

# Ni-Cr-W-Mo 合金长时时效中的析出行为 及对力学性能的影响

高帅<sup>1,2</sup>, 何西扣<sup>1</sup>, 贾雷<sup>1</sup>, 唐正焮<sup>1</sup>, 包汉生<sup>1</sup>, 殷雪<sup>3</sup>, 董文钧<sup>2</sup>, 刘正东<sup>1</sup>

(1 钢铁研究总院有限公司特殊钢研究院, 北京 100081)

(2 北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083)

(3 中国原子能科学研究院, 北京 102413)

**摘 要:** 利用 SEM、TEM 和相分析等手段, 研究了 Ni-Cr-W-Mo 合金在 800 °C 长时时效中的析出行为及其对力学性能的影响。结果表明, 时效过程中,  $M_{23}C_6$  碳化物以不同形态依次析出于晶界、孪晶界和晶内: 晶间层片状  $M_{23}C_6$  为不连续反应的产物; 孪晶界  $M_{23}C_6$  呈颗粒状, 并沿 {111} 孪晶面生长; 晶内纳米级  $M_{23}C_6$  可产生钉扎强化作用。 $M_6C$  碳化物在 1000 h~5000 h 时效期间发生由外至内的退化, 分解为  $M_{23}C_6$ 、 $\alpha$ -(W,Mo) 相及贫 W、Mo 的基体。由于 W、Mo 的平衡偏聚, 时效 5000 h 后在晶界  $M_{23}C_6$  处进一步析出  $\alpha$ -(W,Mo) 相。力学性能的显著变化集中于时效前期: 前 200 h 内强度上升主要源于碳化物的剧增, 而塑性恶化则归因于晶间  $M_{23}C_6$  的脆性及其对晶界结合力的削弱。在 200 h~5000 h 时效阶段, 性能缓慢退化, 其中强度降低与  $\alpha$  相对固溶强化的削弱以及纳米  $M_{23}C_6$  的粗化有关, 塑性下降则与晶间  $M_{23}C_6$  粗化及  $M_6C$  分解相关。时效前后, 断裂模式由穿晶韧性断裂转变为混合型断裂。

**关键词:** Ni-Cr-W-Mo 合金; 长时时效;  $M_{23}C_6$ ; 析出行为; 力学性能

中图分类号: TG156

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X.20250448

## 1 引言

金属结构材料的高温长时组织稳定性, 是当前高温核反应堆技术发展的关键瓶颈之一。在现有技术条件下, 堆内金属结构件需在 700~950 °C 的温度下长期服役, 且未来工作温度有望提高至 1000 °C 以上<sup>[1]</sup>。鉴于其漫长的服役周期, 优异的长期组织稳定性已成为衡量此类材料是否适用的首要条件。镍基合金具有面心立方结构, 自扩散激活能高, 且相较于铁基和钴基合金能固溶更多合金元素而不易生成有害相, 因此被视作高温堆金属材料的候选体系之一<sup>[2]</sup>。以 Ni-Cr-W-Mo 合金为例, 通过溶入大量 Cr、W 等元素增强晶格内应力场, 并借助适量碳化物析出, 可有效保障合金在高温下的组织稳定性<sup>[3]</sup>。

对镍基合金而言, 第二相的析出行为是影响性能稳定性的关键因素。高温时效过程中, 更细小、弥散的沉淀相可产生显著的析出强化作用; 当析出相的形貌趋于球状且均匀分布时, 合金在强度提升的同时仍能保持一定的塑性<sup>[4]</sup>。目前, 针对 Ni-Cr-W-Mo 合金的研究覆盖了凝固行为、均匀化处理、热成形及蠕变疲劳等多个方面<sup>[5-8]</sup>, 但在高温长时时效方面的研究仍较为有限。以典型固溶强化型 Ni-Cr-W-Mo 合金 Haynes 230 为例, 该合金是先进超超临界机组的核心部件材料。一般认为其在高温下只有  $M_6C$  和  $M_{23}C_6$  两种碳化物析出<sup>[9-11]</sup>, 但也有

