

新型钴基高温合金：成分设计、组织性能与应用进展

汪潇^{1,2,4}, 罗国强^{1,2,4,*}, 魏琴琴^{1,2,4}, 戴湘平³, 沈强¹

(1 武汉理工大学 材料复合新技术全国重点实验室, 湖北 武汉 430070)

(2 武汉理工大学 材料科学与工程学院, 湖北 武汉 430070)

(3 广东翔鹭钨业股份有限公司, 广东 潮州 430070)

(4 化学与精细化工广东省实验室潮州分中心, 广东 潮州 430070)

摘要: 传统钴基高温合金因缺乏共格强化相, 其高温性能长期受限。L1₂型 γ' -Co₃(Al, W)相的发现开启了新型钴基高温合金的研究热潮。本文旨在系统综述该领域的最新进展, 从成分设计、制备工艺、组织结构、力学性能及应用现状等维度进行了全面梳理。重点阐述了多元合金化与降密设计策略, 结合典型案例探讨了增材制造技术在抑制偏析与裂纹方面的突破, 并引入强化模型定量分析了 γ' 相特征参数对强度的影响。此外, 深入讨论了改善合金高温氧化与热腐蚀抗力的关键机制。最后, 总结了该类合金在航空发动机热端部件及高温工模具领域的应用进展, 并展望了未来在解决组织稳定性与工程化制备方面的发展方向。

关键词: 钴基高温合金; γ' 相; 增材制造; 强化机制; 环境抗力; 应用进展

中图分类号: TG132.3

文献标识码: A

文章编号:

高温合金是航空航天、能源动力等领域热端部件的关键材料, 其性能直接决定发动机的推重比、工作效率与服役寿命[1,2]。镍基高温合金凭借 γ 基体与 γ' -Ni₃(Al, Ti)强化相的稳定共存, 在过去数十年中占据主导地位。然而, 随着对发动机推力及热效率要求的不断提升, 镍基合金的承温能力已逼近其理论极限(约 1100 °C)[3,4]。与此同时, 在高温、高应力与氧化/热腐蚀共存的复杂服役环境下, 传统镍基合金面临热疲劳性能不足、抗热腐蚀能力有限等严峻挑战[5,6]。相比之下, 钴基高温合金因钴具有更高的熔点(1495 °C)、较低的马氏体相变起始温度及较高的层错能, 具备更优异的热疲劳性能、抗热腐蚀能力与焊接性[7-9]。但长期以来, 传统钴基合金因缺乏类似镍基 γ' 相的共格强化相, 主要依赖固溶强化与碳化物强化, 导致其在 800 °C以上高温强度显著不足, 限制了其在转动件中的应用[9]。2006 年, Sato 团队在 Co-Al-W 体系中首次发现 L1₂有序 γ' -Co₃(Al, W)相, 其与 γ 基体共格、晶格错配度小, 强化机制与镍基 γ' 相高度相似[10]。这一发现填补了钴基合金在沉淀强化机制上的空白, 开辟了“新型钴基高温合金”研究领域, 使其有望突破传统钴基合金的强度瓶颈, 成为下一代航空发动机热端部件的候选材料[9,11]。近年来, 国内学者在新型钴基合金的氧化行为及组织稳定性方面也开展了大量工作, 为该体系的工程化奠定了基础。

随着研究深入, 成分设计从 Co-Al-W 基础体系扩展至多元合金化(Ti, Ta, Ni等), 旨在提升 γ' 相稳定性、体积分数与溶解温度, 并调控晶格错配度[12,13]。为克服 W 元素带来的高密度问题, 低 W/无 W 体系(如 Co-Al-Ti)及轻量化第二相(如 TiC)被广泛探索[14]。制备工艺也从传统熔铸发展为增材制造等先进技术, 实现复杂构件成形与组织精准控制[15-18]。在此过程中, 相图计算、第一性原理与机器学习等计算辅助设计方法, 正逐步成为加速材料研发、理解机理与预测性能的核心手段[19-22]。本文将从成分设计策略、先进制备工艺、微观组织与性能演变、以及典型工程应用四个维度, 系统综述新型钴基高温合金的研究进展, 并重点探讨增材制造技术在克服加工难点中的应用, 展望其未来发展方向。

1 成分设计策略的演变

新型钴基高温合金的核心在于通过成分设计获得高体积分数、高热稳定性且与基体共格的 γ' 强化相, 并平衡基体与晶界性能。初始 Co-Al-W 体系中 γ' 相在 900~1000 °C以上易失稳溶解, 且由于 W 元素的添加, 合金密度普遍偏高(通常>9.3 g/cm³), 这促使研究向多元合金化、降密设计与计算引导三个方向演进。

1.1 γ' 相稳定化与多元合金化

收到初稿日期:

基金项目: 广东省基础与重大基础研究项目资助(项目号 2021B0301030001); 湖北省自然科学基金(项目号 2024AFB733), 国家自然科学基金(项目号 52401163)

作者简介: 罗国强, 男, 1980 年生, 博士, 教授, 武汉理工大学材料复合新技术全国重点实验室, 湖北 武汉 430070, 电话: 027-87509243, E-mail: luogq@whut.edu.cn

Ti、Ta、Nb、V 等元素可部分替代 γ' 相中的 W 与 Al, 形成 $\gamma'-(Co,Ni)_3(Al,W,Ti,Ta)$, 显著提升其溶解温度、抗粗化能力与体积分数[23–25]。研究表明, Ta 与 Ti 在提升 γ' 相稳定性方面效果最为显著[24,26]。如图 1 所示, 对比 9W 基础合金与掺杂后的 8W2Ta、10W2Ti 等合金的微观组织可知, Ta 和 Ti 的加入不仅提高了 γ' 相的体积分数, 还促进了其由不规则形状向规则立方状的转变。这种形貌变化直观地反映了晶格错配度得到了有效调控(趋近于适宜的负错配度)。元素作用强弱顺序通常为 $Ta>Ti>Nb>V$, 这与其在 γ' 相中的分配比及对形成焓的积极影响有关。

