^[16]，造成 W 元素向外扩散。初生碳化物的析出几乎消耗了合金中全部的 C 原子，二次碳化物析出的碳源由初生碳化物的分解提供，金属元素来源于初生碳化物和合金基体。在热处理态合金中，共晶 MC 中释放出 W 元素刚好为其周围的富 W 的 M_6C 的形成提供了条件。此外，图 7 中的铸态合金 EPMA 元素面扫描分析结果表明，由于熔炼铸造过程中的非平衡凝固，骨架状共晶 MC 所在的枝晶间区域本身就存在明显的 W、Cr 元素偏析。因此热处理过程中 M_6C 碳化物容易在共晶骨架状 MC 周围形成。此前，Sims 等人^[17-19]基于 Ni 基高温合金中 MC 碳化物的组织转变规律，推测钴基高温合金中存在 $MC + \text{matrix} = M_6C$ 的转变，Gui 等人^[11]对 Co 基合金 DZ40M 的相关研究证实了这一碳化物转变过程。而本实验的结果证明，Co-Cr-Nb-W 合金中也存在 $MC + \text{matrix} = M_6C$ 的碳化物转变过程。

根据之前的讨论结果， $M_{23}C_6$ 也是一种共晶碳化物，同样分布在容易发生元素偏析的枝晶间区域。热处理态合金的 SEM 和 XRD 分析结果表明，共晶 $M_{23}C_6$ 在热处理过程中发生了分解，而这一过程也与 M_6C 碳化物的形成有关。合金基体内部尺寸较大的块状 M_6C 周围可以观察到一些浅灰色区域，如图 8 所示。EDS

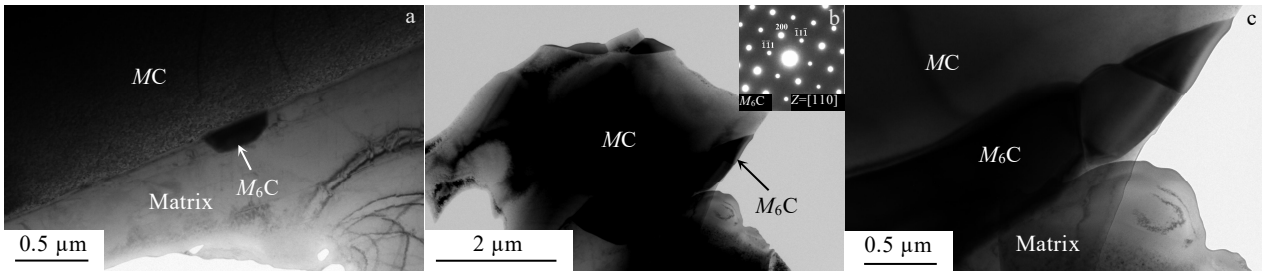


图 6 热处态合金的 TEM 显微组织及 SAED 谱

Fig.6 TEM microstructure (a), TEM image with SAED pattern (b), and partial magnified image of the interface between M_6C in Fig.6b (c) of heat-treated alloy

