

# 新型钴基高温合金成分设计的研究进展

张旭明<sup>1,2</sup>, 马庆爽<sup>1,2</sup>, 张海莲<sup>3</sup>, 毕长波<sup>4</sup>,  
张会杰<sup>1,2</sup>, 李会军<sup>5</sup>, 高秋志<sup>1,2</sup>

- (1. 东北大学秦皇岛分校资源与材料学院, 河北 秦皇岛 066004)  
(2. 东北大学 轧制技术及连轧自动化国家重点实验室, 辽宁 沈阳 110819)  
(3. 秦皇岛市道天高科技有限公司, 河北 秦皇岛 066000)  
(4. 东北大学秦皇岛分校控制工程学院, 河北, 秦皇岛 066004)  
(5. 天津大学材料科学与工程学院, 天津 300354)

**摘要:** 传统钴基高温合金的强化机制为固溶强化和碳化物强化, 弱于有序  $\gamma'$  相沉淀强化的镍基高温合金的强化效果, 日本学者发现了有序  $\gamma'$  相强化的 Co-Al-W 系新型钴基高温合金, 其强化效果明显优于传统钴基高温合金。由于新型钴基高温合金具有较传统镍基高温合金更高的承温能力以及更加优异的高温抗蠕变性能和抗氧化性能, 因此被认为是最具潜力的航空发动机热端材料之一, 近年来得到迅速发展。基于国内外学者对新型钴基高温合金的研究成果, 系统总结多种合金元素(如 Ta, Ti, W 和 Nb 等)对新型钴基高温合金组织和性能的影响。在组织方面, 总结合金元素对合金相变温度、 $\gamma'$  相的体积分数及形态、 $\gamma'$  相的尺寸、 $\gamma/\gamma'$  两相晶格错配度和有害相的影响; 在性能方面, 总结合金元素对合金抗氧化性能、力学性能及抗蠕变性能的影响, 以为新型钴基高温合金的成分设计提供参考。最后对新型钴基高温合金成分的高效率设计进行展望。

**关键词:** 钴基高温合金; 成分设计;  $\gamma'$  相; 组织性能; 蠕变

**中图分类号:** TG146.1<sup>+</sup>6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2024)03-0230-08

**引用格式:** 张旭明, 马庆爽, 张海莲, 等. 新型钴基高温合金成分设计的研究进展[J]. 中国材料进展, 2024, 43(3): 230-237.  
ZHANG X M, MA Q S, ZHANG H L, *et al.* Research Progress on Composition Design of Novel Cobalt Based Superalloy[J]. Materials China, 2024, 43(3): 230-237.

## Research Progress on Composition Design of Novel Cobalt Based Superalloy

ZHANG Xuming<sup>1,2</sup>, MA Qingshuang<sup>1,2</sup>, ZHANG Hailian<sup>3</sup>, BI Changbo<sup>4</sup>,  
ZHANG Huijie<sup>1,2</sup>, LI Huijun<sup>5</sup>, GAO Qiuzhi<sup>1,2</sup>

- (1. School of Resources and Materials, Northeastern University at Qinhuangdao, Qinhuangdao 066004, China)  
(2. State Key Laboratory of Rolling and Automation, Northeastern University, Shenyang 110819, China)  
(3. Qinhuangdao Daotian High Technology Co., Ltd., Qinhuangdao 066000, China)  
(4. School of Control Engineering, Northeastern University at Qinhuangdao, Qinhuangdao 066004, China)  
(5. School of Materials Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300354, China)

**收稿日期:** 2021-07-29 **修回日期:** 2021-11-25

**基金项目:** 国家自然科学基金钢铁联合研究基金重点项目(U1960204);  
国家自然科学基金面上项目(51871042, 52171107);  
中央高校基本科研业务费专项资金项目(N2023026)

**第一作者:** 张旭明, 男, 1998 年生, 硕士研究生

**通讯作者:** 高秋志, 男, 1981 年生, 副教授, 硕士生导师,

Email: neuqgao@163.com

马庆爽, 女, 1989 年生, 讲师, 硕士生导师,

Email: maqsneu@163.com

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202107062

**Abstract:** The strengthening mechanism of traditional cobalt-based superalloys is solid solution strengthening and carbide strengthening whereas, both solid solution strengthening and carbide strengthening are weaker than that of nickel-based superalloys with ordered  $\gamma'$  precipitation. Japanese scholars discovered a novel type of Co-Al-W superalloys with ordered  $\gamma'$  phase strengthening, and its strengthening effect is significantly better than that of traditional cobalt-based superalloys. Compared with traditional nickel-based superalloys, the novel cobalt-based superalloys have higher temperature capability, more excellent high temperature creep resistance and oxidation resistance, therefore, the novel cobalt-based superalloys are considered to be the

most potential aeroengines hot side materials and have developed rapidly in recent years. In this review, based on the research results of the novel cobalt-based superalloys by scholars at home and abroad, the effects of various alloying elements (such as Ta, Ti, W, Nb and so on) on the structure and properties of novel cobalt-based superalloys were systematically summarized. In terms of microstructure, the effects of alloying elements on transformation temperature, volume fraction and morphology of  $\gamma'$  phase, the size of  $\gamma'$  phase, the lattice misfit of  $\gamma/\gamma'$  two phase and the harmful phase were summarized. Meanwhile, in terms of properties, the effects of alloying elements on oxidation resistance, mechanical property and creep resistance of the alloy were also discussed, it is expected to provide reference for the composition design of novel cobalt-based superalloys. Finally, the high efficiency design of novel cobalt-based superalloys are prospected.

