

Co 对铸造镍基高温合金影响研究进展

靳晓磊^{1,2} 赵 菲¹ 郝宪朝² 邢炜伟² 王 旻² 马颖澈²

(1.太原科技大学材料科学与工程学院; 2.中国科学院金属研究所,中国科学院核用材料与安全评价重点实验室)

摘 要 镍基高温合金拥有优异的热强性和服役稳定性,是使用最广泛的高温合金之一。镍基合金发展初期便加入 Co 元素来改善合金性能,但目前 Co 在镍基合金中的作用仍存在争议。通过汇总分析 Co 对镍基高温合金显微组织、 γ' 相析出特征、组织稳定性及力学性能的影响,从直接作用和间接作用两个角度对 Co 作用机制进行了探讨,并讨论节 Co 和代 Co 的可能性,以为新型镍基高温合金的研发以及含钴镍基高温合金的应用提供参考。

关键词 镍基高温合金;钴;稳定性;持久蠕变性能

中图分类号 TG132.3;TG146.1⁺5 **文献标志码** A

DOI:10.15980/j.tzzz.2023.08.004 **开放科学(资源服务)标识码(OSID):**

Research Progress in Effects of Cobalt on Cast Nickel-based Alloys

Jin Xiaolei^{1,2}, Zhao Fei¹, Hao Xianchao², Xing Weiwei², Wang Min², Ma Yingche²

(1.School of Materials Science and Engineering,Taiyuan University of Science and Technology; 2.Chinese Academy of Sciences, CAS Key Laboratory of Nuclear Materials and Safety Assessment, Institute of Metal Research)

Abstract: Nickel-based alloys possess excellent thermal strength and service stability, which are the widely used for high temperature applications.Cobalt was initially added in the development of nickel-based alloys to improve alloy properties. However, the role of Co in nickel-based alloys is still controversial.Effects of Co on microstructure, precipitation characteristics of the γ' phase, stability and mechanical properties of nickel-based alloys were investigated, and Co action mechanism was analyzed from the aspects of effects and indirect effects.Moreover,the possibility of saving Co and replacing Co was explored, aimng to provide theoretical basis for the development of novel nickel-based alloys and application of nickel-based alloy containing Co.

Key Words: Nickel-based Alloys,Cobalt,Stability,Persistent Creep Properties

为进一步提高燃烧效率、降低整机质量、减少碳排放量,先进航空发动机涡轮前进气和燃气轮机透平温度

收稿日期:2022-09-30;**修改稿收到日期:**2022-11-30
基金项目:国家科技重大专项资助项目(J2019-VI-0004-0118);中国科学院核用材料与安全评价重点实验室开放课题资助项目(2021NMSAKF02)
第一作者简介:靳晓磊,男,1994年出生,硕士研究生,太原(030024),E-mail:951786426@qq.com
通信作者:赵菲,女,1982年出生,副教授,太原(030024),E-mail:2012020@tyust.edu.cn
引用格式:靳晓磊,赵菲,郝宪朝,等. Co 对铸造镍基高温合金影响研究进展[J]. 特种铸造及有色合金,2023,43(8):1 029-1 035.
JIN X L, ZHAO F, HAO X C, et al. Research progress in effects of cobalt on cast nickel-based alloys[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2023, 43(8):1 029-1 035.

[7] 刘玉项.合金化对镁电化学腐蚀速率影响的研究进展[J].稀有金属材料与工程, 2021, 50(1): 361-372.

[8] 刘国军,董洁,荣建. Mg-5Sn 系镁合金研究进展[J].热加工工艺, 2015, 44(14): 33-36.

[9] 孙昭乾,张奎,李兴刚,等.铸态 Mg-xSn($x=2,5,8,10,12$)合金的组织及力学性能[J].材料热处理学报, 2020, 41(9): 103-109.

[10] 刘红梅,陈云贵,唐永柏,等.铸态 Mg-Sn 二元合金的显微组织与力学性能[J].四川大学学报(工程科学版), 2006(2): 90-94.

[11] HA H Y, KANG J Y, YANG J, et al. Role of Sn in corrosion and passive behavior of extruded Mg-5Sn alloy[J]. Corrosion Science, 2015, 102: 355-362.

[12] 曾荣昌,崔蓝月,柯伟.医用镁合金:成分、组织及腐蚀[J].金属学报, 2018, 54(9): 1 215-1 235.

[13] HA H Y, KANG J Y, YANG J, et al. Role of hydrogen evolution

rate in determining the corrosion rate of extruded Mg-5Sn-(1-4)Zn alloys[J]. Corrosion Science, 2014, 89: 275-285.

[14] LU L, DAHLE A K, TAYLOR J A, et al. Theoretical and practical considerations of grain refinement of Mg-Al alloys[J]. Materials Science Forum, 2005, 518: 488-489.

[15] 石章智,张敏,黄雪飞等.可时效强化 Mg-Sn 基合金的研究进展[J].金属学报, 2019, 55(10): 1 231-1 242.

[16] 陈建波,冯凯,陈娟娟,等.Mg-Zn-Al 镁合金研究现状[J].中国铸造装备与技术, 2011(4): 1-5.

[17] 赖林,张奎,李兴刚,等.Zn 含量对 Mg-Mn-Zn 合金显微组织和力学性能的影响[J].稀有金属, 2016, 40(6): 552-558.

[18] 冯明明,张代东,房大庆.Zn 对 Mg-RE-Mn 合金组织和耐腐蚀性能的影响[J].特种铸造及有色合金, 2014, 34(12): 1 332-1 336.

