CALPHAD技术在Co基粘结层合金制备中的应用

张 朝，储茂友，沈剑韵，刘宇阳，白 雪

(北京有色金属研究总院，北京 100088)

摘 要：利用CALPHAD方法预测了Co基粘结层合金元素对相组成的影响，计算结果表明：Al对β'和γ相的析出量影响显著，Cr对σ相的析出量影响显著，从而确定了Al和Cr元素合适的成分范围分别于13%和22%附近。在此基础上计算了设计成分合金的相组成随温度的变化规律，结果表明：合金于1208 ℃开始从基体β'相中析出γ相，974 ℃时，γ含量达到最高，随后将析出脆性的σ相。依据此相转变规律建议给出了合金的热处理工艺，1300 ℃固溶，结合1000 ℃时效处理。采用真空感应熔炼制备合金样品，铸态合金经上述热处理后得到$\beta'+\gamma$的两相组织，合金元素的偏析明显改善，非晶组织基本消除，得到较为理想的热障涂层粘结层用Co基合金靶材。

关键词：CALPHAD； Co基粘结层合金； 材料设计； 热处理

中图法分类号：TG146.1$^+$6; TG174.44 **文献标识码**：A **文章编号**：1002-185X(2020)05-1657-08

随着航空、船舶和能源等工业的发展，热障涂层体系的应用将发动机涡轮叶片的使用温度提升了170 ℃左右，大大提高了发动机的工作效率[1]。热障涂层体系的构成一般包含陶瓷面层和过渡的粘结层。目前面层材料主要是6%~8% Y_2O_3稳定的ZrO_2陶瓷材料，具有高熔点、低热导率和相对较高的热膨胀系数等特性，起到耐高温作用[2]；粘结层材料一般为*M*CrAlY（*M*=Co，Ni或Co+Ni）合金，其热膨胀系数处于基体叶片材料与面层材料之间，很好地缓解了基体金属与陶瓷层之间的热不匹配性[3]。Co基粘结层材料相比Ni基材料具有更好的耐腐蚀性能，常被应用于服役环境复杂的燃气轮机热障涂层中[4]。电子束物理气相沉积（electron beam physical vapor deposition，EB-PVD）方法是制备粘结层的主要技术之一[5]，其原材料一般为棒状的合金靶材。Co基合金靶材本身具有硬度高、脆性大等特点，导致无法对其进行轧制等加工处理。另外体系中合金元素种类较多，相组成复杂，合金靶材在热处理过程中，也可能伴随着脆性相的析出，导致靶材在制备和加工过程中断裂，而且脆性相如σ相的析出，也容易在镀膜过程产生喷溅，造成涂层表面颗粒物多，因此合金靶材的制备一直是该材料推广应用的难点。本工作采用相图计算技术（CALculation of PHAse diagram, CALPHAD）优化合金成分和设计热处理工艺，并结合真空感应熔炼，研究了浇铸方式和热处理工艺对材料组织和相结构的影响，为制备性能优异的Co基合金靶材的工艺制定提供参考。

过去30年里，计算机技术辅助材料设计已成为高效快速研发新材料的有力手段。CALPHAD技术就是其中之一，是目前世界上公认成熟的材料设计方法[6]，其核心是通过系统拟合已有相平衡及热化学的实验数据，建立包含体系各相Gibbs自由能关于温度函数的热力学数据库，并结合一定的计算方法，通过Gibbs自由能最小原理求解出一定温度和成分下体系达到热力学平衡时的各种热力学性质。这实现了基于少量的实验结果，预测任意温度下多元体系的等温截面相图、垂直截面相图和相转变规律等，为合金成分的设计、制备及热处理工艺的制定等提供理论支持，避免了传统“炒菜式”的试错，节省了大量的时间、人力和物力[7]。该方法在钢铁[8]、钛合金[9]、锆合金[10]及镍基合金[11,12]等合金设计和制造上已经得到了大量的成功应用。目前各国已发展出不同的热力学计算软件，如Thermo-Calc、Pandat和FactSage等，本工作采用Thermo-Calc中的Poly-3模块[13]对合金开展热力学计算研究。

1 热力学计算

1.1 合金元素对主要析出相的影响

Co基粘结层合金的一般成分范围（质量分数，%）：Cr：21~27；Al：9~16；Ni：0~2.0；Y：0.5~2.0；Si：0.2~0.5；Co：Bal。其中Cr元素起抗腐蚀作用，Al元素起抗氧化作用，Ni可以缓和与基体叶片合金的热应力，Si可以增加材料的氧化速率[14]。本课题组通

收稿日期：2019-05-16

作者简介：张 朝，男，1994年生，硕士生，北京有色金属研究总院稀有金属冶金材料研究所，北京 100088，E-mail: westlive@outlook.com

