

长期时效条件下 Cr、Mo、W 对 DD98M 合金铸态组织与性能的影响

夏鹏辉, 王伟强, 鹿超, 曹铁山, 闵小华

(大连理工大学 材料科学与工程学院, 辽宁 大连 116024)

摘要: 基于团簇加连接原子模型和镍基高温合金理想成分式, 对 DD98M 合金进行成分解析和再设计, 降低 Cr、Mo、W 元素含量, 得到 DD98MC 合金。利用真空感应熔炼制备 2 种合金的母合金, 并进行固溶时效和 1273 K 下的长期时效。采用 X 射线衍射 (XRD)、扫描电镜 (SEM)、电子探针 (EPMA) 等测试方法对 2 种合金时效后的铸态组织进行研究, 分析高温长期时效和 Cr、Mo、W 对合金铸态组织和性能的影响。结果表明, 长期时效会引起 γ' 相的部分分解, 促进元素扩散, 加剧元素偏析。随长期时效时间的延长, γ' 相粗化长大乃至出现筏化, 硬度降低, 错配度绝对值减小, γ' 相立方度降低。随 Cr、Mo、W 元素含量降低, 错配度绝对值减小, γ' 相立方度降低, 硬度降低。DD98M 合金长期时效出现了 γ' 相筏化, 在晶界和晶内有粗大的 γ' 相形成和大量的 σ 相析出。DD98MC 合金长期时效只在晶界处有 σ 相和 MC 型碳化物析出。与 DD98M 相比 DD98MC 有更好的组织稳定性和机械性能。

关键词: DD98M; 团簇加连接原子模型; 铸态组织; 长期时效; Cr/Mo/W

中图分类号: TG113; TG132.3+2

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2024)03-0726-10

镍基单晶高温合金具有高的室温和高温强度、良好的抗氧化和抗腐蚀性能、良好的组织稳定性, 这使其能广泛应用于航空发动机和燃气轮机的涡轮叶片等对材料的高温强度、抗氧化和抗热腐蚀性、持久蠕变和疲劳抗力、组织稳定性和可靠性有较高要求的领域^[1]。DD98M 高温合金是以 DD98 合金为基础, 调整 Ti、Al 等元素含量获得的无 Re 元素的第 2 代镍基单晶高温合金。这类合金具有高强度、低成本、优异的高温性能的特点, 被广泛应用于航空发动机中的涡轮叶片等领域^[2]。DD98M 是一种铸造高温合金, 成分中有较高含量的难熔元素, 其组织主要有 fcc- γ 基体相、L12- γ' 强化相及难熔元素偏聚形成的共晶相。低熔点共晶相限制了 DD98M 高温性能的提升, 合金中存在的大量难熔元素易在长时间热暴露下易析出 tcp 有害相, 这些限制了 DD98M 合金在高温条件下的应用^[3]。

随着航空发动机等领域的发展, 对镍基高温合金的性能要求也越来越高。但镍基高温合金组元众多、成分复杂, 难以用传统的方法对镍基高温合金进行新成分研发。为了对镍基高温合金进行合理的成分设计, 目前已经发展了一些相关的成分设计方法, 如基于 d-电子理论的新相分计算法^[4]和遗传算法-分子动力学结合^[5]等被用于合

金元素的合理匹配, 以避免如 σ 、 μ 、 P 和 R 等脆性相的析出, 提高合金性能。但以上的设计方法缺乏对固溶体结构的合理描述, 忽略了化学短程序的影响。Dong 等^[6]为了实现对准晶近程序和金属玻璃近程序做更准确的描述, 于 2007 年正式提出了“团簇加连接原子”模型。该模型将合金的近程序分为两部分: 团簇部分和连接原子部分, 其统一形式为: 【团簇】(连接原子) x , “ x ”表示连接原子个数。“连接原子”填充了团簇之间的空隙, “团簇”则是以某一原子中心的第一近邻配位多面体。

张宇等^[7]基于“团簇加连接原子”模型和元素类别, 并结合高温合金的发展趋势, 总结提出了镍基高温合金的理想成分式: $[\text{Al}-\overline{\text{Ni}}_{12}](\text{Al}\overline{\text{Cr}}'_{0.5}\overline{\text{Cr}}'_{1.5})$, 其中 $\overline{\text{Ni}}$ 为类 Ni 元素 (Ni, Co, Fe, Ru), $\overline{\text{Cr}}'$ 为促 γ' 相形成的类 Cr 元素 (Ti, Ta, Nb), $\overline{\text{Cr}}'$ 为促 γ 相形成的类 Cr 元素 (Cr, Mo, W)。

根据现有的 DD98M 合金成分, 利用“团簇加连接原子”模型进行成分解析可得其成分式为: $[\text{Al}-(\text{Ni}_{10.68}\text{Co}_{1.32})\text{Al}_{1.07}(\text{Ta}_{0.3355}\text{Ti}_{0.2145})(\text{Cr}_{1.554}\text{Mo}_{0.222}\text{W}_{0.444})]$ 。该成分式与上述理想成分式有所偏差。因此, 将该合金按照镍基高温合金理想成分式进行重新设计, 同时考虑成分式中连接原子 Ta 和 Ti 原子数必须取整的理想化原

收稿日期: 2023-03-17

基金项目: 国家重点研发计划 (2019YFA0705302)

作者简介: 夏鹏辉, 男, 1998 年生, 硕士, 大连理工大学材料科学与工程学院, 辽宁 大连 116024, E-mail: 2073700243@qq.com

则^[9], 得到新的合金成分式: $[Al-(Ni_{10.67}Co_{1.33})]Al_{1-(Ta_{0.33}Ti_{0.17})(Cr_{1}Mo_{0.17}W_{0.33})}$ 。具有该成分的合金命名为 DD98MC(表 1)。

可以发现 DD98MC 相对 DD98M 主要为 Cr、Mo 和 W 元素含量降低。镍基高温合金优异的力学性能主要是基于 Cr、Mo、W 等合金元素引起的基体固溶强化和 γ' 析出相的沉淀强化。Cr 元素具有良好的抗氧化性和抗热腐蚀性能, 为了提高高温合金的抗氧化性和抗热腐蚀性, 研究人员向高温合金中添加 Cr 元素, 但 Cr 含量过高会增大合金中 tcp 相析出的倾向, 降低合金的组织稳定性^[8]。Chen 等^[9]发现无 Cr 和低 Cr (2.8%, 质量分数)合金热暴露 2000 h 组织仍然稳定, 且无 tcp 相析出; 但高 Cr (5.8%) 合金热暴露 50 h 便有 tcp 相析出。tcp 相形成元素主要为 Ni、Cr、Mo、Co 和 W, 包括了最有效的固溶强化元素。tcp 相的形成吸收了基体中的难熔合金元素, 大大减弱了这些元素的固溶强化效果, 导致合金基体强度降低。tcp 相为脆性相, 其与基体界面可能会在蠕变过程中成为裂纹源, 导致其蠕变断裂性能急剧恶化^[10-11]。陈晶阳等^[12]对不同 Cr 含量的系列单晶合金进行研究, 发现随 Cr 含量的增加, γ' 相的立方度明显增大、尺寸减小、体积分数增大, 错配度明显变负。胡聘聘等^[13]研究发现, Mo 的添加会提高 γ' 相的体积分数和立方度、促使筏排化的发生和 tcp 相的析出。筏排化组织的形成降低了 γ - γ' 相界面的总面积^[14], 使得位错易于运动, 蠕变寿命降低。田素贵等^[15]研究表明, 合金中 W 含量增加会引起 γ/γ' 两相晶格常数的增加, 其中 γ' 相晶格常数增加程度更大。

