

Co 和 C 对一种新型抗热腐蚀镍基单晶高温合金微观组织及时效稳定性的影响

王嘉宇¹, 刘恩泽², 谭政², 佟健², 刘伟华², 李海英², 信昕², 贾丹²,

柳一川², 涂贇峰¹, 肖发新¹, 孙树臣¹, 毛成荣³, 宁礼奎²

(1 东北大学, 辽宁 沈阳 110819)

(2 中国科学院金属研究所, 辽宁 沈阳 110016)

(3 日月重工股份有限公司, 浙江 宁波 315113)

摘要: 本文研究了 Co 和 C 对一种新型抗热腐蚀镍基单晶高温合金的微观组织特征和 1000℃ 长期时效过程中组织稳定性的影响机制。采用定向凝固制备四种不同 Co 和 C 含量的单晶合金, 并结合显微组织观察 (SEM)、成分表征 (EDS、EPMA)、结构表征 (TEM) 等手段进行分析。研究发现, C 元素通过形成 MC 型碳化物 (如 TaC) 抑制固溶微孔, 并减少 γ/γ' 共晶体积; Co 提高基体固溶度, 显著抑制 Re、W、Ta、Al 的偏析, 但碳化物阻碍其均匀化效率; Co 降低 γ' 相溶解温度及尺寸, 而 C 具有相反的作用, 并且热处理过程中碳化物扩散, 释放部分 γ' 相形成元素并导致 γ' 相粗化。在长期时效过程中, γ' 相粗化符合 LSW 定律, Co 和 C 均减小 γ/γ' 错配度的绝对值, 提高了有效扩散系数; Co 降低了 γ' 相粗化速率, C 提高了 γ' 相粗化速率, 相同 C 含量时错配度主导粗化, 相同 Co 含量时则由有效扩散系数主导; 用三种方法预测了 TCP 相的析出并与实测值对比, 结果显示 Co 促进 TCP 相的析出, 而 C 通过消耗 Mo 和 W 等元素形成的碳化物, 间接抑制 TCP 相的析出。

关键词: 镍基单晶高温合金; Co; C; 长期时效; TCP

中图分类号: TG???

文献标识码: A

文章编号:

镍基单晶高温合金因其优异的高温强度、抗氧化性和抗热腐蚀性能, 已成为先进航空发动机涡轮叶片等极端服役环境部件中不可替代的材料^[1-2]。然而, 在含硫、氯等腐蚀介质的热腐蚀环境中, 合金的耐蚀性面临严峻挑战。尽管表面防护涂层 (如热障涂层或铝化物涂层^[3-4]) 可改善合金的抗腐蚀能力, 但其存在界面结合强度不足、热循环易剥落、长期防护性能退化等固有局限, 在复杂热力耦合工作环境下, 涂层失效将直接引发基体合金的快速腐蚀损伤^[5-6]。因此, 开发具有高强抗热腐蚀性能的镍基单晶高温合金基体材料, 对提升航空发动机的可靠性和服役寿命具有迫切需求。

研究表明, 提高 Cr 含量 (>10 wt.%) 可促进致密 Cr_2O_3 氧化膜的形成, 显著增强合金的抗热腐蚀能力^[7-9]。然而, 高 Cr 易诱发拓扑密排相 (TCP, 如 σ 相) 的析出, 导致组织失稳和力学性能劣化^[10-11]。因此, 通过多元素协同设计, 如何在保障高 Cr 抗热腐蚀性能的同时, 兼备良好的组织稳定性与优异的综合力学性能, 成为当前研究的重点。

钴 (Co) 作为高温合金中的关键元素, 可以通过提

高 γ 基体强度、调控 γ/γ' 晶格错配度、延缓 γ' 相粗化, 进而提高合金的持久蠕变性能^[12-13]; 而且能够增加 Cr 等元素的固溶度、抑制 TCP 相析出, 改善合金的组织稳定性^[14-15]。Co 还可以通过调控碳化物的形成热力学, 促进枝晶间区域形成均匀的点状 MC 型碳化物 (如 TaC、WC)。碳化物一方面降低高密度元素 (如 Ta) 的偏析, 增强成分均匀性, 减少缺陷 (如显微疏松、固溶微孔、雀斑等), 有利于提升合金的力学性能^[16-17]。另一方面还可作为钉扎位点阻碍位错运动, 进一步强化基体。此外, C 还可以降低冶炼浇铸过程中氧化物夹杂, 净化合金熔体, 提升铸件致密度。然而, 过量碳化物反而会作为裂纹源, 导致材料脆性, 损害持久寿命^[18-19]。

尽管 Co 和 C 的独立作用机制已有研究, 但在高 Cr 体系的单晶高温合金中, 二者协同作用对合金微观组织特征与组织稳定性的影响规律与机制尚未明晰, 尤其缺乏长期时效过程中的系统性数据支撑。本文深入研究不同 Co 和 C 含量对高 Cr 单晶高温合金的显微组织、长期时效下组织稳定性的协同作用规律, 为开发适用于热腐蚀环境的新型抗热腐蚀单晶高温合金提供理论依据和数

据支撑。

1 实验

实验设计了四种不同 Co 和 C 含量的合金，将 C 含量为 0.01%且 Co 含量分别为 10%和 15%的两种合金分别命名为 10Co1C 合金和 15Co1C 合金，将 C 含量为 0.04%且 Co 含量分别为 8.5%和 10%的两种合金分别命名为 8.5Co4C 合金和 10Co4C 合金。合金名义成分如表 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。对四种合金进行标准热处理，热处理制度如表 2 所示。对铸态和完全热处理态的单晶试棒进行线切割、镶样、抛光等金相制样流程，分别对其使用 4 g $\text{CuSO}_4 + 20\text{ mL HCl} + 20\text{ mL H}_2\text{O}$ 进行化学腐蚀，对其使用 5 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 15\text{ g 柠檬酸} + 500\text{ mL H}_2\text{O}$ 进行电解腐蚀。使用金相显微镜（OM）、CLARA 型场发射扫描电子显微镜（SEM）和能谱仪（SEM-EDS）对样品共晶含量、微孔数量、碳化物含量、 γ 和 γ' 相数量和尺寸进行显微组织观察和析出相成分分析，每种样品统计视场不少于 10 个，并借助图像处理软件 Photoshop 和 Image J 进行统计计算。

表 1 实验合金的名义成分

Table 1 Nominal composition of experimental alloys (wt%)

Alloy	Co	C	Cr	Al+W+Mo+Re+Ta	Ni
10Co1C	10	0.01	8-12	19.5	Bal.
15Co1C	15	0.01	8-12	19.5	Bal.
8.5Co4C	8.5	0.04	8-12	19.5	Bal.
10Co4C	10	0.04	8-12	19.5	Bal.