研究指出其在 750~1050 °C 时效时可能形成富 W 的  $M_{12}C$  型碳化物<sup>[12]</sup>。Wu 等<sup>[13]</sup>进一步发现, Ni-Cr-W-Mo 合金在 700~800 °C 时效后会析出 WC 和  $M_{23}C_6$  型碳化物, 而随时效延长, WC 会逐渐转变为  $W_2C$ 。这一结构演变易导致碳化物内部形成孔隙和团聚, 导致微观结构不连续和性能退化。此外, Chen 等<sup>[14]</sup>对低碳 Ni-Cr-W-Mo 合金的研究表明, 因碳含量降低, 在 750 °C 时效超过 200 h 或 900 °C 时效超过 100 h 后均会出现  $\mu$  相析出。此类拓扑密堆 (TCP) 相通常呈脆性, 易引起应力集中, 导致合金过早失效<sup>[2]</sup>。

总体而言, 现有关于 Ni-Cr-W-Mo 合金时效行为的研究相对有限, 多聚焦于析出相类型的变化, 缺乏对析出机理的深入解析。又考虑高温堆用镍基合金对高温长时组织稳定性的严格要求, 研究其析出行为与性能演变规律具有重要理论与工程意义。为此, 本文系统开展了 Ni-Cr-W-Mo 合金在 800 °C 长时时效中的析出行为与性能演变研究, 旨在揭示不同析出相的演化机理及其与性能之间的内在关联, 并深入分析断裂行为, 以期对相关工程实践提供理论依据。

## 2 实验

试验材料为 Ni-Cr-W-Mo 合金, 来自钢铁研究总院涿州基地, 采用真空感应工艺熔炼, 其实际化学成分为

收到初稿日期:

基金项目: 汽轮机转子用镍基耐热合金及大型锻件研制 (2025ZD0610201)

作者简介: 高帅, 男, 1995 年生, 博士, 钢铁研究总院有限公司特殊钢研究院, 北京 1000081, E-mail: 1403719843@qq.com

61Ni-22Cr-14W-2.5Mo-0.08C-0.3Al-0.35Mn (质量分数, %)。该合金经 1200 °C 均匀化处理后锻造成  $\phi 16$  mm 的合金棒材。固溶热处理制度为 1215 °C 保温 30 min 后水淬, 以最大限度保留过饱和固溶态组织。随后对固溶态试样进行 800 °C 等温时效, 分别在时效 200 h、500 h、1000 h、3000 h 和 5000 h 后取出并冷却至室温。研究通过拉伸与冲击试验、定量相分析及微观组织表征相结合的方法开展。

时效实验在控温精度为  $\pm 5$  °C 的电阻箱式炉中进行。拉伸试验参照 GB/T 228.1-2021, 在 WE-300 型拉伸试验机上采用 M12 $\phi$ 5 标准圆棒试样进行; 冲击试验依据 GB/T 229-2020, 使用 JB-30 型摆锤冲击试验机及 10 $\times$ 10 $\times$ 55 mm 夏比 V 型缺口试样 (缺口深度 2 mm) 完成。定量相分析是通过电解法萃取出不同样品中的析出相, 然后结合 X 射线衍射和 ICP-AES 法确定析出相的类型和含量。微观组织结构通过 FEI Quanta 650 扫描电镜和 FEI Tecnai G2 F20 场发射透射电镜进行表征。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 时效中的组织演变

图 1 为 Ni-Cr-W-Mo 合金在 800 °C 时效中的微观组织演变, 表 1 为对应的析出类型及特征。时效前为固溶态试样, 可观察到组织中单一的块状  $M_6C$  碳化物和清晰的三叉晶界及退火孪晶。当时效 200 h 后, 材料的析出行为发生显著变化, 见图 1b。第二相优先在晶间析出且覆盖了大多数晶界。这种晶间析出相 (定义为①型) 的形态主要分为两类: 一类是尺寸较小但分布广泛的薄膜

