

# 时效热处理对新型 Co-Ni 基高温合金组织和性能的影响

何沛建<sup>1</sup>, 钟晓康<sup>2</sup>, 韩福生<sup>2</sup>

(1. 招商局重庆交通科研设计院有限公司, 重庆 400067; 2. 中国科学院材料物理重点实验室, 中国科学院合肥物质科学研究院固体物理研究所, 安徽 合肥 230031)

**摘 要:** 使用不同的热处理工艺对新型 Co-Ni 基高温合金进行时效处理, 通过扫描电子显微镜和维氏硬度仪分析了时效热处理工艺对合金显微组织及性能的影响。结果表明, 经时效热处理后, 新型 Co-Ni 基高温合金组织内部析出了近似球状的  $\gamma'$  相, 并且  $\gamma'$  相的体积分数达到 50% 以上。析出的  $\gamma'$  相的粒径尺寸随着时效温度和时效时间的增加而增大, 而  $\gamma'$  相的体积分数主要由时效温度决定, 与时效时间无关, 且随着时效温度的升高而减少; 根据弱对偶耦合和强对偶耦合模型, 计算得出最佳的  $\gamma'$  相粒径尺寸在 35~40 nm。

**关键词:** Co-Ni 基高温合金; 时效热处理;  $\gamma'$  相; 维氏硬度; 位错切过机制

中图分类号: TG156; TG113

文献标识码: A

文章编号: 1000-8365(2021)09-0816-04

## Effect of Aging Treatment on Microstructure and Properties of Novel Co-Ni Based Superalloy

HE Peijian<sup>1</sup>, ZHONG Xiaokang<sup>2</sup>, HAN Fusheng<sup>2</sup>

(1. China Merchants Chongqing Communications Technology Research and Design Institute Co., Ltd., Chongqing 400067, China; 2. Key Laboratory of Materials Physics, Institute of Solid State Physics, Hefei Institutes of Physical Science, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

**Abstract:** A new type of Co-Ni based superalloy was aged by different heat treatment processes. The effects of aging treatment on the microstructure and properties of the alloy were analyzed by scanning electron microscope (SEM) and Vickers hardness tester. The results show that spherical  $\gamma'$  phase precipitates in the microstructure of the new Co-Ni based superalloy after aging treatment, and the volume fraction of  $\gamma'$  phase reaches more than 50%. The grain size of the precipitated  $\gamma'$  phase increases with the increasing of aging temperature and time, while the volume fraction of  $\gamma'$  phase is mainly determined by aging temperature, and has nothing to do with aging time, and decreases with the increasing of aging temperature. According to the weak and strong dual coupling models, the optimal particle size of  $\gamma'$  phase is calculated to be between 35 and 40 nm.

**Key words:** Co-Ni based superalloy; aging heat treatment;  $\gamma'$  phase; Vickers hardness; dislocation shear mechanism

Co-Al-W 系钴基高温合金因具有  $\gamma/\gamma'$  两相组织, 克服了传统材料依赖碳化物强化而导致中高温强度不足的短板, 开创了钴基高温合金研究的新纪元, 极大地推动了钴基高温合金向着具有更高承温能力的高温结构材料方向发展<sup>[1-3]</sup>。在 Co-Al-W 体系基础上, 经过进一步成分优化研究<sup>[4-8]</sup>, 又发展出新型 Co-Ni 基高温合金。该合金不仅继承了钴基高温

合金较好的抗氧化和耐腐蚀性能<sup>[5,7]</sup>, 而且获得了与镍基高温合金相似的有序  $\gamma'$  相沉淀强化机制, 从而具有十分突出的综合高温性能<sup>[6,8]</sup>, 同时还拥有较大的热变形加工窗口, 非常适合作为变形高温合金使用, 在工业燃气轮机和航空发动机领域中具有较好的工程化应用前景<sup>[7-9]</sup>。