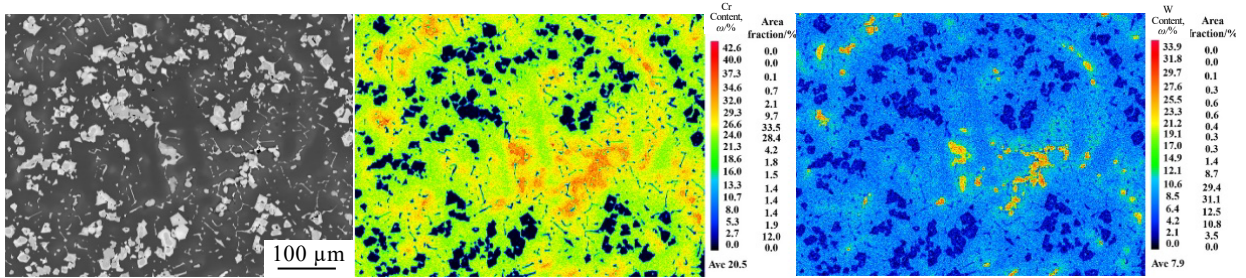


图 7 铸态 NbC/Co 基合金中的枝晶间 EPMA 元素面分布

Fig.7 EPMA distributions of interdendritic of as-cast NbC/Co-based alloy

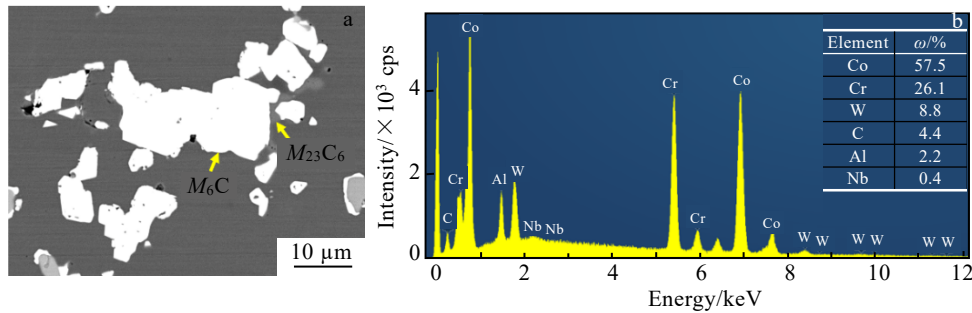


图 8 热处理态合金中 M_6C 碳化物周围未完全溶解的 $M_{23}C_6$ 及其 EDS 能谱分析结果

Fig.8 SEM image (a) and EDS analysis result (b) of incompletely dissolved $M_{23}C_6$ around M_6C carbides of heat-treated alloy

能谱结果显示这些区域中主要含有 Co、Cr、W 等元素，与共晶 $M_{23}C_6$ 碳化物的化学成分十分相似，因此可以判断这些浅灰色区域为未完全分解的 $M_{23}C_6$ 。共晶 $M_{23}C_6$ 本身就是一种 Cr 和 W 含量较高的碳化物，它在高温下的分解也能为 M_6C 的形成提供所需要元素。因此， M_6C 不仅分布在共晶 MC/基体界面处，还出现在共晶 $M_{23}C_6$ 的周围。这进一步说明除了 M_6C 的分解和蜕化之外，合金中的共晶 $M_{23}C_6$ 还存在如下碳化物转变过程： $M_{23}C_6 + \text{matrix} = M_6C$ 。图 8 中还可以观察到 M_6C 周围存在一些微小的孔洞。热处理过程中孔洞主要由柯肯达尔效应引起^[20-21]。柯肯达尔效应主要通过空位机制扩散进行， $M_{23}C_6$ 到 M_6C 的转变过程中， $M_{23}C_6$ 及其周围枝晶间区域中的 W 元素向 M_6C 扩散， $M_{23}C_6$ 中的 Cr 元素向基体扩散。不同溶质原子与空位

的亲合力不同，引起净空位流动，从而形成柯肯达尔空洞。综上所述，在模拟钎焊和时效热处理过程中，Co-Cr-Nb-W 合金中主要存在 $MC + \text{matrix} = M_6C$ 和 $M_{23}C_6 + \text{matrix} = M_6C$ 2 个碳化物转变过程，图 9 给出了这 2 个碳化物转变过程的示意图。

2.3 合金的高温拉伸性能

铸态和热处理态试样在 1000 °C 的高温拉伸性能见表 5。图 10 为铸态和热处理态合金 1000 °C 高温拉伸的载荷-位移曲线。拉伸性能测试结果表明，铸态和热处理态样品的抗拉强度分别为 184 和 203 MPa，断后伸长率分别为 24.5% 和 27%。热处理前后的延伸率变化不大，但 1000 °C 的抗拉强度提高近 20 MPa，说明经过 1225 °C/30 min+1080 °C/2 h 热处理后 Co-Cr-Nb-W 合金的强度有所改善。