此外, 基体稳定元素的作用同样关键。Ni 的加入(通常 20~30 at.%) 可扩大 γ/γ' 两相区, 抑制 Co_3W Laves 相等有害相析出, 显著提升组织稳定性[27–29]。Cr 虽为抗氧化/腐蚀关键元素, 但其过量 (>25 at.%) 会溶解 γ' 相, 故需精确控制[30]。Mo、Re 等元素则主要用于固溶强化 γ 基体, 并能通过降低层错能, 影响变形机制(如促进孪生)。然而, 这些元素的过量添加同样可能促进有害拓扑密堆(TCP)相(如 μ 相、 σ 相)的析出, 需谨慎控制[31]。

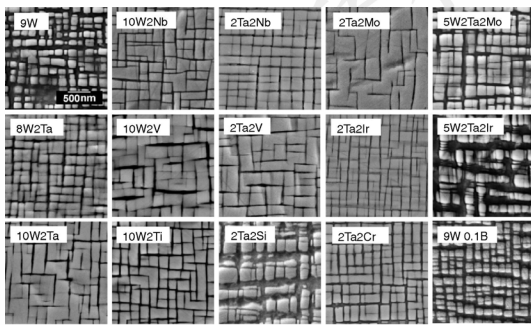


图 1 不同元素掺杂钴基高温合金的 SEM 图[25]

Fig.1 SEM images of cobalt-based superalloys doped with different elements[25]

表 1 主要合金化元素在新型钴基高温合金中的作用 [8, 12, 13, 19, 30, 32 - 37]

Table 1 Functions of main alloying elements in novel cobalt-based superalloys[8,12,13,19,30,32–37]

Category	Elements	Key Functions and Remarks
γ' Formers	Ti, Ta, Nb, V	Enhance γ' solvus, volume fraction, and coarsening resistance. Effectiveness: $Ta \approx Ti > Nb > V$.
Matrix Stabilizers	Ni	Stabilizes the γ/γ' structure (20-30 at.%); suppresses detrimental phases.

Solid Solution Strengtheners	Mo, Re	Strengthen γ matrix. Excess can promote TCP phase formation.
Environmental Resistance	Cr	Forms protective Cr_2O_3 scale. High content (>25 at.%) can dissolve γ' .
Grain Boundary Strengtheners	B, C	Improve grain boundary ductility and creep resistance (<0.1 wt.%).

1.2 降密设计与新型体系探索

W 元素密度高达 19.3 g/cm^3 , 导致 Co-Al-W 基合金密度普遍超过 9.0 g/cm^3 , 难以满足航空发动机对高推重比的需求。为推进轻量化, 研究尝试以 Ti、V 等轻质元素替代 W。例如, Co-9Al-5Ti 合金密度降至约 8.1 g/cm^3 , 其 $\gamma'-Co_3(Al,Ti)$ 相仍具 $L1_2$ 有序结构, 展现出良好潜力[38,39]。更具创新性的思路是引入轻质第二相实现协同强化与轻量化[40]。例如, 通过在 Co-Ni 基体中引入 Ti_2AlC 三元层状碳化物(MAX)相前驱体, 原位分解形成纳米 TiC 颗粒与 γ' 相, 构建“ $\gamma' + TiC$ ”双相强化结构[41]。该策略不仅通过 Orowan 机制提供额外强化, 更因 TiC 低密度 (4.9 g/cm^3) 与完全取代 W, 使合金密度降至 8.0 g/cm^3 以下, 甚至在部分成分中达 6.66 g/cm^3 , 在 $700-900 \text{ }^\circ\text{C}$ 下展现出远高于传统镍基合金 MAR-M247 的比强度[41,42]。

1.3 计算辅助设计与性能预测

为克服传统“试错法”的高成本与长周期问题, CALPHAD 相图计算、第一性原理和机器学习等计算辅助设计方法逐步成为新型钴基高温合金研发的核心推动力, 即: 通过多尺度、多物理场建模, 实现成分—工艺—组织—性能的精准预测与逆向设计。CALPHAD 基于热力学数据库预测多元体系下的相平衡, 是成分设计初期筛选 γ' 相稳定区间、避免有害相析出的有效工具。其优势在于能快速评估不同成分下的固溶线温度、析出相类型与分数, 为热处理工艺制定提供依据。例如, 通过 CALPHAD 可初步确定 Co-Ni-Al-W-Ti-Ta 体系中 γ' 相的稳定成分窗口, 避免 Laves 或 TCP 相的形成。然而, CALPHAD 依赖高质量的热力学数据库, 对尚未充分实验标定的新体系预测精度有限, 且难以捕捉非平衡过程与局部微观结构演化[19]。第一性原理从电子原子层面计算 γ' 相的结合能、反相畴界能、弹性常数等本征性质, 评估不同元素对相稳定性与强化潜力的影响[43,44]。例如, 通过计算 Ta、Ti 替代后 γ' 相的形成焓, 可以有效预测其相对稳定性, 为元素选择提供量子力学依据。其优势在于无需实验参数、可直接揭示微观机制, 但计算资

源消耗大,难以直接处理多元复杂体系或宏观性能。机器学习通过建立“成分—工艺—组织—性能”间的复杂非线性映射,挖掘海量文献与实验数据,实现了新合金性能(如强度、密度、 γ' 相分数、TCP相析出倾向)的高通量虚拟筛选[45,46]。例如,Liu等人利用机器学习模型从数百万成分组合中筛选出高 γ' 相分数、低密度的Co-Ni-Al-W-Ti-Ta成分,极大提升了研发效率。机器学习的优势在于强大的数据驱动预测能力与高效性,但其性能高度依赖数据质量与特征工程,且模型可解释性较弱,难以替代物理机制理解[47]。

三种计算辅助设计方法各有优势:CALPHAD提供热力学基础与相平衡初筛,第一性原理揭示原子尺度机理并为数据库补充本征参数,机器学习在此基础上实现高通量筛选与性能优化。若能利用三者优势形成“热力学筛选—机理验证—数据驱动优化”的研发链条,有望加速经验驱动走向计算引导的设计范式。例如,在开发低W Co-Al-Ti体系时,采用CALPHAD模拟确定相区,再通过第一性原理评估 γ' 相稳定性,最后借助机器学习优化成分,可以高效快速实现高强度与低密度的平衡。