(编辑:彭瑾)

不断提高,这对机组结构部件的力学性能和承温能力提出了更高的要求。镍基高温合金因其具有优异的高温强度、良好的抗氧化和抗热腐蚀性能等特点,在航空发动机和燃机中得到广泛应用,用材质量占比达到 50% 以上^[1]。至今,成分优化始终是镍基高温合金性能提升的重要途径之一。铸造镍基合金成分演化可归结为 3 个方向:①适当降低 Cr 含量和提高 W、Mo 等奥氏体强化元素含量,以铸造叶片用高温合金为代表;②大幅降低 Cr 含量,提高 Al、Ti、Nb、Ta 等 γ' 相形成元素含量,添加 Re 和 Ru 等高熔点元素,以定向凝固和单晶高温合金为代表;③低偏析合金,以 K438G 合金为代表。在 197 种铸造高温合金中,添加 Co 元素的合金达到 158 种。目前发展而成的定向凝固和单晶高温合金中均含有 Co 元素,且其含量达 4%~11%^[1]。

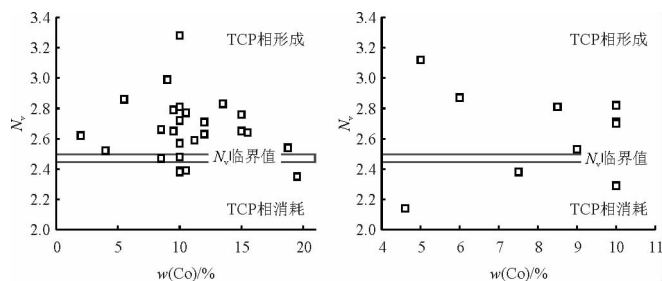
通常认为,Co 通过固溶强化、降低 γ 相基体的堆垛层错能等作用提高镍基高温合金的强度^[1]。Co 还可以通过降低溶解度和错配度来降低粗化速率,增加 γ' 强化相的稳定性^[2]。研究显示,在高 Ti/Al 质量比的 K4750 合金中添加 4% 的 Co 可延缓金属碳化物 MC 的退化,抑制 η 相形成^[3]。然而,Co 元素的电子空位数为 1.71^[4],约为 Ni 的电子空位数(0.61)的 2.8 倍,因此过量添加 Co 促进 σ 、Laves 等拓扑密排相(TCP)相析出,降低了镍基合金的组织稳定性。考虑到承压部件对合金抗大气氧化和热腐蚀性能的要求,以 Ni-(15~20)Cr 合金为基础发展承温能力优于 K4169 合金(对应于 Inconel718 合金)的材料是我国先进航空发动机涡轮和燃气轮机用铸造高温合金重要发展方向。

随着镍基合金应用的深入发展,Ni、Co、Cr、W、Mo、Re 等关键元素价格逐步提升,降低制造成本成为铸造镍基高温合金应用的关键问题之一。鉴于 Co 对铸造镍基合金组织影响的双重性,如何高效、合理利用 Co 的有益作用,消除或减小 Co 的不利影响,是铸造镍基合金成分优化的重要研究课题。本研究系统分析了 Co 对铸造镍基高温合金显微组织、组织稳定性和力学性能的影响,概述了 Co 元素影响的作用机理,以期对 Ni-(15~20)Cr 基高温合金成分设计与优化提供参考。

1 Co 对铸造镍基合金电子空位数的影响

采用电子空穴理论分析了我国研制的 37 种含 Co 的铸造镍基合金电子空位数,结果见图 1。由图 1a 可知,高 Cr、W、Mo 含量的铸造镍基合金的 N_v (电子空位数)值随着 Co 含量增加而明显增大,超过了临界值(2.45~2.50)^[4],使得合金组织中形成 TCP 相的概率增大,组织稳定性降低。由图 1b 可知,在多数低 Cr 含量的定向和单晶镍基合金也具有较高 TCP 相析出倾

向,除了 W、Mo 元素本身的影响外,添加 Co 引起的 N_v 值增加是主要原因。为了把 N_v 值控制在临界值以下,名义成分为 Ni-9Cr-5W-2Mo-5.5Al-2Ti-2Re-0.15C-0.015B 的定向合金中 Co 含量应当控制在 7% 以下。相同地,名义成分为 Ni-9Cr-8W-2Mo-5.5Al-4Ta-2Re-0.1C-0.015B 的单晶合金中 Co 含量应当控制在 1% 以下,这与现行的 4%~9% 控制范围相差较大。在保持 Cr 含量不变时,降低 Co 含量是高稳定性的单晶镍基合金的发展方向。



(a) 等轴晶铸造合金 (b) 定向凝固和单晶高温合金
图 1 Co 对等轴晶铸造合金和定向凝固及单晶高温合金电子空位数(N_v)的影响

Fig.1 Effects of Co on electron vacancy number(N_v) of equiaxed crystal casting alloy directional solidification and single crystal nickel-based superalloys

对于 Ni-(15~20)Cr 基合金,降低 Co 含量不仅有助于减小 N_v 而提高组织稳定性,也为 W、Mo 等固溶强化元素含量提升创造了条件。以 Inconel939 等轴晶铸造合金为例,当 Cr、Ti、Al、W、Ta、Nb、B 和 C 含量分别为 20%、3.65%、2.0%、2%、1.45%、1.0%、0.01% 和 0.15% 时,随着 Co 含量从 20% 降低到 10%, N_v 从 2.49 减小到 2.30。为了抑制 TCP 相形成,以 N_v 低于 2.45 为判据,适宜的 Co 含量应当控制在 16% 以下,低于 Inconel939 合金现行的 18%~20% 的控制范围。当 Co 含量降低到 10% 以下时,固溶元素 W 的添加量可以提高到 4% 以上而形成 TCP 相,这对增加奥氏体基体的高温强度有利。鉴于 30%~45% 的 W 元素进入 γ' 相,且 W 的扩散速率较小,因此通过提高合金中 W 含量来促进 γ' 相体积分数增加和降低粗化速率,有助于弥补 Co 含量降低对长时高温强度的不利影响。