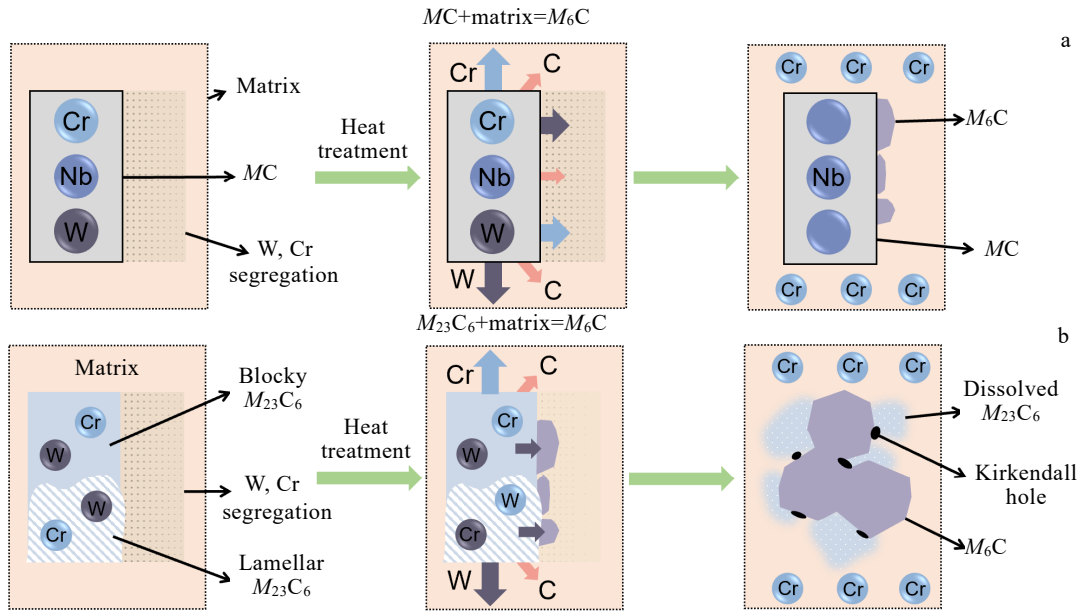


图 9 热处理时合金中 2 种碳化物转变过程的示意图

Fig.9 Schematic diagrams of carbides transformation in test alloys during heat treatment process: (a) $MC+matrix=M_6C$ and (b) $M_{23}C_6+matrix=M_6C$

表 5 铸态和固溶处理态合金在 1000 °C 的高温拉伸性能结果

Table 5 Results of high-temperature tensile properties of as-cast and heat-treated alloys at 1000 °C

State	Stress, R_m /MPa	Specified plastic elongation strength, $R_{p0.2}$ /MPa	Elongation, A /%	Area shrinkage, Z /%	Young's modulus, E_t /GPa
As-cast	184	104	24.5	38	100
Heat-treated	203	124	27.0	35	157

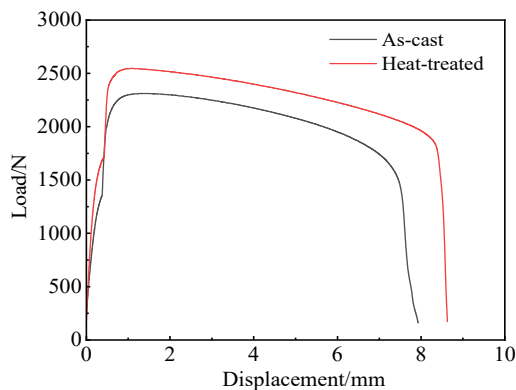


图 10 铸态和热处理态合金 1000 °C 高温拉伸的载荷-位移曲线

Fig.10 Load-displacement curves for as-cast and heat-treated alloys after high-temperature tensile tests at 1000 °C

图 11 为铸态和热处理态样品经过 1000 °C 高温拉伸断口形貌。可以观察到试样的宏观断面比较粗糙。由于断口表面氧化比较严重，因此无法准确地区分出纤维区、放射区和剪切唇区。2 种状态的试样均存在颈缩现象，铸态拉伸试样的断裂面与拉伸应力轴呈大约 45°角，中心处均可以观察到尺寸较大的孔洞。2 种状态试样断口上均存在许多裸露的碳化物颗粒和碳化物拔除后留下的凹坑，部分碳化物发生断裂。由此可见，在高温拉伸应力条件下，块状初生碳化物起到主要的承载作用。此外，2 种状态合金的断口上都可以观察到准解理断裂后留下的解理刻面(图 11c 和 11f)，说明试样的局部区域发生了脆性断裂。铸态和热处理态合金在 1000 °C 高温拉伸时的实际断裂机制为韧脆混合机制。

图 12 为铸态和热处理态样品经过 1000 °C 高温拉伸后断口纵截面的微观组织。断口下方合金的显微组织中存在裂纹和微孔洞，而这些缺陷主要集中在块状 MC 和共晶 $M_{23}C_6$ 周围，骨架状共晶 MC 周围的缺陷很少。细小、均匀分布的骨架状碳化物可以起到很好的弥散强化作用，但碳化物相对于合金基体而言仍然属于硬脆相，二者具有不同的膨胀系数，高温应力条件下，尺寸较大的块状碳化物和基体界面处容易发生脱粘而萌生裂纹。裂纹沿剪切方向形成微小孔洞，随后孔洞逐渐连接聚合造成碳化物颗粒与周围基体分离，最终导致微孔聚合型断裂。铸态样品中的 $M_{23}C_6$