因此, 本研究基于 DD98M 和 DD98MC 2 种成分制备合金铸锭, 对 2 种合金做固溶时效和长期时效处理, 模拟其长时间热暴露的实际服役情况, 并利用 X 射线衍射仪(XRD)、扫描电镜(SEM)、电子探针(EPMA)和硬度等表征手段对 2 种合金进行对比测试, 分析在长期时效条件, Cr、Mo、W 对 DD98M 铸态组织与性能的影响规律。

1 实验

采用 ZGJL-0.025 型真空感应熔炼炉制备得到 20 kg 母合金, 原材料所用合金元素为 Al、Ti、Ta、Cr、Mo、W、Co、Ni 余量。合金的熔炼成分如表 1 所示。

合金铸锭底部成分均匀部位利用线切割选取 5 组 12 mm×5 mm×10 mm 的样品以及 3 组拉伸试样样品, 将样品密封在真空石英管中进行一系列的热处理。合金的热处理制度为: 在 1573 K 下固溶 4 h, 空冷。在 1353 K 下时效 4 h, 空冷。在 1143 K 下时效 24 h 空冷。固溶时效处理后的样品分别在 1273 K 下时效 20、100、300 和 500 h, 拉伸试样只进行 1273 K 下长期时效 500 h, 空冷。采用布鲁克 D8 Advance X 射线衍射仪 (XRD, Cu K α 辐射, $\lambda=0.15406$ nm) 对长期时效不同时间的合金试样进行结构表征, 并基于 Pseudo-Voigt 函数采用分峰拟合^[16]的方法对各试样典型 (200) 面衍射峰进行处理, 得到 γ 和 γ' 相的衍射峰, 并利用下述公式 (1) 和 (2) 进一步得到 γ 和 γ' 相的晶格常数,

$$2d\sin\theta=\lambda \quad (1)$$

$$a=d\sqrt{h^2+k^2+l^2} \quad (2)$$

式中, λ 为波长, d 为晶面间距, θ 为衍射角, h 、 k 、 l 表示密勒指数, a 为晶格常数。

采用 JEOL IT800-SHL 高分辨场发射扫描电子显微镜(SEM)对合金的微观组织进行表征, 每个样品选取 10 个不同位置测量取平均值。SEM 观察用样品在 10 mL H₃PO₄+90 mL H₂O 溶液中做电解腐蚀处理, 电压 7.5 V, 处理时间为 1~3 s。采用 Image pro plus 软件对 γ' 相的平均尺寸、体积分数和形状参数进行量化计算, 其中平均尺寸半径和形状参数取 800~1000 个 γ' 相的平均值, 体积分数则取 10 个不同位置的平均值。 γ' 相的尺寸用 γ' 相粒子同等面积下等效圆形的直径表征^[17], 即

$$D=\sqrt{4S/\pi} \quad (3)$$

式中, D 为 γ' 相平均尺寸, S 为 γ' 相的实际面积。 γ' 相的体积分数以 SEM 获得的 γ' 相的面积分数通过公式(4)和(5)转换得到^[17]。

表 1 合金名义成分 (N) 及熔炼成分 (M)

Table 1 Nominal composition (N) and melting composition (M) of alloys ($\omega/\%$)

Alloy		Al	Ti	Ta	Cr	Mo	W	Co	C	N	O	S	Ni
DD98M	N	5.50	1	6	8	2	8	8	-	-	-	-	Bal.
	M	5.64	1	5.98	8.15	2.02	7.87	8	0.002	0.0003	0.0004	0.001	
DD98MC	N	5.65	0.85	6.24	5.44	1.70	6.34	8.21	-	-	-	-	Bal.
	M	5.72	0.85	6.22	5.60	1.70	6.22	8.22	0.002	0.0003	0.0005	0.001	

$$p = (f_{A\gamma'} + \sqrt{f_{A\gamma'}}) / (1 - f_{A\gamma'}) \quad (4)$$

$$f_{V\gamma'} = p^3 / (p^3 + 3p^2 + 3p + 1) \quad (5)$$

式中, $f_{A\gamma'}$ 为测得的 γ' 相面积分数, $f_{V\gamma'}$ 为转换得到的 γ' 相体积分数。 γ' 相的形状参数由公式 (6) 计算得到^[18]。

$$\eta = A/B \quad (6)$$

式中, η 为形状参数, 趋于 1 表明 γ' 相粒子趋于立方状; A 为粒子平行面的长度, B 为粒子中与平行面垂直的最长距离, 形状参数的计算如图 1 所示。

采用 JEOL JXA-8350F PLUS 场发射电子探针 (EPMA) 进行元素分析, EPMA 面分析视场为 $256 \mu\text{m} \times 256 \mu\text{m}$ (晶界) 和 $512 \mu\text{m} \times 384 \mu\text{m}$ (组织), 长期时效 500 h 样品分别选取 3 对 γ 基体相和 γ' 析出相进行 EPMA 点分析。通常用偏析系数来对元素在不同相中的偏析情况进行表征, 高温合金中元素在 γ 和 γ' 两相的偏析系数可以用式(7)表示:

$$k_i = C_i^{\gamma'} / C_i^{\gamma} \quad (7)$$

式中, C_i^{γ} 和 $C_i^{\gamma'}$ 分别为合金元素 i 在 γ 相和 γ' 相中的原子分数, k_i 表示合金元素 i 的偏析系数。当 $k_i < 1$ 时, 表明 i 元素富集于 γ' 相中; 当 $k_i > 1$ 时, 表明 i 元素富集于 γ 相中。

采用 HVD-51S 型维氏硬度计对合金的硬度进行测试, 测试前对各样品做抛光处理, 加载载荷为 5 kg, 保载时间为 15 s, 每个样品选取 10 个不同位置测量并取平均值。

利用 UTM4204X 拉伸试验机对合金进行拉伸测试, 拉伸速率为 0.5 mm/min, 所得拉伸实验数据为 3 组试样数据的平均值。

2 结果与讨论

2.1 合金相结构特征

图 2a 为 DD98M 和 DD98MC 合金长期时效后的 XRD 图谱。结果表明, 长期时效后的 2 种合金均由 fcc- γ 相和 $L1_2$ - γ' 相组成, 且由于两相的晶格常数在数值上