**Key words:** Co-based superalloy; composition design;  $\gamma'$  phase; microstructure and properties; creep

## 1 前言

高温合金是指能够在 600 ℃ 以上的高温环境下正常工作, 承受较为复杂的机械应力, 具有稳定性的同时又高合金化的金属材料<sup>[1]</sup>。常见的高温合金有铁基、镍基和钴基 3 种, 高温合金具有组织稳定、强度高、抗氧化性好以及抗蠕变性能优良等特点, 目前广泛应用于能源动力、航空航天等领域<sup>[2-4]</sup>。随着对高温合金性能要求越来越高, 提高高温合金的承温能力尤为重要<sup>[5]</sup>。

航空发动机和燃气轮机中应用最成功的是镍基高温合金, 由于熔点的限制导致其承温能力的提升极为有限, 因此开发承温能力更高的新型高温合金是未来该领域的重点研究方向<sup>[6]</sup>。沉淀强化型钴基高温合金即新型钴基高温合金, 相比镍基高温合金具有更加优异的抗蠕变性能、抗腐蚀性能、耐磨性以及更高的熔点<sup>[7]</sup>, 开发潜力大, 应用前景广阔<sup>[8]</sup>。实验证明, 诸多合金化元素(如: Al, Ta, Ni 等)能够提高钴基高温合金强化相的稳定性。目前关于合金元素对钴基高温合金组织和性能影响的研究相对独立, 部分常见合金元素对钴基高温合金组织和性能的影响还尚未形成统一认识。本文系统总结了 Ni, Ti, Mo 和 Cr 等常见合金化元素对新型钴基高温合金组织性能的影响, 以期为新型钴基高温合金的进一步成分设计和组织调控提供参考, 并对该合金成分的设计进行了展望。

## 2 新型钴基高温合金概述

2006 年, Sato 等<sup>[9]</sup>开发了具有  $L1_2$  结构  $\gamma'$ -Co<sub>3</sub>(Al, W) 强化相的新型 Co-Al-W 系高温合金, 该合金的固、液相线温度比镍基单晶高温合金高 100~150 ℃<sup>[10-12]</sup>。相比常规镍基高温合金, 新型 Co-Al-W 系高温合金具有更强的各向异性<sup>[13]</sup>, 相关研究也表明 Co-Al-W 基新型高温合金的机械性能较为优异<sup>[14-17]</sup>; 但是  $\gamma/\gamma'$  两相区过窄<sup>[9, 18]</sup>、 $\gamma'$  相的高温稳定性低<sup>[19-21]</sup> 以及合金密度大等特点限制了该合金在航天工业中的应用。因此在提高新型钴基高温合金相稳定性的同时如何降低其质量密度是当前研究的重要问题<sup>[22]</sup>。

钴基高温合金中常见相的晶体学参数如表 1 所示<sup>[5, 23]</sup>。新型钴基高温合金的组织主要由  $\gamma$ -Co 基体相和  $\gamma'$ -Co<sub>3</sub>X (X=Al, Ti 和 Ta 等) 两相组成。其中,  $\gamma$ -Co 是面心立方(fcc)的相, 高温下 fcc 结构的 Co 较为稳定。经热处理后的  $\gamma'$  相主要呈立方结构, 但是由于晶格错配度的改变也可能呈球状<sup>[24]</sup>。一方面, 固溶元素含量越高, 固溶强化的效果也越显著, Mo 和 Ni 等合金化元素可以提高  $\gamma'$  相的溶解温度<sup>[9, 10, 15, 25-27]</sup>; 但另一方面, 过量的合金化元素会导致有害二次相如  $\beta$ -CoAl、 $\chi$ -Co<sub>3</sub>W 和  $\mu$ -Co<sub>7</sub>W<sub>6</sub> 等在基体中析出, 降低合金的组织稳定性。

表 1 钴基高温合金中常见相的晶体学参数<sup>[5, 23]</sup>

Table 1 Crystallographic parameters of common phases in cobalt based superalloy<sup>[5, 23]</sup>

Phase	Structure symbol	Example
$\varepsilon$	A3	Co
$\gamma$	A1	Co
$\gamma'$	$L1_2$	Co <sub>3</sub> (Al, W)
$\mu$	D8 <sub>5</sub>	Co <sub>7</sub> W <sub>6</sub>
$\beta$	B2	CoAl
$\eta$	D0 <sub>24</sub>	Ni <sub>3</sub> Ti
$\chi$	D0 <sub>19</sub>	Co <sub>3</sub> W

## 3 合金化元素对新型钴基高温合金物理性能及组织的影响

### 3.1 合金化元素对新型钴基高温合金相变温度及密度的影响

高温合金相变温度的高低决定了合金承温能力的大小。合金相变温度越高, 承温能力自然也就越高。Lass<sup>[28]</sup>利用 CALPHAD 热力学数据库探究了 Ni 元素对新型钴基高温合金的影响机理, 结果表明, 由于 Ni 元素倾向分布在  $\gamma'$  相中从而提高了  $\gamma'$  相的溶解温度, 同时也扩大了 Co-Al-W-Ni 系新型钴基高温合金高温下稳定的  $\gamma/\gamma'$  两相区。Chen 等<sup>[22]</sup>测量了分别添加多种合金化元素后的 Co-5Al-14V-2X 四元合金相变温度, 如图 1 所示, Ti, Nb 和 Ta 等合金化元素可显著提高  $\gamma'$  相溶解温度, 而 Cr 元

素增加了  $\gamma'$  相中 Cr 原子与近邻原子的结合能, 导致  $\gamma'$  相的生成能增加, 使  $\gamma'$  相的溶解温度降低<sup>[29]</sup>。

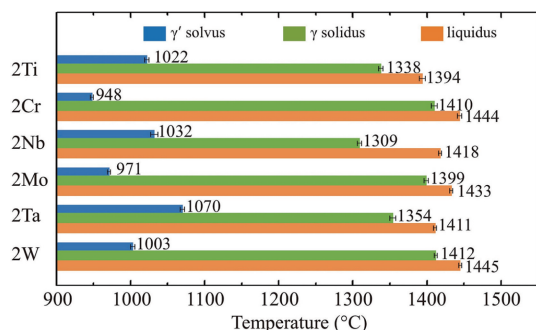


图 1 Co-5Al-14V-2X 四元合金的  $\gamma'$  相溶解温度、固相线温度和液相线温度<sup>[22]</sup>

Fig. 1  $\gamma'$  solvus, solidus and liquidus temperatures of the Co-5Al-14V-2X quaternary alloys<sup>[22]</sup>

Jin 等<sup>[30]</sup>利用第一性原理计算了  $\text{Co}_3(\text{Al}, M)$  ( $M = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Zr}, \text{Nb}, \text{Mo}, \text{Hf}, \text{Ta}$  和  $\text{W}$ ) 化合物的稳定性和力学性能, 研究发现, 大多数化合物都具有比较好的稳定性, Al 是稳定  $\text{L}_{12}$  结构的重要元素。各种成分的钴基合金以及 Mar-M-247 镍基合金的相变温度如图 2 所示<sup>[15, 22, 31-34]</sup>。诸多新型钴基高温合金的相变温度高于传统镍基高温合金, 尤其是含有难熔合金化元素的新型钴基高温合金, 如 Co-9Al-9W、Co-5Al-14V 等。这是因为 Ti, Nb, Ta 和 W 等难熔合金化元素的加入在新型钴基高