2 先进制备与加工工艺

理想的成分与微观设计需要通过可行的制备与加工路径才能转化为真实的材料与构件。新型钴基高温合金,特别是那些富含高体积分数 γ' 相的合金,因其高温变形抗力大、塑性窗口窄,采用传统技术常面临开裂敏感性高、组织控制难等挑战。近年来,增材制造等先进制备技术的兴起,为克服这些难题带来了革命性的机遇[48]。

2.1 传统制备工艺的优化

目前,实验室级别的新型钴基高温合金锭坯通常通过真空电弧熔炼或真空感应熔炼制备,以确保高纯度和精确的成分控制。对于定向凝固或单晶制备,则需要使用高速凝固法或液态金属冷却等先进的布里奇曼法技术。然而,由于合金在凝固过程中存在较宽的糊状区,以及 γ/γ' 两相区与某些有害相(如 $\text{Co}_3\text{W}(\text{D0}_{19})$ Laves相)的相区接近,使得获得无缺陷、无杂相的定向凝固或单晶试样的工艺窗口非常狭窄,对过程控制要求极高[9,49]。例如,适当提高温度梯度和降低凝固速率,获得较高的温度梯度与凝固速率比值,有助于减少枝晶间距,抑制微观偏析,从而提高凝固组织质量。

铸态或粉末冶金制备的合金通常需要进行热变形(如热轧、热挤压或等温锻造)以破碎枝晶、消除疏松、获得均匀细小的组织。研究表明,新型钴基高温合金在热压缩变形过程中,其流变应力行为强烈依赖于温度与应变速率,通常表现为动态回复和动态再结晶的特征。通过构建热加工图,可以明确合金的失稳区(易发生开

裂或流动局部化)和安全加工区(通常对应动态再结晶机制主导的区域)[50]。例如,对某些Co-Al-W-Ta-Ti合金的研究指出,在应变速率 $0.001\text{--}0.01\text{ s}^{-1}$ 、温度 $1100\text{--}1150\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内,其能量耗散效率最高($\eta > 0.3$),是进行热变形的理想窗口,在此区域内变形可获得均匀的动态再结晶晶粒[51]。其变形机制在低层错能背景下,孪生也可能参与协调变形。热加工图的建立为制定合理的热加工工艺提供了重要理论依据。

2.2 增材制造技术的突破性应用

新型钴基高温合金通常含有高熔点的W、Ta等元素,且 γ' 相体积分率高,导致其在传统铸造和热变形过程中极易产生严重的枝晶偏析和应变时效裂纹。增材制造(AM)技术凭借其极高的冷却速率($10^3\text{--}10^6\text{ K/s}$)和逐层成形的特点,在制备此类难加工合金方面展现出独特的冶金优势[52]。

2.2.1 快速凝固对偏析与裂纹的抑制

AM过程的非平衡凝固特性显著细化了枝晶结构,将一次枝晶间距从铸态的几十微米细化至 $1\text{--}5\text{ }\mu\text{m}$,极大地抑制了W、Ta等溶质元素的宏观偏析[53]。针对传统高强钴基合金在打印过程中易开裂的难题,中科院金属所开发了专用的ZGH688钴基合金。研究表明,通过优化成分中的Al/W/Ti比例,可以有效减少凝固末端低熔点共晶物的形成;结合激光功率与扫描速度的工艺窗口优化,该合金在沉积态实现了无裂纹制备,且展现出优异的抗开裂性能[54]。这证明了通过“成分-工艺”协同设计,完全可以克服钴基合金的打印裂纹敏感性。

2.2.2 独特的非平衡组织与缺陷控制

AM的快速冷却效应使得Al、W、Ti等 γ' 形成元素能够以远超平衡态的浓度固溶于基体中,为后续热处理提供了巨大的析出驱动力。在增材制造状态下,微观组织呈现出明显的层带状特征(见图2),这是逐层熔化与快速凝固留下的典型工艺印记。虽然打印态可能存在微小的气孔与未熔合缺陷,但经热等静压(HIP)处理后,可获得致密化程度接近100%的组织。更为关键的是,这种非平衡组织为后续热处理提供了巨大的析出驱动力。如SLM成形的Co-20Ni-8Al-8W-2Ta合金在沉积态主要为过饱和固溶体,经过 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 以上的时效处理后,可析出体积分数高达60%~70%的纳米级 γ' 相(尺寸 $<100\text{ nm}$) [19]。这种消除缺陷后的致密基体配合“超细晶+高体积分数纳米析出”的精细组织结构,使其在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 下的屈服强度超过 800 MPa ,且延伸率保持在10%以上,实现了强度与塑性的良好匹配。

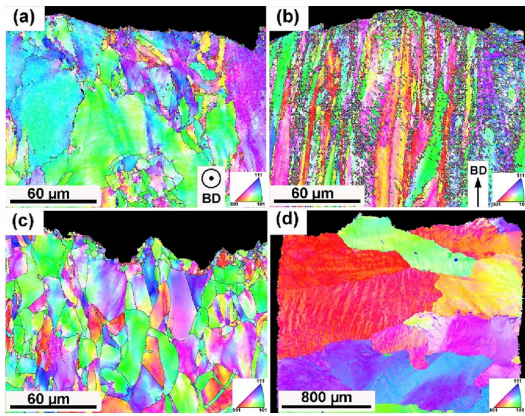


图2 Haynes 188 钴基高温合金断面的反极图: (a) LPBF-H 截面, (b) LPBF-V 截面, (c) 锻态试样, (d) 铸态试样[55]

Fig.2 IPF maps of fracture surfaces for Haynes 188 alloys: (a) LPBF-H section, (b) LPBF-V section, (c) wrought specimen and (d) cast specimen[55]

2.3 热处理路径的精确调控

热处理是调控最终微观组织和性能的关键环节, 对于消除 AM 过程的非平衡效应尤为重要[56,57]。常用的热处理方法如下:

(1) 固溶处理: 在 γ' 相完全溶解温度以下 (通常为 1200-1300°C) 进行固溶处理, 可以溶解铸态或 AM 态析出的不规则 γ' 相, 实现成分均匀化, 并调整晶粒尺寸。对于 AM 成形件, 固溶处理还能有效消除快速凝固带来的残余应力。

(2) 分级时效处理: 这是获得理想 γ' 相形貌和分布的关键。通常采用二级时效制度: 在较高温度 (如 1050-1150°C) 进行初级时效, 形成较粗大的立方状 γ' 相骨架实现高温蠕变性能优化。随后, 在较低温度 (如 700-900°C) 进行二次时效, 促使更细小的球形或立方状 γ' 相在基体通道中析出, 实现多尺度分布的 γ' 相, 达到协同优化强度与塑性的效果[53]。

热处理制度需与制备工艺紧密配合。例如, 对于 AM 成形的构件, 通常需要采用热等静压先行处理 (通常在 γ' 相溶解温度以下进行, 如 ~1200°C/100-200 MPa) 以消除残余孔隙, 然后再进行标准的固溶+时效处理。热等静压处理能够显著提高材料的致密度和疲劳性能。

3 微观组织、力学性能与环境抗力

3.1 微观组织特征与晶格错配度

新型钴基高温合金的微观结构核心是 γ/γ' 两相共格组织, 其形态、尺寸、分布和稳定性是影响性能的关键因素。 γ' 相的形貌 (球形、立方状或筏状) 主要由两相间的晶格错配度 (δ) 决定, 其定义为[20]:

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

式中 $a_{\gamma'}$ 和 a_{γ} 分别为析出相和基体的晶格常数。如

图 1 所示, 未掺杂的 Co-Al-W 合金通常表现为正错配度或近零错配度, γ' 相呈不规则球形。通过添加 Ta、Ti 等大原子半径元素, 可增大 γ' 相晶格常数, 使 δ 趋向于适宜的负值 (通常为 -0.2% ~ -0.5%), 促使 γ' 相转变为规则的立方状, 并在高温蠕变期间形成定向筏化结构, 这对阻碍位错攀移至关重要[27]。

γ' 相的形貌 (立方体、球形或筏化)、尺寸 (从几十纳米到数百纳米)、立方度及体积分数 (可达 70% 以上) 可通过成分和热处理精确调控。例如, 在 CoNi40 基复合材料中, 通过引入 TiC 颗粒, 可观察到 γ' 相尺寸细小 (~47.7 nm) 且分布均匀, 体积分数高达 77.5%, 而 γ 基体通道被限制在极窄的范围内[27]。这种精细的两相结构为位错运动设置了巨大障碍。

除了 γ' 相, 碳化物 (如 TiC、TaC、HfC)、硼化物等第二相的引入是重要的强化补充。通过 MAX 相先驱体 (如 Ti_2AlC) 制备的双相强化合金中, 纳米尺度的 TiC 颗粒与 γ' 强化相及 γ 基体形成半共格界面, 这种界面结构能有效钉扎晶界和相界, 阻碍位错运动并抑制组织粗化, 显著提升合金的高温强度和稳定性。同时, 该类材料通过低密度第二相替代 (TiC 密度仅约 4.93 g/cm³)、微观结构优化 (纳米 TiC 与 γ' 相的协同分布允许减少高密度强化元素的添加量)、MAX 相先驱体特性 (Ti_2AlC 等 MAX 相兼具金属与陶瓷特性, 其层状结构和低密度为轻量化设计提供了基础) 等机制实现了轻量化效果 [26,58,59]。此外, 这些碳化物在晶界的合理分布也有助于改善合金的持久和蠕变性能。

在高温 (通常 > 800 °C) 长期时效或服役过程中, γ' 相的粗化速率 (遵循 LSW 理论, Lifshitz-Slyozov-Wagner 理论) 和向有害拓扑密堆 (TCP) 相 (如 μ 相、 σ 相、Laves 相) 的转变倾向, 是衡量合金组织稳定性和服役可靠性的重要指标。研究表明, 通过 Ta、Ti 和 Ni 的协同添加, 能有效抑制 TCP 相的析出, 显著提升 γ' 相在 1000 °C 以上长达数千小时的长时组织稳定性[26]。然而, Re、W 等元素的过度添加仍会显著增加 TCP 相的析出风险, 需要在成分设计中仔细权衡[60]。TCP 相的析出会消耗基体中的固溶强化元素, 并成为裂纹源, 严重恶化力学性能。

3.2 力学性能与强化机制定量描述

新型钴基高温合金的力学性能优势主要体现在其卓越的高温强度、抗蠕变能力以及独特的动态响应上。

γ' 相的引入使钴基合金的屈服强度实现了数量级式的飞跃。在室温及中高温区间 (~800 °C), 其强度可与先进镍基合金相媲美, 某些优化成分的合金在 1000 °C 仍

能保持 500 MPa 以上的屈服强度[61,62]。强度的主要来源是位错切割有序 γ' 相，需要克服有序强化（形成反相畴界，APB）、共格应变强化（源于晶格错配）和模量强化。这些关键参数，如反相畴界能和层错能，受到合金化元素的显著影响，例如 Ta 和 Ti 的添加被证实能有效提高反相畴界能，从而增强有序强化效果。随着温度升高或 γ' 相尺寸增大，当扩散过程变得活跃或位错难以切割时，位错绕过 γ' 相的 Orowan 机制作用增强。引入的纳米第二相（如 TiC）可提供额外的 Orowan 强化和弥散强化，进一步提升了强度水平。例如，具有“ γ' +TiC”双相结构的 CoNi40 合金在 700 °C和 900 °C均表现出远高于传统 MAR-M247 镍基合金的屈服强度，其强化机制主要为 Orowan 绕过机制主导[41]。根据 Orowan 机制，屈服强度的增量 $\Delta\sigma_{Orowan}$ 可由下式定量描述[63]：

$$\Delta\sigma_{Orowan} = M \frac{0.4Gb \ln(2\bar{r}/b)}{\pi\lambda \sqrt{1-\nu}}$$