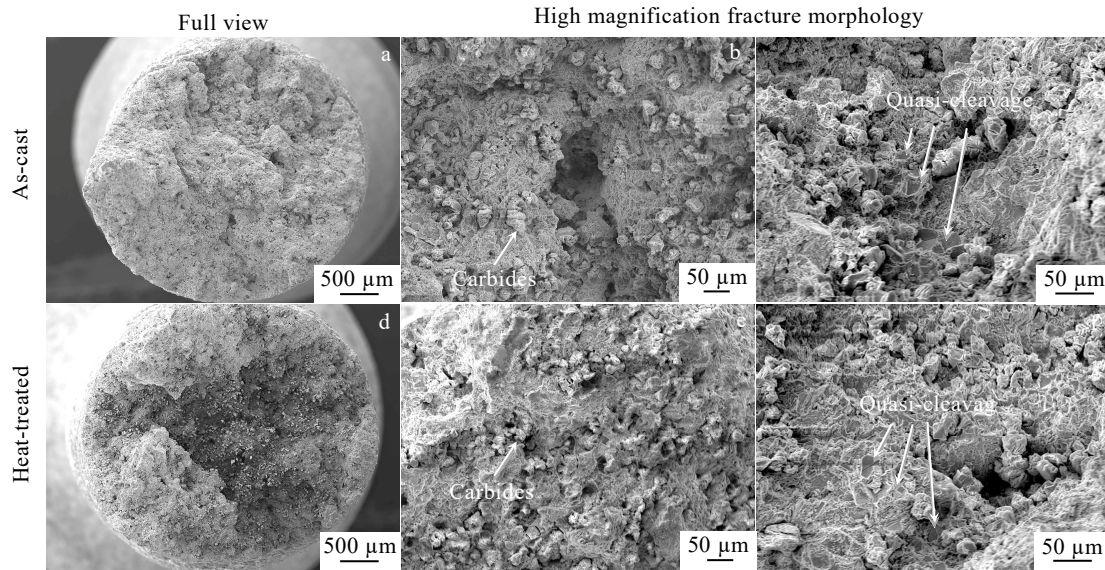


图 11 铸态和热处理态样品经过 1000 °C 高温拉伸断口形貌

Fig.11 Fracture morphologies of as-cast and solution-treated samples after high temperature tensile at 1000 °C

碳化物存在比较严重的破裂现象,造成铸态样品断口下方合金组织中存在很多大面积的空洞,这些缺陷的出现与铸态合金中共晶 $M_{23}C_6$ 碳化物的形态和分布有关。共晶 $M_{23}C_6$ 碳化物也主要存在于枝晶间区域,但与共晶 MC 碳化物不同的是,共晶 MC 为细长骨架状,而共晶 $M_{23}C_6$ 为尺寸较大的块状,且块状区域内部还夹杂着片层状结构。尺寸较大的块状碳化物周围更容易产生应力集中,与骨架状碳化物相比更容易成为裂纹萌生源^[22-23]。层状结构中板条状 $M_{23}C_6$ 与 γ -Co 交替排列,高温拉伸应力条件下,相邻两相之间容易发生内聚力的解除^[18]。当某一片层 $M_{23}C_6$ 与相邻 γ -Co 之间发生分离,裂纹会迅速沿层状结构中其他 $M_{23}C_6/\gamma$ -Co 界面扩展。此外,分布于晶界处的 $M_{23}C_6$ 碳化物还容易导致晶界的滑动和迁移^[18]。因此,铸态合金中块状共晶碳化物内部的特殊层状结构是导致其周围产生大面积空洞的主要原因。

MC 和 M_6C 是热处理态合金中的主要强化相。分布于骨架状共晶 MC 周围的二次 M_6C 尺寸细小,可以进一步加强骨架碳化物的强化作用。但尺寸较大的块状碳化物与合金基体之间界面处更容易产生应力集中,所以裂纹在块状 MC 和 M_6C 碳化物周围的萌生和扩展仍然是不可避免的。前文中曾经提到,热处理态样品中块状 M_6C 周围存在由柯肯达尔效应引起的空洞,这些缺陷也容易导致碳化物与基体脱粘。因此无论是哪一种状态的合金,缺陷都主要集中在块状碳化物周围。热处理消除了层状共晶 $M_{23}C_6$,所以热处理态拉伸试样没有出现铸态拉伸试样中成片剥离的碳化

