

Available online at www.sciencedirect.com**SciVerse ScienceDirect**

Procedia Engineering 27 (2012) 1162 – 1168

**Procedia
Engineering**www.elsevier.com/locate/procedia

2011 Chinese Materials Conference

Effect of Hf additions on microstructure and mechanical properties of a Co-9Al-9W-2Ta alloy at room and high-temperatures

Shaofei Wang, Shusuo Li, Jiangbo Sha*

School of Material Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100191, China

Abstract

In The microstructural evolution, room/high-temperature mechanical properties of a Co-9Al-9W-2Ta alloy with 2, 5, 6, 9 at.% Hf additions (referred as to 2Hf, 5Hf, 6Hf and 9Hf alloy hereafter, and content of W+Hf = 9 at.% for all alloys) prepared by arc-melting were investigated. It was found that the as-cast 2Hf-6Hf alloys showed a microstructure composed of Co-base solid solution γ phase (γ -Co_{SS}) and eutectic of γ + intermetallic compound Co₂₃Hf₆, and the 9Hf alloy was composed of primary Co₂₃Hf₆ and (γ + Co₂₃Hf₆) eutectic. While after 1170°C/8h solution and 800°C/100h aging, the cubic γ' phase with a size of 200nm~700nm homogeneously and coherently precipitates on the γ matrix for the 2Hf ~ 6Hf alloys, no γ' particles were found in the 9Hf alloy. The 2Hf alloy exhibits yield stress anomaly at temperatures above 600°C, and the temperature corresponding to the anomalies stress peak is at about 700°C. However, the other three alloys show no yield stress anomalies.

© 2011 Published by Elsevier Ltd. Selection and/or peer-review under responsibility of Chinese Materials Research Society Open access under [CC BY-NC-ND license](http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/).

Keywords: Co-9Al-9W-2Ta alloy; Microstructure; Mechanical properties; Yield anomalies

Hf对钴基合金 Co-9Al-9W-2Ta 的显微组织与高低温力学性能的影响

王少飞, 李树索, 沙江波*

北京航空航天大学材料科学与工程学院 100191

摘要

以新型 Co 基合金 Co-9Al-9W-2Ta 为基础, 分别用 2at.%、5at.%、6at.% 和 9at.% 的 Hf 元素替代 W (分别称 2Hf、5Hf、6Hf 和 9Hf 合金), 研究了 Hf 含量对合金显微组织和高低温力学性能的影响。结果表明 2Hf-6Hf 合金的铸态组织由 Co 基固溶体 γ 相和 γ +Co₂₃Hf₆ 共晶组成 (Hf 可部分被 W 和/或 Ta 取代), 随 Hf 含量提高, 共晶组织体积分数增大; 9Hf 合金由 γ +Co₂₃Hf₆ 共晶和初生相 Co₂₃Hf₆ 组成。1170°C/8 小时固溶+800°C/100 小时时效处理后, 2~6Hf 合金 γ 相中析出尺寸为 200~700nm 并与其共格的 γ' -Co₃(Al, W) 相, 显微组织

* Corresponding author. Jiangbo Sha Tel: +86-10-82335989; fax: +86-10-82335989
E-mail address: jbsaha@buaa.edu.cn.

由共格 $\gamma/\gamma'+\text{Co}_{23}\text{Hf}_6$ 组成, 而 9Hf 合金的 γ 相中没有析出 γ' 相, 仍由 $\text{Co}_{23}\text{Hf}_6+\gamma/\text{Co}_{23}\text{Hf}_6$ 组成。2Hf 合金在 600℃ 开始出现反常屈服, 反常屈服强度峰值对应温度大约在 700℃, 而其它合金并未出现反常屈服现象。