状析出, 另一类是沿晶界向晶内生长的层片状析出, 这种层状析出在部分晶界分布且与晶内有明显界面。此外, 孪晶界上也析出颗粒状的相 (定义为②型), 其中非共格孪晶界上的析出量高于共格孪晶界。在晶内发现了随机分布的纳米级颗粒, 部分呈现为具有方向性的白色条带 (定义为③型)。当时效至 500 h 时 (图 1c), 层片状析出依旧存在, 部分晶间不连续颗粒连接成薄膜状, 晶内的纳米析出物增多。随着时效延长至 1000 h, 组织中出现了一种类似于包晶相变产物的相。该相包络在  $M_6C$  外层且界面分明, 呈不规则, 如图 1d 中的红色线框所示, 将其称为包晶析出 (定义为④型)。当时效至 3000 h, 层状相逐渐向生长方向聚集, 晶内纳米级析出和孪晶界析出有一定程度增加, 包晶析出所占两相的体积分数也显著增大。另外, 初生  $M_6C$  相的内部分解形成了含孔隙的不规则状析出, 可能不止一种相, 故称为  $M_6C$  分解产物 (定义为⑤型)。在时效末期 5000 h (图 1f), 晶界、孪晶界和晶内析出均有较小程度粗化, 其中晶界的局部位置出现了亮白色的析出 (定义为⑥型), 与①型相复合且衬度不同。

图 2 为五种类型析出相的 EDS 成分。①~④型析出均富含 Cr 和 C 元素, 见图 2a~2b。结合 Ni-Cr-W 系合金的析出相类型, 推测四种相为  $M_{23}C_6$  碳化物。另外, ⑥型析出的成分较为特殊, 比富 W、Mo 的  $M_6C$  相 (图 2c) 具有更多的 W 和 Mo, 见图 2d。各相元素含量的差异与不同原子在 800 °C 的扩散及相的析出行为有关。

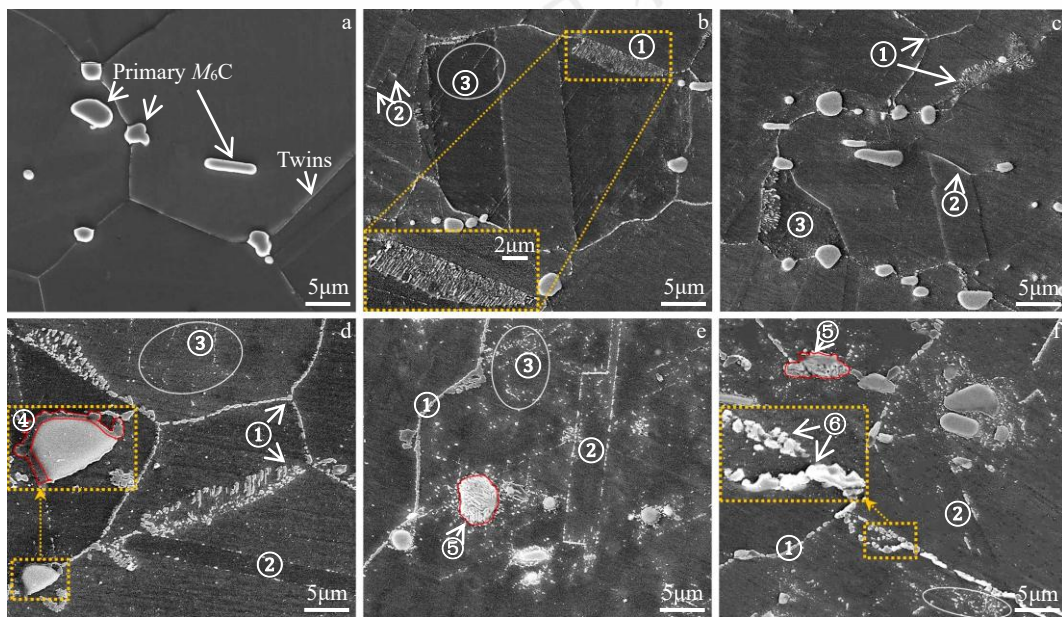


图 1 Ni-Cr-W-Mo 合金在 800 °C 长时效中的组织演变

Fig.1 Microstructure evolution of Ni-Cr-W-Mo alloy during long-term aging at 800 °C: (a) before aging; (b) 200 h; (c) 500 h; (d) 1000 h; (e) 3000 h; (f) 5000 h