2 Co 对堆垛层错能的影响

Co 与 Ni 原子直径差仅为 1%,因此 Co 进入 Ni 基固溶体中,产生的晶格畸变较小。但 Co 可以显著降低基体的堆垛层错能,增加晶面发生错排的机率,从而促进基体中层错的形成^[1,5-6]。MA S 等^[7]指出,蠕变过程中 UMF 单晶合金(成分为 Ni-6Al-5.7Ru-8Ta-4.5Re-3W-6.7Cr)中的层错密度随着 Co 含量增加而增大。随

着 Co 含量增大, Ni 合金^[8]、Ni-13.5Cr 合金^[1] 和 Ni-20Cr-20W 合金^[9] 室温层错能减小, 见图 2。层错密度增大使得位错的运动阻力升高, 从而提高了合金固溶强化效果。其次, 层错能降低使得层错区的宽度增加, 宽度较大的层错区会阻碍位错交滑移, 延缓持久滑移带的形成, 显著提高合金的持久寿命和蠕变性能。

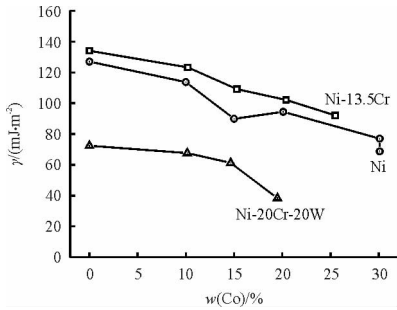


图 2 Co 对 Ni 和 Ni 基合金堆垛层错能的影响
Fig.2 Effects of Co on stacking fault energy of Ni and Ni-based alloys

应当指出的是, Co 对 Ni 和镍基合金高温层错能的影响与其在室温下的表现存在差异。计算模拟指出, 在 427~827 °C 范围内, Co 对纯 Ni 层错能的影响较小, 不同 Co 含量的 Ni-Co 合金层错能与纯 Ni 的层错能(约 127.37 mJ/m²^[8]) 接近。随着温度从 760 °C 升高到 1 080 °C, Ni-6Al-1Co 合金的层错能从 73.1 mJ/m² 增加到 193.2 mJ/m²^[10]。高温条件下, 具有复杂化学成分的 Ni 基合金层错能变化规律与 Co 含量的关系未见文献报道。开展不同 Co 含量的 Ni-(15~20)Cr 基铸造高温合金高温层错能理论分析和试验研究, 有助于理解层错能对镍基合金高温组织演化和蠕变强度的影响, 丰富镍基合金成分设计理论。

3 Co 对高温合金中相析出行为的影响

3.1 Co 对 γ' 相析出行为的影响

γ'-Ni₃Al 是铸造镍基合金的重要强化相, 其形貌、数量及尺寸均对合金力学性能产生影响。蠕变和拉伸过程中的变形机制与 γ' 相尺寸和析出量有关^[11-12]。镍基合金体系不同, γ' 相存在临界尺寸, 在此尺寸时获得最大的强化效果。不同铸造镍基合金中 γ' 相尺寸与 Co 含量关系见图 3^[13-17]。WANG B 等^[13] 发现随着 Co 含量从 4% 增大到 11.5%, 第 3 代镍基单晶合金中 γ' 相的平均尺寸从 476 nm 减少到 421 nm, 同时立方度降低, 这与 LIU J L 等^[16] 的研究结果一致。在 GTB-111^[14]、Inconel738^[15] 和 Refractoloy26 等^[17] 铸造合金中 Co 同样表现出细化 γ' 相的效果。KORTHAMNIWET W 等^[15] 认为 Co 通过减小 γ' 相临界成核半径而使 γ' 相尺寸减小。另一方面, Co 通过降低 γ' 相溶解温度^[18-20],

促使低 Co 合金中 γ' 相在高温析出, 使得 γ' 相生长时间相对延长而获得较大的颗粒尺寸。Co 的添加使得 W、Mo、Cr、Re 等固溶元素在奥氏体基体中的溶解度减小, 且使 W 和 Re 向 γ' 相内富集, 从而降低了 γ'/γ 的错配度, 因此高 Co 含量的合金中 γ' 相立方度降低。

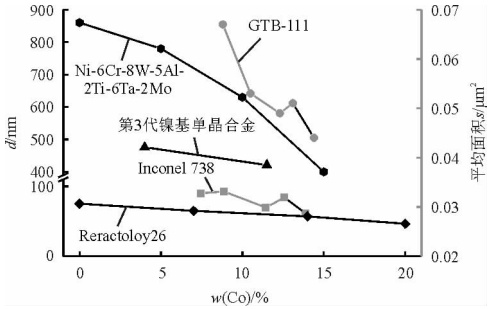


图 3 Co 含量与 γ' 尺寸的关系^[13-17]
Fig.3 Relationship between Co content and size of γ' phase^[13-17]