表 2 四种合金的热处理制度

Table 2 Heat treatment schemes of the four alloys

Heat treatment	Scheme
Solution	1280℃/2h+1300℃/4h, AC
Primary aging	1100℃/6h, AC
Secondary aging	870℃/32 h, AC

利用 JXA-iHP200F 型电子探针显微分析仪（EPMA）对铸态和热处理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 10 组不同的点，同样利用 EPMA 测定合金中 γ 和 γ' 两相成分，在每种合金的 γ 相和 γ' 相位置处各取 10 组不同的点，以上取点时均避开共晶和碳化物区域，结果均取平均值进行分析。将完全热处理后的样品在 1000℃ 的空气气氛中进行不同时间（100h、300h、500h、800h、1000h）的长期时效。将长期时效后的样品经过标准金相制样流程后，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 300 个， γ 相和 TCP 相面积分数统计的视场数不少于 10 个。整理数据后计算 γ' 相粗化速率、 γ/γ' 两相错配度和有效扩散系数，分析 Co 和 C 对长期时效过程中 γ' 相粗化的影响机制。运用电子空位数法、d 轨道能级法和 JMatPro 软件预测四种合金 TCP 相的析出倾向并对比实测值。利用 JEM-2100 型透射电子显微镜（TEM）分析析出相类型。

2 结果与分析

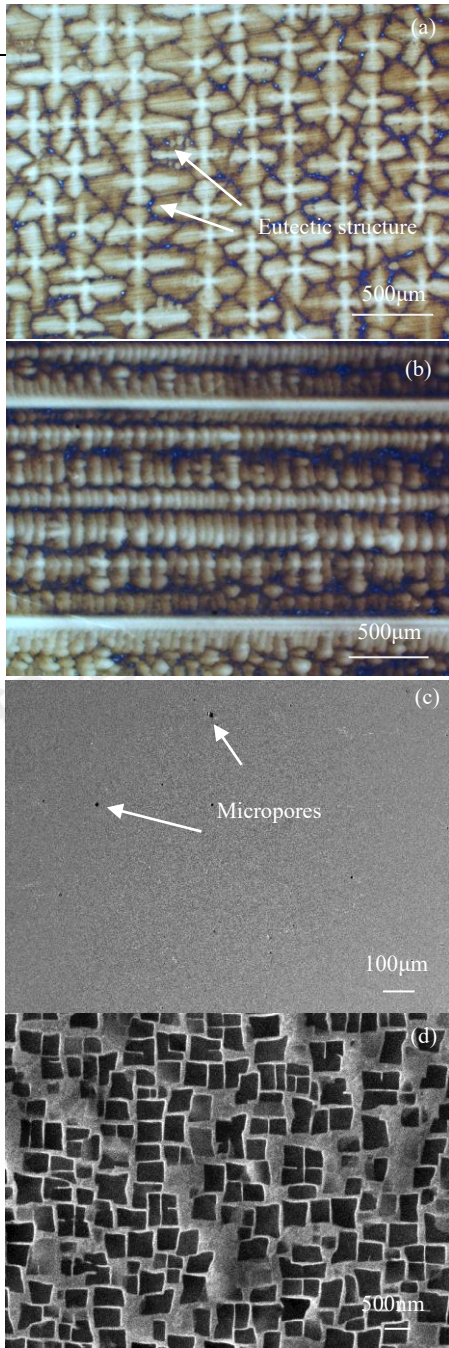
2.1 Co 和 C 对合金铸态和热处理态组织的影响

以 8.5Co4C 合金为例，该合金铸态组织呈现典型枝晶结构特征，如图 1（a）所示，垂直于（001）取向的横截面金相图，显示清晰的“十字”状枝晶形貌，表明其一次枝晶沿（001）方向择优取向对称生长。图 1（b）为平行于（001）取向的纵截面组织，表明其二次枝晶臂沿垂直于（001）方向呈规则平行排列。在镍基单晶高温合金定向凝固过程中，枝晶干区域优先富集 Re、W 等难熔元素，而残余液相向枝晶间迁移，引发溶质偏析。溶质再分配初期，C 元素与枝晶间液相中的 Ta 结合，形成 MC 型碳化物。随凝固进程的推进，枝晶间液相中 Al、Ta 等 γ' 相形成元素进一步富集，当成分达到 γ/γ' 共晶点时，发生共晶反应，生成白亮的 γ/γ' 共晶组织^[20]（图 1（a）箭头处）。凝固末期，Co 通过溶质再分配促进基体均匀化，提高 Cr 固溶度并抑制枝晶偏析^[21]；Al 的持续富集驱动有序强化相 γ' 相在枝晶间均匀析出。固溶过程中，微孔（图 1（c）箭头处）由于元素扩散而逐渐增大，同时枝晶间共晶组织部分或全部溶解，但 MC 碳化物因高热稳定性得以保留。图 1（d）中，立方状为 γ' 相形貌，其余部分为 γ 相形貌。

统计热处理前后四种合金的微孔数量如图 2 所示，统计热处理前后 8.5Co4C 合金和 10Co4C 合金的 MC 型碳化物的含量如图 3 所示。实验表明，C 元素通过碳化物调控主导微孔抑制，8.5Co4C 合金和 10Co4C 合金在凝固过程中形成 MC 型碳化物（铸态含量分别为 0.53%，0.40%），其体积分数与微孔含量表现出负相关：铸态下，8.5Co4C 合金和 10Co4C 合金微孔含量（ $\leq 0.01\%$ ）小于或等于 10Co1C 合金（ $\leq 0.015\%$ ）和 15Co1C 合金（ $\leq 0.01\%$ ）；热处理后的 8.5Co4C 合金和 10Co4C 合金微孔增量（0.02%~0.03%）显著低于 10Co1C 合金和 15Co1C 合金（0.08%~0.11%）。这表明碳化物在合金熔体的凝固阶段，作为异质形核点在枝晶间析出，在凝固末期，阻碍枝晶间液相流动降低凝固收缩应力，减少孔隙形核率。在热处理阶段时，残留碳化物（0.26%~0.31%）通过阻

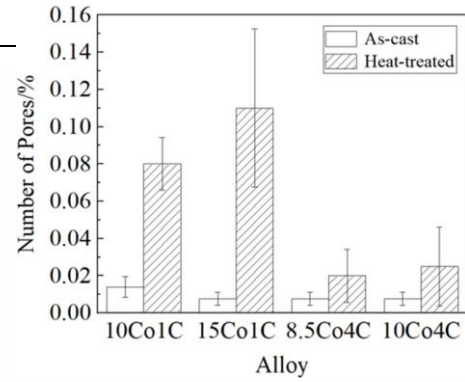
图 1 8.5Co4C 合金的铸态组织形貌

Fig.1 Microstructures of as-cast 8.5Co4C alloy: (a) Cross section



and eutectic structure,(b) Longitudinal section,(c) Micropores, (d) The morphology of the γ' phase and γ phase