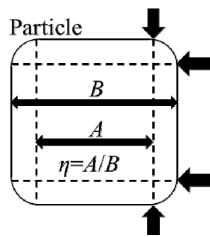


图 1 γ' 相粒子形状参数比 (η) 定量计算方法

Fig.1 Quantitative calculation method of the shape parameter ratio (η) of γ' phase particles^[19]

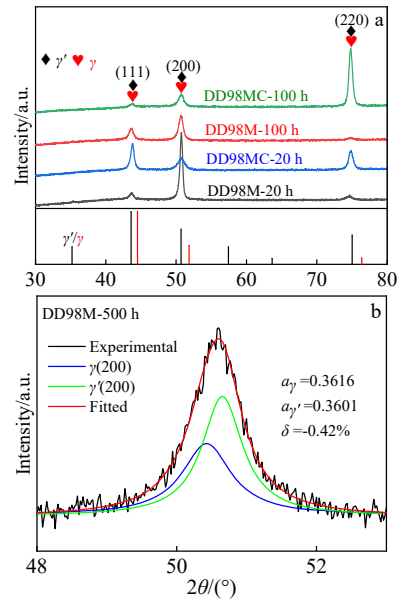


图 2 1273 K 时效合金 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of aged alloys at 1273 K (a); asymmetric diffraction peak of typical (200) plane of DD98M aged at 1273 K for 500 h (b)

十分接近, 使得两相的初级衍射峰在 XRD 图谱上发生重叠而变成 1 个叠加峰。通过分峰拟合得到 γ 和 γ' 相的衍射峰及 2θ 角, 并根据式 (1)、式 (2) 计算得到 γ 和 γ' 相的晶格常数 (a_{γ} 和 $a_{\gamma'}$) (见表 2)。利用公式 $\delta = 2(a_{\gamma} - a_{\gamma'}) / (a_{\gamma} + a_{\gamma'})$ 计算求得 γ 和 γ' 两相错配度 δ 。图 2b 是 1273 K 下长期时效 500 h 后 DD98M 合金(200)面衍射峰分峰拟合的 XRD 图谱。

图 3 为 DD98M 和 DD98MC 合金的两相错配度随长期时效时间延长的变化关系。可以看出, 随着长期时效时间的延长, DD98M 和 DD98MC 合金两相错配度的绝对值均有不同程度的降低, 这是因为长期时效过程中会发生 γ 和 γ' 两相之间的元素扩散, 导致两相错配度绝对值减小。DD98MC 合金错配度绝对值低于 DD98M 合金, 这是因为 Cr/Mo/W 为 γ 相形成元素, 随 Cr/Mo/W 元素含量的降低, γ 相晶格常数降低, 两相错配度绝对值减小。

2.2 微观组织演化

图 4 为 DD98M 和 DD98MC 合金经固溶时效和 1273 K 下长期时效的组织形貌。从图 4 中可以观察到, 固溶时效态 DD98M 和 DD98MC 合金的 γ' 相排列比较致密且尺寸较小, 随着长期时效时间的延长 γ' 相发生粗化。在长期时效过程中, DD98M 合金 γ' 相形筏, DD98MC 合金的 γ' 相未形筏而向球状转化, 这表明 Cr、Mo、W 含量的减少提高了合金的组织稳定性。这是因

表 2 1273 K 长期时效 500 h 合金 γ/γ' 两相晶格常数及错配度
Table 2 Lattice constants of γ and γ' phases and their lattice misfit δ after long-term aging at 1273 K for 500 h

Alloy	a_{γ}/nm	$a_{\gamma'}/\text{nm}$	$\delta/\%$
DD98M	0.3616	0.3601	-0.42
DD98MC	0.3606	0.3593	-0.36

Note: a_{γ} -lattice parameter of γ phase; $a_{\gamma'}$ -lattice parameter of γ' phase; δ -lattice misfit of γ and γ' phases

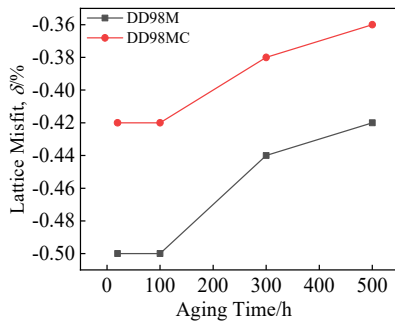


图 3 1273 K 时效时合金错配度变化规律

Fig.3 Variations of alloy lattice misfit δ with the aging time at 1273 K

为 Cr、Mo、W 含量减少引起的错配度绝对值降低使得 DD98MC 合金具有更低的错配应力, 减少了 γ 相形成元素和 γ' 相形成元素的反向扩散趋势。还可以发现 DD98M 合金中的 γ' 相形貌不规则且立方度较小, 而 DD98MC 合金的 γ' 相形貌较为规则且立方度较高。

DD98M 合金在 1273 K 下长期时效处理 100 h 后, 部分 γ' 相形成了筏状组织, 随着时效时间的延长, 更多的 γ' 相形成了筏状组织。DD98MC 合金在长期时效处理后 γ' 相未发生形筏 (图 4)。镍基高温合金在非加载状态下长时间的热暴露会导致 γ' 相的粗化和筏排化现象, 这是合金元素在高温下的扩散作用导致的。在热暴露早期, γ' 相的析出和长大过程主要受到合金元素的扩散及界面能的降低影响。而随着热暴露时间的延长, γ' 相的粗化会受到错配度引起的弹性共格应力的影响^[20]。当合金错配度绝对值较大时, 其界面的错配应力也较大, γ' 相的粗化会受到错配应力的影响而发生变化。DD98M 合金在较高的错配应力梯度下, γ' 相形成元素 Al、Ti 和 Ta 等和 γ 相形成元素 Cr、Mo 和 W 等沿相反的方向扩散, 导致 γ' 相沿特定方向增长, 最终出现 γ' 相筏排化。DD98MC 合金在长期时效过程中未形筏的原因是其错配度绝对值低, 即具有更小的错配应力 (图 3)。

Cr/Mo/W 元素含量变化和长期时效对 γ' 相的影响结果见图 5。从图 5a 中可以看出, γ' 相的平均晶粒半

径随长期时效时间的延长而增大。固溶时效、长期时效 20 和 100 h 后, DD98MC 合金的 γ' 相平均晶粒半径较大, 而长期时效 300 和 500 h 后 DD98M 合金 γ' 相平均晶粒半径更大, 表明虽然高的 Cr/Mo/W 含量有降低 γ' 相晶粒半径的作用, 但随长期时效时间的延长高 Cr/Mo/W 含量的合金会促进 γ' 相粗化。