表 1 800 °C长时效中的析出类型及其特征

Table 1 The types and characteristics of precipitates during long-term aging at 800 °C

Precipitation sequence	Type	Location	Characteristics
Primary	$M_6C$	Random	Block-like
①	Intergranular precipitates	Grain boundaries	Lamellar and film-like
②	Twin boundary precipitates	Coherent and incoherent twin boundaries	Granular
③	Intragranular nano-precipitates	Within grains	Granular and ribbon-like
④	Peritectic precipitates	Outer layer of $M_6C$	Enveloping the outer layer of $M_6C$ and irregular
⑤	Decomposition products of $M_6C$	Interior of $M_6C$	Irregular and with more than one type
⑥	Bright white precipitates	Grain boundaries	together with type ①

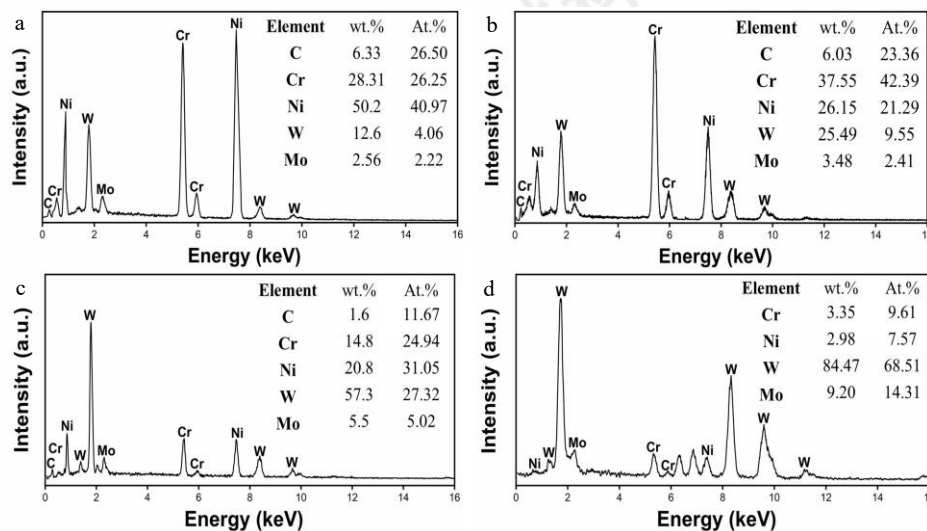


图 2 五种类型析出相的 EDS 成分

Fig.2 The EDS components of five types of precipitates: (a) intergranular, twin boundary and intragranular precipitates (①-③), (b) peritectic precipitates (④), (c)  $M_6C$ , (d) bright white precipitates (⑥)

### 3.2 时效中的析出行为

对 Ni-Cr-W-Mo 合金在时效中的析出行为进行表征分析。根据下图 3~图 7，确定了①、②、③和④型析出均为  $M_{23}C_6$  碳化物，“M”通常以 Cr 元素为主，部分可被 Ni 替代。以下讨论不同类型  $M_{23}C_6$  和亮白色相的析出行为及  $M_6C$  碳化物的分解反应机理。

#### 3.2.1 晶间 $M_{23}C_6$

图 3 为①型晶间  $M_{23}C_6$  的 TEM 形貌。不难看出，晶间碳化物  $M_{23}C_6$  与相邻奥氏体基体保持立方对立方取向的半共格关系，且晶格参数比接近 3:1。时效初期，晶间  $M_{23}C_6$  以不连续颗粒的形式析出（图 3a），随着时效进行，部分链状相互连接成连续的薄膜状  $M_{23}C_6$ ，另一部分逐渐以层片状向晶内生长并与基体交替排列（图