碍元素扩散抑制微孔扩展,增加组织致密性。共晶方面,统计四种合金铸态的共晶数量如图4所示。结果表明,Co和C均对其含量产生一定影响。其中,10Co1C合金(0.28%),15Co1C合金(0.17%)的 γ/γ' 共晶体积分数普遍高于8.5Co4C合金(0.05%)和10Co4C合金



(0.13%),这与Co提高Cr固溶度、抑制Al偏析有关,而C通过结合Ta形成MC型碳化物,也可降低共晶组织的形成。碳化物的EDS面扫结果以及TEM明场像和衍射花样如图5所示,证明其为TaC。

图2 热处理前后四种合金的微孔数量

Fig.2 The number of micropores in four alloys before and after heat treatment

图3 热处理前后8.5Co4C合金和10Co4C合金的MC型碳化物的含量

Fig.3 Content of MC type carbides in 8.5Co4C alloy and 10Co4C alloy before and after heat treatment

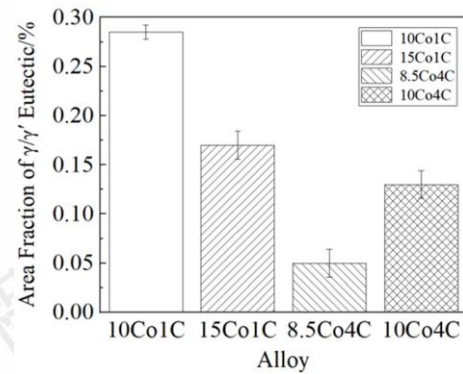
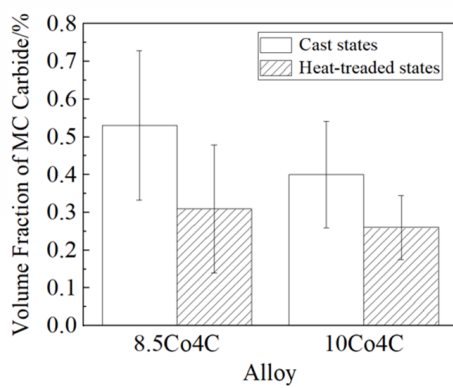


图4 四种合金铸态组织中的共晶含量

Fig.4 Eutectic content in as cast microstructure of four alloys

凝固偏析会降低合金的组织稳定性,削弱工艺性能,劣化力学性能。研究合金元素的凝固偏析程度通常用偏析系数 K_i 表示^[22],其公式中 K_i 为*i*元素的偏析系数, $C_{dendritic}^i$ 和 $C_{interdendritic}^i$ 分别代表枝晶干和枝晶间区域中*i*元素的溶质浓度。当某溶质元素 K_i 值越偏离1,则说明其偏析程度越大。公式如下:

$$K_i = \frac{C_{dendritic}^i}{C_{interdendritic}^i} \quad (1)$$



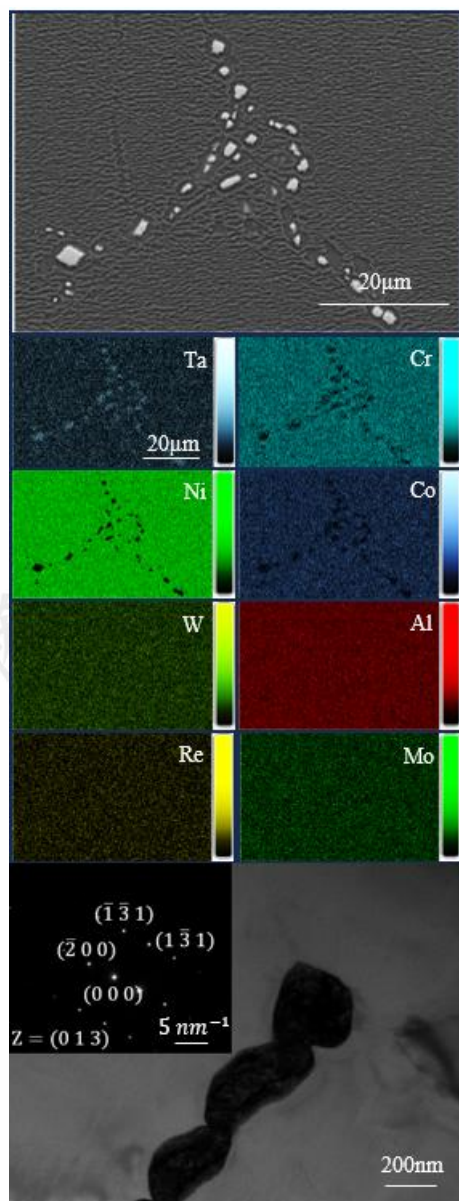


图5 MC型碳化物的SEM-EDS元素面扫描结果和TEM衍射斑点的标定

Fig.5 SEM-EDS elemental surface scanning results and TEM diffraction spot calibration of MC-type carbide

基于 EPMA 元素测定结果与偏析系数计算，四种合金热处理前后元素的偏析程度如图 6、图 7 所示。四种合金完全热处理态的 γ' 相形貌均为规则的立方状，但其数量、尺寸和基体通道宽度有所差异，如图 8 所示。实验结果表明，10Co1C 合金和 15Co1C 合金铸态与热处理态中 Co 含量增加均显著抑制 Re、W、Ta、Al 等元素的偏析程度。以 Re 为例，其偏析系数从铸态下的 2.77（10Co1C 合金）降至 2.09（15Co1C 合金），热处理后进一步趋近于 1.0（分别为 10Co1C 合金：1.11，15Co1C 合金：1.05）。此现象归因于 Co 通过提高 γ 基体固溶度，降低其化学势梯度，抑制溶质元素的扩散驱动力。结合共晶含量分析，伴随 Co 含量的升高，共晶体积分数从

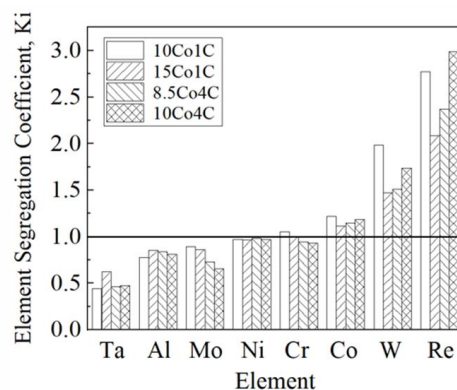


图6 四种合金铸态下各元素的偏析系数

Fig.6 Element segregation coefficient of the four as-cast alloys

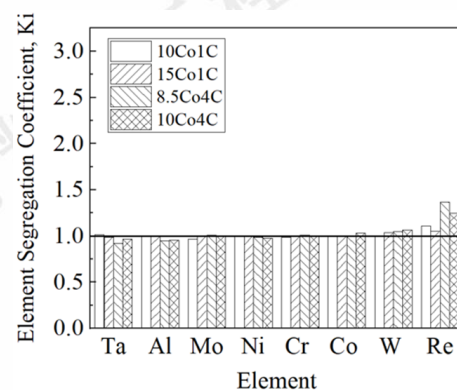


图7 四种合金热处理态下各元素的偏析系数

Fig.7 Element segregation coefficient of the four alloys after standard heat treatment