关键词: Co-9Al-(9-x)W-2Ta-xHf 合金; 显微组织; 力学性能; 反常屈服

1. 前言

传统 Co 基高温合金的优越性主要表现在高温抗热腐蚀、抗热疲劳性能和焊接性等方面^[1], 工作条件为 730~1100℃, 应用于航空发动机涡轮导向叶片中^[2]。传统钴基高温合金提高高温强度的主要手段是固溶强化和 MC、M26C6 和 M6C 等碳化物强化, 其耐热能力与固溶强化元素和碳化物形成元素含量有关^[3]。

2006 年, J. Sato 等人^[4]在 Co-Al-W 三元合金体系中发现了立方形状的 L1₂ 型金属间化合物相 $\gamma'-\text{Co}_3(\text{Al}, \text{W})$, 并证明了可以在 950℃ 下稳定存在。这种新型 Co 基合金具有与 Ni 基高温合金非常相似的 γ/γ' 显微组织^[5], 并且具有共格关系。具有这种组织形态的 Co 基合金, 可以利用共格和沉淀强化提高强度, 这是传统钴基高温合金所不具备的, 该研究受到了广泛关注。目前, 研究者主要在 Co-9Al-9W 成分基础上研究合金元素对新型 Co 基合金的强化效应。李相辉等人^[6]确定了 Al 和 W 的含量与强化效果的关系, 发现当 Al 和 W 原子比接近 1:1 时, 材料的时效硬化效果最明显。Akane Suzuki 等人^[7,8]研究了 Ta 的加入对合金的影响, 发现在 Co-9Al-10W 三元合金体系加入 2at.%Ta 后, γ' 相析出温度由 1000℃ 上升到 1079℃。第一原理计算表明对于 Co-Al-W 三元体系除了 Re 外, Hf, Ta 和 Ti 均可起到稳定 γ' 相的作用^[9,10], 对高温强度有益。

目前关于合金元素对新型 Co 基合金 γ/γ' 共格组织形成规律以及性能的影响研究并不广泛深入, 同时由于 Co-Al-W 三元合金体系中 W 元素的比重较大, 很可能对实际应用产生一定的影响。这些问题都需要进一步讨论来改善。本文以 Co-9Al-9W-2Ta 成分为基础, 分别添加了 2at.%、4at.%、6at.% 和 9at.% 的 Hf 元素替代 W (无 Hf 时合金比重为 9.55g/cm³, 而 Hf 全部替代 W 后比重降低到了 9.03 g/cm³), 本文研究 Hf 部分和全部替代 W 后 Co-9Al-9W-2Ta 合金相组成、显微组织形貌和力学性能。

2. 实验方法

选用纯度为 99.99% 以上的钴(Co)、铝(Al)、钨(W)、铪(Hf)、钽(Ta)配制成分的为 Co-9Al-(9-x)W-2Ta-xHf(x = 2、4、6、9)的合金 (原子百分比), 在非自耗真空电弧熔炼炉内反复熔炼 5 次, 制备重量为 150g 的锭材。在 1170℃ 保温 8 小时进行真空固溶处理, 再将锭材密封在充有 Ar 气的真空石英管中在 800℃ 下保温 100 小时进行时效处理, 空气冷却。采用 X-射线衍射技术测定合金的相组成, 显微组织用 Quanta 200F 场发射环境扫描电镜进行观察。显微硬度 Hv 用 HXZ-1000 型数字式显微硬度计测量, 载荷为 500N, 压力保持时间为 15 秒, 每个试样取七个点求平均值。室温拉伸及压缩试验在 SANS 微机控制电子万能试验机上进行, 高温压缩试验在 MTS880 材料试验机上进行, 试验温度分别为 600℃、700℃ 和 800℃, 达到实验温度后保温 5 分钟使温度均匀。压缩测试样品为圆柱形, 尺寸为 $\Phi 4\text{mm} \times 6\text{mm}$, 应变控制加载速率为 10^{-4}s^{-1} 。