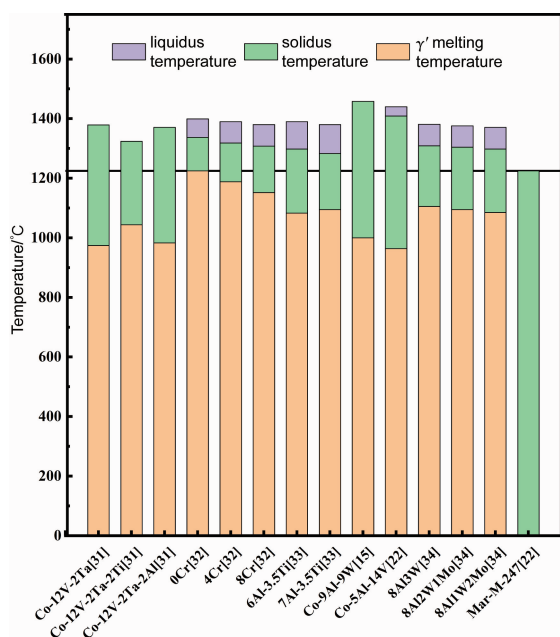


图 2 基于文献整理的各种钴基合金的  $\gamma'$  相溶解温度、固相线温度和液相线温度<sup>[15, 22, 31-34]</sup>

Fig. 2  $\gamma'$  solvus, solidus and liquidus temperatures of various Co-based alloys based on literature reviews<sup>[15, 22, 31-34]</sup>

温合金中形成了高熔点的化合物, 同时作为强  $\gamma'$  相形成元素, 提高了  $\gamma'$  相的体积分数, 从而实现了强化效果<sup>[26]</sup>。通常认为, 高的  $\gamma'$  相溶解温度是提高高温合金服役温度的基础。

低密度同样是高温结构材料不断追求的目标之一。图 3 为各种钴基高温合金的密度<sup>[22, 33, 35-39]</sup>。难熔元素的加入导致新型钴基高温合金密度大幅上升, 其中 Co-9Al-9.8W 高温合金密度最高, 可达  $9.82 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , 这是其较高的含 W 量导致的。实验证明, 其他合金化元素 (Mo, Cr, V 和 Ti 等) 代替 W 元素后, 合金密度大幅下降, 甚至可与传统镍基高温合金媲美。

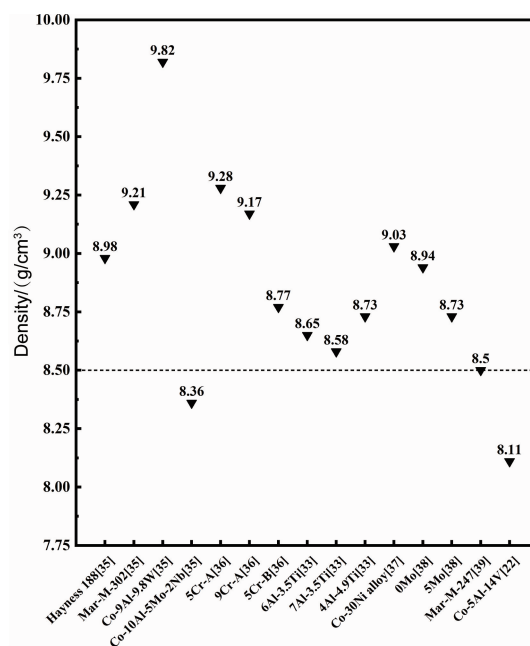


图 3 基于文献整理的各种钴基高温合金的密度<sup>[22, 33, 35-39]</sup>

Fig. 3 Density of various Co-based superalloys based on literature reviews<sup>[22, 33, 35-39]</sup>

### 3.2 合金化元素对新型钴基高温合金中 $\gamma'$ 相体积分数的影响

合金中  $\gamma'$  相的体积分数主要由合金化元素向  $\gamma'$  相的分配决定, 较高的  $\gamma'$  相体积分数使合金具有更优异的力学性能<sup>[40]</sup>。Chen 等<sup>[22]</sup>和 Makineni 等<sup>[41]</sup>对不同 Ni 含量的新型钴基高温合金中的  $\gamma'$  相体积分数进行了统计, 发现  $\gamma'$  相的体积分数随着 Ni 元素含量的增加大幅提升。Cr 元素含量增加会降低  $\gamma'$  相的体积分数, Cr 在合金中倾向于分布在  $\gamma$  相基体中<sup>[42]</sup>, 同时大量 Cr 元素会导致合金中有害第二相的析出, 从而消耗大量其他合金化元素, 使  $\gamma'$  相体积分数降低。Ta, Ti 和 Nb 等作为强  $\gamma'$  相形成元素, 在合金中分布于  $\gamma'$  相之中, 其含量增加可增加  $\gamma'$  相的体积分数; 而 Mo 元素在  $\gamma/\gamma'$  两相之间接近平均分



配,对合金中 $\gamma'$ 相体积分数的影响较小<sup>[22, 23, 43-45]</sup>。Wang等<sup>[46]</sup>通过第一性原理计算发现Ru, Rh, Pd, Ir和Pt元素倾向于占据 $\text{Co}_3\text{Ta}$ 中的Co位,而Re元素倾向于占据 $\text{Co}_3\text{Ta}$ 中Ta的位置,从而提高 $\gamma'$ 的相体积分数。应该明确的是,较大的 $\gamma'$ 相体积分数可增大位错运动的阻力,从而使得合金的瞬时拉伸强度和持久强度提高。

### 3.3 合金化元素对新型钴基高温合金中 $\gamma/\gamma'$ 相晶格错配度的影响

新型钴基高温合金中 $\gamma'$ 相的形态由界面自由能和错配应变能两方面因素共同决定。界面自由能与错配应变能之和越小, $\gamma'$ 相的形态越稳定。一般来说,界面自由能与错配应变能分别与界面面积和 $\gamma/\gamma'$ 相的晶格错配度有关,晶格错配度绝对值越大,错配应变能越大<sup>[47]</sup>。新型钴基高温合金中晶格错配度一般为正值,当晶格错配度较小时, $\gamma'$ 相的形态由界面自由能主导,体积相同时球体的表面积最小,故 $\gamma'$ 相倾向于呈球状;当晶格错配度较大时, $\gamma'$ 相的形态由错配应变能主导,由于金属弹性一般呈各向异性,故 $\gamma'$ 相倾向于呈立方状。晶格错配度 $\delta$ 可定义为<sup>[41]</sup>:

$$\delta = \frac{2(a_{\gamma'} - a_{\gamma})}{a_{\gamma'} + a_{\gamma}} \quad (1)$$