Co 影响合金中 γ' 相析出量。TIAN C G 等^[20] 通过测量 3 种 Co 含量镍基合金中 γ' 相体积分数发现, 大尺寸 γ' 体积分数减少, 而两种小尺寸 γ' 的体积分数增加, 结果见表 1。这是由于 Co 降低了 γ' 相的溶解温度, 因此形成大量未溶解的 γ' 相, 并长大为粗大的一次 γ' 相。在 Mar-M247^[21] 合金中, γ' 相的析出量随 Co 含量的增加而增加。然而, 史振学等^[22] 关于 DD15 单晶合金组织的影响研究发现, Co 对 γ' 相析出有抑制作用, 随着 Co 含量增加, γ' 相析出量减少。γ' 相的析出量主要取决于 Al、Ti 在基体中的溶解度和 Ni 含量, 添加 Co 降低了 Al 和 Ti 在基体中的溶解度, 从而增加了 γ' 相的沉淀^[23]。然而, 合金中加入大量 Co 使得 Ni 含量相对降低, 而引起 Ni 对 γ' 相析出和长大的促进作用减小, 因此 Co 对 γ' 相体积分数的影响取决于其与 Ni 的交互作用。

表 1 不同 Co 含量镍基合金中 γ' 相的尺寸及体积分数^[20]
Tab.1 Size and volume fraction of γ' phase in nickel-based alloys with different Co contents^[20]

w(Co)/%	1 次 γ'		2 次 γ'		3 次 γ'	
	尺寸/nm	体积分数	尺寸/nm	体积分数	尺寸/nm	体积分数
5		0.3		0.12		0.045
15	100~800	0.27	40~100	0.14	≤40	0.055
23		0.24		0.155		0.07

Co 对 γ' 相溶解温度的影响与合金体系相关^[24-25]。在 γ' 相体积分数较低的合金中, Co 可降低 Al 在基体中的溶解度, 使更多 Al 进入 γ' 相而提升其溶解温度^[1]。对于 γ' 相体积分数较大的合金, 特别是定向凝固和单晶合金, Co 进入 γ' 相后的影响更大, 因此会降低溶解温度^[6, 26-27]。因此, 在这种交叉影响下, 在 γ' 相体积分数较低的 Nimonic80 合金中添加 19.5% 的 Co 促使 Al 进入 γ' 相, 使得 γ' 相溶解温度从 840~880 °C 升高到 900~940 °C^[1]。γ' 相体积分数适中的镍基合金处

于交叉影响的结合点,添加 Co 对 γ' 相的固溶温度影响不明显^[24,28],但李玉清等^[29]发现,Co 进入 γ' 相置换出 Ni,可提高 γ' 相固溶温度。

在第 3 代镍基单晶合金^[13]和 Inconel 738 合金^[15]中,Co 降低溶质原子在基体的扩散系数,延缓 γ' 相的粗化生长。SHI Q Y 等^[30]在研究 Co 对含 Ru 镍基单晶合金相稳定性时发现,Co 通过降低 Cr、Mo、W、Re 的分配比而使晶格错配度减小,进而降低 γ' 相粗化倾向。然而,WANG W Z 等^[31]研究发现相反的影响,含 Re 单晶镍基合金中添加 Co 使扩散系数增大,从而导致 γ' 相粗化速率增大。

3.2 Co 对碳化物析出行为的影响

Co 降低了 Refractoloy26^[17]合金中碳化物析出总量和晶界 $M_{23}C_6$ 析出量,提高了 MC 型碳化物的稳定性。BERTHOD P^[32]发现 Co 使 Ni-Cr-Ta 合金中 TaC 与 Cr_7C_3 析出量的比值增大,且这种现象随着时效进行而趋于显著。LI X X 等^[3]关于 K4750 合金的研究发现,添加 4% 的 Co 使 Ti 在基体中的溶解度增大,从而延迟了时效过程中 MC 分解引起的 η 相形成,不仅提高了合金组织稳定性,而且使其持久性能提高。

3.3 Co 对 TCP 相析出行为的影响

由于 Co 的电子空位数(N_v)比 Ni 大,降低镍基合金中 Co 含量对其显微组织稳定性有益。BÜRGEL R 等^[33]指出,不含 Co 的定向镍基合金中无 TCP 相形成,而含 4% Co 的合金具有组织失稳倾向。但 SHI Q Y 等^[34]和 NARARAK A 等^[35]发现,添加 Co 通过改变 Cr、Mo 和 W 等 TCP 形成元素在基体和 γ' 相之间的分配行为,降低了上述元素在单晶合金 γ 基体中的过饱和度,进而抑制了 TCP 相的形成。Co 可以使 γ 基体中更多元素反向进入 γ' 相^[36]。WANG W Z 等^[31]认为 Co 的加入促进扩散过程,抑制了 TCP 相形成,Co 可以加速高温下的扩散过程^[37-39]。

Co 对 TCP 相的形成也与合金体系密切相关,图 4 为两种合金体系中含 1.0% (体积分数) TCP 沉淀物的

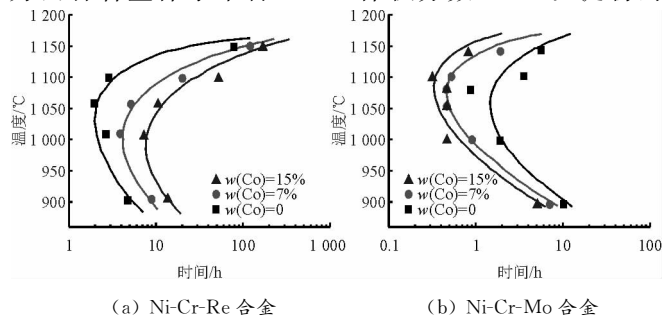


图 4 两种合金体系中含 1.0% (体积分数) TCP 沉淀物的 TTT 曲线^[40]
Fig.4 TTT curves of TCP precipitates with 1.0% volume fraction in both alloy systems

TTT 曲线。可以看出,Ni-Cr-Mo 合金中 Co 促进 μ 相形成,Ni-Cr-Re 合金中 Co 抑制 σ 相沉淀^[40]。显然在不同合金体系中添加 Co 元素,结果可能相反。