物和大面积连续孔洞。另外,与铸态相比,热处理态拉伸试样中碳化物周围孔洞的尺寸明显减小,1000 °C 下的抗拉强度明显提高,这表明基体与碳化物之间的协同变形能力得到了一定程度的改善。因此,有必要对拉伸前后铸态和热处理态试样的合金基体进行进一步表征。

图 13 为铸态和热处理态样品在 1000 °C 高温拉伸试验前后基体中位错和层错的 TEM 明场像。拉伸前 2 种状态样品中均观察到了位错和层错。位错主要由凝固冷却过程中的热应力引起,而钴基合金中层错的出现主要与 Co 在 417 °C 时的同素异构转变有关。在 fcc 结构中,层错带可以看作由 $1/6\langle 112 \rangle$ 不全位错相继扫过数层平行的(111)面产生,也可以看作是平行(111)面上同类型层错发生部分重叠的结果。拉伸试样基体中部分区域层错相交形成“X 形”,图 14a 给出了热处理态拉伸试样基体中的层错交叠区在 $[110]$ 晶带轴方向的 HRTEM 图像。可以观察到“X 形”相交层错的角度约为 70.5°,与 fcc 结构晶体中(111)和(11 $\bar{1}$) 2 个密排面在 $[110]$ 方向上的夹角相一致。图 14b 为图 14a 中方框区域的反傅里叶变换图像,(111)和(11 $\bar{1}$) 2 个密排面上的原子分别沿 $[2\bar{1}1]$ 和 $[\bar{1}21]$ 方向发生部分滑移,形成了伯氏矢量分别为 $1/6[2\bar{1}1]$ 和 $1/6[\bar{1}21]$ 的 Shockley 不全位错。红色线条标记出了位于层错边界处 Shockley 不全位错的结构,白色箭头指出了相对应的位错滑移方向。在相交层错中,当不全位错到达 2 个滑移面的交线时,可以通过如下反应形成 Lomer-Cottrell (L-C) 位错锁:

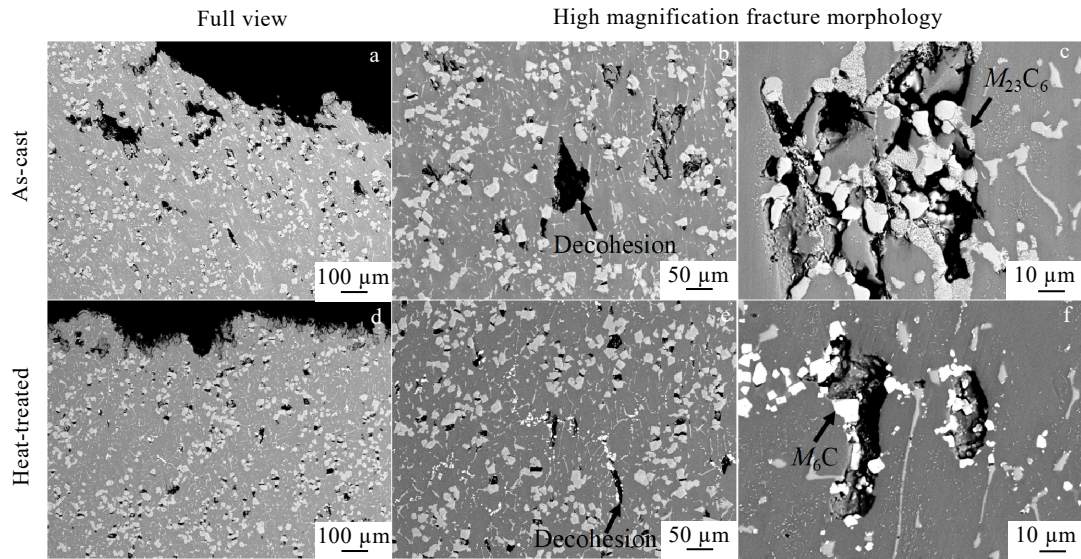


图 12 铸态和热处理态 1000 °C 高温拉伸样品断口的纵截面 BSE 微观组织

Fig.12 BSE microstructures of as-cast and heat-treated samples after high-temperature tensile tests at 1000 °C