其中, $a_{\gamma'}$ 和 $a_{\gamma}$ 分别为 $\gamma'$ 相和 $\gamma$ 相的晶格常数。Ni元素使 $\gamma'$ 相的晶格常数变小,导致晶格错配度减小,促使 $\gamma'$ 相球化。在含W钴基高温合金中添加Cr元素,由于Cr原子占据W原子的位置,导致合金晶格错配度减小而使 $\gamma'$ 相趋于球状<sup>[48, 49]</sup>。Gao等<sup>[50]</sup>研究了不同成分钴基高温合金时效后的晶格错配度(图4),发现Cr元素的加入降低了合金的晶格错配度。Ti是钴基高温合金中 $\gamma'$ 相形成元素之一,会增大 $\gamma/\gamma'$ 两相的晶格错配度进而使合金中 $\gamma'$ 相倾向于呈立方状。Ta原子掺杂会引起更大的晶格畸变,所以Ta元素对晶格错配度增加的贡献要大于Ti元素<sup>[51]</sup>。Hf也可以增大合金中 $\gamma/\gamma'$ 相的错配度,因此同样有利于改善合金强度<sup>[52]</sup>。一般来说,合金化元素的原子半径与Co原子半径相差越大,引起的

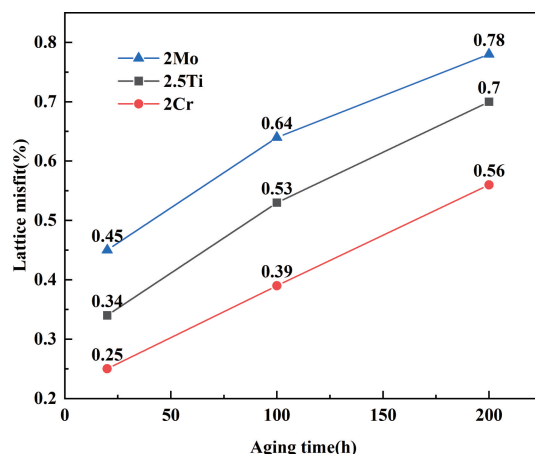


图4 利用XRD测量的 $\gamma/\gamma'$ 两相之间的晶格错配度<sup>[50]</sup>

Fig. 4 Lattice misfit between the  $\gamma$ - and  $\gamma'$ -phases measured by high-energy synchrotron X-ray diffraction<sup>[50]</sup>

晶格畸变越大,越会导致合金晶格错配度的提高,从而使 $\gamma'$ 相越倾向于呈立方状。

Zenk等<sup>[49]</sup>发现提高 $\gamma/\gamma'$ 两相界面处的晶格畸变,能够有效阻碍合金变形过程中位错的运动,提高合金力学性能。凡是能够增大 $\gamma'$ 相晶格常数的合金元素(如Nb, Ti和Ta等),都能增加 $\gamma'$ 相周围的共格应变,起到强化作用。但错配度太大会降低高温下 $\gamma'$ 相的稳定性,容易聚集长大从而松弛弹性应力<sup>[52]</sup>。晶格错配度越小的 $\gamma'$ 相则具有更高的高温稳定性,因而此类合金的抗蠕变性能也更加优异<sup>[53]</sup>。

### 3.4 合金化元素对新型钴基高温合金中 $\gamma'$ 相尺寸的影响

影响 $\gamma'$ 相尺寸和长大的因素主要有合金元素的扩散、晶格错配度、弹性模量等, $\gamma'$ 相的尺寸大小对合金的性能也具有至关重要的影响,一般来说 $\gamma'$ 相的尺寸越小,分布越弥散,合金的性能越好<sup>[54]</sup>。不同含量的合金组织如图5所示,Chen等<sup>[22]</sup>研究统计了不同Ni质量分数(10, 20, 30)的合金组织中 $\gamma'$ 相的平均尺寸分别为 $(324 \pm 74)$ ,  $(425 \pm 150)$ 和 $(496 \pm 153)$  nm,发现随着Ni含量的增加 $\gamma'$ 相出现了明显的粗化现象。

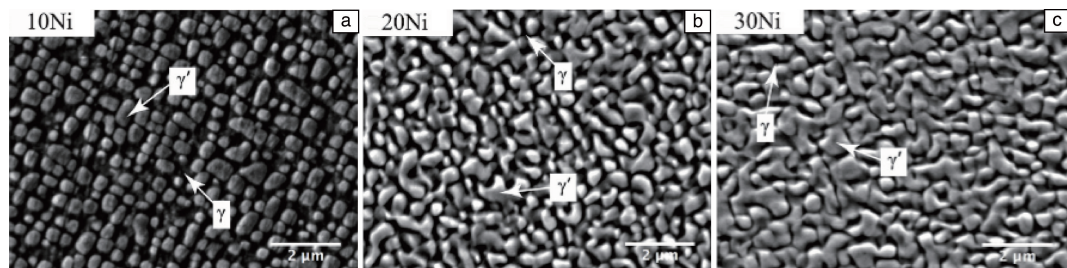


图5 Co-xNi-8Al-12V合金在900℃固溶退火处理72h后的SEM照片<sup>[22]</sup>: (a)  $x=10$ , (b)  $x=20$ , (c)  $x=30$

Fig. 5 Field emission scanning electron microscope images of Co-xNi-8Al-12V quaternary alloys annealed at 900 °C for 72 h after solution annealing treatment<sup>[22]</sup>: (a)  $x=10$ , (b)  $x=20$ , (c)  $x=30$



Gao 等<sup>[50]</sup>对  $\gamma'$  相的尺寸统计结果显示,  $\gamma'$  相的平均尺寸随 Ti 元素含量的增加而增加。Ti 原子在合金中的扩散速率比 Al 原子更快, 降低了两相之间的界面能导致  $\gamma'$  相生长的驱动力增大。Cr 和 Mo 元素都能促进合金中  $\gamma'$  相的粗化, 且 Mo 元素的影响更大。Pandey 等<sup>[47]</sup>认为 Lifshitz-Slyozov-Wagner (LSW) 模型仅适用于含 Ti 量较低的高温合金。一般来说,  $\gamma'$  相的长大分为 2 个过程, 在时效时间较短即时效初期,  $\gamma'$  相依靠原子的扩散进行生长; 在时效时间较长即时效后期,  $\gamma'$  相主要依靠互相合并进行长大<sup>[44, 55]</sup>。