0.28%（10Co1C 合金）降至 0.17%（15Co1C 合金），表明 Co 通过提高 γ 基体固溶度^[23]可以有效抑制 Al、Ta 的枝晶间富集，从而减少共晶反应。

8.5Co4C 合金和 10Co4C 合金中，经热处理后，Co 仍表现出偏析抑制作用。例如，Re 的偏析系数（8.5Co4C 合金：1.37，10Co4C 合金：1.24），但受 MC 型碳化物（如 TaC）的阻碍，例如 10Co4C 合金（1.24）其均匀化程度显著弱于 10Co1C 合金（1.11）。但在铸态则存在相反的现象，Co 含量增加反而加剧溶质偏析，例如 Ta 的偏析系数（8.5Co4C 合金：2.37，10Co4C 合金：2.99），同时共晶含量从 0.05% 升至 0.13%。8.5Co4C 合金和 10Co4C 合金中 Co 含量增加引发偏析加剧与共晶升高的现象，这是在 Co 和 C 的协同作用下，Co 含量的增加，降低了碳化物的含量，进而影响凝固过程和溶质再分配，同时偏析元素含量与 Co 含量满足二元体系中共晶成分之比，使得共晶组织含量增加，最终导致 Co 在 8.5Co4C 合金和 10Co4C 合金中铸态下增加元素偏析^[12]。Co 通过提高基体（ γ 相）中 Al、Ta 等 γ' 相形成元素的固溶度，降低其在基体中的过饱和度，从而减少 γ' 相的析出驱动力，导致 γ' 相溶解温度降低（热稳定性下降），阻碍 γ' 相长大，最终表现为 γ' 相面积和尺寸的减小（如表 3 所

示)。例如, 15Co1C 合金较 10Co1C 的 γ' 相溶解温度降低约 16℃, γ' 相面积分数降低约 2.49%, γ' 相平均尺寸降低约 3.66nm。而 10Co4C 合金较 10Co1C 合金的 γ' 相溶解温度提高约 8℃, γ' 相面积减少 1.75%, γ' 相平均尺寸增加 4.29nm。这是由于 C 和 γ' 相形成元素 Ta 形成 MC 型碳化物, 降低 γ' 相形成元素的浓度, 从而减少 γ' 相的析出驱动力, 碳化物在热处理过程中由于扩散释放部分 γ' 相形成元素 Ta, 驱动 γ' 相尺寸轻微粗化。同时, 碳化物阻碍 γ' 相形成元素扩散, 延长 Ostwald 熟化

时间^[24], 导致 10Co4C 合金较 10Co1C 合金的 γ' 相尺寸稍有增加。合金元素在 γ/γ' 两相中的分配比(元素在 γ 相中的成分与在 γ' 相中的成分之比), 其越偏离 1 则说明其偏聚程度越大, 如表 4 所示。在 γ' 相中富集元素按偏聚程度从大到小依次为 Ta、Al, 在 γ 相中富集元素按偏聚程度从大到小依次为 Re、Cr、Mo、Co, 而 W 和 Ni 的偏聚程度相对较轻。在 Co 和 C 对元素偏聚的协同调控中, Co 起主导作用, 随 Co 含量的增加, 各元素偏聚程度均有所降低, 而 C 含量影响不大。

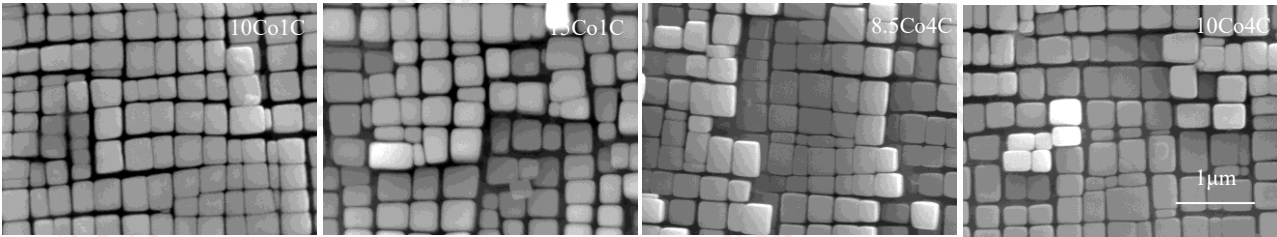


图 8 四种合金热处理态的 γ' 相形貌

Fig.8 The morphology of the γ' phase in four heat-treated states of alloys

表 3 四种合金 γ' 相的溶解温度及热处理后 γ' 相的数量和尺寸

Table 3 Temperature of the γ' phase in four alloys and the quantity and size of the γ' phase after heat treatment

Alloy	Dissolution temperature of γ' /℃	Area fraction of γ' / %	Size of γ' / nm
10Co1C	1186	60.70±0.17	318.46±1.34nm
15Co1C	1170	58.21±0.54	314.80±8.69nm
8.5Co4C	1200	65.95±1.42	320.37±9.10nm
10Co4C	1194	58.95±1.54	322.75±8.10nm

表 4 四种合金各元素在 γ/γ' 两相中的分配比

Table 4 Partition coefficients of elements between the γ and γ' phases in four alloys

Alloy	Ta	Al	W	Mo	Re	Cr	Co	Ni
10Co1C	0.16	0.58	0.95	3.63	6.35	3.90	1.77	0.83
15Co1C	0.21	0.65	0.96	3.58	5.37	3.43	1.56	0.80
8.5Co4C	0.14	0.57	0.95	3.35	5.85	3.72	1.78	0.85
10Co4C	0.16	0.57	0.98	3.64	6.06	3.60	1.81	0.85