过调研、收集、整理并对部分缺失的子体系进行热力学优化[15]，初步建立了包含该体系所有元素的热力学数据库。本工作在此基础上对合金进行热力学计算研究。

Liang 等人[21]的实验研究结果表明 Co 基粘结层成品合金和薄膜中一般主要含 β'、γ 和 σ 相，其中富 Al 的 β'相决定了涂层的抗氧化性能和寿命，其为 B2 结构，是 bcc 相的有序相；而 γ 相和 σ 相的含量影响着合金靶材的机械加工性能，如 γ 相为 A1 结构的 fcc 相，是 Co 的高温结构相，它的析出有助于增加材料的韧性；然而 σ 相是以 Co，Cr 元素为主的金属间化合物，是一种原子配位数和脆性很高的拓扑密排相，该相会增加材料的脆性，一般是高温合金的有害相。因此该合金的目标组织一般为主体的 β'中析出均匀分布的 γ 相，而避免 σ 相的生成。合金中 Al 和 Cr 元素的含量较多，成分范围也较宽，研究其含量对平衡析出相含量的影响具有重要意义。

图 1 为 Al 含量对 Co 基粘结层合金不同温度下平衡析出相含量影响的计算结果，可以看出随着 Al 的增加，合金中 β'相的含量在 800~1200 ℃温度区间明显提高。Al 含量为 9%时，在 1000 ℃，基体主要为 β'和 γ 相，且 γ 相含量占优，达到 60%；随着温度的降低，合金中开始析出基体相 β'相，接着开始大量析出 γ 相，随着温度进一步降低，γ 成为主相，这一过程伴随着大量相界面的生成，产生相间应力，容易在合金凝固或者涂层沉积过程中使材料出现裂纹。Al 含量为 13% 时，β'成为基体相，γ 为第二相，γ 相含量在 974 ℃时约为 30%，此时 2 种相的数量匹配较好。图 1b 显示 Al 含量增加到 16% 后，体系中不再析出 γ 相。另外图 1c 计算结果还表明：σ 相析出量随着 Al 的增加而增加，且析出温度也随 Al 含量的增加而大幅提高，当 Al 含量达到 16%时，σ 相析出温度提升到 1050 ℃，800 ℃体系达到平衡时，析出量达到 20%，会对合金机械性能产生较为严重的影响。

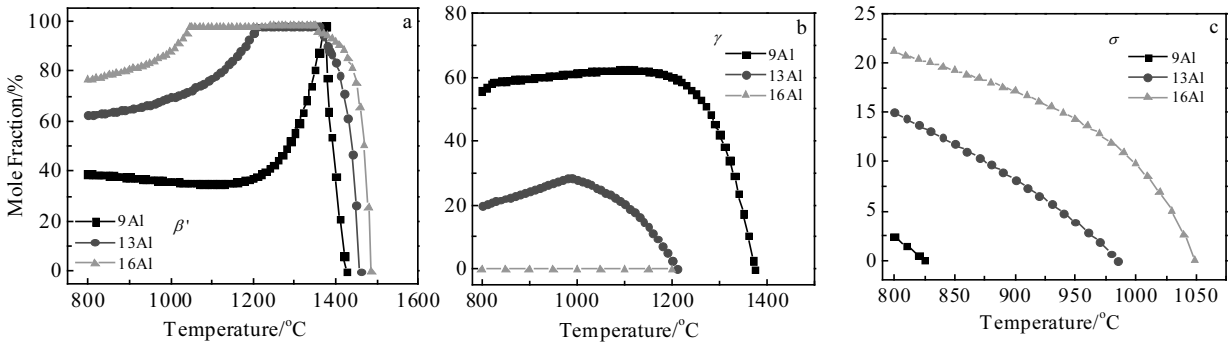


图 1　Co-22Cr-*x*Al-1.5Ni-1.0Y-0.3Si(*x*=9, 13, 16)合金平衡析出相随温度的变化关系

Fig.1　Variation of equilibrium precipitation phase with temperature in Co-22Cr-*x*Al-1.5Ni-1.0Y-0.3Si (*x*=9, 13, 16) alloys: (a) β' phase, (b) γ phase, and (c) σ phase

为进一步精确设计合金的 Al 含量，并结合粘结层的使用温度和热处理条件[22]，又计算了 1000 ℃时 Al 含量对各平衡析出相的影响。如图 2 所示，可以直观地看出，当 Al 含量为 10.6%时，合金中 γ 和 β'含量相当，低于这个成分 γ 相将成为主体相；Al 含量升高到 13.4%时，β'的含量达到 73%，γ 的析出量为 24%，两相含量比接近 3:1，具有较好的匹配度，但随着 Al 含量的进一步提高，脆性 σ 相开始从合金中析出，而这样的涂层在长时间的工作中，会发生相变，造成组织应力的产生。