### 3.5 合金化元素对新型钴基高温合金中 $\mu$ 相和 $\eta$ 相的影响

$\mu$  相是一种主要由 2 种不同大小的金属原子构成的拓扑密排相, 其结构为  $D8_5$  结构。作为一种硬脆相,  $\mu$  相可能会成为裂纹的形核位置和拓展通道<sup>[38]</sup>,  $\mu$  相析出的同时会消耗大量的合金元素, 减弱合金固溶强化及沉淀强化作用。有害相一般在晶界析出, 但当 Cr 元素的含量足够高时, 有害相也会在晶粒内部析出, 从而强烈

降低合金力学性能。图 6 为不同新型钴基高温合金的显微组织照片。可以发现, Cr 元素含量的增加导致 W 元素在  $\gamma$  相和  $\gamma'$  相中的溶解度降低, 促进  $\mu$  相的沉淀析出<sup>[32, 36, 44]</sup>。同时有文献表明, Ni 元素能够提高合金的组织稳定性, 有效减少  $\mu$ -Co<sub>7</sub>W<sub>6</sub> 有害相的析出, 提高合金的力学性能<sup>[56]</sup>。

$\eta$  相是一种具有  $D0_{24}$  结构的有害相, 与  $\mu$  相类似, 倾向于在晶界析出减弱强化作用, 会对合金性能产生不良影响<sup>[23]</sup>。郭建亭<sup>[57]</sup>认为, Al/Ti 原子数比值是合金中能否形成  $\eta$  相的决定性因素, 同时 Al+Ti 含量和 Al/Ti 原子数比值也是影响合金中  $\gamma'$  相体积分数和  $\gamma'/\gamma$  两相晶格错配度的关键因素, 一般地, Al+Ti 含量越高  $\gamma'$  相体积分率越高,  $\gamma'/\gamma$  两相晶格错配度也越高; Al/Ti 原子数比值越高,  $\gamma'$  相体积分率越高,  $\gamma'/\gamma$  两相晶格错配度越低。因此要严格控制合金 Al+Ti 含量和 Al/Ti 原子比, 避免  $\eta$  相的析出对合金组织稳定性和力学性能产生不良影响, 同时保证钴基合金具有较高的  $\gamma'$  相体积分数和较宽的加工窗口。

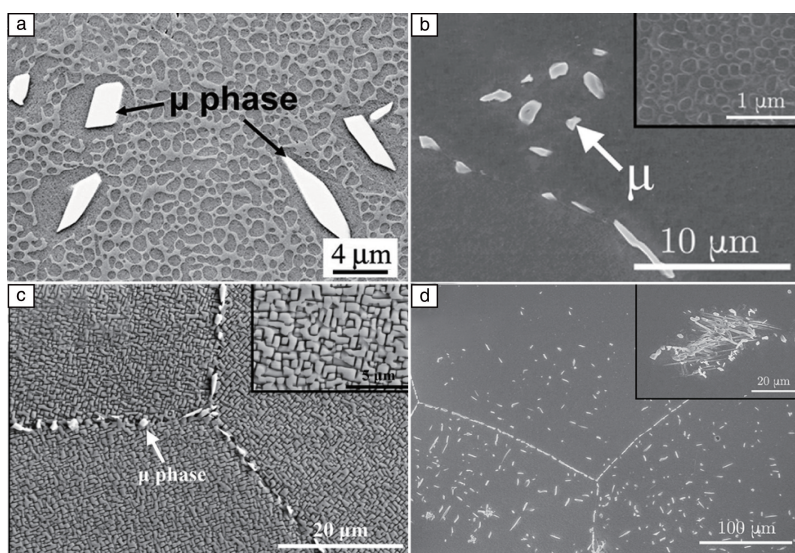


图 6 不同 Cr 含量合金固溶处理后的 SEM 照片: (a) 9Cr-A 合金<sup>[36]</sup>, (b) 12Cr 合金<sup>[44]</sup>, (c) 8Cr 合金<sup>[32]</sup>, (d) 12Cr 合金<sup>[44]</sup>

Fig. 6 SEM images of alloys with different Cr contents after solution treatment: (a) 9Cr-A alloys<sup>[36]</sup>, (b) 12Cr alloys<sup>[44]</sup>, (c) 8Cr alloys<sup>[32]</sup>, (d) 12Cr alloys<sup>[44]</sup>

## 4 合金化元素对合金性能的影响

### 4.1 合金化元素对钴基高温合金抗氧化性、抗热腐蚀性的影响

抗氧化性和抗热腐蚀性也是衡量合金高温性能好坏的一项重要指标<sup>[58, 59]</sup>。在新型钴基高温合金中, Al 除稳定  $\gamma'$  相外, 还能在合金表面形成致密的  $Al_2O_3$  氧化薄膜来提高合金的抗氧化性<sup>[60]</sup>。但 Ti 的存在会引入空位, 降

低  $Al_2O_3$  的热力学稳定性, 从而降低合金的抗氧化性。Chung 等<sup>[32]</sup>证实 Cr 降低了合金的氧化层厚度, 随着 Cr 浓度的增加, 更薄的氧化层足以形成耐氧化的表面 (图 7)。同时有实验证明较高的 Cr 含量有助于形成结构致密的  $Cr_2O_3$  和  $Al_2O_3$ , 阻止 O 进一步扩散到基体中<sup>[23]</sup>。

Cr 元素与 Al 元素可以协同作用加速  $Al_2O_3$  的形成, 即降低形成  $Al_2O_3$  层所需的临界 Al 浓度<sup>[36, 61]</sup>。合金表面致密的  $Al_2O_3$  和  $Cr_2O_3$  氧化层阻断 O 向基体的扩散, 提

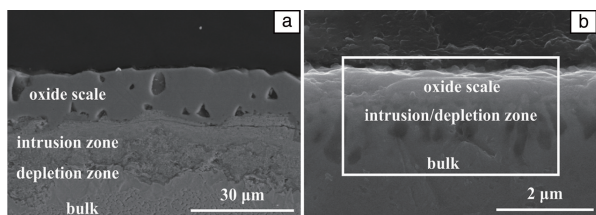


图7 不同合金的氧化层截面组织照片<sup>[32]</sup>: (a) L24-0Cr 合金, (b) L24-12Cr 合金

Fig. 7 Micrographs of oxide layer structure of different alloys<sup>[32]</sup>: (a) L24-0Cr, (b) L24-12Cr alloys