2.2 Co 和 C 对长期时效过程中 γ' 相粗化的影响

本实验选择在 1000℃、空气气氛中进行 1000h 的长期时效, 以探究 Co 和 C 元素对不同合金组织稳定性的影响。分别在时效时长为 100h、300h、500h、800h 和 1000h 时, 观察四种合金样品的显微组织, 选取枝晶干处组织进行分析, 其结果如图 9 所示。从四种合金在 1000℃ 长期时效过程中 γ' 相形貌的演变图中可以看出, 四种合金在时效 500h 时, γ' 强化相明显开始合并, 遵循 Ostwald 熟化机制, 小尺寸的 γ' 相加速溶解, 大尺寸的 γ' 相加速粗化, 基体通道均出现明显的加宽, 并且随着时效时间的延长进一步加宽。时效 500h 以后, γ' 相边角更为圆滑, 立方度有所降低, 四种合金立方度从优到劣依次为 15Co1C 合金, 10Co1C 合金, 10Co4C 合金, 8.5Co4C 合金。这说明在长期时效过程中, Co 和 C 对保

持合金立方度有着截然相反的作用趋势, Co 增加有利于保持合金立方度, 而 C 则有相反的作用。 γ' 相尺寸随时间的变化列于表 5 中, 可以看出其尺寸从 400nm 左右增加到 600nm 以上。利用 γ' 相的粗化遵循经典的 LSW 理论及其公式, 根据公式(2)计算四种合金的粗化速率^[25], 将其进行线性拟合, 拟合结果如图 10 所示。其结果显示 γ' 相尺寸随时效时间的变化具有良好的线性关系。四种合金的粗化速率列于表 6 中, 从大到小依次为 8.5Co4C 合金 ($3.277 \times 10^4 \text{ nm}^3/\text{h}$), 10Co4C 合金 ($3.083 \times 10^4 \text{ nm}^3/\text{h}$), 10Co1C 合金 ($2.575 \times 10^4 \text{ nm}^3/\text{h}$), 15Co1C 合金 ($2.451 \times 10^4 \text{ nm}^3/\text{h}$)。

大量研究表明, γ/γ' 两相错配度绝对值的减小可降低 γ' 相的粗化速率, 有效扩散系数的降低可减小 γ' 相的粗化速率。根据公式(3)计算四种合金 γ/γ' 两相

错配度^[26], 根据公式 (4) - (6) 计算四种合金的有效扩散系数^[27], 计算结果列于表 6 中。在 Co 和 C 的协同作用下, 合金中 γ' 相的粗化速率 k 受 γ/γ' 两相错配度与有效扩散系数 D_{eff} 的双重影响, 且二者对 k 的贡献权重随成分变化而发生动态转换: 固定 C 含量时, 随 Co 含量增加, γ/γ' 两相错配度主导粗化减速, 例如对比 10Co1C 合金和 15Co1C 合金, Co 降低 γ/γ' 两相错配度的绝对值, Co 提高了有效扩散系数 D_{eff} , 总体上降低了 γ' 相粗化速率。固定 Co 含量时, 随 C 含量增加, 有效扩散系数 D_{eff} 主导粗化加速, 例如对比 10Co1C 合金和 10Co4C 合金, C 同样提高了有效扩散系数 D_{eff} , 并且使得 γ/γ' 两相错配度绝对值更小, 但总体上增大了 γ' 相粗化速率。

粗化速率 k 的计算公式如下:

$$(a/2)^3 - (a_0/2)^3 = kt \quad (2)$$

式中, a 为 t 时的 γ' 相尺寸, a_0 为 γ' 相原始尺寸, k 为

γ' 相的粗化速率。

γ/γ' 两相错配度 δ 计算公式如下:

$$\delta = \frac{2(a_{\gamma'} - a_{\gamma})}{a_{\gamma'} + a_{\gamma}} \quad (3)$$

式中, a_{γ} 和 $a_{\gamma'}$ 分别为 γ/γ' 两相的晶格常数。

有效扩散系数 D_{eff} 计算公式如下:

$$D_{\text{eff}} = D_0^{\text{eff}} \exp\left(\frac{-Q_{\text{eff}}}{RT}\right) \quad (4)$$

$$Q_{\text{eff}} = Q_{\text{Ni}} + \sum_m x_m Q_{m, \text{Ni}} \quad (5)$$

$$D_0^{\text{eff}} = \frac{1}{\sum_m \frac{x_m}{D_0^{m, \text{Ni}}}} \quad (6)$$

式中, D_0^{eff} 为指前因子, Q_{eff} 为扩散激活能, R 为理想气体常数, T 为绝对温度, Q_{Ni} 为 Ni 元素的自扩散激活能, x_m 为元素 m 的摩尔分数, $Q_{m, \text{Ni}}$ 为元素 m 在 γ -Ni 中的扩散激活能, $D_0^{m, \text{Ni}}$ 为元素 m 在 γ -Ni 中的指前因子。