4 Co 对高温合金力学性能的影响

随着 Co 含量提高,IN713LC 铸造合金室温屈服强度($\sigma_{0.2}$)和抗拉强度(σ_b)降低,而延性增加^[41]。YUAN Y 等^[42]指出,添加 Co 对 U720Li 合金在 650 °C 以下的屈服强度没有明显影响,但在 650~800 °C 下的屈服强度提高。Co 对 Mar-M247 合金在 649~982 °C 下的拉伸性能没有明显影响^[43]。有研究表明,合金中 Co 含量较高时会在中温下形成微孪晶,表现出屈服强度提升和中温脆性(ITB)^[22,44-45]。

Co 对铸造镍基合金高温蠕变性能有益。NATHAL M V 等^[43]发现,随着 Co 含量增加,Mar-M247 合金中 γ' 相体积分数增大,晶界碳化物由薄膜状向颗粒状转变,使得添加 10% Co 的 Mar-M247 合金在 760 °C×690 MPa、871 °C×414 MPa 和 871 °C×359 MPa 条件下的稳态蠕变速率比不含 Co 的合金明显减小,相应地蠕变断裂寿命比不含 Co 的合金提高约 1.9 倍、2.8 倍和 3.2 倍。在 Refractoloy26 合金中,随着 Co 含量从 0 增大到 20%,565 °C×(608~726) MPa 条件下的稳态蠕变速率减小约 75%,相应的蠕变断裂寿命延长约 4 倍^[17],见图 5。添加 4% 的 Co 通过促进 γ' 相中 Al、Ti 和 Nb 浓度升高而使得 K4750 合金在 750 °C×430 MPa 下的蠕变断裂寿命比无 Co 合金增加约 100 h^[3]。在新型 Ni-18Cr-Ti-Al 铸造合金中,随着 Co 含量增加,合金在 870 °C×255 MPa 添加的持久寿命按照 8 h/1% Co 速率递增,见图 6。

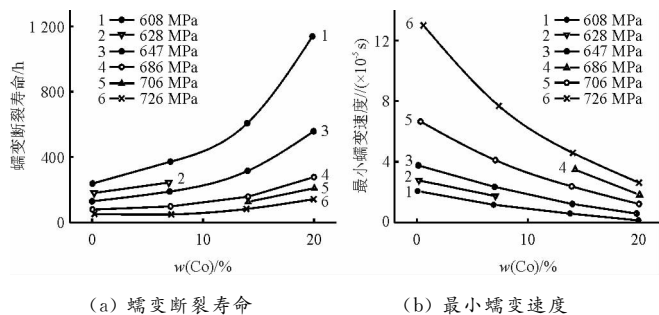


图 5 Co 对 565 °C 下 Refractoloy26 合金蠕变性能的影响^[17]
Fig.5 Influence of Co on creep properties of Refractoloy26 alloy at 565 °C

FCC 结构金属材料的稳态蠕变速率方程可表示为:

$$\dot{\epsilon} = A \gamma^m \left(\frac{\sigma}{E} \right)^n D \quad (1)$$

式中, $\dot{\epsilon}$ 为稳态蠕变速率; A 、 m 和 n 为常数; γ 为堆垛层

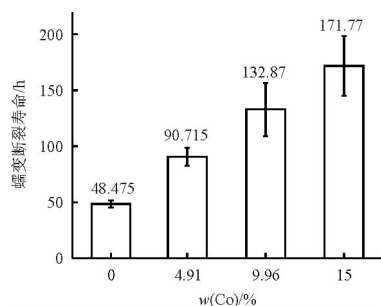


图6 Co对Ni-18Cr-Ti-Al铸造合金在870 °C×250 MPa下蠕变断裂寿命的影响

Fig.6 Effect of Co on rupture life of Ni-18Cr-Ti-Al alloy at 870 °C and 255 MPa

错能; σ 为外加应力; E 为杨氏模量; D 为扩散系数。通常认为,添加Co使镍基合金层错能降低,使层错或微孪晶穿过 γ 基质和 γ' 相沉淀,提高合金的蠕变阻力^[46-47],蠕变有效应力减小,是含Co合金蠕变速率减小和蠕变断裂寿命增加的主要原因。图7为Co对Refractoloy26合金和K4750合金杨氏模量的影响。可以看出,随着Co含量增加,Refractoloy26合金和K4750合金杨氏模量增大,使得蠕变内摩擦力增加,也是含Co合金蠕变断裂寿命延长的原因。此外,MAURER G E等^[28]发现,添加Co的合金中 γ' 相体积分数增加,晶界碳化物形貌发生变化,是Waspaloy合金蠕变性能提高的重要原因。

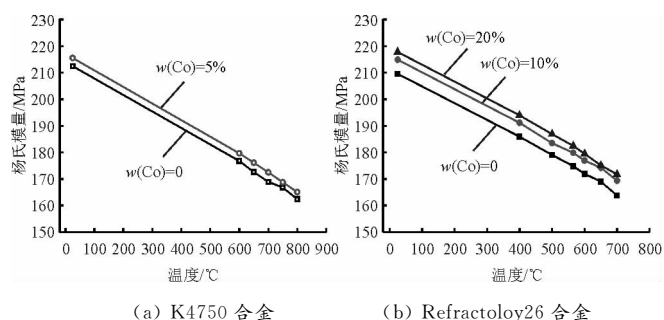


图7 Co对K4750合金和Refractoloy26合金杨氏模量的影响
Fig.7 Effect of Co on Yong's modulus of Refractoloy26 and K4750 alloys