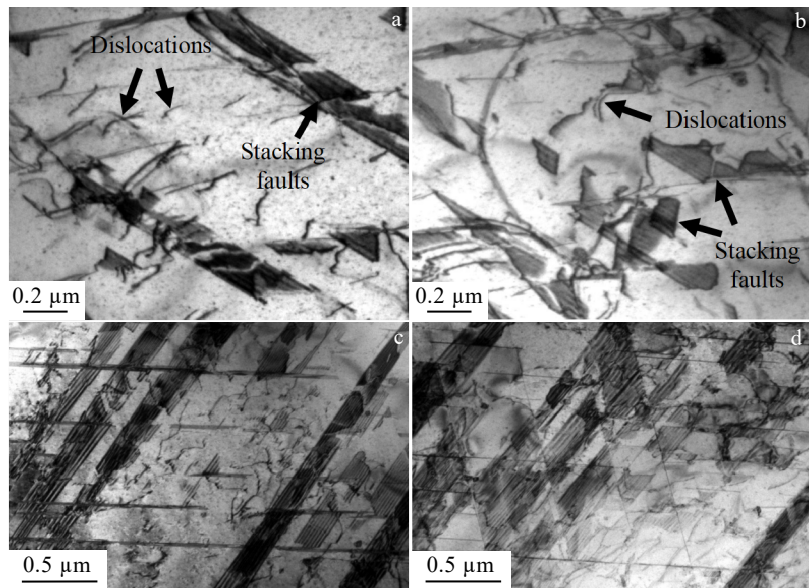


图 13 铸态和热处理态试样 1000 °C 高温拉伸前后基体中的位错和层错 TEM 明场像

Fig.13 TEM-BF images of Dislocations and stacking faults on substrate of as-cast (a,c) and heat-treated (b,d) alloy before (a-b) and after (c-d) high-temperature tensile tests at 1000 °C

$$a/6[2\bar{1}1]+a/6[\bar{1}21] \rightarrow a/6[110] \quad (1)$$

L-C 位错在位错增殖过程中可以成为 Frank-Read 源 (弗兰克-瑞德源), 提供位错钉扎位点, 提高合金的形变硬化能力^[24-27]。图 14 中观察到的层错相交区域周围的位错组态满足 L-C 位错锁的形成条件, 即 2 个不全位错在相交的滑移面上相向移动。当这 2 个不全位错到达 2 个滑移面的交界线时, 就很有可能会通过上述反应形成 L-C 位错锁。与拉伸前试样相比, 拉伸后

试样中层错的长度和密度都显著增加, 这在很大程度上缩小了位错运动的平均距离, 同时增加了 L-C 位错锁的形成概率。随着高温拉伸变形过程的进行, 层错之间的空间进一步缩小, 层错交叠将晶粒划分为尺寸更小的部分, 位错塞积作用加强, 从而强化了强化合金基体。因此, 在高温拉伸应力条件下, 除了碳化物强化之外, 高密度层错阻碍位错运动也是 Co-Cr-Nb-W 合金中的一种重要强化机制。

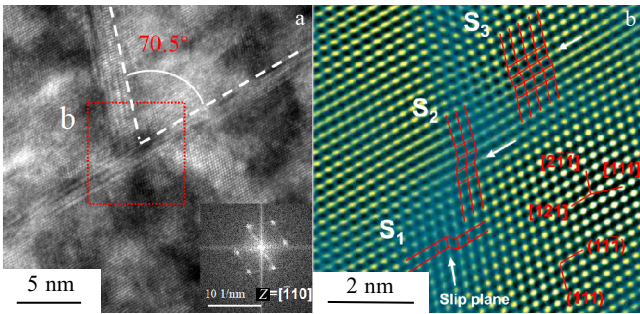


图 14 热处理态合金 1000 °C 高温拉伸后基体中层错的 TEM 高分辨照片

Fig.14 HRTEM image (a) and the corresponding FFT pattern (b) of the stacking faults (SFs) of heat-treated alloy after high-temperature tensile tests at 1000 °C (IFFT images for the square region boxed in Fig.14a showing SFs on the (111) and (11 $\bar{1}$) crossed close-packed planes; Schottky partial dislocations are marked by red lines and slip planes are marked by white arrows)