高合金的抗氧化性。Chen 等<sup>[42]</sup>发现 6Cr 钴基高温合金并没有优异的抗氧化性, 因为合金中  $\gamma'$  相的体积分数减小导致  $\gamma$  相基体优先氧化, 适当高的  $\gamma'$  相体积分数也能提高合金抗氧化性。Ni 元素能够促进  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  的生长及延缓合金的结节性氧化, 提高合金的抗氧化性能<sup>[62]</sup>。此外, Ta 的添加也被证实能在一定程度上提高合金的抗热腐蚀性能<sup>[52]</sup>。

#### 4.2 合金化元素对新型钴基高温合金力学性能及抗蠕变性能的影响

作为结构构件的物质基础, 结构材料的性能直接影响到构件能否满足使用要求, 因此结构材料的设计往往对其力学性能提出要求。图 8 为 Makineni 等<sup>[41]</sup>测试的 Co-10Al-5Mo-2Nb 和 Co-30Ni-10Al-5Mo-2Nb Co 基高温合金的拉伸性能, 2 种合金依靠高  $\gamma'$  相含量, 室温下强度达到了 800 MPa, 超过了诸多含 W 钴基高温合金。W 能够引起明显的晶格膨胀, 阻止位错运动, 同时提高  $\gamma'$  相的体积分数, 提高合金强度。Mo 元素在钴基高温合金中易

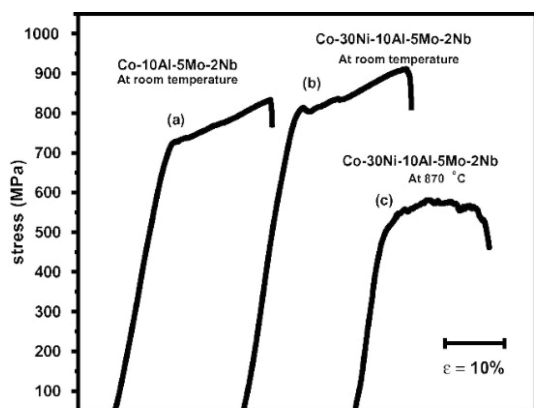


图8 不同 Co 基高温合金在不同条件下的拉伸应力-应变曲线<sup>[41]</sup>: (a) 室温下 Co-10Al-5Mo-2Nb, (b) 室温下 Co-30Ni-10Al-5Mo-2Nb, (c) 870 °C 时 Co-30Ni-10Al-5Mo-2Nb

Fig. 8 Tensile stress-strain curves of different Co-based alloys at different conditions<sup>[41]</sup>: (a) Co-10Al-5Mo-2Nb at room temperature, (b) Co-30Ni-10Al-5Mo-2Nb at room temperature, (c) Co-30Ni-10Al-5Mo-2Nb at 870 °C

与 C 形成大量的 MoC 碳化物, 细小弥散的碳化物也可以改善合金的力学性能, 同时也在一定程度上达到细晶强化的效果。Ti 会增大  $\gamma'$  相的粗化速率, 对合金力学性能产生不利影响, 但 Bocchini 等<sup>[63]</sup>证明 Ti 提高了合金的高温强度, 这说明  $\gamma'$  相体积分数增大对合金的强度提升效果超过了组织粗化带来的负面影响。在 Co-Al-W 基合金中, 少量的 B 元素能够促进富 W 硼化物在晶界的析出, 起到晶界强化的作用, 有利于提高合金的力学性能<sup>[64]</sup>。

高温合金需要在高温环境下长时间服役, 因此要求它具有优异的抗蠕变性能。蠕变是指在恒应力或载荷下所发生的缓慢而连续的塑性变形, 关于蠕变的研究对高温合金具有非常重要的意义。可通过探究合金化元素对新型钴基高温合金抗蠕变性能的影响及其机理进而对它进行针对性的设计。Cr 元素含量的增加显著增大了蠕变最小稳态应变速率<sup>[65]</sup>, Povstugar 等<sup>[66]</sup>认为当合金中加入 Cr 元素以后会生成有害的二次相并改变合金的堆垛层错能, 恶化合金的抗蠕变性能, 而 Ni 能够部分抵消 Cr 对合金抗蠕变性能的恶化<sup>[44]</sup>。W 和 Nb 元素均能够强烈降低  $\gamma$  相基体的堆垛层错能, 有效改善高温合金的抗蠕变性能。得益于晶界强化的作用, 含 B 合金拥有较其他合金更优异的抗蠕变性能。在 Co-Al-W 基合金中加入 Ta 元素能够明显提高合金的蠕变寿命, 但与其他元素如 Si 和 Mo 等同时存在时会析出大量金属间化合物, 降低合金抗蠕变性能<sup>[67]</sup>。

在合金蠕变的过程中, 经常出现  $\gamma'$  相的定向粗化, 通常称之为筏化<sup>[66, 68-70]</sup>。钴基高温合金一般表现出正晶格错配, 在压缩状态下  $\gamma'$  相会在所施加压应力的垂直方向与拉应力的平行方向发生筏化<sup>[71]</sup>。如图 9 所示, 0Cr 和 4Cr 合金中的  $\gamma'$  相出现了筏化现象。8Cr 合金没有发生筏化是因为大量 Cr 原子占据 W 原子的晶格后降低了晶格错配度, 导致  $\gamma'$  相缺乏各向异性的应力场, 进而使筏化的驱动力减小<sup>[44]</sup>。

## 5 结 语

高温合金不仅是航空发动机的重要材料, 也是能源、化工领域高温耐蚀部件的重要材料。新型钴基高温合金具有比镍基高温合金更高的  $\gamma'$  相溶解温度和熔点, 但  $\gamma'$  相的高温稳定性还有待提高。本文主要针对不同合金化元素对新型钴基高温合金组织性能的影响做了总结梳理。Ni 能够有效提高合金性能, 但过量的 Ni 导致  $\gamma'$  相形态改变, 新型钴基高温合金中的 Ni 含量应保持在 30% (原子数分数, 下同) 以下; Ti, Ta 和 Nb 等强  $\gamma'$  相形成元素能够大幅提高  $\gamma'$  相的体积分数, 过量将导致  $\gamma'$  相的加速粗化和密度增加, 常见钴镍基高温合金中 Ti, Ta 和 Nb