综上所述，Al 含量较低时（约 11%以下）体系在 1000~1300 ℃伴随着大量的 β'转变为 γ 的相变过程，γ 相析出量相对占优，为主体相；Al 含量为 13%时，

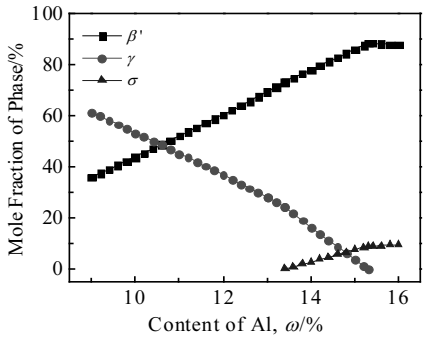


图 2　1000 ℃时各平衡析出相含量随 Al 含量的变化关系

Fig.2　Variation of equilibrium precipitation phase fraction with Al content at 1000 ℃

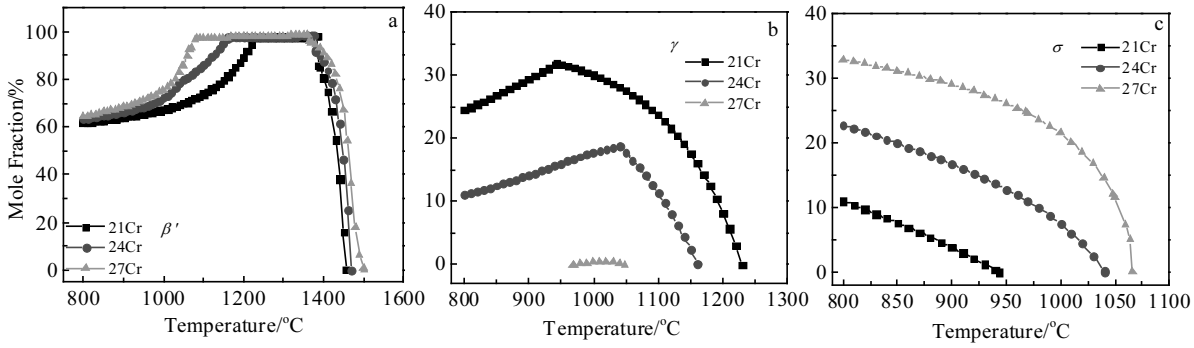


图 3　Co-*x*Cr-13Al-1.5Ni-1.0Y-0.3Si (*x*=21, 23, 27)合金平衡析出相随温度的变化关系

Fig.3　Variation of equilibrium precipitation phase with temperature in Co-xCr-13Al-1.5Ni-1.0Y-0.3Si (*x*=21, 23, 27) alloys: (a) *β′* phase, (b) *γ* phase, and (c) *σ* phase

体系在 1000 ℃能够保证 *β′*和 *γ* 的两相有较好的匹配度，且不会析出 *σ* 相；而 Al 含量增高到成分上限（16%）后，*γ* 相的析出受到抑制，而脆性的 *σ* 相析出量和析出温度却大幅增加。综合考虑，合金中 Al 含量应在 13%左右比较合适。

Cr 含量对合金不同温度下平衡析出相影响如图 3 所示，与 Al 的影响相似的是，Cr 含量的增加同样会增加 *β′*相的含量和稳定性；*γ* 相的含量随 Cr 含量的增加而减少，且析出温度也呈递减趋势；Cr 含量的增加也会造成 *σ* 相析出量和析出温度的增加，且影响程度比 Al 元素显著；Cr 含量为 21% 时，合金的基体相为 *β′*，*γ* 的析出量最高可以达到 32%，析出温度在 1230 ℃，而且 *σ* 的析出量可以控制在 11% 左右，析出温度为 943 ℃；Cr 含量提高到 24%时，体系中的 *γ* 最大析出量达到 18%，*σ* 的最高含量却增加到 23%，析出温度则升高到 1040 ℃；当 Cr 含量增加到 27%时，*γ* 相的析出含量已不足 1%，*σ* 相的含量却达到 30%以上，*σ* 的析出温度也会增加到 1080 ℃。

同样地，为精确 Cr 的添加含量，计算了 1000 ℃时，合金中 Cr 含量对各析出相含量的影响。如图 4 所示，可以直接看出，当 Cr 含量小于 22.4%时，合金中不会析出 *σ*，并且可以保证 *γ* 的析出量在 28%，而且 *β′*和 *γ* 析出量基本保持不变。但当 Cr 含量超过 22.4%时，*γ* 的析出量开始显著下降，*σ* 开始析出，并一直保持增长。

结合图 3 和图 4 的计算结果，Cr 处于成分下限时（21%），材料中的 *γ* 相析出量稍高，*β′*和 *γ* 的相含量之比未达到最佳（3:1），*σ* 的析出含量不足 10%；但当 Cr 含量仅提高到 24%时，相比低 Cr 时，*σ* 的析出量和析出温度分别增加了 12%和 97 ℃；而处于成分上限时 *σ* 的析出含量更是达到了 33%，Cr 含量的微小