3. 结果与讨论

3.1. 相组成和显微组织形貌

图 1 为铸态和时效处理后 Co-9Al-(9-x)W-xHf-2Ta 合金的 X-射线衍射图。铸态下 0Hf 合金有一套面心立方 f.c.c 的衍射峰^[11], 它们可能是具有 f.c.c 结构的 Co 的固溶体 $\text{Co}_{\text{SS}}(\gamma$ 相) 和具有 L1₂ 结构的金属间化合物 $\text{Co}_3(\text{Al}, \text{W})(\gamma'$ 相) 的衍射峰。随着 Hf 含量的增加, 除了 γ/γ' 相的衍射峰外, 还出现了具有立方结构的金属间化合物 $\text{Co}_{23}\text{Hf}_6$ 相的衍射峰, 见图 1(a)。可见铸态下合金可能由 γ 、 γ' 和 $\text{Co}_{23}\text{Hf}_6$ 三相组成。合金经过固溶+时效处理后, X-射线衍射图与铸态的基本一致, 见图 1(b), 这表明时效并没有改变合金的相组成。

图 2 为铸态 Co-9Al-(9-x)W-xHf-2Ta 合金的背散射显微组织, 由灰色的基体相和白色相两相组成。灰色相为 Co 基固溶体 γ 相, 而白色相为 $\text{Co}_{23}\text{Hf}_6$ 相, 且随着 Hf 含量的增多, 白色相的相体积分数逐渐增大。其中 2Hf 合金显微组织为枝晶状的 γ 相和沿基体 γ 相晶界分布的白色 $\text{Co}_{23}\text{Hf}_6$ 相。5Hf、6Hf 合金显微组织为枝晶状的 γ 相, 枝晶间是 γ 相与白色的 $\text{Co}_{23}\text{Hf}_6$ 相的共晶组织, 且共晶区域随着 Hf 含量的增加而增大。但 9Hf 合金则首先析出了白色 $\text{Co}_{23}\text{Hf}_6$ 初生相, 其余为 $\gamma+\text{Co}_{23}\text{Hf}_6$ 共晶组织(见图 2(d)), 所有合金的铸态组织中并没有出现 γ' 相。

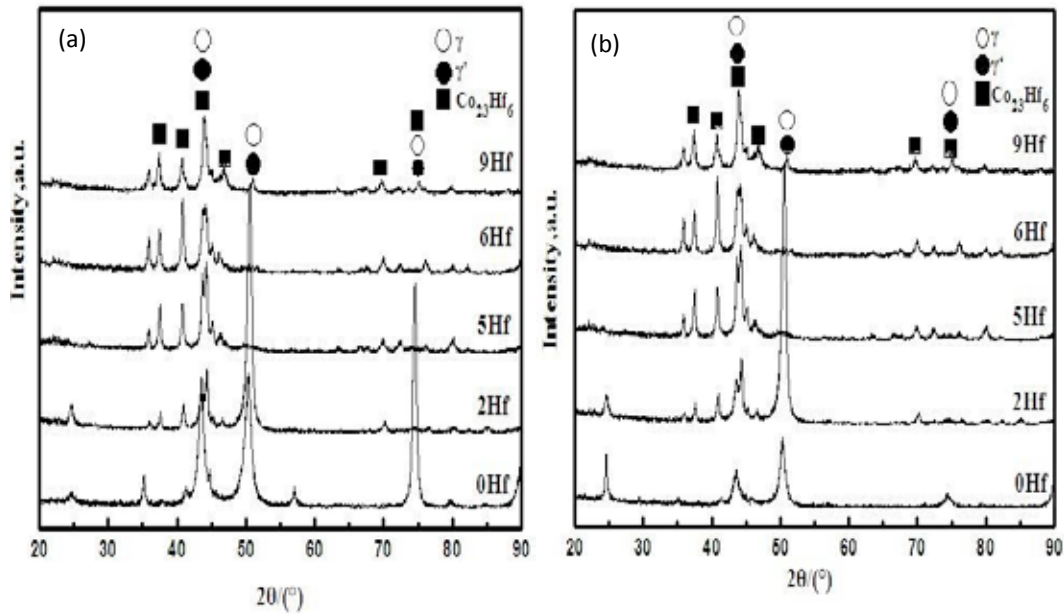


图 1 铸态(a)和固溶+时效处理后(b) Co-9Al-(9-x)W-2Ta-xHf 合金的 X 射线衍射图

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of the as-cast (a) and aged (b) Co-9Al-(9-x)W-2Ta-xHf alloys