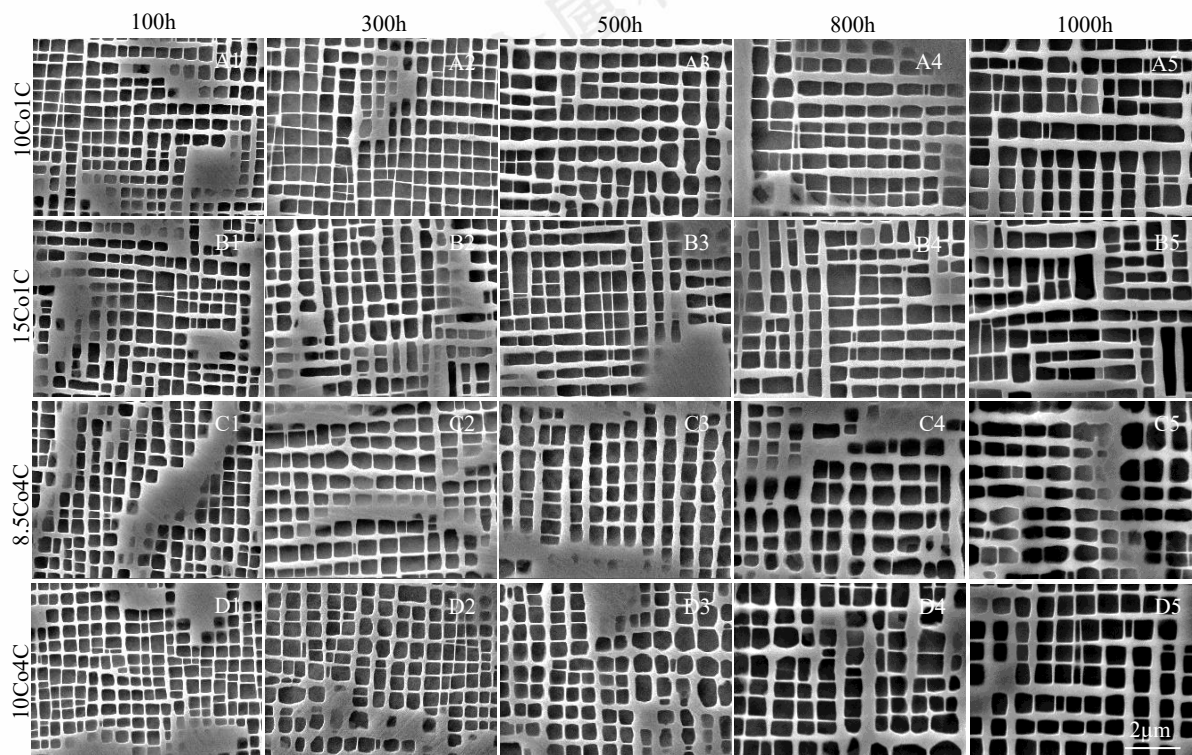


图 9 四种合金 γ' 相形貌随时间的变化

Fig.9 Changes in the morphology of the γ' phase of four alloys over time

10Co1C(A1-A5), 15Co1C(B1-B5), 8.5Co4C(C1-C5), 10Co4C(D1-D5); 100h(A1-D1), 300h(A2-D2), 500h(A3-D3), 800h(A4-D4), 1000h(A5-D5)

表 5 四种合金在 1000℃ 长期时效过程中 γ' 相尺寸随时间的变化

Table 5 Change in the sizes of γ' phase for the four alloys over time during long-term aging at 1000℃ (nm)

Alloy	100h	300h	500h	800h	1000h
10Co1C	422.33 ± 11.13	483.53 ± 13.77	541.58 ± 13.02	601.81 ± 37.24	638.18 ± 29.88
15Co1C	411.11 ± 14.51	466.43 ± 13.53	523.58 ± 13.91	584.36 ± 23.22	626.45 ± 41.89
8.5Co4C	421.72 ± 22.28	491.94 ± 4.05	569.76 ± 11.63	639.79 ± 24.11	673.22 ± 24.87
10Co4C	402.80 ± 8.15	500.63 ± 18.81	558.79 ± 52.34	624.27 ± 11.88	662.61 ± 54.37

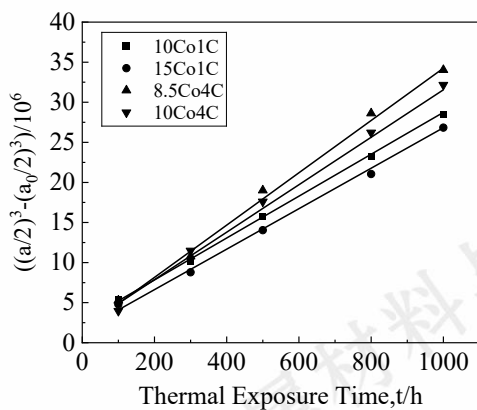


图 10 四种合金在 1000℃长期时效过程中 γ' 相的粗化速率

Fig.10 Coarsening rate of γ' phase in four alloys during long-term aging at 1000℃

表 6 四种合金 γ/γ' 两相错配度,有效扩散系数和 γ' 相粗化速率

Table 6 γ/γ' misfit, effective diffusion coefficient of four alloys and coarsening rate of γ' phase

Alloy	γ/γ' 两相错配度/%	有效扩散系数 $D_{eff}/10^{-5}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	γ' 相粗化速率 $k/10^4\text{nm}^3/\text{h}$
10Co1C	-0.16447	1.266	2.575
15Co1C	-0.16438	1.271	2.451
8.5Co4C	-0.16452	1.233	3.277
10Co4C	-0.13708	1.327	3.083

2.3 Co 和 C 对长期时效过程中 TCP 相析出的影响

长针状或片状的 TCP 等不利相的析出造成单晶高温合金持久性能降低,强度和塑韧性显著恶化,直接导致高温合金发动机叶片使用寿命大幅度降低。目前存在多种方法预测 TCP 相的析出倾向^[28]。本文对四种合金使用电子空位数法 (N_v)、d 轨道能级法 (M_d) 和使用 JMatPro 软件预测四种合金的 TCP 相的析出倾向,并与实测值进行对比。

电子空位数法公式如下:

$$N_v = \sum_i^n m_i (N_v)_i \quad (7)$$

式中, N_v 是合金的电子空位数; n 是合金 γ 固溶体中元素的数目, m_i 是合金中 γ 固溶体的第 i 个元素的原子分数, $(N_v)_i$ 是第 i 个元素的电子空位数。当计算值高于参考临界值 2.32 时,则有 TCP 析出倾向。

d 轨道能级法公式如下:

$$\overline{M_d} = \sum_i^n x_i (M_d)_i \quad (8)$$

式中, $\overline{M_d}$ 是合金平均 d 轨道能级值, n 是合金的组元数, x_i 是合金元素 i 的摩尔分数; $(M_d)_i$ 是元素 i 的 d 轨道能级。当计算值高于参考临界值 0.991 时,则有 TCP 析出倾向。

计算结果和实测值如表 7 所示。结果显示,使用电子空位数法 (N_v) 预测出四种合金均高于参考临界值 (2.32), 均具有 TCP 析出倾向, 其析出倾向由高到低依次为 15Co1C 合金、10Co1C 合金、10Co4C 合金、8.5Co4C 合金。使用 d 轨道能级法 (M_d) 预测均低于参考临界值, 然而其与临界值的接近程度从大到小依次为 15Co1C 合金、10Co1C 合金、10Co4C 合金、8.5Co4C 合金。使用 JMatPro 软件预测四种合金均有 TCP 相的析出, 其百分含量由高到低依次为 10Co1C 合金、15Co1C 合金、8.5Co4C 合金、10Co4C 合金。从实测值来看, 电子空位数法 (N_v) 对 10Co1C 合金和 15Co1C 合金的预测较为准确。时效 800h 之前, 四种合金均无观察到 TCP 相析出, 时效 1000h 以后, 10Co1C 合金和 15Co1C 合金中析出长针状 TCP 相, 其面积分数分别为 0.01%, 0.66%, 而 8.5Co4C, 10Co4C 合金中仍然无 TCP 相析出(图 11)。由此可得, Co 增大了 TCP 相的析出倾向。这是由于 Co 减小了 Mo 等 TCP 相形成元素在 γ 基体中的固溶度, 从而增大了其在基体 γ 相中的过饱和度, 最终促进 TCP 相的析出。而 C 减小了 TCP 相的析出倾向, 这是由于 C 元素通过与 Mo、W 等元素结合形成碳化物, 而这些元素又是 TCP 相的形成元素, 结合透射电镜微区衍射分析, 证明析出的 TCP 相为 σ 相 (EDS 面扫结果和 TEM 衍射斑点的标定如图 12), 因而 C 的增加可以间接抑制 TCP 相的析出^[29]。因此, 四种合金的 TCP 相析出倾向是由 Co (增大 TCP 相的析出倾向) 和 C (减小 TCP 相的析出倾向) 协同作用的结果。