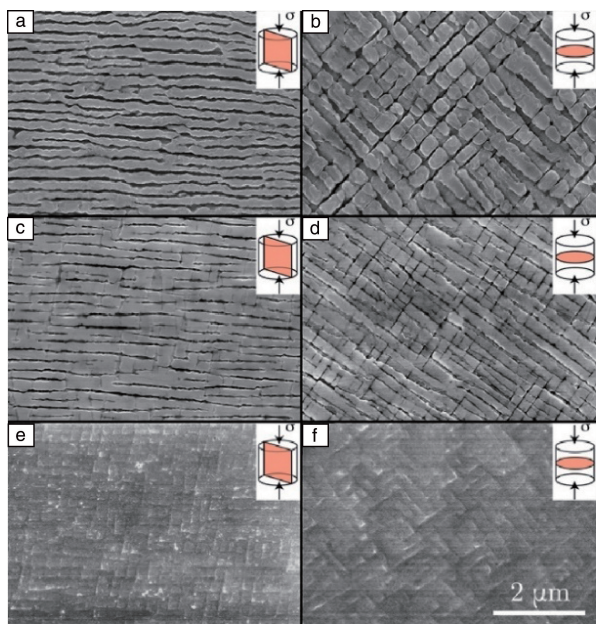


图9 不同Co基合金蠕变后的SEM照片<sup>[44]</sup>: (a, b)0Cr, (c, d) 4Cr, (e, f)8Cr

Fig. 9 Post-creep SEM images of different Co-based alloys<sup>[44]</sup>: (a, b) 0Cr, (c, d) 4Cr, (e, f) 8Cr

含量为2%~4%; Cr在提高合金的抗氧化性<sup>[72]</sup>的同时可促进有害相的析出,降低合金力学性能,新型钴基高温合金中Cr含量一般控制在4%~6%以下。

新型钴基高温合金具有多项优于传统钴基高温合金的性能,是最具潜力的高温合金之一。但与发展相对成熟的镍基高温合金相比,新型钴基高温合金的发展和應用仍然具有很大的挑战,如合金的制造工艺以及零件的加工和热处理工艺尚不成熟等。目前我国合金成分设计数据库仍然不够健全,但随着计算材料学、材料基因工程等领域的发展,CALPHAD、第一性原理计算、机器学习等方法将在合金的高效设计中发挥更大的作用,将材料计算、计算机仿真模拟等多种设计思路与实验相结合有望实现新型钴基高温合金的高通量设计。

## 参考文献 References

- [1] 杜金辉, 吕旭东, 董建新, 等. 金属学报[J], 2019, 55(9): 1115-1132.  
DU J H, LV X D, DONG J X, *et al.* Acta Metallurgica Sinica[J], 2019, 55(9): 1115-1132.
- [2] LIU Z, GAO Q, ZHANG H, *et al.* Materials Science & Engineering: A[J], 2019, 755: 106-115.
- [3] 程远, 赵新宝, 岳全召, 等. 稀有金属材料与工程[J], 2023, 52(7): 2599-2611.  
CHENG Y, ZHAO X B, YUE Q Z, *et al.* Rare Metal Materials and Engineering[J], 2023, 52(7): 2599-2611.
- [4] JIANG J, LIU Z, GAO Q, *et al.* Materials Science & Engineering: A[J], 2020, 797: 140219.
- [5] 刘健. 元素对 $\gamma'$ 沉淀强化型钴基高温合金组织及力学性能的影响[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2019.  
LIU J. Effects of Alloying Elements on the Microstructure and Mechanical Behavior of  $\gamma'$ -Strengthened Co-Base Superalloys[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2019.
- [6] 刘兴军, 陈悦超, 卢勇, 等. 金属学报[J], 2020, 56(1): 1-20.  
LIU X J, CHEN Y C, LU Y, *et al.* Acta Metallurgica Sinica[J], 2020, 56(1): 1-20.
- [7] KLEIN L, SHEN Y, KILLIAN M S, *et al.* Corrosion Science[J], 2011, 53(9): 2713-2720.
- [8] JINSHAN H, MIN Z, LONGFEI L, *et al.* Materials Letters[J], 2020, 262: 127042.
- [9] SATO J, OMORI T, OIKAWA K, *et al.* Science[J], 2006, 312(5770): 90-91.
- [10] SUZUKI A. Acta Materialia[J], 2008, 56(6): 1288-1297.
- [11] WALTER C, HALLSTEDT B, WARNKEN N. Materials Science and Engineering: A[J], 2005, 397(1/2): 385-390.
- [12] PARK H, LI C, JAKUS A E, *et al.* Scripta Materialia[J], 2020, 188: 146-150.
- [13] SUZUKI A, INUI H, POLLOCK T M. Annual Review of Materials Research[J], 2015, 45(1): 345-368.
- [14] BAUER A, NEUMEIER S, PYCZAK F, *et al.* Superalloys[J], 2012, 2012: 695-703.
- [15] AKANE S, GARRET C D, TRESA M P. Scripta Materialia[J], 2006, 56(5): 385-388.
- [16] LU S, ANTONOV S, LI L, *et al.* Metallurgical and Materials Transactions A[J], 2018, 49(9): 4079-4089.
- [17] SHI L, YU J J, CUI C Y, *et al.* Materials Science and Engineering: A[J], 2015, 620: 36-43.
- [18] BOCCHINI P J, LASS E A, MOON K W, *et al.* Scripta Materialia[J], 2013, 68(8): 563-566.
- [19] KOBAYASHI S, TSUKAMOTO Y, TAKASUGI T, *et al.* Intermetallics[J], 2009, 17(12): 1085-1089.
- [20] LASS E A, WILLIAMS M E, CAMPBELL C E, *et al.* Journal of Phase Equilibria and Diffusion[J], 2014, 35(6): 711-723.
- [21] LASS E A, GRIST R D, WILLIAMS M E. Journal of Phase Equilibria and Diffusion[J], 2016, 37(4): 387-401.
- [22] CHEN Y, WANG C, RUAN J, *et al.* Acta Materialia[J], 2019, 170: 62-74.
- [23] LLEWELYN S C H, CHRISTOFIDOU K A, ARAULLO-PETERS V J, *et al.* Acta Materialia[J], 2017, 131: 296-304.
- [24] BANTOUNAS I, GWALANI B, ALAM T, *et al.* Scripta Materialia[J], 2019, 163: 44-50.
- [25] BAUER A, NEUMEIER S, PYCZAK F, *et al.* Scripta Materialia[J], 2010, 63(12): 1197-1200.
- [26] OOSHIMA M, TANAKA K, OKAMOTO N, *et al.* Journal of Alloys & Compounds[J], 2010, 508(1): 71-78.