目前,对无Co合金的研究也越来越多。法国研制的无Co合金MN-NG^[48-49]为第4代镍基单晶,除保持较高的高温强度外,其特定条件下的蠕变性能与第3代单晶合金CMSX-10和RenéN6相当。之前的研究表明,无Co单晶镍基合金TMS-6与TMS-12具有优异的蠕变寿命^[50-51],且比同为第1代镍基单晶合金Na-sair100的蠕变寿命高出2~3倍。同时,TMS-12合金的蠕变寿命只比含8%的Co合金TMS-35略低,Co在中温时蠕变性能提升并不明显。目前,第6代镍基单晶合金TMS-238的改性研究中表明^[52-53],无Co的TMS-238改性合金的蠕变寿命比TMS-238合金更长,但Co

对蠕变寿命的影响机制尚不明确。由此可见,Co元素对改善合金蠕变寿命和蠕变性能并不是必须的。

5 结论与展望

Co对镍基合金组织和力学性能的影响及其作用机制研究尚不充分,尤其是关于Co与层错能关系的研究有待扩展到高温。通常认为的Co对镍基合金基体层错的减小作用可能只适合于中低温,在高温下起到的作用较小^[54]。同时,Co的固溶强化作用弱于W、Mo,而其对晶界碳化物的影响也较B、Hf等小^[55]。在延缓 γ' 相粗化方面,Re作用比Co更为明显^[56]。最后,随着合金体系的不同,Co对TCP相的影响也会有明显差别。虽然Co在铸造镍基合金有益蠕变性能得到广泛认同,但由于Co元素储量较低、价格昂贵,在确保合金性能的前提下,降低Co含量或开发无Co的铸造镍基合金,是高性能铸造镍基合金设计、制造和应用的发展方向之一。

(1)在减小 N_v 来提高组织稳定性方面,降低合金中Co含量是有益的。保持Cr含量不变时,降低Co含量有助于抑制TCP相析出,提高W、Mo、Re等强化元素含量上限。此外,Co对TCP相的形成与合金体系及其Co含量密切相关。

(2)Co降低镍基合金室温层错能,提高了固溶强化效果。而其对高温层错能的影响未有明确定论,尤其是复杂成分镍基合金中Co与层错能的关系有待系统研究。

(3)Co使 γ' 相颗粒细化,立方度略降低,形貌趋于球形。在Ni含量较高时,少量Co可提高 γ' 相的析出量。同时,Co可影响其他元素分配或扩散系数进而影响 γ' 相粗化速率。此外,Co对 γ' 相溶解温度的影响与合金体系相关,在体积分数较低的合金中添加Co使 γ' 相溶解温度升高,体积分数较大的定向凝固和单晶合金中Co降低了 γ' 相溶解温度, γ' 相体积分数适中的镍基合金中相溶解温度不随Co含量变化而明显增减。

(4)Co使MC型碳化物含量增加,晶界 $M_{23}C_6$ 等其他碳化物析出量减少。此外添加少量Co可延缓MC分解反应,提高MC稳定性。

(5)Co对拉伸性能的影响较小,而对高温持久蠕变性能具有有益影响。添加Co降低层错能、促进 γ' 相析出和改善晶界碳化物形貌是镍基合金持久蠕变性能提高的主要原因。但一些无Co单晶合金仍具有较好的蠕变性能,可见开发无Co合金是可行的。