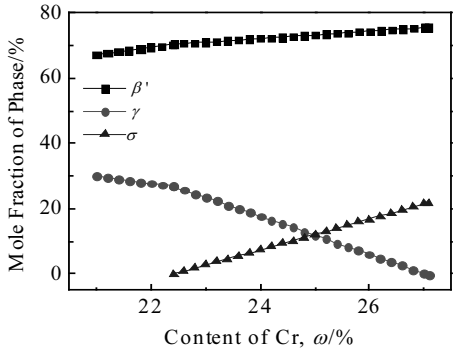


图 4　1000 ℃时合金各平衡析出相含量随 Cr 含量的变化关系

Fig.4　Variation of equilibrium precipitation phase fraction with Cr content at 1000 ℃

变化，对 *σ* 相析出量影响较大。因此在成分设计时，建议将 Cr 含量规定为 22%左右。

虽然前人在大量实验工作的基础上给出了该合金较为适合的成分范围，但通过以上计算表明，在该成分范围内，Al 含量的变化能够显著影响合金中 *β′*和 *γ* 的析出量和稳定性，Cr 含量的微小变化能够显著影响脆性 *σ* 相的析出量。将 Al 和 Cr 含量分别控制在 13%和 22%左右，能够保证体系在不析出 *σ* 的前提下，*β′*和 *γ* 析出量的比例合适，从而提高材料的使用性能。

1.2　相转变规律

通过前面的计算及分析，确定了 Co 基粘结层合金中的 Al 和 Cr 的合适含量分别为 13% 和 22%，本工作将合金的成分设计为 Co-22Cr-13Al-1.5Ni-0.8Y-0.3Si。计算了该设计成分下合金的相转变规律，如图 5 所示，该图反映了合金平衡析出相的种类、相含量随温度的变化关系。可以看出，体系包含有液相（liquid）、*β′*、*γ*、*σ* 和 M_5Y。其中 M_5Y 为 Co 或 Ni

与 Y 的金属间化合物，Nijdam 和 Sloof[23]的实验研究中同样也发现了该化合物析出相；计算结果显示硅没有参与形成有序的硅化物，始终以合金元素的形式存在于固溶体相中，这一点与任先京等人[24]的实验结果一致。相组成随温度的转变规律表明随着温度的降低，1466 ℃时，β'开始从液相中析出，1350 ℃时，M_5Y 开始析出，1346 ℃时 β'的析出量达到最大，此时合金完全凝固，并随着温度的降低 β'相含量保持不变，当温度降到 1208 ℃，γ 开始从 β'中析出，伴随温度的降低其析出量不断增加。当温度进一步降低到 974 ℃后，γ 和 β'的含量将不断减少，是因为脆性的 σ 相开始析出，并随温度的降低析出量不断增多，800 ℃时，平衡析出量达到 18%左右。因此为获得目标组织为 β'+γ，且相含量匹配较好的合金，确立如下热处理工艺，首先在 1300 ℃做固溶处理，不考虑 M_5Y 相，此时体系处于 β'的单相区，长时间热处理可使组织和元素均匀分布，然后 1000 ℃进行时效处理，保证 γ 相的充分析出。

2 实　验

实验原料采用纯度分别为 Co：99.9%、Cr：99%、Al：99%、Ni：99.9%和 Si：99.999%，为防止 Y 元素烧损，Y 以 Co-Y 中间合金的形式加入。采用真空感应炉熔炼，浇注规格为 Φ80 mm×280 mm 的合金铸锭。前人的制备实验表明：在浇铸过程中，大尺寸 Co 基合金极易产生裂纹[25]，本研究设计了 2 种浇铸方式进行对比制备实验：1#样品采用炉内空冷的方式得到；而 2#样品，先对浇铸模具进行预加热，然后进行浇铸，仍采用炉内空冷。用线切割分别取下 10 mm×10 mm ×5 mm 的小块，用于制作分析样品。

依据上述相转变规律计算结果，为防止脆性 σ 相的析出以及考察固溶处理对热处理后合金组织的影响，对 1#样品采用 3 种热处理方案进行实验，将试样封装在真空度为 10^{-5} Pa 的石英管中，方案 1 为 1000 ℃下进行时效处理 4 h；方案 2 为 1300 ℃下固溶处理 1 h，1000 ℃下时效处理 6 h；方案 3 为 1300 ℃下固溶处理 6 h，不再作时效处理。分别采用 XRD(X-ray diffraction)、SEM(scanning electron microscope)、TEM(transmission electron microscope)和 ICP-MS (inductively coupled plasma mass spectrometry)技术对样品的物相、微观组织，微观结构和成分进行观察和分析。另外，为了验证热力学计算的相转变规律的可靠性，对经方案 3 热处理的样品还进行 DSC (differential scanning calorimeter)检测。