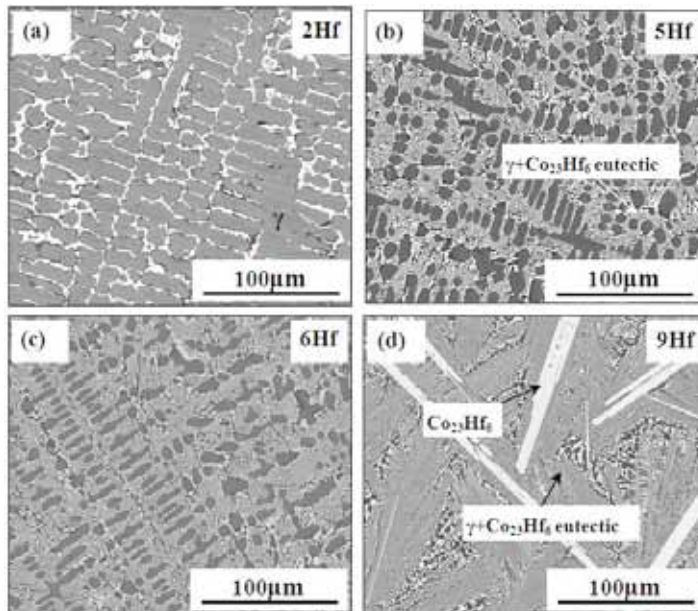


图 2 铸态 Co-9Al-(9-x)W-2Ta-xHf 合金的扫描电子显微组织：(a) 2Hf, (b) 5Hf, (c) 6Hf, (d) 9Hf

Fig.2. SEM microstructures of the as-cast Co-9Al-(9-x)W-2Ta-xHf alloys: (a) 2Hf, (b) 5Hf, (c) 6Hf, (d) 9Hf

图 3 为 1170°C/8 小时固溶+800°C/100 小时时效处理后合金的背散射显微组织照片。经时效处理之后，与铸态相比，低倍显微组织变化不大，只有 9Hf 合金(图 3(d))中的粗大 $\text{Co}_{23}\text{Hf}_6$ 有熔断的迹象。图 3(a'), (b'), (c'), (d')是经过时效处理之后合金高倍的背散射图。图中可见，2Hf~6Hf 合金的 γ 基体中已经析出细小弥散的方块或长条状 γ' - $\text{Co}_3(\text{Al},\text{W})$ 相， γ' 相的尺寸大约在 200nm~700nm 之间。随着 Hf 含量的增加，立方状的共格组织越来越不明显，且方块状的 γ' 相倾向于聚集长大为长条状。从 5Hf 合金开始，在灰色基体相和白色相的交界处开始出现一些颜色

很深的黑色区域，该区域仍然是 γ 相，但其中没有 γ' 相析出。到了 6Hf 合金，基体中也开始出现黑色的没有 γ' 相析出的片状 γ 相区域。9Hf 则整个基体中都没有析出 γ' 相。