图 5b 显示了 2 种合金在固溶时效和长期时效状态下的 γ' 相体积分数 f 。可以发现, 在固溶时效和长期时效条件下 DD98MC 合金具有更高的 γ' 相体积分数, 这是因为随 γ 相形成元素 Cr、Mo、W 含量的降低, γ 相的体积分数降低, 从而相对提高了 γ' 相的体积分数。DD98M 和 DD98MC 合金长期时效态 γ' 相的体积分数相比固溶时效态明显减小, 这是因为在长期时效过程中的高温破坏了固溶时效获得的 γ' 相的最佳分布, 有部分 γ' 相分解。长期时效过程中 DD98MC 合金的 γ' 相体积分数基本保持不变, 即 20 h 长期时效 $f=(60.2\pm 1.3)\%$, 500 h 长期时效 $f=(59.3\pm 1.4)\%$, 这表明 DD98MC 合金在长期时效过程中没有发生 γ' 相的分解, 只是小尺寸 γ' 相的团聚粗化。长期时效过程中 DD98M 合金 γ' 相体积分数有明显的降低即 20 h 长期时效 $f=(58.3\pm 1.4)\%$, 500 h 长期时效 $f=(51.2\pm 1.2)\%$, 这是因为 DD98M 合金长期时效过程中 γ' 相筏化 (图 4), 且有大量 tcp 相析出的结果 (图 10)。

Cr/Mo/W 元素含量的降低, Cr/Mo/W 为 γ 相形成元素, γ 相形成元素的含量变化会影响 γ 相和 γ' 相的晶格常数, γ 相形成元素含量减小, γ 相和 γ' 相晶格常数会减小, 但 γ 相晶格常数减小的程度更大。因此 DD98MC 合金错配度绝对值相比 DD98M 合金降低, 如表 2 所示。

图 6 显示了 2 种成分合金 γ' 相形状参数比随长期时效时间的变化。由图 6 可以看出, DD98M 合金 γ' 相形状参数普遍高于 DD98MC, 说明 DD98M 合金中 γ' 相相比 DD98MC 合金有更高的立方度, 这是因为 DD98M 合金有更高的错配度绝对值 (图 3)。在高温合金中 γ' 相的形貌主要是由两相界面能和晶格错配应变能决定, 错配度绝对值较大时应变能起主要作用, 此时 γ' 相立方化更好。随长期时效时间的延长, DD98M 和 DD98MC 合金中 γ' 相形状参数均有不同程度的降低, 说明随时效时间的延长, γ' 相的立方度降低。这是因为随时效时间的延长错配度绝对值降低, 应变能对 γ' 相形貌的影响减小。

2.3 元素偏析

利用 EPMA 分析了 DD98M 和 DD98MC 合金在固溶时效后和 1273 K 长期时效 500 h 后的 γ 和 γ' 两相的元素分布情况, 如图 7 所示。可以发现, 2 种合金固

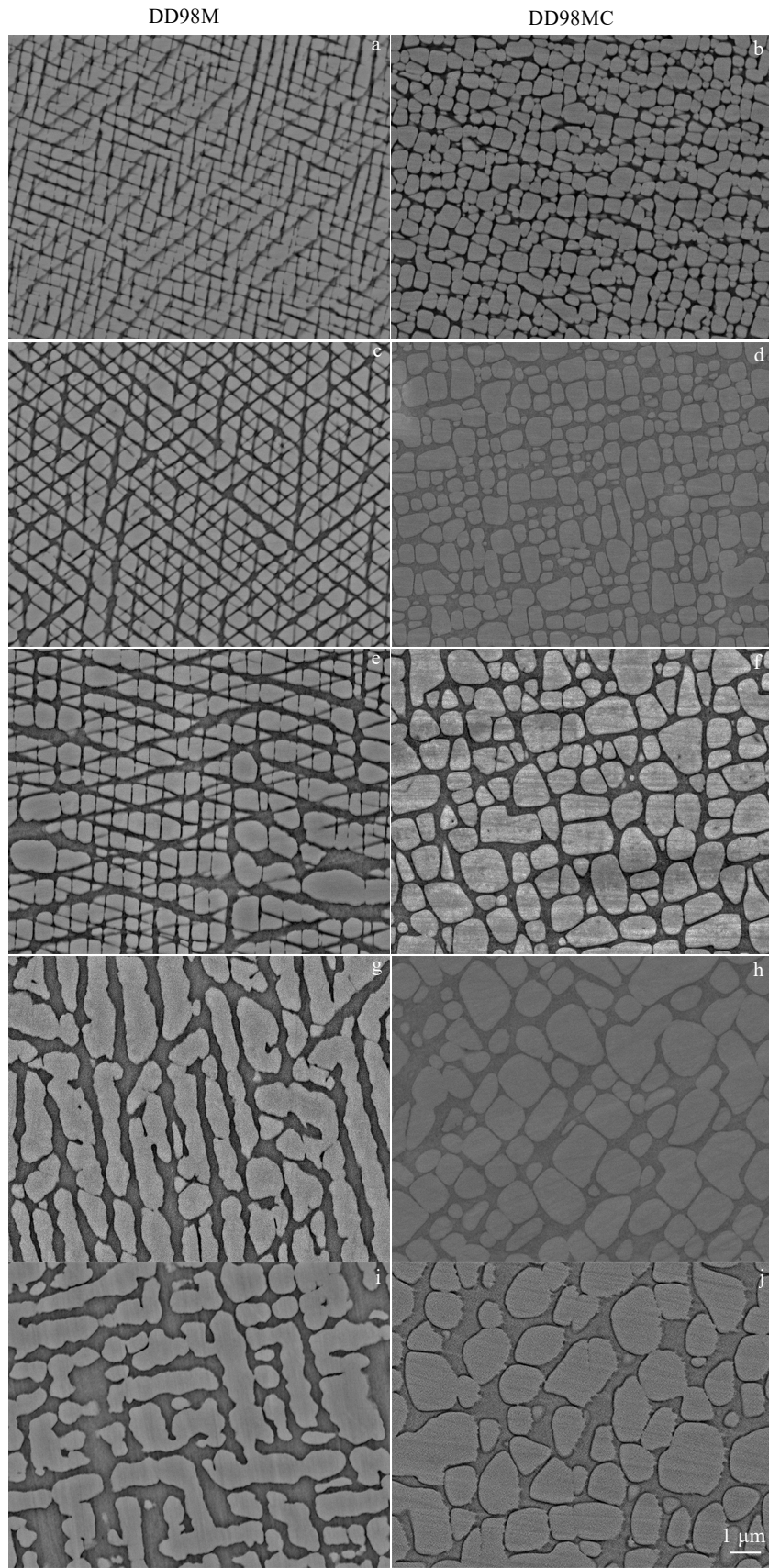


图 4 DD98M 和 DD98MC 合金经固溶时效和长期时效后的组织形貌

Fig.4 Morphologies of DD98M and DD98MC alloys after solution aging (a-b) and long-term aging at 1273 K for 20 h (c-d), 100 h (e-f), 300 h (g-h), and 500 h (i-j)