式中， M 为泰勒因子（FCC 晶体取 3.06）， G 为剪切模量， b 为伯格斯矢量， ν 为泊松比， \bar{r} 为 γ' 粒子平均半径， λ 为粒子间距。公式表明，通过多元合金化提高 γ' 体积分数（从而减小 λ ）是提升强度的关键。图 3 显示，优化后的钴基合金在 800°C的强度已超越 K447A 等传统镍基合金。

在高温（>850 °C）低应力蠕变条件下，与镍基合金类似，新型钴基合金中的 γ' 相也会发生筏化现象，即立方形的 γ' 相沿垂直于应力轴的方向连接、粗化，形成片层状结构。 γ' 相的筏化行为及其与位错（特别是[110]超点阵位错和[010]超点阵位错）的交互作用，是决定合金蠕变寿命的核心[21]。初始的晶格错配度（ δ ）是驱动筏化的关键参数。通过成分设计调控错配度（例如通过添加 Ta、Ti 等元素使其趋于较小的负值），可以优化筏化速率与形态（形成完整的筏状结构），从而获得最佳的蠕变性能[19]。研究表明，具有良好筏化结构的合金，其蠕变速率在二次蠕变阶段显著降低，表现出优异的抗蠕变能力。

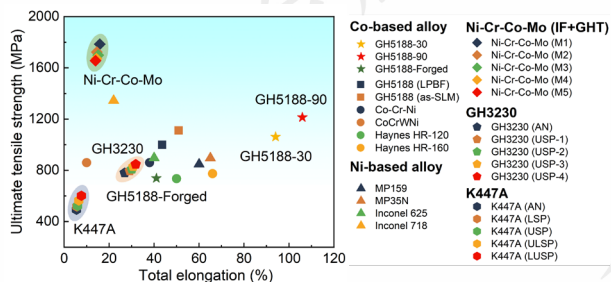


图 3 不同钴基高温合金与镍基高温合金的拉伸力学性能对比图 [64]

Fig.3 Comparison of tensile mechanical properties between different cobalt-based and nickel-based superalloys[64]

3.3 动态加载下的微观组织演变

除了静态力学性能，钴基高温合金在涉及高速切削、冲击等动态加载工况下的微观响应同样引人关注。由于钴基体具有较低的层错能，其高应变速率下的变形机制与镍基合金显著不同，往往表现出独特的微观组织演变特征。实验和模拟研究均揭示，钴基合金的相结构与其动态失效机制密切相关。例如，对双相钴（FCC 和 HCP 相共存）的研究表明，在高温冲击下，HCP 相主导了塑性变形，并有效抑制了 FCC→HCP 的马氏体相变。研究还发现，材料的层裂强度随温度升高而下降，表现出典型的热软化效应，且层裂损伤主要在 FCC 相内形核 [65]。

图 4 展示了 GH5188 钴基高温合金在剧烈塑性变形（切削速度 90 m/min）下的微观结构演变。在切削剪切力的作用下，亚表面层形成了一种由未再结晶粗晶和再结晶细晶构成的“双尺度互锁”微观结构。其中，未再结晶粗晶骨架保留了变形后的原始粗晶特征（平均尺寸 ~36.1 μm ），其内部积累了高密度的位错缠结，提供了强劲的加工硬化能力；而动态再结晶细晶网络沿粗晶晶界及三叉晶界处连续分布（平均尺寸~9.8 μm ），体积分数高达 35.9%）。这种软硬相间的互锁结构有助于协调剧烈塑性变形，抑制裂纹的过早萌生[64]。

进一步的微观表征（见图 5）揭示了其深层变形机理：在动态加载下，钴基合金中被激活了大量交叉的堆垛层错以及形变孪晶。这种以孪生和层错为主导的变形模式，是低层错能材料的典型特征。它不仅通过动态霍尔-佩奇效应阻碍了位错滑移，还通过孪晶界分割晶粒实现了晶粒细化强化[66]。这一机制对于理解新型钴基合金在复杂服役环境下的动态失效行为具有重要的参考价值。

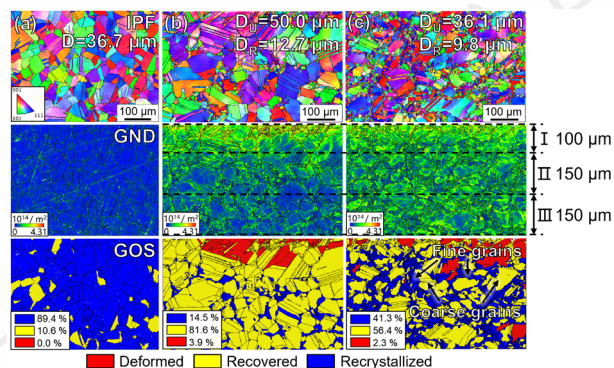


图 4 GH5188 钴基高温合金剧烈塑性变形下的微观结构演变[64] Fig.4 Microstructures of additively manufactured cobalt-based superalloys[64]

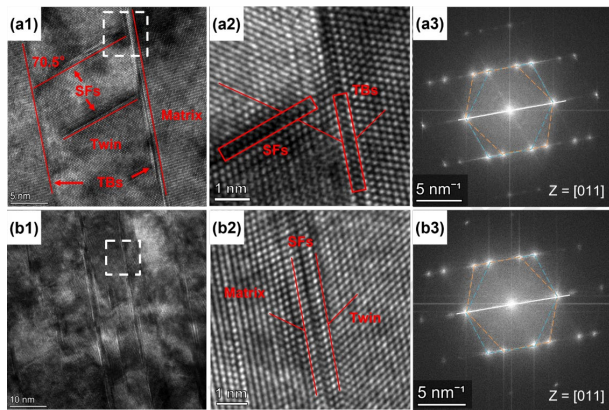


图 5 GH5188 钴基高温合金动态加载后形成的层错和孪晶[66]

Fig.5 Stacking faults and twins formed in cobalt-based superalloys after dynamic loading[66]