与铸态拉伸试样相比, 热处理态拉伸试样中的层错分布更加密集, 二者抗拉强度的差异很可能也与层错密度有关。时效时间的延长会增加会钴基体中的层错密度^[28-29], 然而拉伸前合金基体中层错分布比较随机(图 12a 和 12b), 无法准确地表征出热处理对层错密度的影响。研究表明, 层错能够钉扎溶质原子形成“铃木气团”^[30-31], 从而改变层错能、影响基体中的层错密度。因此, 可以从溶质原子分布的角度解释拉伸后 2 种状态合金基体中层错密度的差异。第一性原理计算表明, fcc-Co 中的 Cr 原子表现出强烈的堆垛层错偏聚倾向, 二者之间的这种相互作用增强了溶质原子和相邻 Co 原子之间的局部键合, 从而引起层错能的降低^[32]。铸态合金中的 Cr 元素大量以 $M_{23}C_6$ 碳化物的形式析出, 从图 2a 的 BSE 照片中可以观察到铸态合金的枝晶间和枝晶干区域存在明暗衬度差异, 此前 EPMA 元素面扫描结果(图 7)也显示, 铸态合金枝晶间区域存在严重的 Cr 元素偏析。热处理对枝晶间元素偏析具有一定的改善作用, 同时, 共晶 $M_{23}C_6$ 碳化物分解释放出的 Cr 元素也会由枝晶间区域向基体内部扩散。显然, 热处理态合金基体中的 Cr 元素浓度远高于铸态, Cr 原子与层错之间更容易发生相互作用形成“铃木气团”而导致层错能降低。层错能的降低会增加扩展位错宽度, 对位错在滑移面上的运动产生额外的阻力, 从而进一步促进位错塞积、增加层错密度。因此, 热处理态合金在高温拉伸应力条件下更容易产生分布密集(layer)的层错, 从而进一步产生更多的层错交叠

区。热处理后形成的高密度交叠层错带提高了合金基体的强度, 改善了碳化物与基体之间的协同变形能力, 减轻了碳化物/基体界面处的脱粘现象, 从而提高了热处理态合金的抗拉强度。

3 结 论

1) Co-Cr-Nb-W 耐磨合金以碳化物作为主要硬质增强相。铸态合金中主要存在 2 种类型的碳化物: 初生块状和共晶骨架状 MC ($M=Nb$)、共晶 $M_{23}C_6$ ($M=Cr, W$)。其中 $M_{23}C_6$ 中存在细小的层状结构, 由 γ -Co 和板条状 $M_{23}C_6$ 交替排列形成。

2) Co-Cr-Nb-W 合金在模拟钎焊和时效热处理过程中主要发生如下 2 个碳化物转变过程: $MC+matrix=M_6C$ 和 $M_{23}C_6+matrix=M_6C$ 。初生 MC 在热处理过程中具有非常好的组织稳定性, 平均尺寸和体积分数基本不发生较大变化, 对于其在高温下作为硬质增强相发挥耐磨作用十分有利。骨架 MC 相比于初生 MC 更容易发生蜕化, 共晶 $M_{23}C_6$ 基本全部发生分解。

3) 热处理消除了容易引起晶界迁移的层状 $M_{23}C_6$ 碳化物, 改善了枝晶间元素偏析; $M_{23}C_6$ 分解释放出的 Cr 元素提高了基体中溶质原子的浓度, 促进了热处理态合金中“铃木气团”的形成, 有利于形成高密度的交叠层错带, 改善了碳化物与之基体间的协同变形能力, 从而提高了热处理态合金的抗拉强度。

参考文献 References

- [1] Li Q T, Lei Y P, Fu H G. *Applied Surface Science*[J], 2014, 316: 610
- [2] Wu Chaofeng(吴朝峰), Ma Mingxing(马明星), Zhou Zhicheng(周志成) *et al. Infrared and Laser Engineering*(红外与激光工程)[J], 2010, 39(2): 306
- [3] Zhu Z Y, Chen L. *Materials Research Express*[J], 2019, 6(12): 126511
- [4] Yang Jinxia(杨金侠). *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2016, 45(4): 975
- [5] Xiang S S, Mao S C, Shen Z J *et al. Materials & Design*[J], 2017, 129: 9
- [6] Yang Z, Jin S X, Song L G *et al. Metals*[J], 2018, 8(5): 349
- [7] Liu J, Li J H, Hage F S *et al. Acta Materialia*[J], 2017, 131: 169
- [8] Zhao Yang(赵 阳), Wang Lei(王 磊), Yu Teng(于 腾) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2008, 37(6): 1032
- [9] Chiba A, Nomura N, Ono Y *et al. Acta Materialia*[J], 2007, 55(6): 2119