表 7 四种合金使用电子空位数法 (N_v)、d 轨道能级法 (M_d)、JMatPro 预测 TCP 相的析出倾向和实测值

Table 7 Measured values and prediction of precipitation tendency of TCP phase using electron vacancy number method (N_v), d-orbital energy level method (M_d), and JMatPro for four alloys

Alloy	N_v	M_d	JMatPro 预测值/%	实测值/%
10Co1C	2.48	0.981	1.23	<0.01
15Co1C	2.61	0.984	1.13	0.66
8.5Co4C	2.40	0.980	1.01	-
10Co4C	2.44	0.981	0.98	-

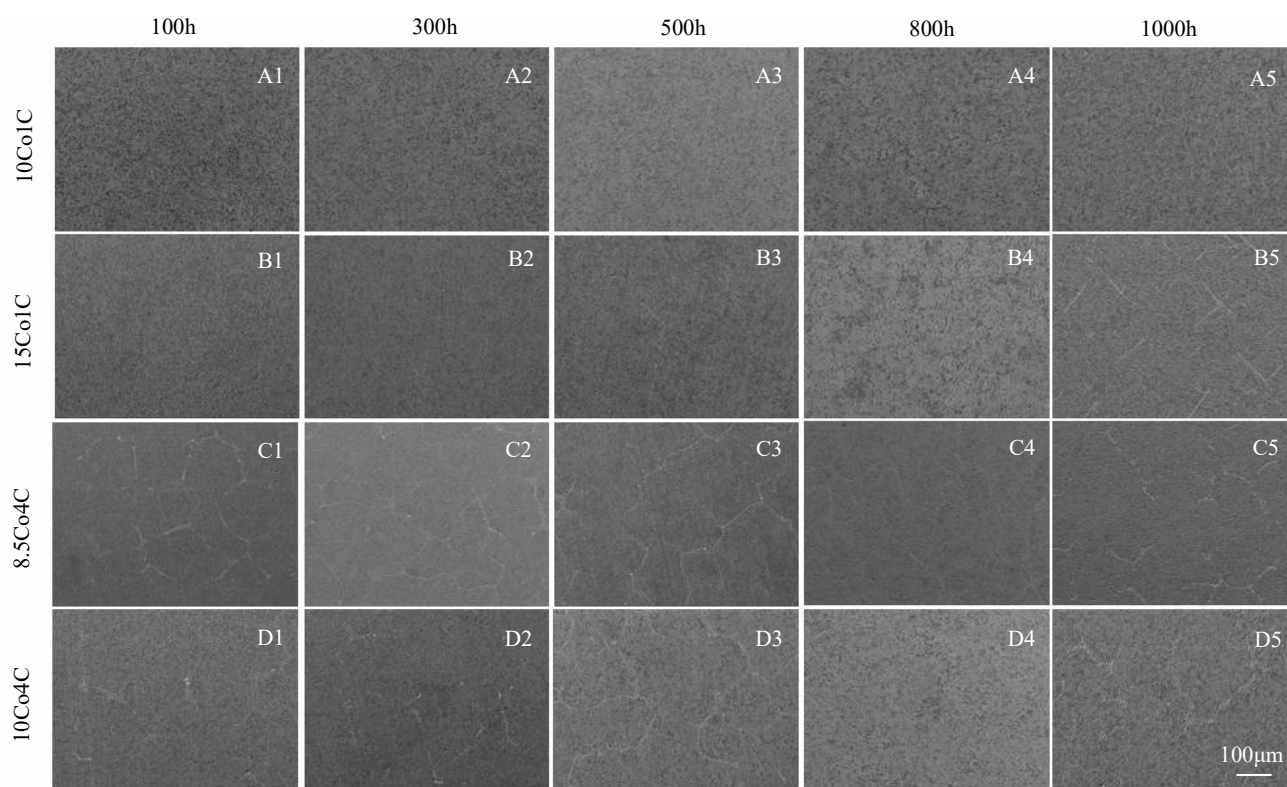


图 11 四种合金在 1000℃长期时效过程中 TCP 相的析出

Fig.11 Precipitation of TCP phase in four alloys during long-term aging at 1000℃

10Co1C(A1-A5),15Co1C(B1-B5),8.5Co4C(C1-C5),10Co4C(D1-D5); 100h(A1-D1),300h(A2-D2),500h(A3-D3),800h(A4-D4),1000h(A5-D5)

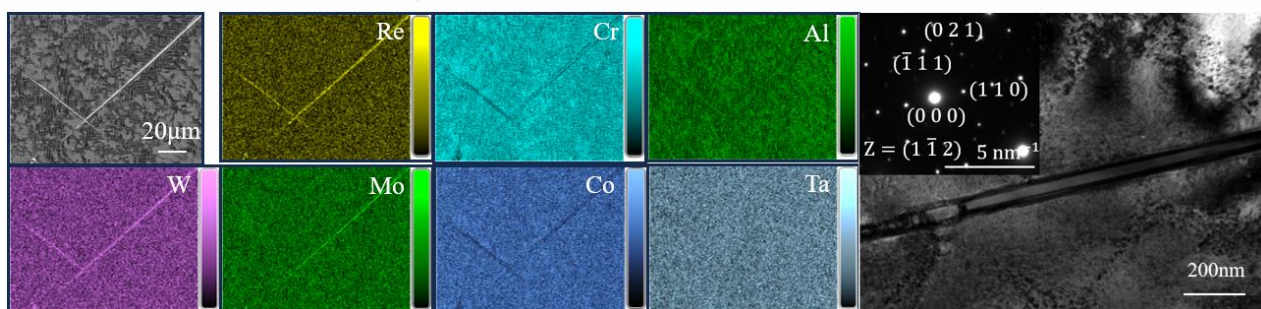


图 12 TCP 相的 SEM-EDS 元素面扫描结果和 TEM 衍射斑点的标定

Fig.12 SEM-EDS elemental surface scan results of TCP phase and calibration of TEM diffraction spots

3 结论

(1) C 元素通过形成 MC 型碳化物抑制微孔和共晶,并减少 γ' 相数量,在热处理过程中可导致 γ' 相尺寸轻微粗化。Co 可抑制 Al、Ta 的枝晶间富集,减少共晶反应。Co 可抑制 Re、W、Ta、Al 等元素的偏析程度,但其偏析抑制的效应受 MC 型碳化物的阻碍而降低。Co 可降低 γ' 相数量和尺寸。

(2) 长期时效中,四种合金 γ' 相的粗化规律满足 (LSW) 定律。Co 和 C 均可减小 γ/γ' 两相错配度的绝对值,提高有效扩散系数。在 Co 和 C 的协同作用