3.4 环境抗力: 氧化与热腐蚀的机理

高温氧化与热腐蚀是决定新型钴基合金服役寿命的关键因素, 其抗力取决于氧化膜的完整性及合金本身的热力学特性。

3.4.1 高温氧化行为与活性元素效应

在 900 °C 以上的高温环境下, Co-Al-W 基合金的氧化行为较镍基合金更为复杂。由于难熔元素 W 的存在, 合金倾向于生成挥发性的 WO_3 或疏松的 $CoWO_4$, 阻碍了连续致密 Al_2O_3 保护膜的形成。通常, 氧化膜呈现分层结构: 外层为疏松的 Co_3O_4/CoO , 中间层为 $CoAl_2O_4$ 尖晶石, 仅在内层局部形成不连续的 Al_2O_3 [67]。

为解决这一难题, 除了优化 Al/Cr 比例以促进“第三组元效应”外, 利用活性元素效应是最有效的手段。研究表明, 微量添加稀土元素 (如 0.14 wt.% Ce、Y 或 La) 主要通过两种机制提升抗氧化性。一方面, 稀土离子偏聚在氧化物晶界, 阻碍了 Co/Al 阳离子的向外短路扩散, 迫使氧化膜生长机制转变为氧离子的向内扩散, 从而显著降低氧化速率常数。另一方面, 活性元素促进氧化膜与基体界面形成“楔形”咬合, 大幅改善氧化膜的粘附性, 减少热循环过程中的剥落[67]。例如, 掺杂 Ce 的合金在 900 °C 氧化 100 小时后的增重仅为未掺杂合金的 1/3, 证明了活性元素效应在抑制快速氧化方面的巨大潜力[67]。

3.4.2 抗热腐蚀机理与 Cr 的关键作用

在含硫盐雾环境 (如沉积 Na_2SO_4) 中, 新型钴基合金展现出优于同级镍基合金的先天优势。这主要归因于热力学性质的差异: Co-S 体系的低共熔点 (Co- Co_4S_3 共熔点为 877 °C) 远高于 Ni-S 体系 (Ni- Ni_3S_2 共熔点为 635 °C), 使得钴基合金在高温下不易发生灾难性的液态硫化腐蚀。此外, 硫在面心立方钴基体中的扩散速率显著低于在镍基体中, 进一步延缓了内硫化进程[67,68]。

尽管如此, Cr 含量仍是决定其抗热腐蚀能力, 特别

是抗 II 型低温热腐蚀 (600~800 °C) 和 I 型高温热腐蚀 (800~950 °C) 的关键。Cr 能够形成极高稳定性的 Cr_2O_3 膜, 并能与熔盐反应形成化学性质稳定的铬酸盐 (如 Na_2CrO_4), 有效抑制熔盐对基体的酸/碱性溶解破坏。然而, Cr 是强烈的 γ' 相去稳定元素, 过量添加会急剧降低 γ' 溶解温度并促进有害相析出。因此, 新型钴基合金设计面临“强度-耐蚀”权衡, 通常建议将 Cr 含量精确控制在 15~25 at.% 范围内, 并配合使用 Ta 等元素来改善氧化膜的致密性与酸碱抗力[68]。

4 新型钴基高温合金的典型应用与潜力

尽管新型钴基高温合金的大规模商业化应用尚处于起步阶段, 但凭借其优异的抗热腐蚀性能、良好的铸造与焊接工艺性能, 已在航空航天与工业燃气轮机领域展现出替代部分镍基高温合金的巨大潜力, 部分关键部件已进入试制与验证阶段。

4.1 航空发动机静止部件: 导向叶片与燃烧室

在航空发动机中, 涡轮导向叶片和燃烧室衬套长期处于 900~1000 °C 的高温富氧环境, 且直接承受燃料燃烧产生的硫、钒等杂质腐蚀。传统镍基单晶合金虽然强度高, 但在抗热腐蚀和涂层剥落后的修复性能上存在短板[4]。

新型钴基高温合金 (特别是 Co-Ni-Al-W-Cr 系) 表现出优异的抗热腐蚀/氧化平衡能力。例如, 利用精密铸造技术试制的钴基合金低压涡轮叶片模拟件, 在含硫燃料环境下的抗蚀寿命优于现役镍基合金[69]。此外, 由于新型钴基合金通常不含大量低熔点共晶相, 其焊接裂纹敏感性显著低于镍基合金, 极大地便利了服役后的堆焊修复, 这对降低发动机全寿命周期成本具有重要工程价值。

4.2 工业制造领域: 摩擦搅拌焊工具

除了航空领域, 该类合金在高端制造装备中也发现了独特应用。在对钛合金、高强钢等高熔点金属进行摩擦搅拌焊时, 搅拌头需承受极高的摩擦热 (>1000 °C) 和剧烈的剪切应力。传统的钨钼合金搅拌头成本极高且易发生脆性断裂。

新型 γ' 强化钴基合金凭借其高温强度 (由 γ' 相提供) 和基体的高耐磨性, 成为新一代 FSW 搅拌头的理想材料。初步应用研究表明, 采用沉淀强化钴基合金制备的搅拌头在焊接不锈钢时, 其高温耐磨性能显著优于传统钴基 Stellite 合金, 且使用寿命接近钨钼合金, 但原材料成本大幅降低, 具有广阔的工业应用前景[70]。

4.3 增材制造修复材料

利用新型钴基合金优异的增材制造工艺性能 (抗裂性好), 将其作为“补材”用于修复现役昂贵的镍基单晶

叶片也是一个极具潜力的方向。研究表明,钴基粉末与镍基基体具有良好的冶金相容性,且由于钴基合金的热膨胀系数与镍基接近,修复界面的热应力水平较低,有望解决传统修复材料易开裂的难题[69]。

5 总结与未来展望

新型 γ' 相强化钴基高温合金在过去十余年间取得了显著进展,其成分设计已从基础的 Co-Al-W 体系拓展至多元合金化体系,结合增材制造技术,在高温强度与耐腐蚀性能上展现出替代部分镍基合金的潜力。然而,要实现从实验室到工程应用的跨越,仍需解决长期组织稳定性、制备工艺窗口窄及使役数据匮乏等核心问题。未来的研究建议聚焦于以下四个方向:

(1) 攻克密度与稳定性的矛盾: W 元素虽能显著提升 γ' 相稳定性,但也带来了高密度 ($>9.0 \text{ g/cm}^3$) 与高成本的问题。未来需重点开发 Co-Ni-Al-Ti 等低 W 或无 W 的低密度新体系,并探索 γ' 相与碳化物协同强化的多相微观架构,以实现轻量化与高温强度的平衡。

(2) 深化材料-工艺一体化设计: 针对传统铸造难加工及增材制造过程中的热裂纹与各向异性问题,应建立适用于特定工艺的专用合金成分体系与配套热处理规范。充分利用增材制造的非平衡凝固特性优化微观组织,突破传统制备技术的性能极限。

(3) 加速数据驱动的研发模式: 融合热力学计算、多尺度模拟与机器学习技术,建立“成分-工艺-性能”的定量预测模型。重点解决 TCP 相析出倾向的快速预测问题,高效筛选高稳定性成分。

(4) 完善全寿命服役评价体系: 目前研究多集中于短时力学性能与氧化行为。必须加强在复杂应力-腐蚀耦合环境下的长时蠕变、低周疲劳行为研究,积累工程化设计所需的关键使役数据。

4 参考文献

参考文献 References

- [1] Reed RC. *The superalloys fundamentals and applications*[M],2006
- [2] Zhao Xinbao(赵新宝), Gu Yuefeng(谷月峰), Lu Jintao(鲁金涛), et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J],2015,44(3):768-774
- [3] Zhao Shuangqun(赵双群), Dong Jianxin(董建新), Zhang Maicang(张麦仓), et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J],2005(2):208-211
- [4] Tresa, M, Pollock, et al. *Journal of Propulsion and Power*[J],2006,22(2):361-361
- [5] Caron P, Khan T. *Aerospace Science and Technology*[J],1999,3(8):513-523
- [6] Liu Lirong(刘丽荣), Jin Tao(金涛), Sun Xiaofeng(孙晓峰), et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J],2008(7):1253-1256
- [7] Xiao Yongliang(肖永亮), Guo Yi(郭义), Yao Ge(姚戈), et al. *Chinese Journal of Materials Research*(材料研究学报)[J],1996(3):271-274
- [8] Suzuki A. *Acta Materialia*[J],2008,56(6):1288-1297
- [9] Zhao Yang(赵阳), Wang Lei(王磊), Yu Teng(于腾), et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J],2008(6):1032-1036
- [10] Sato J, Omori T, Oikawa K, et al. *Science*[J],2006,312(5770):90-91
- [11] Mäkinen SK, Nithin B, Chattopadhyay K. *Acta Materialia*[J],2015,85:85-94
- [12] Wang C, Le J, Chen K, et al. *Materials Science and Engineering A*[J],2023,885:145633
- [13] Mäkinen SK, Samanta A, Rohjirunsakool T, et al. *Acta Materialia*[J],2015,97:29-40
- [14] Lü M-T, Li J-L, Sun J-D, et al. *Acta Physica Sinica*[J],2022,71(11):118102
- [15] Wang X, Chen C, Zhao R, et al. *Acta Metallurgica Sinica-English Letters*[J],2022,35(3):501-516
- [16] Rakoczy Ł, Grudzień-Rakoczy M, Cygan R, et al. *Archives of Civil and Mechanical Engineering*[J],2022,22(4):170
- [17] Aydoğan B, Sahasrabudhe H. *Metals*[J],2021,11(11):1717
- [18] Yuan Chao(袁超), Guo Jianting(郭建亭), Wang Yong(王勇), et al. *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J],2000(9):961-965
- [19] Li W, Li L, Antonov S, et al. *Materials & Design*[J],2019,180:107912
- [20] Liu Xingjun(刘兴军), Chen Yuechao(陈悦超), Lu Yong(卢勇), et al. *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J],2020,56(1):1-20
- [21] Feng Qiang(冯强), Lu Song(路松), Li Wendao(李文道), et al. *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J],2023,59(9):1125-1143
- [22] Liu Xili(刘禧莉), Luo Jiahao(罗佳豪), Li Huijun(李会军), et al. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J],2025
- [23] Cao BX, Kong HJ, Ding ZY, et al. *Scripta Materialia*[J],2021,199:113826
- [24] Wang L, Oehring M, Lorenz U, et al. *Scripta Materialia*[J],2018,154:176-181
- [25] Bauer A, Neumeier S, Pyczak F, et al. *Scripta Materialia*[J],2010,63(12):1197-1200