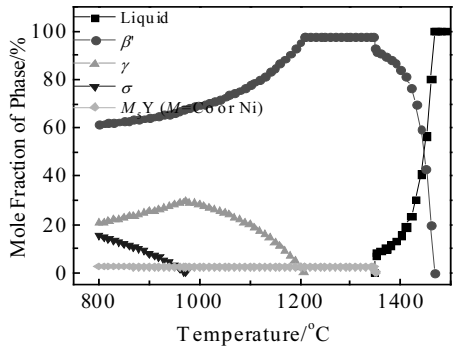


图 5　Co-22Cr-13Al-1.5Ni-0.8Y-0.3Si 合金的相转变规律

Fig.5　Phase transformation law of Co-22Cr-13Al-1.5Ni-0.8Y-0.3Si

3 结果与讨论

3.1 浇铸方式的影响

表 1 给出了铸态合金的 ICP-MS 成分分析结果，可以看出真空感应熔炼制备的合金靶材成分与设计的目标成分接近，而且铸锭的上半部分与下半部分成分吻合，说明合金在凝固过程中各元素没有明显的宏观偏析。图 6 为 2 种浇铸方式下铸态合金的 XRD 图谱。结果显示 2 个样品主要都为 β'相和 γ 相，并在低角度出现了非晶的衍射峰，2#样品的非晶衍射峰的强度较低，表明对铸模经预热处理后得到的样品结晶度更高。2 个样品 γ 相的衍射峰相比标准图谱都有一定的漂移。

图 7 为合金样品微区的背散射电子照片，从图 7a 中可以看出 1#样品合金中 2 种组织分布散乱且不规则，而这种分布状态容易造成组织间产生应力集中，导致该浇铸方式制备的靶材产生非常严重的开裂现象。图 7b 显示 2#样品的基体组织粗大，分布均匀规律，可见对模具进行预热处理可以减缓铸锭的凝固速度，缓解凝固过程中的应力集中，使得开裂现象得到显著改善。但通过观察 2 种合金的组织，还可以发现

表 1　**CoCrAlNiYSi 粘结层合金的化学成分**

Table 1　Chemical composition of CoCrAlNiYSi bond-coat alloy (ω/%)

Sample	Co	Cr	Al	Ni	Y	Si
Nominal	Bal.	22	13	1.5	0.8	0.3
1# -Top	Bal.	22.22	13.62	1.58	0.94	0.30
1# -Bottom	Bal.	22.42	13.63	1.60	0.96	0.28
2# -Top	Bal.	21.96	13.24	1.52	1.04	0.22
2# Bottom	Bal.	22.02	13.38	1.54	1.10	0.22

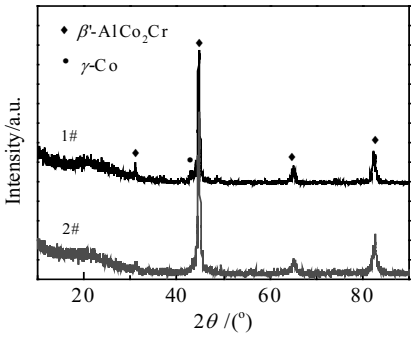


图 6　铸态合金的 XRD 图谱

Fig.6　XRD patterns of as-cast alloys

在基体组织中有块状的深色区域，表明合金元素在凝固过程中，由于溶质原子在固相中扩散速度不同，导致偏析产生，而这样的靶材也定会造成涂层的成分不均匀，所以必须对靶材合金进行热处理。

3.2　热处理的影响

为进一步确定合金的相转变规律，对 1300 ℃固溶处理后的合金试样进行了 DSC 测试，采用的实验条件为升温速率：10 ℃·min^{-1}，氩气气氛，流速：50 mL·min^{-1}。结果如图 8 所示，可见 DSC 曲线在 800~1500 ℃之间有 3 个明显的吸热峰，对应的峰值温度分别为 1020，1348 和 1400 ℃。由前述热力学计算结果可知，经 1300 ℃固溶处理后，样品中应主要为基体 β'相（后文 XRD 检测结果也验证），峰 1 对应的温度区间为 855~1147 ℃，该温度区间内应有 γ 相析出，析出量较大，有较为明显的吸热效应；峰 2 的温度范围为 1332~1354 ℃，并且峰的面积非常小，热转变效应不大，而由计算可知 M_5Y 化合物析出温度较高为 1350 ℃，在峰 2 温度附近，其析出量也很少，达到平衡时的最大析出仅为 2.3 mol%左右，峰 2 符合 M_5Y 化合物析出特性。峰 3 的温度范围 1354~1458 ℃，而计算的合金初熔温度和终熔温度分别为 1345 和 1466 ℃，因此峰 3 是合金熔融相变峰[26]。综上可知，热力学计算结果能够合理地解释实测 DSC 曲线热效应变化规律，这验证了热力学计算结果具有一定的可靠性。