- [27] POLLOCK T M, DIBBERN J, TSUNEKANE M, *et al.* JOM[J], 2010, 62(1): 58–63.
- [28] LASS E A. Metallurgical and Materials Transactions A[J], 2017, 48(5): 2443–2459.
- [29] CHEN M, WANG C Y. Journal of Applied Physics[J], 2010, 107(9): 093705.
- [30] JIN M, MIAO N, ZHAO W, *et al.* Computational Materials Science[J], 2018, 148: 27–37.
- [31] RUAN J, XU W, YANG T, *et al.* Acta Materialia[J], 2020, 186: 425–433.
- [32] CHUNG D W, TOININ J P, LASS E A, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2020, 832: 154790.
- [33] ZHANG Y, FU H, ZHOU X, *et al.* Intermetallics[J], 2019, 112: 106543.
- [34] ZHANG Y, FU H, ZHOU X, *et al.* Materials Science and Engineering: A[J], 2018, 737: 265–273.
- [35] MAKINENI S K, NITHIN B, CHATTOPADHYAY K. Scripta Materialia[J], 2015, 98: 36–39.
- [36] LI W, LI L, ANTONOV S, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2020, 826: 154182.
- [37] QU S, LI Y, HE M, *et al.* Materials Science and Engineering: A[J], 2019, 761: 138034.
- [38] LIU J, YU J J, YANG Y H, *et al.* Materials Science and Engineering: A[J], 2019, 745: 404–410.
- [39] PHILIPPE T, VOORHEES P W. Acta Materialia[J], 2013, 61(11): 4237–4244.
- [40] REYES T F L, DUNAND D C. Journal of Materials Research and Technology[J], 2021, 11: 2305–2313.
- [41] MAKINENI S K, NITHIN B, CHATTOPADHYAY K. Acta Materialia[J], 2015, 85: 85–94.
- [42] CHEN Y, XUE F, WANG C, *et al.* Corrosion Science[J], 2019, 161: 108179.
- [43] XU W W, SHANG S L, WANG C P, *et al.* Materials & Design[J], 2018, 142: 139–148.
- [44] NG D S, CHUNG D W, TOININ J P, *et al.* Materials Science and Engineering A[J], 2020, 778: 139108.
- [45] PYCZAK F, BAUER A, GOKEN M, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2015, 632: 110–115.
- [46] WANG C, LI K, HAN J, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2019, 808: 151068.
- [47] PANDEY P, RAJ A, BALER N, *et al.* Materialia[J], 2021, 16: 101072.
- [48] OMORI T, OIKAWA K, SATO J, *et al.* Intermetallics[J], 2013, 32: 274–283.
- [49] ZENK C H, NEUMEIER S, STONE H J, *et al.* Intermetallics[J], 2014, 55: 28–39.
- [50] GAO Q, JIANG Y, LIU Z, *et al.* Materials Science and Engineering: A[J], 2020, 779: 139139.
- [51] YAN H Y, COAKLEY J, VORONTSOV V A, *et al.* Materials Science and Engineering: A[J], 2014, 613: 201–208.
- [52] 郭建亭. 高温合金材料学[M]. 北京: 科学出版社, 2010: 152.
- GUO J T. Materials Science and Engineering for Superalloys[M]. Beijing: Science Press, 2010: 152.
- [53] MANIAR G N, BRIDGE J E. Metallurgical Transactions[J], 1971, 2(1): 95–102.
- [54] CHEN J, GUO M, YANG M, *et al.* Computational Materials Science[J], 2021, 191: 110358.
- [55] SAUZA D J, DUNAND D C, SEIDMAN D N. Acta Materialia[J], 2019, 174: 427–438.
- [56] 周鹏杰, 宋德航, 吴海斌, 等. 航空材料学报[J], 2019, 39(6): 73–80.
- ZHOU P J, SONG D H, WU H B, *et al.* Journal of Aeronautical Materials[J], 2019, 39(6): 73–80.
- [57] 郭建亭. 金属学报[J], 2010, 46(5): 513–527.
- GUO J T. Acta Metallurgica Sinica[J], 2010, 46(5): 513–527.
- [58] GAO Q, LU B, MA Q, *et al.* Intermetallics[J], 2021, 138: 107312.
- [59] GAO Q, SHANG H, MA Q, *et al.* Materials and Corrosion[J], 2022, 73(4): 513–525.
- [60] YU H, UKAI S, HAYASHI S, *et al.* Corrosion Science[J], 2017, 118: 49–59.
- [61] GAO Q, LIU Z, LI H, *et al.* Journal of Materials Science & Technology[J], 2021, 68: 91–102.
- [62] GAO B, WANG L, LIU Y, *et al.* Corrosion Science[J], 2019, 157: 109–115.
- [63] BOCCHINI P J, SUDBRACK C K, NOEBE R D, *et al.* Materials Science and Engineering A[J], 2017, 705: 122–132.
- [64] 马启慧, 王清, 董闯. 材料导报[J], 2020, 34(3): 03157–03164.
- MA Q H, WANG Q, DONG C. Materials Reports[J], 2020, 34(3): 03157–03164.
- [65] MURAKUMO T, KOBAYASHI T, KOIZUMI Y, *et al.* Acta Materialia[J], 2004, 52(12): 3737–3744.
- [66] POVSTUGAR I, ZENK C H, LI R, *et al.* Materials Science and Technology[J], 2016, 32(3): 220–225.
- [67] BAUER A, NEUMEIER S, PYCZAK F, *et al.* Materials Science and Engineering: A[J], 2012, 550: 333–341.
- [68] COAKLEY J, LASS E A, MA D, *et al.* Scripta Materialia[J], 2017, 134: 110–114.
- [69] LI Y, PYCZAK F, PAUL J, *et al.* Materials Science and Engineering: A[J], 2018, 719: 43–48.
- [70] XUE F, ZENK C H, FREUND L P, *et al.* Scripta Materialia[J], 2018, 142: 129–132.
- [71] CHUNG D W, NG D S, DUNAND D C. Materialia[J], 2020, 12: 100678.
- [72] 高杉, 邹俭鹏. 稀有金属材料与工程. [J], 2022, 51(3): 814–820.
- GAO S, ZOU J P. Rare Metal Materials and Engineering[J], 2022, 51(3): 814–820.