- [26] Zhang Y, Li J, Yu H, *et al.* *Journal of Materials Research*[J],2023,38(3):729–740
- [27] Zhou HJ, Li WD, Xue F, *et al.* Alloying effects on microstructural stability and γ' phase nano-hardness in Co-Al-W-Ta-Ti-base superalloys.In: *Superalloys 2016*[C].,2016:981–990
- [28] Gao B, Wang L, Liu Y, *et al.* *Corrosion Science*[J],2019,157:109–115
- [29] Cao BX, Xu W-W, Yu CY, *et al.* *Acta Materialia*[J],2022,229:117763
- [30] Qian K, Qu S, Shu L, *et al.* *Materials*[J],2022,15(17):5833
- [31] Tomaszewska A, Moskal G, Homa M, *et al.* *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*[J],2025,150(1):123–140
- [32] Shinagawa K, Omori T, Sato J, *et al.* *Materials Transactions*[J],2008,49(6):1474–1479
- [33] Zhang BS, Guan Q, Yu YX, *et al.* *Materials Characterization*[J],2023,205:113342
- [34] Pollock TM, Dibbern J, Tsunekane M, *et al.* *Jom*[J],2010,62(1):58–63
- [35] Lass EA, Sauza DJ, Dunand DC, *et al.* *Acta Materialia*[J],2018(147-):147
- [36] Yan H-Y, Vorontsov VA, Dye D. *Corrosion Science*[J],2014,83:382–395
- [37] Chung D-W, Toinin JP, Lass EA, *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J],2020,832:154790
- [38] Chen Y, Li J, Tang B, *et al.* *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*[J],2015,36(2):127–135
- [39] Wang C, Zhang C, Wang Y, *et al.* *Metals*[J],2021,11(6):933
- [40] Zhang Min(张旻), Ma Chuanchuan(马川川), Xue Chun(薛春), *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J],2024,53(8):2131–2136
- [41] Yang W, Huang X, Wang P, *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J],2025,942:148645
- [42] Baldan R, Da Rocha RLP, Tomasiello RB, *et al.* *Journal of Materials Engineering and Performance*[J],2013,22(9):2574–2579
- [43] Tang Y, Li W, Li C, *et al.* *Metallurgical and Materials Transactions A*[J],2023,54(5):1635–1648
- [44] Chen Y, Wang C, Zhang C, *et al.* *Frontiers in Materials*[J],2022,9:885608
- [45] Bandorf J, Gken M, Neumeier S. *Journal of Materials Science*[J],2025,60(39):18414–18441
- [46] Wang C, Chen X, Chen Y, *et al.* *Frontiers in Materials*[J],2022,9:882955
- [47] Liu P, Huang H, Antonov S, *et al.* *npj Computational Materials*[J],2020,6(1):62
- [48] Li Yingji(李应举), Zhang Kuiliang(张奎良), Zhu Cheng(朱成), *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J],2024,53(8):2152–2155
- [49] Jiang Wenhui(姜文辉), Yao Xiangdong(姚向东), Guan Hengrong(管恒荣), *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J],1998(6):340–343
- [50] Zhang J, Lu W, Lu F, *et al.* *Materials Characterization*[J],2024,215(0):7
- [51] Zhang Bing(张兵), Zhao Fenfen(赵芬芬), Chen Hanfeng(陈韩锋), *et al.* *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J],2021,31(4):11
- [52] Wu Yan(吴寅), Zhang Hao(张浩), Zhu Yuping(朱玉平), *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J],2025,54(12):3097–3104
- [53] Meng Xiang(孟翔), Tian Xiangjun(田象军), Cheng Xu(程序), *et al.* *Chinese Journal of Lasers*(中国激光)[J]
- [54] Yang J, Song W, Wang P, *et al.* *Scripta Materialia*[J],2025:266
- [55] Liu Y, Huang Z, Zhang C, *et al.* *Materials Characterization*[J],2024,211:113880
- [56] Yang Jingyu(杨经雨), Su Jie(苏捷), Tan Liming(谭黎明), *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J],2025,54(5):1299–1306
- [57] Chen Shuang(陈爽), Yang Yanhong(杨彦红), Guo Zhiqiang(郭志强), *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J],2024,53(9):2478–2484
- [58] Kim JM, Park JS, Yun HS. *Strength of Materials*[J],2014,46(2):177–182
- [59] Tong Y, Cai Y, Hu Y, *et al.* *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J],2022,32(7):2266–2275
- [60] Migas D, Liptáková T, Moskal G. *Archives of Metallurgy and Materials*[J],2023
- [61] Hausmann D, Solís C, Freund LP, *et al.* *Metals*[J],2020,10(3)
- [62] Wang Chen(王晨), Wang Xingmao(王兴茂), Yu Hongyao(于鸿焱), *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J],2024,53(1):113–123
- [63] Lv Zhaoping(吕昭平), Jiang Suihe(蒋虽合). 先进金属材料的第二相强化[M].,2016:1183–1198
- [64] Wang X, Luo G, Rao M, *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J],2025,1043:184178
- [65] Chen YT, Cai Y, Chen LZ, *et al.* *Journal of Materials Science*[J],2024,59(15):6537–6550
- [66] Wang X, Luo G, Sun Y, *et al.* *Materials Science and*

- Engineering A*[J],2023,886:145391
- [67] Xu Yangtao(徐仰涛), Xia Tiandong(夏天东), Yan Jianqiang(闫健强), *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J],2011(10)
- [68] Lai Yongjun(来永军), Ning Likui(宁礼奎), Zhao Ling(赵岭), *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J],2024,53(3):748–756
- [69] Liang Li(梁莉), Chen Wei(陈伟), Qiao Xianpeng(乔先鹏), *et al. Journal of Netshape Forming Engineering*(精密成形工程)[J],2018,10(5):102–106
- [70] Liu Xingjun(刘兴军), Wei Zhenbang(魏振帮), Lu Yong(卢勇), *et al. Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J],2023,59(8):969–985

Novel Cobalt-Based Superalloys: Compositional Design, Microstructure-Property, and Application Progress

Wang Xiao^{1,2,4}, Luo Guoqiang^{1,2,4,*}, Wei Qinqin^{1,2,4}, Dai Xiangping³, Shen Qiang¹

(1. State Key Lab of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

(2. School of Materials Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

(3. Guangdong Xianglu Tungsten Co., Ltd, Chaozhou 521000, China)

(4. Chaozhou Branch of Chemistry and Chemical Engineering Guangdong Laboratory, Chaozhou 521000, Guangdong, China)

Abstract: Conventional cobalt-based superalloys are limited in high-temperature properties due to the lack of coherent strengthening phases. The discovery of the $L1_2$ -structured γ' -Co₃(Al, W) phase has initiated the research on novel cobalt-based superalloys. This paper systematically reviews the recent progress in this field, covering composition design, processing techniques, microstructure, mechanical properties, and application status. The compositional strategies, including multi-component alloying and density reduction, are elaborated. Combined with typical cases, the breakthroughs of additive manufacturing technology in suppressing segregation and cracking are discussed. Furthermore, strengthening models are introduced to quantitatively analyze the influence of γ' phase characteristic parameters on strength. In addition, the key mechanisms for improving high-temperature oxidation and hot corrosion resistance are deeply discussed. Finally, the application progress of these alloys in aero-engine hot-end components and high-temperature tools and molds is summarized, and future development directions regarding microstructural stability and engineering fabrication are proposed.

Key words: Cobalt-based superalloy; γ' phase; additive manufacturing; strengthening mechanism; environmental resistance; application progress

Corresponding author: Luo Guoqiang, Ph. D., Professor, State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, P. R. China, Tel: 0086-27-87509243, E-mail: luogq@whut.edu.cn