新型 Co-Ni 基高温合金经时效热处理后, 有序的  $\gamma'$  相会从过饱和的  $\gamma$  基体相上共格析出<sup>[6-8]</sup>, 这是合金产生沉淀强化的主要原因。通常来说, 高温合金的沉淀强化机制包括共格应变强化机制、位错切过机制、位错绕过机制 (Orowan 机制) 以及高温下蠕变的位错攀移机制<sup>[10]</sup>。在上述强化机制中,  $\gamma'$  相形态 (数量、尺寸、形貌) 与分布起着决定性的作用, 从而对高温合金的性能产生重大影响。因此, 控制组织中

收稿日期: 2021-06-06

作者简介: 何沛建 (1992—), 重庆涪陵人, 硕士, 工程师, 主要从事桥梁防灾减灾、材料工程技术研究方面的工作。

电话: 18008376650, Email: 324798199@qq.com

通讯作者: 韩福生 (1955—), 安徽合肥人, 博士, 研究员, 主要从事特种金属材料研究方面的工作。

电话: 13956013732, Email: fshan@issp.ac.cn



$\gamma'$ 相的形态及其分布对于优化高温合金的力学性能有着积极的意义。

本文作者通过使用不同的热处理工艺制度对一种新型 Co-Ni 基高温合金进行时效热处理,探究新型合金在时效热处理过程中析出的  $\gamma'$  相的形态变化规律,阐明  $\gamma'$  相对新型 Co-Ni 基合金力学性能的影响机理,为制定合理的热处理工艺制度提供指导。

1 试验过程

试验材料为一种新型 Co-Ni 基高温合金,其名义化学成分为  $w$  (%):30.5 Ni、4.0 Al、15.0 W、10.0 Cr、0.6 Ta、0.23 Ti、0.02 B,余量为 Co。合金由真空感应熔炼制备获得,然后经 1 100  $^{\circ}\text{C}$  高温锻造,获得锻坯备用。坯料先在 1 180  $^{\circ}\text{C}$  下保温 3 h 后空冷进行固溶热处理,以获得过饱和的基体组织。

时效热处理工艺参照商用变形镍基高温合金 Waspaloy<sup>[11]</sup>,选取 800 和 900  $^{\circ}\text{C}$  为时效温度,时效时间为 2、4、8 和 16 h,热处理后试样空冷。所得试样经研磨和抛光后采用 5 g CuSO<sub>4</sub>、100 mL HCl 和 100 mL C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 的化学浸蚀剂浸蚀 2 min,利用热场发射扫描电子显微镜(SEM)观察试样的显微组织形貌,并通过 ImageJ Pro 图像分析软件来测量和统计  $\gamma'$  相的数量和尺寸,以研究时效热处理过程中  $\gamma'$  相的变化规律。由于压入法硬度值可以反映材料的塑性变形抗力和应变硬化能力,故采用维氏硬度试验来测量试样的显微维氏硬度值,从而评估  $\gamma'$  相形貌对新型 Co-Ni 基合金的力学性能的影响。

2 试验结果与讨论

2.1 显微组织形貌

图 1 为不同时效温度和时间热处理后合金的

微观组织。可以看出, $\gamma'$ 析出相弥散分布在  $\gamma$  基体相上,且形状呈现出近似球状,同时  $\gamma'$  相的尺寸随着时效温度和时效时间的增加而逐渐增大。随后,采用 ImageJ Pro 图像分析软件对所获得的 SEM 图中的  $\gamma'$  相形貌特征( $\gamma'$  相平均粒径尺寸和体积分数)进行定量统计分析,其中以图像中  $\gamma'$  相面积占比分数近似表示  $\gamma'$  相体积占比分数。每个试样统计至少 3 个视场图像以得到特征数据的平均值。最终,统计得到的不同时效热处理试样的  $\gamma'$  相的平均粒径尺寸和体积分数如表 1 所示。