参 考 文 献

[1] 郭建亭.高温合金材料学:应用基础理论[M].北京:科学出版社,

- 2008.
- [2] JENA A K, CHATURVEDI M C. The role of alloying elements in the design of nickel-base superalloys[J]. *Journal of Materials Science*, 1984, 19(10): 3 121-3 139.
 - [3] LI X X, OU M Q, WANG M, et al. Effect of Co on microstructure and stress rupture properties of K4750 alloy[J]. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, 2019, 32(12): 1 501-1 510.
 - [4] GB/T 31309-2014.镍基高温合金电子空位数计算方法[S].
 - [5] CUI C Y, GU Y F, YUAN Y, et al. Dynamic strain aging in a new Ni-Co base superalloy[J]. *Scripta Materialia*, 2011, 64(6): 502-505.
 - [6] LONG H B, MAO S C, LIU Y N, et al. Microstructural and compositional design of Ni-based single crystalline superalloys-A review[J]. *Journal of Materials Science & Solid State Chemistry & Physics*, 2018, 743: 203-220.
 - [7] MA S, CARROLL L, POLLOCK T M. Development of γ phase stacking faults during high temperature creep of Ru-containing single crystal superalloys[J]. *Acta Materialia*, 2007, 55(17): 5 802-5 812.
 - [8] DODARAN M S, GUO S M, KHONSARI M M, et al. A theoretical calculation of stacking fault energy of Ni alloys: The effects of temperature and composition[J]. *Computational Materials Science*, 2021, 191(8): 110 326.
 - [9] 杨相森, 魏育环, 傅宏镇, 等. W 和 Co 对 Ni-20Cr 基合金高温蠕变行为的影响[J]. *金属学报*, 1981(1): 44-49.
 - [10] TIAN S G, ZHU X J, WU J, et al. Influence of temperature on stacking fault energy and creep mechanism of a single crystal nickel-based superalloy[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2016, 32(8): 790-798.
 - [11] FU B D, DU K, HAN G M, et al. Deformation mechanisms in a Co-rich nickel based superalloy with different size of γ precipitates [J]. *Materials Letters*, 2015, 152(1): 272-275.
 - [12] HOU K L, WANG M, OU M Q, et al. Effects of microstructure evolution on the deformation mechanisms and tensile properties of a new Ni-base superalloy during aging at 800 °C [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2021, 68(9): 40-52.
 - [13] WANG B, ZHANG J, HUANG T, et al. Effect of Co on microstructural stability of the third generation Ni-based single crystal superalloys[J]. *Journal of Materials Research*, 2016, 31(9): 1 328-1 337.
 - [14] KIATWISARNKIJ N, WANGYAO P, ROJHIRUNSAKOOL T, et al. New alloy development from modified cast Ni-base superalloy GTD-111 with additions of Al, Ni and/or Co prepared by vacuum arc melting process[J]. *Materials Testing*, 2020, 62(7): 665-671.
 - [15] KORTHAMNIWET W, WANGYAO P, ROJHIRUNSAKOOL T, et al. Effects of adding Ni and Co on microstructure and gamma prime phase stability in Ni superalloy Inconel 738 with 1% Al[J]. *Materials Testing*, 2020, 62(5): 448-453.
 - [16] LIU J L, ZHANG J, MENG J, et al. The effect of Co on the microstructure and stress rupture properties of a single crystal superalloy[J]. *Materials Research Innovations*, 2014, 18(4): 414-420.
 - [17] 陈国良, 庄林忠, 许嘉龙. Co 对 Refractoloy26 合金组织和性能的影响[J]. *金属学报*, 1986(6): 5-12.
 - [18] NATHAL M V, EBERT L J. The influence of cobalt, tantalum, and tungsten on the microstructure of single crystal nickel-base superalloys[J]. *Metallurgical Transactions*, 1985, A16(10): 1 849-1 862.
 - [19] NATHAL M V, EBERT L J. The influence of cobalt, tantalum, and tungsten on the elevated temperature mechanical properties of single crystal nickel-base superalloys [J]. *Metallurgical Transactions*, 1985, A16(10): 1 863-1 870.
 - [20] TIAN C G, HAN G M, CUI C Y, et al. Effects of Co content on tensile properties and deformation behaviors of Ni-based disk superalloys at different temperatures[J]. *Materials & Design*, 2015, 88: 123-131.
 - [21] NATHAL M V, MAIER R D, EBERT L J. The influence of cobalt on the microstructure of the nickel-base superalloy mar-M247 [J]. *Metallurgical Transactions*, 1982, A13(10): 1 775-1 783.
 - [22] 史振学, 刘世忠, 岳晓岱, 等. Co 含量对 DD15 单晶高温合金组织和持久性能的影响[J]. *航空材料学报*, 2020, 40(5): 38-44.
 - [23] 庄林忠, 陈国良, 许嘉龙. 钴对 Fe-Cr-Ni-Co 基 Refractoloy26 合金显微组织的影响[J]. *北京钢铁学院学报*, 1986(2): 59-72.
 - [24] TIEN J K, JARRETT R N. Effects of cobalt in nickel-base superalloys[R]. NASA Contractor Report, 1983.
 - [25] 马华政, 曾炳胜, 张安宁. 合金元素对镍基高温合金 γ' 固溶温度的影响[J]. *金属学报*, 1988(6): 404-409.
 - [26] MATSUGI K, MURATA Y, MORINAGA M, et al. Realistic Advancement for Nickel-Based Single Crystal Superalloys by the d-Electrons Concept[A]. *Superalloys 1992*[C]. Pennsylvania: Warrendale, 1992.
 - [27] YUKAWA N, MORINAGA M, MORATA V, et al. High performance single crystal superalloys developed by the d-electrons concept[A]. *Superalloys 1988*[C]. Pennsylvania: Warrendale, 1988.
 - [28] MAURER G E, JACKMAN L A, DOMINGE J A. Role of cobalt in waspaloy[A]. *Superalloys 1980*[C]. Pennsylvania: Warrendale, 1980.
 - [29] 李玉清, 汪慈榕, 顾兆丰. 碳对 Ni-Cr-Co 基合金 γ' 相的影响[J]. *兵器材料科学与工程*, 1992, 15(8): 15-20.
 - [30] SHI Q Y, DING X F, WANG M L, et al. Co effect on as-cast and heat-treated microstructures in Ru-containing single-crystal superalloys[J]. *Metallurgical & Materials Transactions*, 2014, A45(4): 1 833-1 843.
 - [31] WANG W Z, JIN T, LIU J L, et al. Role of Re and Co on microstructures and γ' coarsening in single crystal superalloys[J]. *Materials Science and Engineering*, 2008, A479(1): 148-156.
 - [32] BERTHOD P. Microstructures at 1 250 °C of chromia-forming carbides-reinforced nickel-based alloys after addition of tantalum: Effects of the Cr and Co contents[J]. *Material Science*, 2020, 2(1): 6.
 - [33] BÜRGE L R, GROSSMAN N J, LÜSEBRIN K O, et al. Development of a new alloy for directional solidification of large industrial gas turbine blades[A]. *Superalloys 2004*[C]. Pennsylvania: warrendale, 2004: 25-34.
 - [34] SHI Q Y, HUO J J, CAO L M, et al. Compositional effect on TCP phase formation in Ru-containing Ni-based single crystal su-