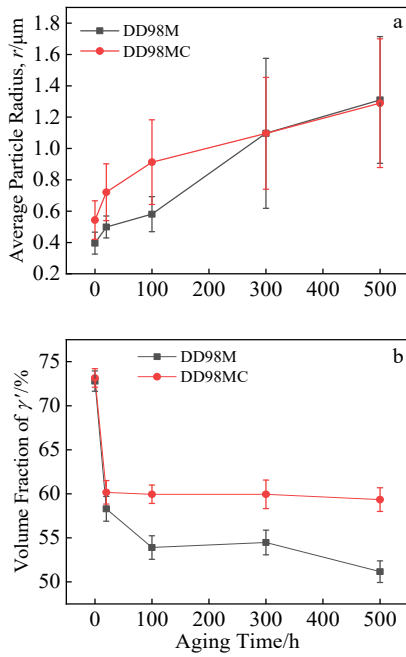


图 5 1273 K 下合金 γ' 相平均晶粒半径和体积分数随时效时间的变化

Fig.5 Variations of the average particle radius (a) and volume fraction (b) of γ' phase with the aging time at 1273 K

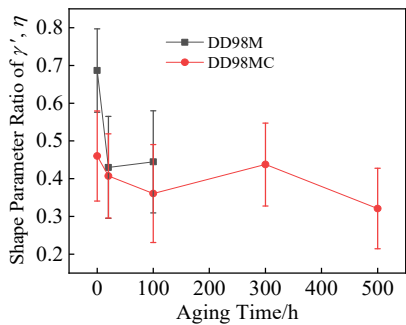


图 6 1273 K 下合金 γ' 相形状参数比随时效时间的变化

Fig.6 Variations of phase shape parameters ratio of γ' phase with aging time at 1273 K

溶时效处理后均表现为 Ni、Al、Ti 和 Ta 富集于 γ' 相, Cr、Mo 和 Co 富集于 γ 相中, W 元素没有显示出明显的偏析。2 种合金在 1273 K 长期时效 500 h 后, 均表现为 Ni、Al、Ti 和 Ta 富集于 γ' 相, Cr、Mo、W 和 Co 富集于 γ 相中。但对比发现, DD98M 和 DD98MC 合金经过长期时效处理后元素在两相中的富集更为明显, 元素偏析加剧。

为了更准确的分析 Cr/Mo/W 元素含量变化和长期时效对合金元素偏析的影响, 对固溶时效和 1273 K

下长期时效 500 h 处理后的 DD98M 和 DD98MC 合金进行了 γ 和 γ' 两相元素点分析, 计算得到了各元素偏析系数, 如图 8 所示。可以发现, Al、Ti 和 Ta 偏析系数 < 1 , 为 γ' 相形成元素; Cr、Mo、W 和 Co 偏析系数 > 1 , 为 γ 相形成元素。固溶时效处理后 DD98M 合金各元素偏析系数更小, 说明 Cr/Mo/W 元素有抑制元素偏析的作用。在 1273 K 下长期时效 500 h 后 DD98M 和 DD98MC 各元素偏析系数均明显增加, 而且 DD98M 合金各元素偏析系数大于 DD98MC 合金。上述结果表明, 长期时效会加剧元素的偏析, Cr/Mo/W 元素含量的降低在一定程度上会抑制这种偏析。

2.4 力学性能

图 9a 为在室温下测得的 2 种成分合金维氏硬度随时效时间的变化情况。固溶时效处理后, γ' 相从 γ 相中析出, 此时 γ' 相有较小的晶粒半径 (图 5) 和较高的立方度 (图 6), 合金的硬度更高。长期时效处理后 γ' 相体积分数减小且晶粒半径增大, 导致合金硬度降低。随时效时间的延长, 合金的硬度有所降低, 这与长期时效过程中 γ' 相的粗化长大有关。DD98M 硬度高于 DD98MC, 这是因为 DD98MC 的 Cr/Mo/W 固溶强化元素含量较低, 使得 DD98MC 错配度绝对值降低 (图 3), 晶格畸变程度减小, 硬度降低。

图 9b 为在室温下测得的 2 种合金 1273 K 下长期时效 500 h 后的应力-应变曲线。可以发现, DD98MC 与 DD98M 相比有更高的延伸率和更高的强度, DD98MC 合金 $\sigma_b = (546 \pm 11)$ MPa, DD98M 合金 $\sigma_b = (519 \pm 7)$ MPa。这是因为 DD98M 长期时效 500 h 后 γ' 相粗化程度严重 (图 4), 降低了合金的机械性能, 而且在晶内和晶界有较多的 σ 相析出 (图 10), 使得 DD98M 整体抗拉强度降低, 塑性也相较于 DD98MC 更差。 σ 相为镍基高温合金中典型的 tcp 相, 其成分式通常为 $(Cr, Mo)_x(Ni, Co)_y$, 其中 x 和 y 的值在 1~7 之间。 σ 相本身硬而脆, 为高温合金中的裂纹发源地, 此外 σ 相的析出会导致附近 γ 相中的固溶强化元素含量降低, 导致合金的固溶强化效果降低。

一般情况下材料的硬度和强度是有一个正相关的关系。而 DD98M 的硬度更高, 其抗拉强度却比 DD98MC 合金低, 这是因为硬度反映的是材料局部抵抗变形的能力, 而抗拉强度反映的是一个材料整体抵抗变形的能力。DD98M 固溶强化元素含量高, 在局部反映的强化效果好, 因此硬度更高。但 DD98M 合金在晶界和晶粒内部均有大量的 σ 相析出, 这种有害相的析出降低了合金整体的强度。