表1 不同时效热处理试样的 $\gamma'$ 相的平均粒径尺寸和体积分数

| Tab.1 The average particle size and volume fraction of $\gamma'$ phase in samples with different aging heat treatment |         |                      |              |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|----------------------|--------------|
| 时效温度 / $^{\circ}\text{C}$                                                                                             | 时效时间 /h | 平均粒径尺寸 $r/\text{nm}$ | 体积分数 $f(\%)$ |
| 800                                                                                                                   | 2       | 10.5                 | 71.6         |
|                                                                                                                       | 4       | 14.3                 | 71.7         |
|                                                                                                                       | 8       | 20.5                 | 72.2         |
|                                                                                                                       | 16      | 25.6                 | 71.8         |
| 900                                                                                                                   | 2       | 26.6                 | 54.8         |
|                                                                                                                       | 4       | 31.2                 | 55.3         |
|                                                                                                                       | 8       | 37.5                 | 55.1         |
|                                                                                                                       | 16      | 45.4                 | 54.6         |

由表 1 中所统计的数据可知,经过时效热处理后,新型 Co-Ni 基合金中析出的  $\gamma'$  相的体积分数均达到 50% 以上,大于现有的商用变形镍基高温合金(如 Waspaloy 和 Udimet720Li<sup>[11]</sup>)。对于同一时效温度的热处理试样,随着时效时间的延长, $\gamma'$  相的平均粒径尺寸逐渐增大,而  $\gamma'$  相的体积分数基本保持不变;对于不同时效温度的时效热处理试样,在一定的时效时间下,随着时效温度的升高, $\gamma'$  相的平均粒径尺寸逐渐增大,同时  $\gamma'$  相的体积分数也随之减少。这是因为  $\gamma'$  相的析出过程属于固态相变过程,在此

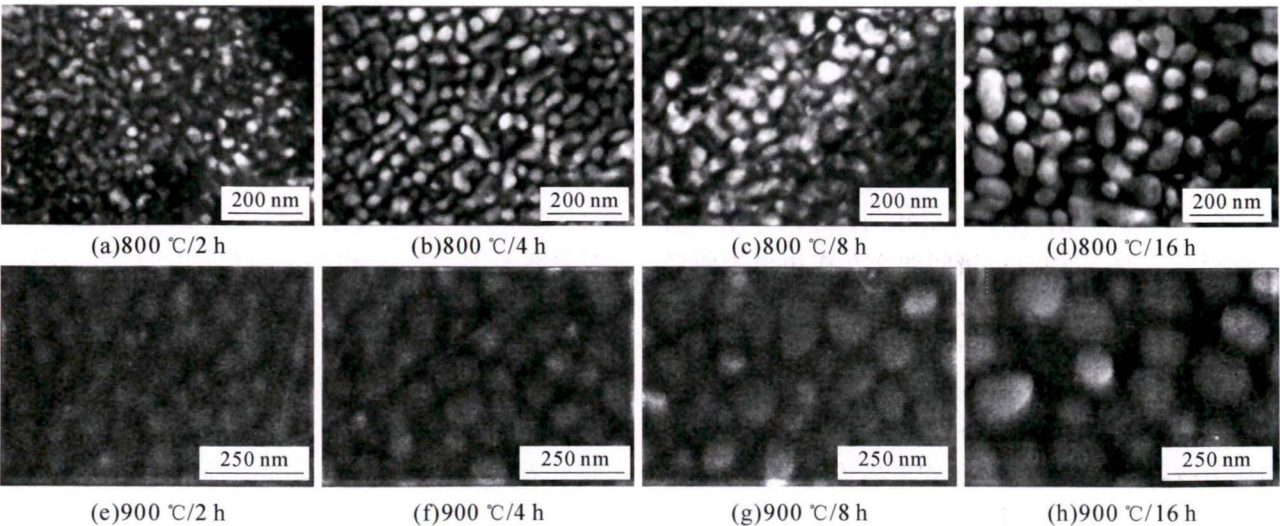


图 1 不同时效热处理试样的显微组织形貌  
Fig.1 Microstructure of samples with different aging heat treatment



过程中  $\gamma'$  相的形核与长大都是依赖溶质原子在母相 ( $\gamma$  相) 中 长程扩散来实现的<sup>[12]</sup>。在一定的时效温度下,  $\gamma'$  相从  $\gamma$  基体相中析出并成核, 同时新相周围的溶质原子被消耗, 使得新的晶核形成困难, 导致  $\gamma'$  相的体积分数随着时效时间的延长并不会有所变化。而随着时效温度的升高, 所提供的热激活能变大, 溶质原子容易作长程扩散, 新相的长大变得容易, 使得  $\gamma'$  相的平均粒径尺寸增大; 但是, 较为容易的长程扩散不利于溶质原子的聚集和形核, 使得  $\gamma'$  相的体积分数减少。