3b），即典型的不连续沉淀（discontinuous precipitation, DP）。DP 反应区与相邻晶粒间有清晰的反应前沿（reaction front, RF）界面，是由原始晶界（original grain boundary, OGB）迁移形成<sup>[15]</sup>。

迄今已报道的 DP 机制有两种，第一种机制涉及沉淀驱动的晶界迁移，第二种是基于迁移晶界上的沉淀析出，而实际结果往往来源于两种机制的共同作用<sup>[16-17]</sup>。图 4 揭示了晶间层片状  $M_{23}C_6$  在 800 °C 时效中的形核和生长机理。通常，由于大角度晶界的能量较高， $M_{23}C_6$  首先在晶界形核并与相邻一侧晶粒保持相似的取向关系。这种取向关系使新相与母相保持较低的界面能，同时颗粒形态也有利于界面能的保持。在热激活作用下， $M_{23}C_6$  碳化物的长大和晶界迁移同时进行，发生了 DP 反



应, 可表示为:



式中  $\gamma'$  为初始的过饱和基体,  $\gamma$  为  $\gamma'$  分解后的 DP 区的基体, 另一个分解产物为层片状  $M_{23}C_6$ 。DP 反应受奥氏体基体的过饱和程度和原子扩散速率的影响。反应初期,  $\gamma'$  基体中的 C 原子在热激活作用下通过原始晶界 (OGB) 与 Cr 原子相结合, 促使  $M_{23}C_6$  碳化物形成并呈层片状生长, 保持与母相的低能关系。与此同时碳化物的生长拖拽着 OGB 迁移。随着  $M_{23}C_6$  生长和晶界迁移,  $\gamma'$  基体被消耗了大量溶质原子 Cr 和 C, 转变为  $\gamma$  基体, 而移动的

晶界成为了反应前沿 (RF)。RF 界面两侧的  $\gamma'$  与  $\gamma$  间的元素浓度差进一步驱动着附近的  $M_{23}C_6$  形核并长大, 如此反复便形成了  $\gamma$  与  $M_{23}C_6$  的交替组织, 类似于钢中珠光体的形成。当  $\gamma$  基体和 DP 区的 Cr 和 C 元素浓度相当时, 反应终止。通常 DP 反应在晶界一侧发生, 少数情况下也会形成沿晶界两侧生长的层状  $M_{23}C_6$ 。这种两侧分布的析出与晶界的曲率和转动方向有关, 被称为 DP 反应的“S 机制”<sup>[18]</sup>。

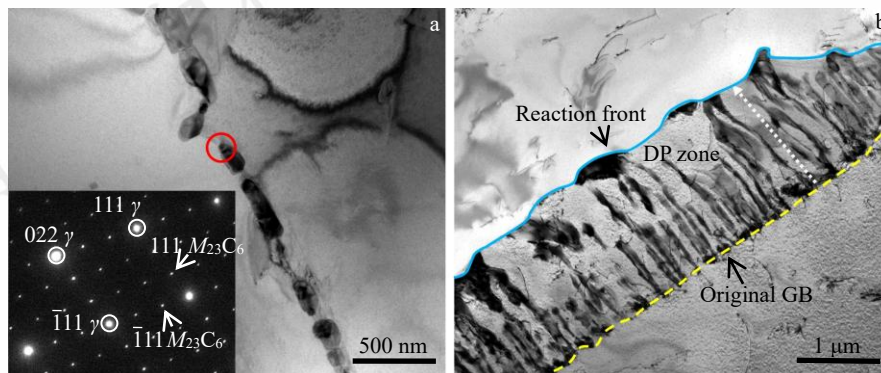


图 3 ①型晶间  $M_{23}C_6$  的 TEM 形貌

Fig.3 TEM morphology of intergranular  $M_{23}C_6$ : (a) discontinuous granular; (b) lamellar