- [10] Zhu Ziyi(朱孜毅), Meng Li(孟利), Chen Leng(陈冷). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2019, 48(9): 2893
- [11] Gui W M, Zhang H Y, Yang M *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 728: 145
- [12] Rudskoy A I, Oryshchenko A S, Kondrat'ev S Y *et al. Metal Science and Heat Treatment*[J], 2014, 56: 3
- [13] Rudskoy A I, Kondrat'ev S Y, Anastasiadi G P *et al. Metal Science and Heat Treatment*[J], 2014, 56: 124
- [14] Gupta K P. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*[J], 2005, 26(1): 87
- [15] Chen Q Z, Jones N, Knowles D M. *Acta Materialia*[J], 2002, 50(5): 1095
- [16] Berthod P, Conrath E. *Materials Chemistry and Physics*[J], 2014, 143(3): 1139
- [17] Morral F R. *JOM*[J], 1968, 20(7): 52
- [18] Sims C T, Stoloff N S, Hagel W C. *Superalloys II*[M]. New York: John Wiley & Sons, 1987: 1
- [19] Sims C T. *JOM*[J], 1969, 21(12): 27
- [20] Mostafaei M, Abbasi S M. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2015, 648: 1031
- [21] Anton D L, Giamei A F. *Materials Science and Engineering A*[J], 1985, 76: 173
- [22] Souza N D, Kantor B, West G D *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 702: 6
- [23] Sun W R, Lee J H, Seo S M *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 1999, 271(1-2): 143
- [24] Qi D Q, FuB D, Du K *et al. Scripta Materialia*[J], 2016, 125: 24
- [25] Abu-Odeh A, Allaparti T, Asta M. *Physical Review Materials*[J], 2022, 6(10): 103603
- [26] Zhu Y X, Li Z H, Huang M S. *Computational Materials Science*[J], 2013, 70: 178
- [27] Buehler M J, Hartmaier A, Gao H J *et al. Acta Mechanica Sinica*[J], 2005, 21: 103
- [28] Koizumi Y, Nukaya T, Suzuki S *et al. Acta Materialia*[J], 2012, 60(6-7): 2901
- [29] Vander S J B, Coke J R, Wulff J. *Metallurgical Transactions A*[J], 1976, 7: 389
- [30] Suzuki H. *Science Reports of the Research Institutes Tohoku University A*[J], 1952, 4: 455
- [31] Suzuki H. *Journal of the Physical Society of Japan*[J], 1962, 17(2): 322
- [32] Achmad T L, Fu W X, Chen H *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2018, 748: 328

Carbides Evolution and Mechanical Behavior of Co-Cr-Nb-W Alloy

Ling Chen¹, Li Shangping², Lin Jun³, Hou Jie², Li Yiping³, Luo Heli²

(1. High Temperature Materials Institute, Central Iron and Steel Research Institute, Beijing 100081, China)

(2. Gaona Aero Material Co., Ltd, Beijing 100081, China)

(3. AECC Guiyang Aero-Engine Research Institute, Guiyang 550081, China)

Abstract: Carbides transformation during heat-treatment process has a significant effect on the mechanical properties of superalloys. The distribution and evolution mechanism of carbides and their effects on high-temperature tensile properties of Co-Cr-Nb-W wear-resistant alloy during heat treatment process were investigated by XRD, SEM, EPMA, and TEM. There are two carbides transformation processes in the Co-Cr-Nb-W alloy during brazing simulation and aging: $MC + \text{matrix} = M_6C$ and $M_{23}C_6 + \text{matrix} = M_6C$. The fracture mechanism of the Co-Cr-Nb-W alloy under high temperature tensile stress is a hybrid mechanism of ductile fracture and brittle fracture, and the interface between the bulk primary carbide and the matrix is easy to become the source of crack source. The heat treatment process eliminates the lamellar $M_{23}C_6$, which is easy to cause grain boundary migration, induces the precipitation of fine M_6C particles around the skeleton MC , improves the interdendritic element segregation, promotes the formation of high-density overlapping stacking fault bands in the matrix, and increases the tensile strength of the alloy at 1000 °C by about 20 MPa.

Key words: cobalt-based superalloy; carbides transformation; heat treatment; high-temperature tensile property; wear-resistant alloy

Corresponding author: Li Shangping, Ph. D., Professor, High temperature Materials Institute, Central Iron and Steel Research Institute, Beijing 100081, P. R. China, Tel: 0086-10-62182557, Email: lishangping@cisri.com.cn