## 2.2 显微硬度

采用维氏硬度计来测定不同时效热处理工艺后试样硬度值, 所得到的显微维氏硬度数据如图 2 所示。可以看出, 相较于初始固溶态, 时效热处理后新型 Co-Ni 基合金显微维氏硬度值有明显的提高, 这是由于  $\gamma'$  相析出形成  $\gamma/\gamma'$  两相组织所带来的沉淀强化作用。随着时效温度的升高, 由于  $\gamma'$  相的体积分数下降, 时效热处理试样的硬度值有所降低; 随着时效时间的延长, 800 °C 时效热处理试样的硬度值略有提高, 而 900 °C 时效热处理试样的硬度值变化不大。

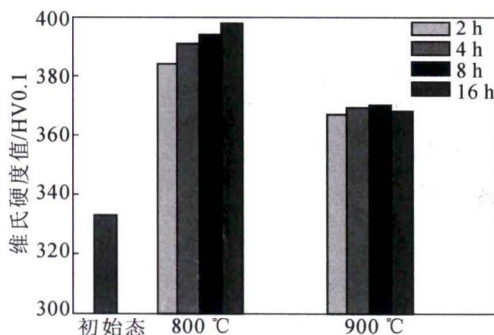


图 2 不同时效热处理试样的显微维氏硬度值

Fig.2 Vickers hardness of samples with different aging heat treatment

研究表明, 新型 Co-Ni 基合金的沉淀强化作用来源于  $\gamma'$  相对位错的阻碍作用, 并且两者间的交互作用是以位错切过机制为主的<sup>[7-8]</sup>。根据位错切过机制理论<sup>[10]</sup>,  $\gamma'$  析出相的分布与形貌强烈地影响着由此产生的沉淀强化作用。当  $\gamma'$  相的粒径尺寸小于临界粒径尺寸时,  $\gamma'$  相与位错间的交互作用属于弱对偶耦合 (Weak Pair-coupling); 当  $\gamma'$  相的粒径尺寸大于临界粒径尺寸时,  $\gamma'$  相与位错间的交互作用属于强对偶耦合 (Strong Pair-coupling)<sup>[13]</sup>。其中, 弱对偶耦合的临界分切应力 ( $\tau_{wp}$ ) 和强对偶耦合的临界分切应力 ( $\tau_{sp}$ ) 可以用以下表达式来描述<sup>[13]</sup>:

$$\tau_{wp} = \frac{\gamma_{APB}}{2b} \left[ \left( \frac{6\gamma_{APB}f}{\pi T} \right)^{\frac{1}{2}} - f \right] \quad (1)$$

$$\tau_{sp} = \sqrt{\frac{3}{2}} \left( \frac{Gb}{r} \right) f^{\frac{1}{2}} \frac{w}{\pi^{\frac{3}{2}}} \left( \frac{2\pi\gamma_{APB}f}{wGb^2} - 1 \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2)$$

式中,  $\gamma_{APB}$  为反相畴界面能, 单位为  $\text{mJ/m}^2$ ;  $b$  为伯氏矢量, 单位为  $\text{nm}$ ;  $f$  为  $\gamma'$  相的体积分数;  $T$  为线张力, 近似为  $0.5Gb^2$ ;  $G$  为剪切模量, 单位为  $\text{GPa}$ ;  $w$  为无量纲的常数, 通常假设为 1。

对于本文所研究的新型 Co-Ni 基合金, 根据已有的研究结果<sup>[1, 14-15]</sup>, 反相畴界面能为  $155 \text{ mJ/m}^2$ , 剪切模量为  $101 \text{ GPa}$ , 伯氏矢量为  $0.253 \text{ nm}$ 。结合实验所统计的不同时效热处理试样的  $\gamma'$  相的体积分数, 根据公式 (1) 和 (2) 计算得到不同时效热处理试样的  $\tau_{wp}$  和  $\tau_{sp}$ , 从而可以绘制出由  $\gamma'$  相产生的沉淀强化作用大小与  $\gamma'$  相粒径尺寸之间的关系图, 如图 3 所示。