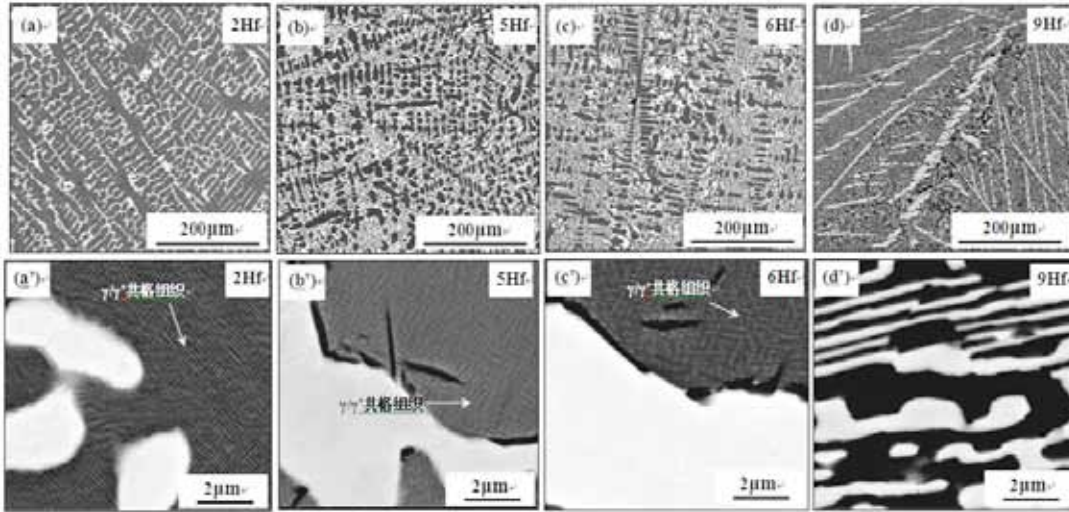


图3 时效处理 Co-9Al-(9-x)W-2Ta-xHf 合金的扫描电子显微组织

Fig.3. SEM microstructures of the aged Co-9Al-(9-x)W-2Ta-xHf alloys:

(a)/(a') 2Hf,(b)/(b') 5Hf,(c)/(c') 6Hf and (d)/(d') 9Hf

3.2. 维氏硬度

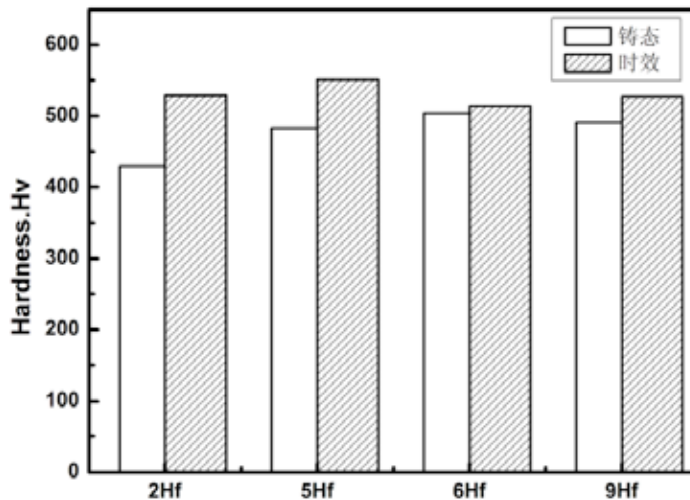


图4 铸态和固溶+时效处理合金的维氏硬度

Fig.4. Vickers hardness Hv of the as-cast and aged alloys

图4为铸态和时效处理 Co-9Al-(9-x)W-2Ta-xHf 合金室温维氏硬度 Hv。在铸态合金中，合金的硬度随 Hf 含量的增加有增高的趋势，这是由于高硬度的 $\text{Co}_2\text{3Hf}_6$ 相随 Hf 含量的增加而增加所致。由图4中阴影部分可见，时效处理之后各成分合金的硬度都有一定的增加。当 Hf 含量不高时，维氏硬度 Hv 的数值变化比较大，在 50~100 之间，但 6Hf 合金和 9Hf 合金的变化不是很明显，说明时效对 Hf 含量较低的成分强化效果更明显。时效后合金的维氏硬度 Hv 的提高主要的原因是形成了 γ/γ' 双相组织共格强化 (2Hf, 5Hf, 6Hf)；9Hf 合金硬度提高可能是由于 $\text{Co}_2\text{3Hf}_6$ 相的分布形态发生了变化。