图 9 为 1#铸态合金经 3 种不同热处理工艺后合金的 XRD 图谱，相比铸态，经热处理后样品中非晶衍射峰都基本消失，经 1000 ℃时效处理（方案 1 和 2）后的合金中又析出了新的 γ 峰，该新相峰对比标准图谱没有发生漂移。浇铸时形成的初生 γ 相依然存在于合金中，只经过 1000 ℃时效处理（方案 1）后的样品，初生 γ 相的峰强基本没有变化，而经历过 1300 ℃

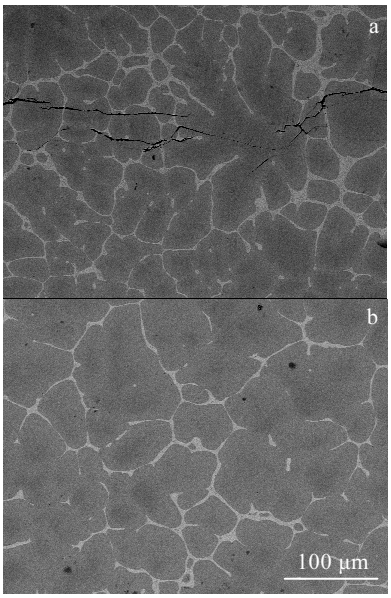


图 7 不同浇铸方式下铸态合金的微观组织

Fig.7　Microstructures of as-cast alloy with different cooling rates: (a) 1# and (b) 2#

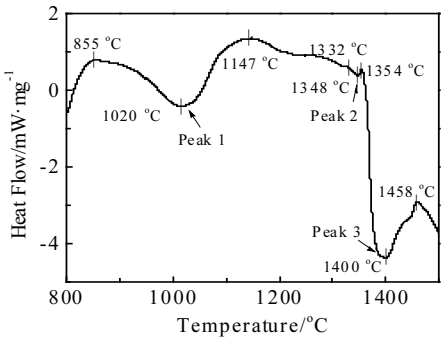


图 8　热处理态 Co-22Cr-13Al-1.5Ni-0.8Y-0.3Si 合金的 DSC 曲线

Fig.8　DSC curve of Co-22Cr-13Al-1.5Ni-0.8Y-0.3Si after heat treatment

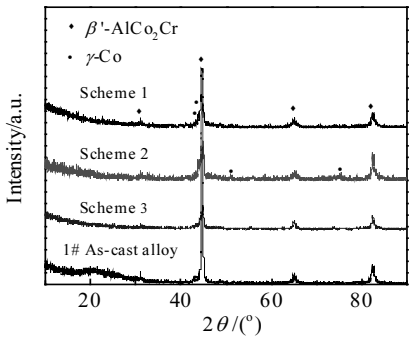


图 9　退火后合金的 XRD 图谱

Fig.9　XRD patterns of alloys after annealing

固溶处理（方案 2 和 3）后的样品，初生 γ 相的峰强明显减弱，方案 3 的初生 γ 相衍射峰基本消失。热处理后的材料均没有脆性 σ 相析出。

图 10 为热处理后样品的背散射电子照片。和图 7a 原始铸态组织相比较，可以看出经过方案 1 热处理之后，合金中枝晶状组织的含量并没有发生明显改变，但可见细小的次生相从基体中析出；由于时效时间比方案 1 长，方案 2 中次生相尺寸相对较大，而采用方案 3 处理后的合金没有次生相析出。经方案 2 和方案 3 的固溶处理之后，合金中的枝晶状组织明显减少。也可以看出 3 种方案的热处理，使合金的偏析现象基本消除。

为进一步确定热处理后的合金中次生相的结构，采用 TEM 中的 SAED（selected area electron diffraction）模式对方案 2 制备的合金进行了表征，结果如图 11 所示。可以看出次生相的相结构为 γ 相，与 XRD 的结果一致；其形貌基本为 1 μm 左右的小颗粒，并且均匀地分布在基体中，这种形貌能够增加合金的韧性，使合金的加工性能得以改善。