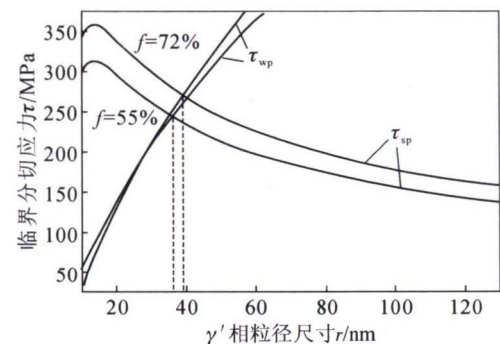


图 3 不同时效热处理试样的  $\tau_{wp}$  和  $\tau_{sp}$  随  $\gamma'$  相粒径尺寸 ( $\gamma'$  相体积分数为 55% 及 72%) 变化图

Fig.3 The variation diagram of  $\tau_{wp}$  and  $\tau_{sp}$  with the particle size of  $\gamma'$  phase in samples with different aging heat treatment ( $f=55\%$  marked with red line and  $f=72\%$  marked with blue line)

可以看出, 当  $\gamma'$  相与位错间的交互作用由弱对偶耦合过渡到强对偶耦合时, 由  $\gamma'$  相产生的沉淀强化作用在  $\gamma'$  相的临界粒径尺寸处达到最大值; 并且,  $\gamma'$  相的临界粒径尺寸随着  $\gamma'$  相的体积分数的提高而增大, 由此产生的沉淀强化作用也随之增大。经统计得出, 体积分数为 72% 和 55% 的  $\gamma'$  相的临界粒径尺寸分别为 39 nm 和 36 nm。

对于 800 °C 时效热处理试样,  $\gamma'$  相的平均粒径尺寸处于临界粒径尺寸之下, 属于亚时效状态; 随着时效时间的延长,  $\gamma'$  相的平均粒径尺寸逐渐接近临界粒径尺寸,  $\gamma'$  相产生的沉淀强化作用也随之增大, 表现为显微硬度值逐渐提高。对于 900 °C 时效热处理试样,  $\gamma'$  相的平均粒径尺寸处于临界粒径尺寸附近, 属于完全时效状态; 随着时效时间的延长,  $\gamma'$  相的平均粒径尺寸一直在临界粒径尺寸附近变化, 由  $\gamma'$  相产生的沉淀强化作用没有明显的变化, 表现为显微硬度值变化不大。



### 3 结论

(1)时效热处理后,新型 Co-Ni 基高温合金析出大量  $\gamma'$  相,其形貌呈近球状,并且  $\gamma'$  相的体积分数达到 50%以上,大于现有的商用变形镍基高温合金。

(2)随着时效温度和时效时间的增加, $\gamma'$  相的平均粒径尺寸随之增大。 $\gamma'$  相的体积分数主要由时效温度决定,且随着时效温度的升高而减少。

(3)根据弱对偶耦合和强对偶耦合模型,新型 Co-Ni 基高温合金  $\gamma'$  相沉淀强化作用在  $\gamma'$  相的临界粒径尺寸处达到最大,最佳的  $\gamma'$  相粒径尺寸在 35~40 nm。

#### 参考文献:

- [1] SATO J, OMORI T, OIKAWA K, et al. Cobalt-base high-temperature alloys[J]. Science, 2006, 312(5770): 90-91.
- [2] SUZUKI A, POLLOCK T M. High-temperature strength and deformation of  $\gamma/\gamma'$  two-phase Co-Al-W-base alloys[J]. Acta Materialia, 2008, 56(6): 1288-1297.
- [3] SUZUKI A, INUI H, POLLOCK T M. L12-strengthened cobalt-base superalloys [J]. Annual Review of Materials Research, 2015, 45: 345-368.
- [4] OMORI T, OIKAWA K, SATO J, et al. Partition behavior of alloying elements and phase transformation temperatures in Co-Al-W-base quaternary systems [J]. Intermetallics, 2013, 32:

274-283.