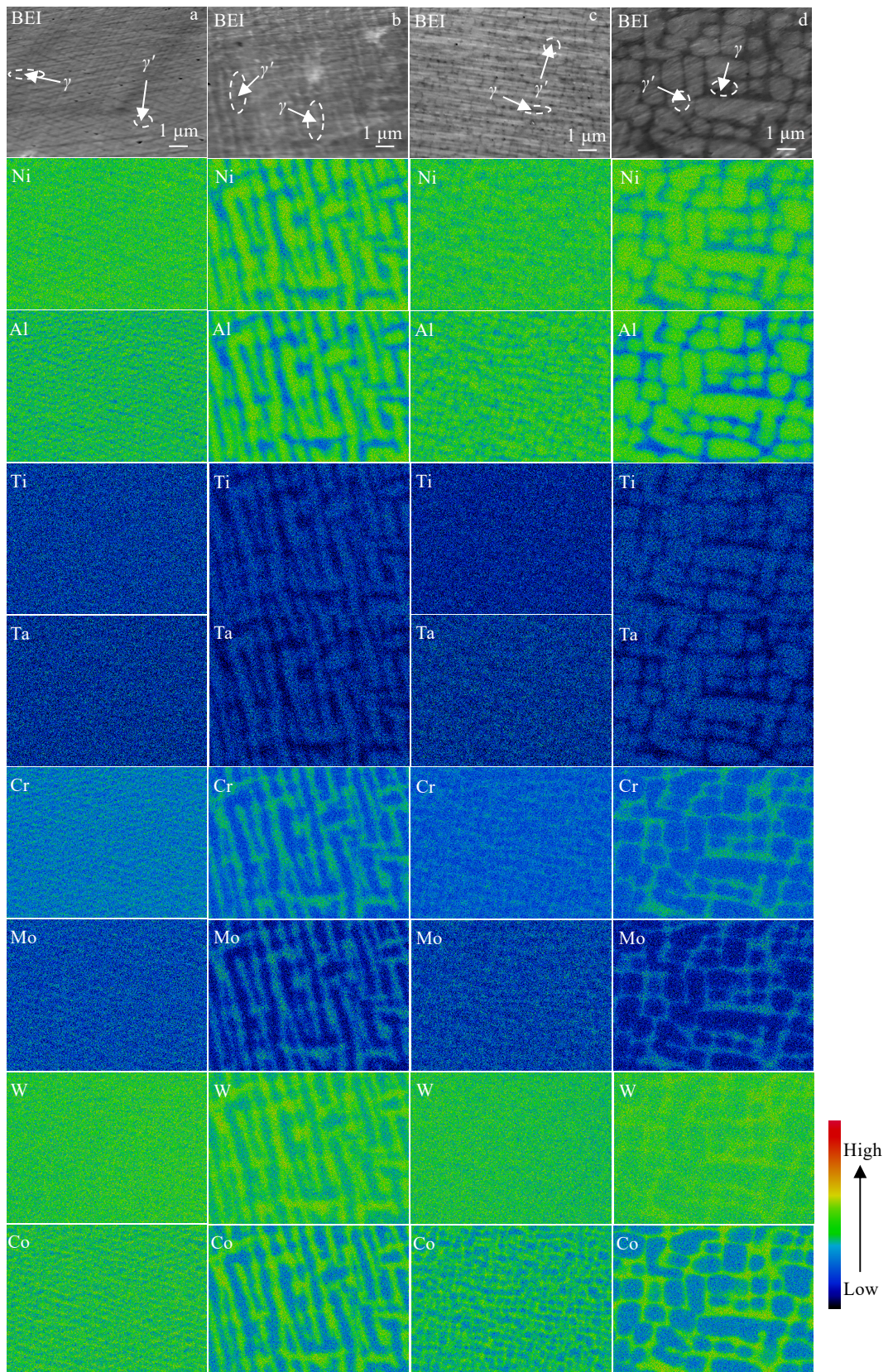


图 7 DD98M 和 DD98MC 合金固溶时效和 1273 K 下长期时效 500 h 的 EPMA 元素面分布

Fig.7 EPMA element mappings of DD98M (a-b) and DD98MC (c-d) alloys undergoing solution aging (a, c) and long-term aging (b, d) at 1273 K for 500 h

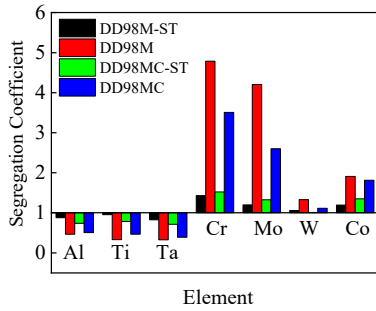


图 8 固溶时效 (ST) 和 1273 K 下在长期时效 500 h 合金的元素偏析系数

Fig.8 Element segregation coefficient of the alloys after solution aging (ST) and long-term aging at 1273 K for 500 h

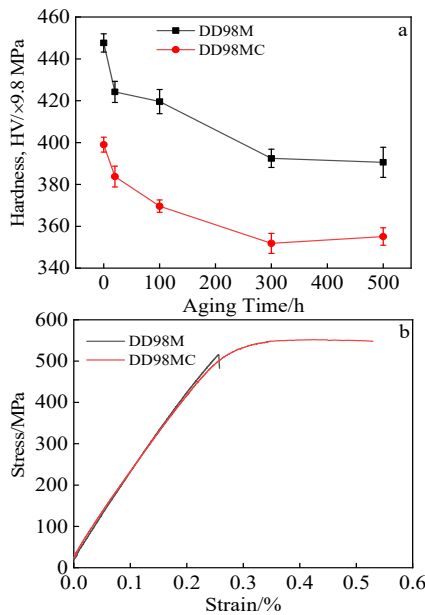


图 9 1273 K 下合金硬度随时效时间变化和 1273 K 长期时效 500 h 后合金应力-应变曲线

Fig.9 Variations of alloy hardness with aging time at 1273 K (a); stress-strain curves of alloys after long-term aging at 1273 K (b)

2.5 Cr/Mo/W 对长期时效合金晶界析出相的影响

图 10 为 1273 K 下 DD98M 和 DD98MC 合金长期时效 500 h 的晶界和晶内形貌。如图 10a 和图 10b 所示, 在 1273 K 长期时效 500 h 后, DD98M 合金晶界和晶内有尺寸粗大的 γ' 相 (红色箭头), 有白色块状颗粒分布在粗大 γ' 相中 (绿色箭头)。通过 EPMA 分析了 DD98M 晶界和晶内的元素分布情况 (图 11a 和图 11b), 可以发现 W 和 Mo 富集在块状颗粒中, Ni、Al、Ti 和 Ta 富集在粗大 γ' 相中。这些块状颗粒的平均组成为 $Ni_{27.01}Cr_{17.66}Mo_{14.41}W_{23.82}Co_{10.92}Al_{0.59}Ti_{0.83}Ta_{4.76}(at\%)$, 其中 $(Cr, Mo):(Ni, Co)=32.07:37.93$, 接近 $\sigma-(Cr, Mo)(Ni, Co)$ 相。

图 10c 为 DD98MC 合金在 1273 K 长期时效 500 h 后晶界处有 2 种块状颗粒分布。利用 EPMA 分析了其在晶界处的元素分布情况, 如图 11c 所示。由图 11c 可以发现其中一种为 Ti、Ta 和 C 富集的颗粒, 另一种为 W 和 Mo 富集的颗粒。