3.3. 室温和高温压缩性能

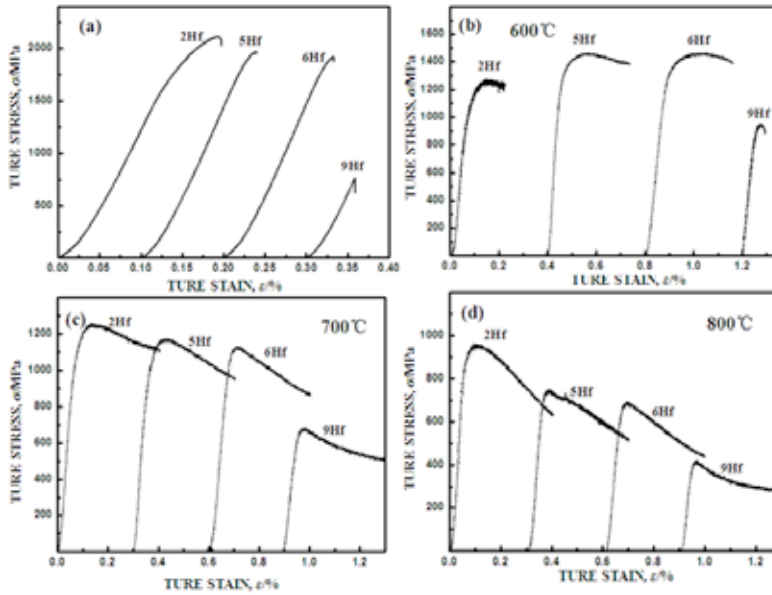


图 5 不同温度下压缩真应力-应变曲线(a)室温, (b) 600°C, (c) 700 °C, (d) 800 °C

Fig.5. Compressive true stress-strain curves at different temperatures

(a) Room temperature, (b) 600°C, (c) 700 °C, (d) 800 °C

对图 5 为不同温度下 Co-9Al-(9-x)W-2Ta-xHf 合金的压缩真应力-真应变曲线。室温下, 合金表现出较低的塑, 且加工硬化过程随着 Hf 含量的增加而缩短, 2~6Hf 合金的室温屈服强度随 Hf 含量的增加而提高, 9Hf 合金在没有发生屈服的情况下直接断裂(见图 5(a))。高温条件下各合金的加工硬化特征也不明显, 600°C 下 6Hf 合金的应力水平最高(图 5(b)), 而 700°C 和 800°C 下应力水平随 Hf 含量的增加而逐步下降, 见图 5 (c)、(d)。