- [5] KNOP M, MULVEY P, ISMAIL F, et al. A new polycrystalline Co-Ni superalloy[J]. JOM, 2014, 66: 2495-2501.
- [6] MEHERS, CARROLL L, POLLOCK T, et al. Solute partitioning in multi-component  $\gamma/\gamma'$  Co-Ni-base superalloys with near-zero lattice misfit[J]. Scripta Materialia, 2016, 113: 185-189.
- [7] NEUMEIER S, FREUND L P, GÖKEN M. Novel wrought  $\gamma/\gamma'$  cobalt base superalloys with high strength and improved oxidation resistance[J]. Scripta Materialia, 2015, 109: 104-107.
- [8] FREUND L P, GIESE S, SCHWIMMER D, et al. High temperature properties and fatigue strength of novel wrought  $\gamma/\gamma'$  Co-base superalloys[J]. Journal of Materials Research, 2017, 32: 4475-4482.
- [9] POLLOCK T M. Alloy design for aircraft engines[J]. Nature Materials, 2016, 15: 809-815.
- [10] 郭建亭. 高温合金材料学(上册): 应用基础理论[M]. 北京: 科学出版社, 2008.
- [11] DAVIS J R. ASM Specialty Handbook: Nickel, Cobalt, and Their Alloys[M]. Ohio: ASM International, 2000.
- [12] VORONTSOV V A, BARNARD J S, RAHMAN K M, et al. Coarsening behaviour and interfacial structure of  $\gamma'$  precipitates in Co-Al-W based superalloys[J]. Acta Materialia, 2016, 120: 14-23.
- [13] REED R C. The Superalloys: Fundamentals and Applications[M]. New York: Cambridge University Press, 2006.
- [14] OKAMOTO N L, OOHASHI T, ADACHI H, et al. Plastic deformation of polycrystals of  $\text{Co}_3(\text{Al,W})$  with the  $\text{L}_{12}$  structure [J]. Philosophical Magazine, 2011, 91: 3667-3684.
- [15] TANAKA K, OHASHI T, KISHIDA K, et al. Single-crystal elastic constants of  $\text{Co}_3(\text{Al,W})$  with the  $\text{L}_{12}$  structure[J]. Applied Physics Letters, 2007, 91: 181907.

### 2022 年《铸造技术》杂志征订启事

《铸造技术》杂志,月刊,1979 年创刊,中国铸造协会会刊,被 20 余家数据库收录。中国标准连续出版物号:ISSN1000-8365/CN 61-1134/TG,国内外公开发售,国内邮发代号:52-64,国外发行号:M855。

**报道范围:**报道国内外铸造领域的先进科技成果、实用工艺技术、生产管理经验和铸造行业发展动态。内容涵盖铸造成型工艺和铸造材料研究,并兼顾其他金属材料成型方法。

**主要栏目:**试验研究、工艺技术、生产技术、装备技术、特种铸造、实用成型技术、材料改性、应力控制与理化测试技术、今日铸造、企业精英人物专访等。

**发行对象:**国内外铸造企业,科研院所,高等学校,铸造原辅材料厂商,设备、仪器厂商,铸件采购商等。

**广告范围:**刊登铸造设备、熔炼设备、环保设备、铸造原辅材料、检测仪器以及铸件生产、热处理设备、科研成果转让等相关信息。

**订阅方式及价格:**请从当地邮局订阅,也可以直接从铸造技术杂志社订阅。全年 12 期,每期定价 25 元,平寄全年 300 元(含邮费),挂号全年 336 元,快递全年 420 元。

### 欢迎订阅、欢迎投稿、欢迎刊登广告

**邮购地址:**陕西省西安市碑林区友谊西路 127 号西北工业大学凝固楼 301 室

**联系人:**李巧凤 13991824906 **电话/传真:**13991824906 **网址:**www.zhuzaojishu.net **E-mail:**zzjs@263.net.cn

**银行汇款:**户名:陕西铸造技术杂志社有限责任公司

账号:3700 0235 0920 0091 309

开户行:中国工商银行西安市互助路支行