W 和 Mo 富集颗粒的平均组成为 $Ni_{28.12}Cr_{18.32}Mo_{15.21}W_{23.38}Co_{9.33}Al_{0.61}Ti_{0.8}Ta_{4.23}$ (原子分数, %), 其中 $(Cr, Mo):(Ni, Co)=33.53:37.45$, 接近 $\sigma-(Cr, Mo)(Ni, Co)$ 相。镍基高温合金中主要有 MC 型、 M_6C 型和 $M_{23}C_6$ 型 3 种碳化物析出相中有 C 元素富集, 其中 MC 型碳化物(TiC 和 TaC)有 Ti 和 Ta 元素的富集。由此确定 DD98MC 长期时效 500 h 晶界处的 2 种颗粒分别为 σ 相和 MC 型碳化物。

与 DD98MC 相比, DD98M 在晶界和晶内均有大量的 σ 相析出, σ 相为典型的 tcp 相。这是因为 DD98M 有更多的 Cr、Mo、W, 这些元素是典型的 tcp 相形成元素, Cr、Mo、W 含量较高时会促进 tcp 相的析出。因此, 较低 Cr、Mo、W 含量的 DD98MC 合金的 σ 相析出量较少, 且只在晶界析出。

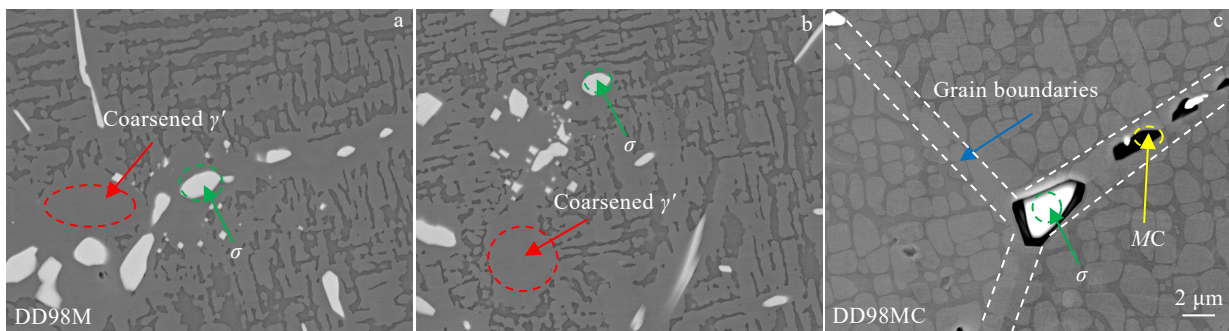


图 10 1273 K 下 DD98M 和 DD98MC 合金长期时效 500 h 的晶界和晶内形貌

Fig.10 Morphologies of grain boundary (a, c) and intragranular (b) of DD98M (a-b) and DD98MC (c) alloys aged at 1273 K for 500 h

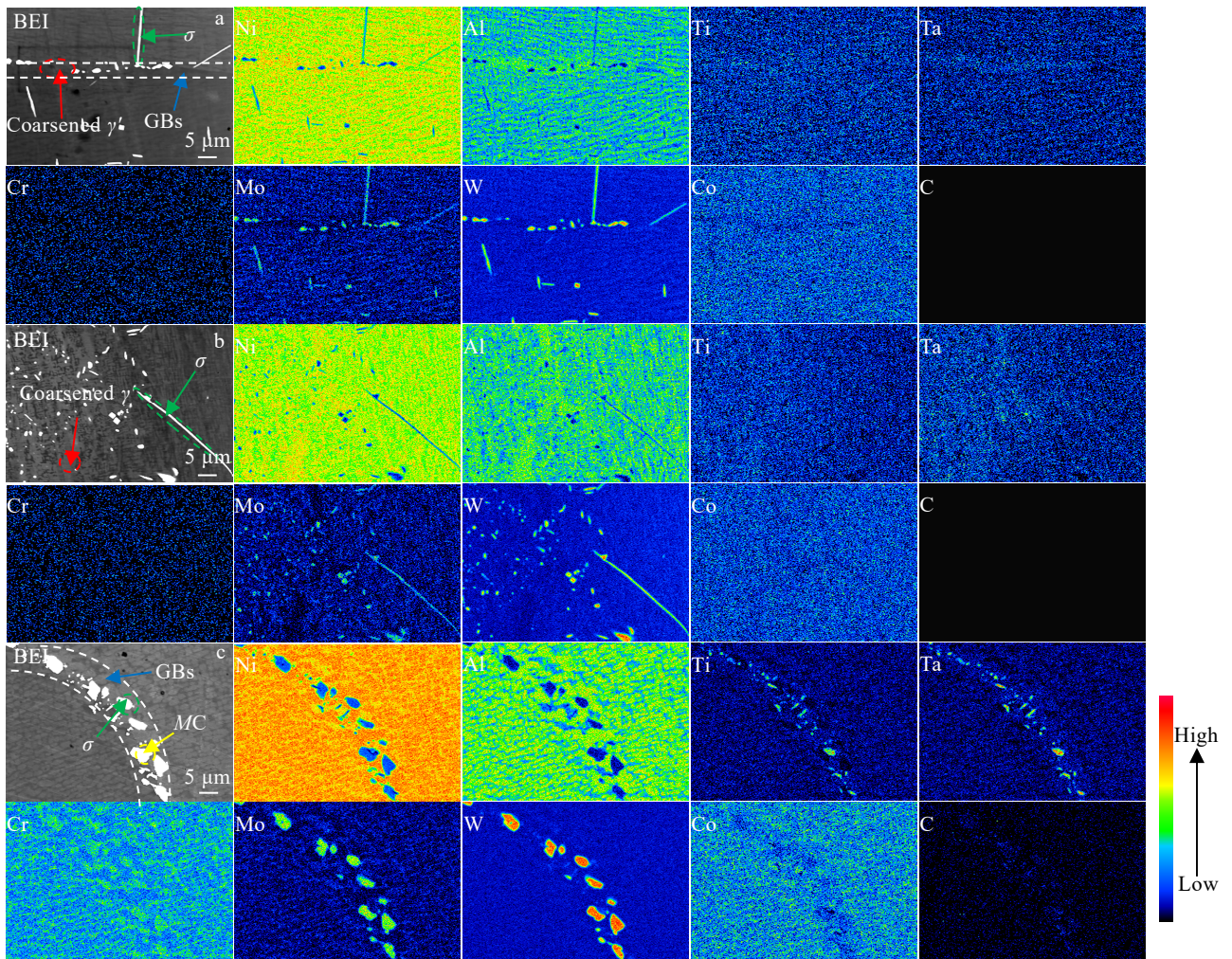


图 11 1273 K 下 DD98M 和 DD98MC 合金长期时效 500 h 的晶界和晶内 EPMA 元素分布

Fig.11 EPMA element mappings of grain boundary (a, c) and intragranular (b) of DD98M and DD98MC alloys aged for 500 h at 1273 K