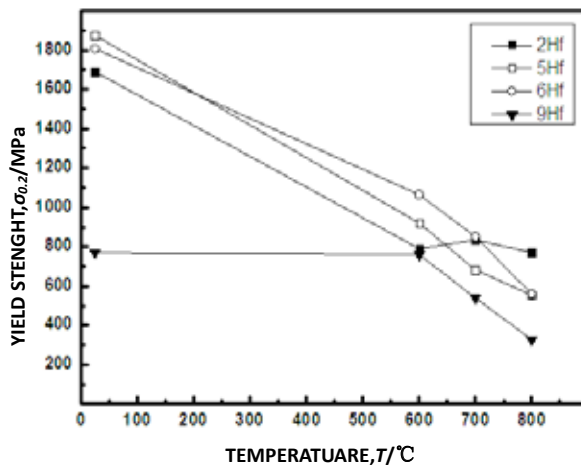


图 6 合金压缩屈服强度 $\sigma_{0.2}$ 随温度变化曲线

Fig.6. Yield strength $\sigma_{0.2}$ of the alloys as a function of temperature

图6为不同温度下合金的压缩屈服强度 $\sigma_{0.2}$ 与Hf含量的关系。室温下5Hf、6Hf合金的 $\sigma_{0.2}$ 高于2Hf合金。600℃下2~6Hf合金随Hf含量增高,合金 $\sigma_{0.2}$ 升高,到6Hf达到最大,9Hf合金的 $\sigma_{0.2}$ 又有所下降。700℃时5Hf和6Hf合金的 $\sigma_{0.2}$ 继续下降而2Hf合金的 $\sigma_{0.2}$ 较600℃时有所上升,与6Hf合金相当。800℃时5Hf和6Hf合金 $\sigma_{0.2}$ 继续快速下降,而2Hf合金 $\sigma_{0.2}$ 略有下降,此时2Hf合金的 $\sigma_{0.2}$ 最高。9Hf合金的 $\sigma_{0.2}$ 始终最低,在800℃下为327MPa,不足2Hf合金的一半。

4. 讨论

Hf代替W后,合金的显微组织发生了明显的变化,铸态合金中除基体 γ 相外,还出现了立方 $\text{Co}_{23}\text{Hf}_6$ 相。经过时效处理, $\text{Co}_{23}\text{Hf}_6$ 相的形态和分布没有反生明显的变化, γ 基体相中析出了大量的与基体共格的方块状 γ' - $\text{Co}_3(\text{Al,W})$ 相(2Hf~6Hf合金),同时在Hf含量较高的5Hf和6Hf合金中,存在着无 γ' 相析出的片状 γ 相区域,而时效处理后0Hf合金组织完全是 γ/γ' 共格组织^[11]。当W完全被Hf取代时(9Hf合金),基体 γ 中完全没有 γ' - $\text{Co}_3(\text{Al,W})$ 相析出。以上组织变化对含Hf合金的高低温度力学性能产生了复杂的影响。铸态合金的显微硬度随Hf含量的增加而提高,而时效后的合金中以5Hf合金的显微硬度最高,可见在室温下 $\text{Co}_{23}\text{Hf}_6$ 相和 γ' - $\text{Co}_3(\text{Al,W})$ 相均对合金有强化作用。存在大量 $\text{Co}_{23}\text{Hf}_6$ 相且没有 γ/γ' 两相共格组织的9Hf合金在室温下未发生塑性变形前就发生断裂,这表明 $\text{Co}_{23}\text{Hf}_6$ 相在室温下为脆性相。DSC曲线显示随着Hf含量的增高,合金的初熔温度降低,2Hf合金的初熔温度为1285℃,而9Hf合金的初熔温度为1220℃,而0Hf合金的熔点为1407℃^[11]。结合图4和图5发现在室温及较低温度下, γ/γ' 两相共格组织与 $\text{Co}_{23}\text{Hf}_6$ 相共同对合金起到强化作用,因此在室温和600℃下5Hf和6Hf合金的 $\sigma_{0.2}$ 高于2Hf合金。但由于Hf含量的升高导致合金的熔点降低,因此随着温度进一步上升,含有大量Hf元素的5Hf、6Hf和9Hf合金的 $\sigma_{0.2}$ 迅速下降,而2Hf合金在700℃下的 $\sigma_{0.2}$ 反而高于600℃,屈服强度与6Hf合金接近。当温度上升到800℃时,2Hf合金的 $\sigma_{0.2}$ 略有降低,但高于其它合金的强度值,可见800℃时对合金起主要强化作用的是 γ' - $\text{Co}_3(\text{Al,W})$ 相,而 $\text{Co}_{23}\text{Hf}_6$ 相反起到软化作用,此时不具有 γ/γ' 两相共格组织的9Hf合金,其 $\sigma_{0.2}$ 更低,不足2Hf合金的一半。以上结果表明600℃下同时含有较多 $\text{Co}_{23}\text{Hf}_6$ 相和 γ/γ' 共格组织的6Hf合金,对屈服强度而言是优化组织。700℃及800℃下2Hf合金具有优化组织,特别是在800℃时,由于实验温度更加接近 $\text{Co}_{23}\text{Hf}_6$ 相的初熔点,拥有大量以 γ/γ' 共格组织的2Hf合金在屈服强度和抗压强度方面都表现出明显的优势(图6)。