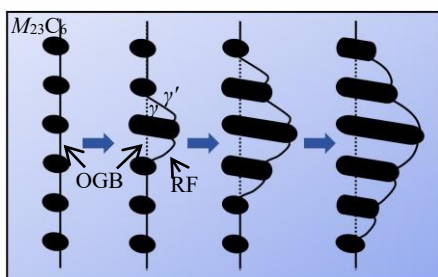


图 4 晶间层片状  $M_{23}C_6$  在 800 °C 时效中的形核与生长机理

Fig.4 Nucleation and growth mechanisms of intergranular lamellar

$M_{23}C_6$  during aging at 800 °C

### 3.2.2 孪晶界 $M_{23}C_6$

图 5 为②型孪晶界  $M_{23}C_6$  的 TEM 形貌。 $M_{23}C_6$  可在非共格孪晶界的两侧呈颗粒状或平行板状生长, 也可经较长时效后少量析出于共格孪晶界。相对晶间  $M_{23}C_6$ , 孪晶界  $M_{23}C_6$  在 800 °C 的析出时间较晚且析出量较少。这是因为  $M_{23}C_6$  的析出行为受到晶界特征和界面能的影响。研究表明<sup>[19]</sup>, 晶界、非共格和共格孪晶界的界面能依次减小。与孪晶界相比, 晶界的临界形核功最低, 碳化物在晶界上析出所需的能量最少。因此,  $M_{23}C_6$  优先在晶界形核, 其次为非共格孪晶界, 而共格孪晶界的优先级最低, 这解释了图 5 中共格孪晶界上较少的粒状  $M_{23}C_6$  和非共格孪晶界上较多的板条状  $M_{23}C_6$ 。

孪晶是合金在固溶退火过程中晶界迁移与堆垛层

错的累积共同作用的结果, 其中非共格孪晶界是层错在晶粒内部发生中断而形成的界面。由于此界面附近的原子是无序且不稳定的, Cr、C 原子在 800 °C 很容易通过非共格孪晶界扩散, 使  $M_{23}C_6$  在此界面形核并沿层错呈平行板条状生长。生长方向也平行于共格孪晶界, 沿着孪晶面  $\{111\}$ , 这是  $M_{23}C_6$  与奥氏体基体的原子对应关系最好的晶面之一<sup>[20]</sup>。

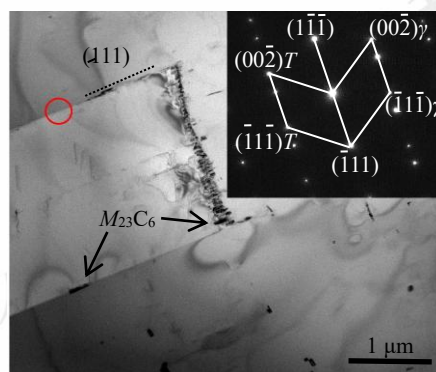


图 5 ②型孪晶界  $M_{23}C_6$  的 TEM 形貌

Fig.5 TEM morphology of twin boundary  $M_{23}C_6$

### 3.2.3 晶内纳米级 $M_{23}C_6$

图 6 为③型晶内纳米级  $M_{23}C_6$  的 TEM 形貌, 呈两种分布形态, 以颗粒状随机分布或以条带状分布在位错处。相对晶界, 晶内有较少的晶体缺陷且能量较低, 故晶内  $M_{23}C_6$  的形核速率远不及晶界  $M_{23}C_6$ 。又考虑基体

过饱和度快速降低, 形核驱动力被削弱, 最终导致晶内  $M_{23}C_6$  稳定在纳米尺度。此外, 图 6a 也显示了位错环的形成, 这种线性位错的产生可能来源于固溶淬火后的内应力。在热应力作用下位错发生滑移, 并被硬度较大的  $M_{23}C_6$  颗粒钉扎而产生弯曲, 进而形成闭环。

早年间 Terao 和 Sasmal<sup>[21]</sup>提出,  $M_{23}C_6$  碳化物优先在奥氏体基体的  $\{111\}$  和  $\{110\}$  晶面族析出, 其中在  $(110)$