与 DD98MC 相比，DD98M 在晶界和晶内均有大量的 σ 相析出， σ 相为典型的 tcp 相。这是因为 DD98M 有更多的 Cr、Mo、W，这些元素是典型的 tcp 相形成元素，Cr、Mo、W 含量较高时会促进 tcp 相的析出。因此，较低 Cr、Mo、W 含量的 DD98MC 合金的 σ 相析出量较少，且只在晶界析出。

MC 型碳化物可以溶解一定量的 W、Mo、Cr，W 和 Mo 会降低 MC 型碳化物的内部结合力，使其在在热处理或服役过程中发生退化或分解，形成更细小的 MC 型碳化物或更稳定的 M_6C 或 $M_{23}C_6$ ^[21]。在 1273 K 长期时效 500 h 后 DD98M 合金晶界和晶内只有 σ 相的析出，而 DD98MC 合金在晶界处不仅有 σ 相还有 MC 型碳化物的析出。这可能是因为 DD98M 有更多的 Cr、Mo、W 溶解到了原有的 MC 型碳化物，促使了 MC 型碳化物的分解或退化。合金中本身 C 含量较少，使得 DD98M 合金的 MC 型碳化物转换成了 σ 相。DD98MC

合金中的 Cr、Mo、W 元素含量较少，使得 MC 型碳化物仍存在晶界中。

3 结 论

1) 随长期时效时间的延长 DD98M 合金出现 γ' 相筏化， γ' 相体积分数降低，晶界、晶内有 σ 相析出；而 DD98MC 合金未出现 γ' 相筏化， γ' 相体积分数在长期时效后期基本不变， σ 相析出较少。长期时效条件下 DD98M 合金 γ' 相形筏且有更大的粗化程度，有更多的 σ 相析出消耗固溶强化元素，这表明 DD98MC 合金相比 DD98M 合金具有更好的组织稳定性。更高 Cr/Mo/W 含量的 DD98M 有更高的局部硬度，但长期时效后 γ' 相的筏化和晶内、晶界处有大量的 σ 相析出使得 DD98M 合金整体强度低于 DD98MC。

2) DD98M 和 DD98MC 合金在长期时效初期部分 γ' 相会发生分解。2 种合金长期时效后， γ' 相会粗化，

导致合金的硬度降低; 元素偏析加剧; 错配度绝对值降低, 导致 γ' 相立方度降低。

3) Cr/Mo/W 含量的降低使得 DD98MC 合金中 tcp 相析出量降低, γ' 相尺寸增大, 错配度绝对值降低, γ' 相立方度降低, 硬度降低。长期时效会加剧元素的偏析, Cr/Mo/W 元素含量的降低在一定程度上会抑制这种偏析。

参考文献 References

- [1] Sun Jiudong(孙九栋). *Thesis for Master*(硕士论文)[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2022
- [2] Pang Xiaotong(庞小通), Cheng Xu(程 序), Tian Xiangjun(田象军) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2019, 48(5): 1615
- [3] Huang Qianya(黄乾尧), Li Hankang(李汉康). *Superalloys*(高温合金)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2000: 67
- [4] Zhang Jishan(张济山), Cui Hua(崔 华), Hu Zhuangqi(胡壮麒). *Journal of Materials Science and Engineering*(材料科学与工程学报)[J], 1993, 11(3): 1
- [5] Ikada Y. *Materials Transactions JIM*[J], 1997, 38(9): 771
- [6] Dong C, Wang Q, Qiang J B et al. *Journal of Physics D-Applied Physics*[J], 2007, 40(15): 273
- [7] Zhang Yu(张 宇). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2018
- [8] Huo Jiajie(霍嘉杰). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2017
- [9] Chen J Y, Feng Q, Cao L M et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2011, 528(10-11): 3791
- [10] Seiser B, Drautz R, Pettifor D G. *Acta Materialia*[J], 2011, 59(2): 749
- [11] Zhong Z K, Yue Z F. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2018, 746(25): 84
- [12] Chen Jingyang(陈晶阳), Zhao Bin(赵 宾), Feng Qiang(冯 强) et al. *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2010, 46(8): 897
- [13] Hu Pinpin(胡聘聘). *Thesis for Master*(硕士论文)[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2010
- [14] Mackay R, Ebert L. *Metallurgical Transactions A-Physical Metallurgy and Materials Science*[J], 1985, 16(11): 1969
- [15] Tian Sugui(田素贵), Xia Dan(夏 丹), Li Tang(李 唐) et al. *Journal of Aeronautical Materials*(航空材料学报)[J], 2008, 28(4): 12
- [16] Pandey P, Mukhopadhyay S, Srivastava C et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2020, 790: 139578
- [17] Li Yao(李 瑶). *Dissertation for Master*(硕士论文)[D]. Taiyuan: North University of China, 2019
- [18] Van S J S, Pollock T M. *Acta Materialia*[J], 2012, 60(4): 1771
- [19] Long H B, Mao S C, Liu Y N et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2018, 743: 203
- [20] Socrate S, Parks D M. *Acta Metallurgica et Materialia*[J], 1993, 41(7): 2185
- [21] Gao Qiang(高 强). *Thesis for Master*(硕士论文)[D]. Shenyang: Shenyang University of Technology, 2019

Effect of Cr, Mo and W on the As-Cast Microstructure and Properties of DD98M Alloy During Long-Term Aging

Xia Penghui, Wang Weiqiang, Lu Chao, Cao Tieshan, Min Xiaohua

(School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: Based on the “cluster plus connected atoms” model and the ideal composition formula of nickel-based superalloys, the element content of Cr, Mo, W of DD98M alloy was reduced, and the DD98MC alloy was obtained. The parent alloys of the two alloys were prepared by vacuum induction melting. Then they were subjected to solution aging and long-term aging at 1273 K. The as-cast microstructure of the two alloys after aging was studied by XRD, SEM and EPMA. The effects of long-term aging at high temperature and Cr/Mo/W on the as-cast microstructure and properties of the alloys were analyzed. The results show that long-term aging causes partial decomposition of γ' phase, promotes element diffusion and intensifies element segregation. With the extension of long-term aging time, γ' phase coarsens or even becomes rafting, the hardness decreases, the absolute value of misfit decreases, and the cubic degree of γ' phase decreases. As the content of Cr, Mo, W elements decreases, the absolute value of misfit decreases, the cubic degree of γ' phase decreases and the hardness decreases. Under long-term aging, the γ' phase of DD98M alloy becomes rafting. Meanwhile, coarse γ' phases form and a large amount of σ phase precipitate in grain boundaries and grains. Under long-term aging, for the DD98MC alloy, only σ phase and MC carbide precipitate in grain boundaries. Compared with the DD98M, the DD98MC has better structural stability and mechanical properties.

Key words: DD98M; cluster plus connected atom model; as-cast microstructure; long-term aging; Cr/Mo/W

Corresponding author: Wang Weiqiang, Ph. D., Associate Professor, School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, P. R. China, E-mail: wangwq@dut.edu.cn