在图6中可以看到,2Hf合金表现出一定的反常屈服现象。从室温到600℃, $\sigma_{0.2}$ 随温度的上升而下降,超过600℃之后, $\sigma_{0.2}$ 随着温度的上升而提高,在700℃时达到最大值,即反常峰值。超过这一峰值温度后,2Hf合金的 $\sigma_{0.2}$ 又开始缓慢下降。这一反常屈服现象经常在具有 γ/γ' 共格组织的 Ni_3Al 基高温合金中被观察到,通常认为是由于合金在峰值温度两侧的变形机制不同而造成的。值得注意的是其它合金中未发现反常屈服现象,可能与 γ/γ' 共格组织体积分数较少有关。

5. 结论

1. 随Hf含量增加,铸态Co-9Al-(9-x)W-2Ta-xHf合金中出现 $\text{Co}_{23}\text{Hf}_6$ 相,显微组织由Co固溶体 $\gamma + \gamma' / \text{Co}_{23}\text{Hf}_6$ 共晶(2~6Hf)逐渐向初生 $\text{Co}_{23}\text{Hf}_6 + \gamma' / \text{Co}_{23}\text{Hf}_6$ 共晶(9Hf)转变。时效处理后随Hf含量的增加,基体的显微组织由 $\gamma / \gamma' + \text{Co}_{23}\text{Hf}_6$ 组织(2~6Hf合金)逐步向 $\gamma' / \text{Co}_{23}\text{Hf}_6$ 共晶组织转变(9Hf合金)。
2. 室温下合金屈服强度随Hf含量的升高呈先升高再降低的趋势,6Hf合金的强度最高。高温下合金强度与Hf含量和温度相关,600℃时6Hf合金强度最高,而800℃时2Hf合金的强度最高。
3. 2Hf合金600℃时发生反常屈服现象,反常强度峰对应温度在700℃,其它三个合金没有反常屈服现象。

参考文献

- [1] Sullivan CP. *Cobalt Base Superalloys, Cobalt Monograph Series*, Centre d'Information du Cobalt, Brussels; 1970.
- [2] Klarstrom DL. Wrought cobalt-base superalloy, *J. Mater. Eng. Perform* 1993; **2**(4):523.
- [3] Wang JX. Research Status and Progress of Ni-Al Based Alloys as High Temperature Structural Materials. *Chinese Journal of Rare Metals* 2007; **31**(4):83-86.
- [4] Sato J, Omori T, Oikawa K, et al. Cobalt-Base High-Temperature Alloys. *Science* 2006; **(312)**:90.
- [5] Zhang JX, Wang JC, Harada H and Koizumi Y, The effect of lattice misfit on the dislocation motion in superalloys during high-temperature low-stress creep. *Acta Materialia* 2005; **53**:4623.
- [6] Li XH, Gan B, Feng Q, et al. Heat-treated microstructure of Co-Al-W ternary alloys. *Journal of University of Science and Technology Beijing* 2008; **30**(12):1369-1373.

- [7] Akane S, Tresa MP. High-temperature strength and deformation of γ/γ' two-phase Co–Al–W-base alloys. *Acta Materialia* 2008;(56):1288–1297.
- [8] Akane S, Garret CD, Tresa MP. Flow stress anomalies in γ/γ' two-phase Co–Al–W-base alloys. *Scripta Materialia* 2007;(56):385–388.
- [9] Chen M, Wang CY. First-principles investigation of the site preference and alloying effect of Mo, Ta and platinum group metals in γ' -Co₃(Al,W). *Scripta Materialia* 2009;(60):659–662.
- [10] Jiang C. First-principles study of Co₃(Al,W) alloys using special quasi-random structures. *Scripta Materialia* 2008;(59):1075–1078.
- [11] Li H, Sha JB, Li SS. Microstructures and mechanical properties of Co-9Al-(9-x)W-xMo-2Ta-0.02B alloys at room and high temperatures. *Chinese Journal of Aeronautics* 2011;6:1139.