下,具有相同 C 含量的合金, γ/γ' 两相错配度主导 γ' 相粗化;而具有相同 Co 含量的合金,有效扩散系数主导 γ' 相粗化。宏观表现为 Co 降低了合金的粗化速率,C 提高了合金的粗化速率。四种合金的粗化速率 8.5Co4C 合金 > 10Co4C 合金 > 10Co1C 合金 > 15Co1C 合金。

(3) 在 Co 和 C 的协同作用下,长期时效过程中 Co 会促进 TCP 相的析出;而 C 通过形成 MC 型碳化物,相对减少了 TCP 相的形成元素,抑制 TCP 相析出。宏观表现为 15Co1C 合金的 TCP 析出量大于 10Co1C 合金,而 10Co4C 合金和 8.5Co4C 合金未观察到有 TCP

相的析出。

参考文献 References

- [1] Giridhar Gudivada, Ajoy Kumar Pandey. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2023, 963: 171128
- [2] Xu Hanyuan, Huang Taiwen, Ai Cheng et al. *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2024, 53(5): 1486
- [3] Huang X, Qi H, Li S et al. *Surface and Coatings Technology*[J], 2023, 454: 129184
- [4] Dai Yanzhang, Zou Jianpeng, Ning Xiaozhi et al. *Journal of Central South University*[J], 2024, 31(5): 1426
- [5] Yang S, Wang Y, Chen M et al. *Corrosion Science*[J], 2020, 170: 108700
- [6] Liu Y, Zhou H, Wu M et al. *Materials Characterization*[J], 2022, 187: 111839
- [7] Chang J, Feng W, Zhao W et al. *Crystals*[J], 2021, 11(11): 1421
- [8] Chen Z, Dong T, Qu W et al. *Corrosion Science*[J], 2019, 156: 161
- [9] Chen Z, Li X, Dong T et al. *Corrosion Science*[J], 2021, 179: 109142
- [10] Xia Wanshun, Zhao Xinbao, Yue Liang et al. *Journal of Materials Science and Technology*[J], 2020, 44: 76
- [11] Wang Jierui, Xiong Kun, Jin Xiaochao et al. *Journal of Materials Science*[J], 2024, 59, 19977
- [12] Yang Nan, Liu Yang, Wang Lei et al. *Special Steel Technology*(特钢技术)[J], 2021, 27(3): 6
- [13] Pan Q, Zhao X, Cheng Y et al. *Intermetallics*[J], 2023, 153: 107798
- [14] Lai Yongjun, Ning Likui, Zhao Ling et al. *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2024, 53(3): 748
- [15] Shi Z, Liu S. *Crystals*[J], 2023, 13(3): 389
- [16] Li X W, Liu T, Wang L et al. *Materials Science and Engineering: A*[J], 2015, 639: 732
- [17] Al-Jarba K A, Fuchs G E. *Materials Science and Engineering: A*[J], 2019, 760: 287
- [18] Zhou Z, Li Y, Tan Z et al. *Materials Science and Engineering: A*[J], 2024, 916: 147383
- [19] Shi Zhenxue(史振学), Liu Shizhong(刘世忠), Zhao Jinqina(赵金乾). *Nonferrous Metal Materials and Engineering*(有色金属材料与工程)[J], 2018, 39(05): 1
- [20] Ma Dexin, Wang Fu, Wen Xuhui, Sun Dejian, Liu Lin. *Acta Metallurgica Sinica*[J], 2017, 53(12): 1603
- [21] Pan Q, Zhao X, Yue Q et al. *Journal of Materials Research and Technology*[J], 2022, 20: 3074
- [22] Hu Yang(胡阳), Li Yiling(李易凌). *Hot Working Technology*(热加工工艺)[J], 2021, 50(10): 130
- [23] Rao S I, Woodward C, Akdim B et al. *Acta Materialia*[J], 2021, 209: 116758
- [24] Dong Y, Zhang D, Li D et al. *Science China Materials*[J], 2023, 66(3): 1249
- [25] Huang J, Ai C, Ru Y et al. *Crystals*[J], 2022, 12(9): 1235
- [26] Dirand L, Cormier J, Jacques A et al. *Materials Characterization*[J], 2013, 77: 32
- [27] Ai Cheng(艾诚), Li Kaiwen(李凯文), Guo Min(郭敏) et al. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2024, 34(09): 2857
- [28] 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
- [29] Xie Shulei(谢树磊), Ou Meiqiong(欧美琼), Houkunlei(侯坤磊) et al. *Materials Reports*(材料导报)[J], 2025, 1

Effects of Co and C on the Microstructure and Aging Stability of a New Type of Hot-Corrosion-Resistant Nickel-Based Single-Crystal Superalloy

Wang Jiayu¹, Liu Enze², Tan Zheng², Tong Jian², Liu Weihua², Li Haiying², Xin xin², Jia Dan²

Liu Yichuan², Tu Ganfeng¹, Xiao Faxin¹, Sun Shuchen¹, Mao Chengrong³, Ning Likui²

(1. Northeastern University, Shenyang 110819, China)

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

(3. Riyue Heavy Industry Co., Ltd, Zhejiang 315113, China)

Abstract: This study investigates the effects of Co and C on the microstructural characteristics and the stability during long-term aging at 1000°C in a novel hot-corrosion resistant Ni-based single-crystal superalloy. Four single-crystal alloys with varying Co and C contents were prepared via directional solidification and characterized by SEM, EDS, EPMA, and TEM. The results show that C suppresses solidification micropores and reduces γ/γ' eutectic fraction by promoting the precipitation of MC-type carbides, such as TaC. Co enhances the solid solubility of the γ -matrix, effectively inhibiting the segregation of Re, W, Ta, and Al, although carbides reduce the homogenization efficiency. Co lowers the γ' solvus temperature and refines the size of γ' precipitates, while C increases the solvus temperature and promotes γ' coarsening due to the release of γ' -forming elements during carbide dissolution. During long-term aging, γ' coarsening follows Lifshitz-Slyozov-Wagner (LSW) kinetics. Both Co and C reduce the absolute value of the γ/γ' lattice misfit ($|\delta|$) and increase the effective diffusion coefficient (D_{eff}). Co reduces

the γ' coarsening rates, while C accelerates it. The misfit ($|\delta|$) dominates coarsening at fixed C content, whereas D_{eff} governs it at fixed Co content. Predictions from three models for topologically close-packed (TCP) phase precipitation show discrepancies with experimental data: Co promotes TCP formation, while C inhibits it through sequestration of Mo and W in primary MC carbides.

Key words: Nickel based single crystal high-temperature alloy; Co;C;Long term effectiveness;TCP

Corresponding author: Ning Likui, Associate Professor, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, P. R. China, Tel: 024-23971143, E-mail: lkning@imr.ac.cn