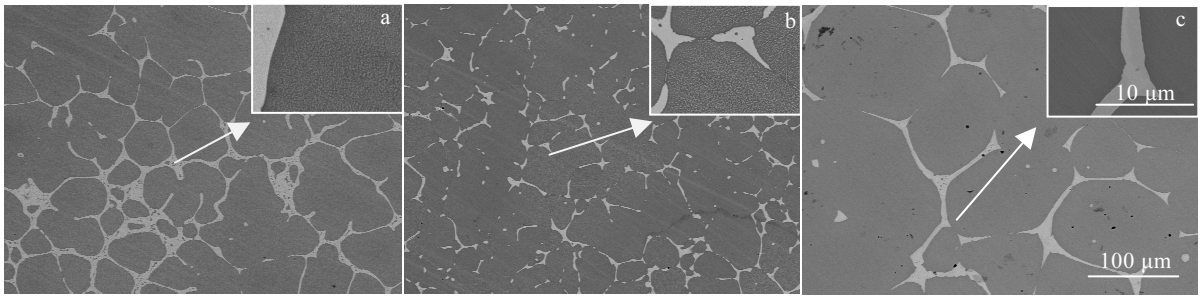


图 10　热处理后合金的微观组织

Fig.10　Microstructures of alloys after annealing: (a) scheme 1, (b) scheme 2, and (c) scheme 3

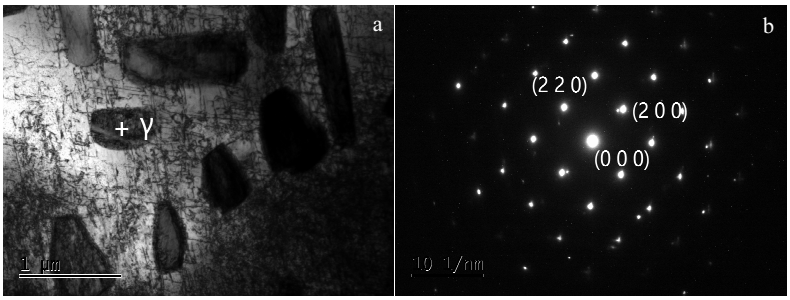


图 11　热处理后合金第二相的显微形貌和选区电子衍射花样

Fig.11　Microscopic morphology (a) and SAED pattern (b) of secondary phase for the alloy after heat treatment

经上述 1300 ℃固溶处理+1000 ℃时效处理工艺制备的合金，经系列机械加工后，靶材表面光亮平整，没有明显的宏观缺陷。以该靶材为原料经镀膜实验制得涂层表面平整，颗粒物少，结构致密，与基体合金结合牢固，详尽情况见后续的研究报道。

4　结　论

1) 基于课题组建立的较为完善的 Co 基粘结层合金热力学数据库，计算了常规 Co 基粘结层合金成分范围内主体合金元素 Al，Cr 对平衡析出相的影响，结果表明：Al 的增加是提高 β'稳定性，同时降低 γ 的析出量和缩小析出温度区间的主要因素；Cr 的增加是造成合金中脆性 σ 析出量增多和析出温度陡增的主要原因。由此将 Al 和 Cr 的成分范围进一步确定为 13%和 22%左右。

2) Co-22Cr-13Al-1.5Ni-0.8Y-0.3Si 合金的相组成为 β'、γ、σ、和 M_5Y，在 974 ℃时，β'和 γ 析出量之比约为 3:1，低于 974 ℃时，σ 开始析出，由此确立的参考热处理工艺为 1300 ℃固溶处理+1000 ℃时效处理。

3) 铸态合金的主要包含 β'、γ 和一定量的非晶结构；相比直接空冷的浇铸方式制备的合金，对模具预热处理+空冷凝固可以使铸态合金的微观组织比较均匀，结晶度较好，铸件的开裂现象得到改善。

4) 热处理有利于消除铸态合金的元素偏析现象，1300 ℃固溶处理能够消除枝晶组织，1000 ℃时效处理后，小块状 γ 相从基体中均匀析出；联合 2 种热处

理方式制备的合金靶材性能较好。

参考文献　References

[1] Guo Hongbo(郭洪波), Peng Liquan(彭立全), Gong Shengkai(宫声凯) *et al*. *Thermal Spray Technology*(热喷涂技术)[J], 2009, 1(2): 7

[2] Tian Wei(田 伟), He Aijie(何爱杰), Zhong Yan(钟 燕) *et al*. *Gas Turbine Experiment and Research*(燃气涡轮实验与研究)[J], 2016, 29(5): 52

[3] Guo Hongbo(郭洪波), Gong Shengkai(宫声凯), Xu Huibin(徐惠彬). *Acta Aeronautica et Astronautica Sinica*(航空学报)[J], 2014, 35(10): 2722

[4] Liu Yongbao(刘永葆), Liu Jianhua(刘建华), Yu Youhong(余又红) *et al*. *Chinese Journal of Ship Research*(中国舰船研究)[J], 2017, 12(2): 107

[5] Xu Huibin(徐惠彬), Gong Shengkai(宫声凯), Liu Fushun(刘福顺). *Aviation Maintenance & Engineering*(航空工程与维修)[J], 1997, 1(6): 6

[6] Lukas H L, Fries S, Sundman B. *Computational Thermodynamics: The CALPHAD Method*[M]. Cambrige: Cambridge University Press, 2007: 147