- peralloys[J]. MATEC Web of Conferences, 2014, 14: 01 002.
- [35] NARARAK A, WANGYAO P, ROJHIRUNSAKOOL T, et al. Effect of rhenium and cobalt additions on the microstructure and gamma prime phase stability of vacuum arc melted modified nickel-based superalloys grade MGA 1400[J]. Materials Testing, 2019, 61(7): 609-617.
- [36] WALSTON S, CETEL A, MACKAY R, et al. Joint development of a fourth generation single crystal superalloy[R]. NASA STI Report Series, 2004.
- [37] FU C L, REED R C, JANOTTI A, et al. On the diffusion of alloying elements in the nickel-base superalloys[A]. Superalloys 2004 [C]. Pennsylvania: Warrendale, 2004.
- [38] WANG W Z, JIN T, ZHAO N R, et al. Effect of cobalt on chemical segregation and solution process in Re-containing single crystal superalloys[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2006(S3): 1 978-1 981.
- [39] REED R C, TAO T, WARNKEN N. Alloys-by-design: application to nickel-based single crystal superalloys[J]. Acta Materialia, 2009, 57(19): 5 898-5 913.
- [40] SHI Q Y, AN N, HUO J J, et al. Different effect of Co on the formation of topologically close-packed phases in Ni-Cr-Mo and Ni-Cr-Re alloys[J]. Metallurgical and Materials Transactions, 2017, 48(11): 5 639-5 648.
- [41] SONG J Y, SATO S, KOIZUMI Y, et al. Effect of cobalt addition on the deformation and recrystallization textures of polycrystalline IN713C nickel based superalloy[J]. Advanced Materials Research, 2014, 922: 711-715.
- [42] YUAN Y, GU Y F, ZHONG Z H, et al. Enhanced strength at intermediate temperatures in a Ni-base disk superalloy with high Co addition[J]. Materials Science and Engineering, 2012, A556(30): 595-600.
- [43] NATHAL M V, MAIER R D, EBERT L J. The influence of cobalt on the tensile and stress-rupture properties of the nickel-base superalloy Mar-M247[J]. Metallurgical Transactions, 1982, A13(10): 1 767-1 774.
- [44] KIM I S, CHOI B G, HONG H U, et al. Anomalous deformation behavior and twin formation of Ni-base superalloys at the intermediate temperatures[J]. Materials Science and Engineering, 2011, A528(24): 7 149-7 155.
- [45] SHENG L Y, YANG F, GUO J T, et al. Anomalous yield and intermediate temperature brittleness behaviors of directionally solidified nickel-based superalloy[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2014, 24(3): 673-681.
- [46] TIAN C G, HAN G M, CUI C Y, et al. Effects of stacking fault energy on the creep behaviors of Ni-base superalloy[J]. Materials & Design, 2014, 64: 316-323.
- [47] TIAN C G, TAO X P, XU L, et al. Effects of stacking fault energy and temperature on creep performance of Ni-based alloy with different Co contents[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2021, 50(10): 3 532-3 537.
- [48] CARON P, DIOGOLENT F, DRAWIN S. Influence of chemistry on the tensile yield strength of nickel-based single crystal superalloys[J]. Advanced Materials Research, 2011, 1 263(278): 345-350.
- [49] CARON P. High γ' solvus new generation nickel-based superalloys for single crystal turbine blade applications[A]. Superalloys 2000 [C]. Pennsylvania: Warrendale, 2000.
- [50] YAMAGATA T, HARADA H, NAKAZAWA S, et al. Alloy design for high strength nickel-base single crystal alloys[A]. Superalloys 1984[C]. Pennsylvania: Warrendale, 1984.
- [51] MURAKAMI H, YAMAGATA T, HARADA H, et al. The influence of Co on creep deformation anisotropy in Ni-base single crystal superalloys at intermediate temperatures[J]. Materials Science and Engineering, 1997, A223(1-2): 54-58.
- [52] YOKOKAWA T, HARADA H, KAWAGISHI K, et al. Advanced alloy design program and improvement of sixth-generation Ni-base single crystal superalloy TMS-238[A]. Superalloys 2020 [C]. Pennsylvania: Warrendale, 2020.
- [53] YUAN Y, KAWAGISHI K, KOIZUMI Y, et al. Creep deformation of a sixth generation Ni-base single crystal superalloy at 800 °C [J]. Materials Science and Engineering, 2014, 608: 95-100.
- [54] WANG W Z, JIN T, JIA J H, et al. Effects of cobalt on creep rupture properties and dislocation structures in nickel base superalloys [J]. Materials Science and Engineering, 2015, A624(29): 220-228.
- [55] 余竹煊, 张洋, 翟娅楠, 等. C、B、Hf 在镍基高温合金中作用的研究进展[J]. 铸造, 2017, 66(10): 1 076-1 081.
- [56] YOON K E, NOEBE R D, SEIDMAN D N. Effects of rhenium addition on the temporal evolution of the nanostructure and chemistry of a model Ni-Cr-Al superalloy II: Analysis of the coarsening behavior[J]. Acta Materialia, 2007, 55(4): 1 159-1 169.

(编辑:刘晨辉)

美利信加快全球化及“一体化压铸”业务布局

近日,美利信接受机构调研时表示,公司从去年开始在北美进行海外布局,进行了项目调研、团队建设、客户沟通等,计划在美国和墨西哥建厂,目前进展比较顺利,已取得重庆当地行政主管部门的备案批文,下一步将在香港及海外设立子公司,开展相关业务。

据介绍,公司已建成重庆、襄阳、东莞 3 大生产基地,目前正在建设第四个生产基地—马鞍山生产基地,主要服务华东客户。马鞍山生产基地共 350 亩,建设规模约 28 万 m^2 ,其中一期建设规模约为 10 万 m^2 ,目前正在建设中,预计明年上半年建成,下半年投产,投产后将提升公司现有产能。

在一体化压铸方面,美利信公司现有一台 70 000 kN、一台 88 000 kN 超大型压铸机,另外还订购了一台 88 000 kN 压铸机,目前量产产品的良品率都在 90% 以上。此外,公司在新能源汽车领域有较多的试制项目,目前在一体化车身的结构件材料的研发上已取得突破,公司会根据未来预判的主流产品持续开发相对应的材料。

(摘自压铸周刊)