[7] Li Yiwei(李一为), Chang Keke(常可可), Wang Peisheng(王培生) *et al*. *Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy*(粉末冶金材料科学与工程)[J], 2012, 17(1): 1

[8] Su Hang(苏 航). *Application of Thermodynamic and Kinetic Computing Technology in the Research of Iron and Steel Materials*(热力学、动力学计算技术在钢铁材料研究中的应用)[M]. Beijing: Science Press, 2012: 39

[9] Wu Bo(吴 波), Shen Jianyu(沈剑韵), Sun Jun(孙 军) *et al*. *Acta Matallurgica*(金属学报)[J], 2002, 38(5): 844

[10] Yue Qiang(岳 强), Yuan Gaihuan(袁改焕), Li Xiaoning(李小宁) *et al*. *Materials Review: A*(材料导报 A: 综述篇)[J], 2015, 29(3): 135

[11] Meng Fanguo(孟凡国), Kong Shengguo(孔胜国), Li Wei(李维) *et al*. *Jounarl of Aeronautical Materials*(航空材料学报)[J], 2018, 38(1): 40

[12] Wang Ling(王 玲), Dong Jianxin(董建新), Tian Yuliang(田玉亮) *et al*. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2006, 35(9): 1409

[13] Sundman B, Jansson B, Anderson J. *CALPHAD：Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*[J], 1985, 9(2): 153

[14] Wang Hao(王 皓), Wang Quansheng(王全胜). *Surface Technology*(表面技术)[J], 2014, 43(3): 152

[15] Liu X L, Lindwall G, Gheno T *et al*. *CALPHAD：Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*[J], 2016, 52(1): 125

[16] Liu X L, Gheno T, Lindahl B B *et al*. *PLoS ONE*[J], 2015, 10(4): 1

[17] Golumbfskie W, Liu Zikui. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2006, 407(2): 193

[18] Zhang Lijun, Du Yong, Xu Honghui *et al*. *CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagram and Thermochemistry* [J], 2006, 30(4): 470

[19] Du Zhenmin, Lü Dongxian. *Intermetallics*[J], 2005, 13(6): 586

[20] Golumbfskie W J, Prins S N, Eden T J *et al*. *CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagram and Thermochemistry* [J], 2009, 33(1): 124

[21] Liang Tianquan, Guo Hongbo, Peng Hui *et al*. *Surface & Coatings Technology*[J], 2011, 205(19): 4374

[22] Qi Xiaoxiao(戚哮啸), Wang Wei(王 伟), Wang Lili(王莉莉). *Surface Technology*(表面技术)[J], 2016, 45(4): 149

[23] Nijdam T J, Sloof W G. *Materials Characterization*[J], 2008, 59(12): 1697

[24] Ren Xianjing(任先京), Zhang Shuting(张淑婷), Du Kaiping(杜开平) *et al*. *Thermal Spray Technology*(热喷涂技术)[J], 2016, 8(1): 11

[25] Huang Daoyuan(黄道远). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Changsha: Central South University, 2010

[26] Xu Min(徐 敏), Yang Wuqiang(杨武强), Zhang Bin(张 斌) *et al*. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2016, 45(11): 2925

[27] Pan Xinghao(潘兴浩), Chu Maoyou(储茂友), Wang Xingming(王星明) *et al*. *Chinese Journal of Engineering*(工程科学学报)[J], 2019, 41(2): 224

Application of CALPHAD Method in the Preparation of Co-based Bond Coating Alloys

Zhang Zhao, Chu Maoyou, Shen Jianyun, Liu Yuyang, Bai Xue

(General Research Institute for Nonferrous Metals, Beijing 100088, China)

Abstract: The effects of alloying elements on phase equilibria in Co-based bond coating alloys were predicted by CALPHAD method. The results show that Al significantly influences the precipitation amounts of β' and γ, and Cr has a definite effect on the precipitation of σ. The appropriate contents of Al and Cr elements are determined to be around 13% and 22%, respectively. The results of calculated phase formations and phase change as a function of temperature were extensively discussed, which indicate that γ begins to precipitate from the matrix β' at 1208 °C and reaches the highest content at 974 °C, and then the σ precipitates. According to the phase transformation, the heat treatment process of the alloy was formulated, i.e. dissolving at 1300 °C and aging at 1000 °C. The alloy samples were prepared by vacuum induction melting. Segregation and the amorphous structure in as-cast alloys are eliminated after the above heat treatment, and the two-phase structure, $\beta'+\gamma$, of the commercial target is obtained.

Key words: CALPHAD; Co-based bond coating alloy; material design; heat treatment

---

Corresponding author: Chu Maoyou, Ph. D., Professor, Division of Rare Metals Metallurgy and Materials, General Research Institute for Nonferrous Metals, Beijing 100088, P. R. China, E-mail: chumaoyou@163.com