晶面更容易沿  $[111]$  方向生长。图 6b 可看出,  $M_{23}C_6$  呈条带状在位错处分布并沿着  $\{111\}$  晶面。这种具有特定取向的碳化物分布对应了图 1 中具有方向性的白色条带。纳米尺度的  $M_{23}C_6$  可阻碍位错运动, 同时碳化物生长所带来的体积和弹性模量的差异也会促进  $M_{23}C_6$  颗粒的二次析出, 这对合金强度具有显著贡献。

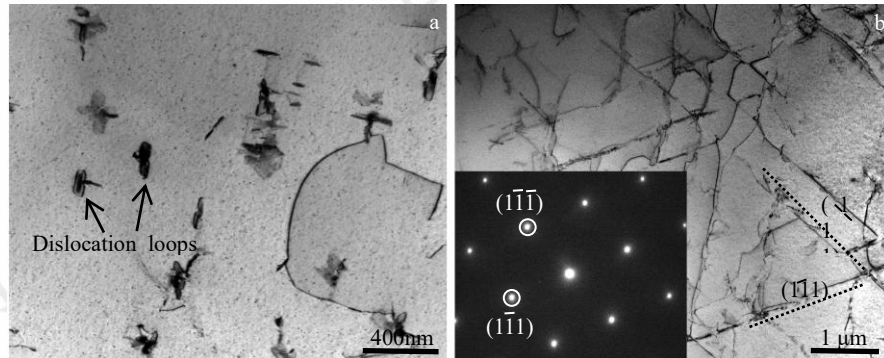


图 6 ③型晶内纳米级  $M_{23}C_6$  的 TEM 形貌

Fig.6 TEM morphology of intragranular nano- $M_{23}C_6$ : (a) granular; (b) ribbon-like

### 3.2.4 包晶 $M_{23}C_6$

图 7 为  $M_6C$  边缘的④型包晶  $M_{23}C_6$  的 TEM 形貌、EDS 成分面扫和 SAED 图谱。衍射分析确定了心部  $M_6C$  (白圈处) 和外层的包晶  $M_{23}C_6$  (红圈处) 的晶体结构。成分分布上,  $M_6C$  富含 W、Mo 元素,  $M_{23}C_6$  富含 Cr, 两者 Ni 含量均低于基体。这种包晶析出是合金在 800 °C 时效 1000 h 后观察到的第四种  $M_{23}C_6$ , 比前三种的析出时间较晚。这是因为前三种类型  $M_{23}C_6$  的析出主要通过 Cr、C 等元素在大角度晶界、孪晶界以及位错等能量较高的缺陷处快速扩散而成。而包晶  $M_{23}C_6$  一方面通过晶内元素体扩散而成, 另一方面受  $M_6C$  分解反应速率的影响, 因为包晶  $M_{23}C_6$  是  $M_6C$  在 800 °C 时效中退化的产物。

有关碳化物在高温下退化的研究屡见不鲜<sup>[22-24]</sup>。

Sun 和 Qin 等人<sup>[23]</sup>报道了一种镍基合金在 850 °C 时效过程中  $MC$  碳化物发生的三段退化反应:  $MC+\gamma\rightarrow M_6C+\gamma'$ 、 $MC+\gamma\rightarrow M_6C+M_{23}C_6+\gamma'$  和  $MC+\gamma\rightarrow M_6C+M_{23}C_6+\eta$ 。退化反应与不同相在高温下的热力学稳定性密切相关, 图 8 为 Ni-Cr-W-Mo 合金的平衡相图。结果显示,  $M_6C$  碳化物的析出温度为 802~1330 °C,  $M_{23}C_6$  的析出温度为 500~1197 °C, 两者在 1197 °C  $\rightarrow$  802 °C 存在转化  $M_6C\rightarrow M_{23}C_6$ 。显然,  $M_6C$  碳化物在 800 °C 处于亚稳态。因此在 800 °C 时效中, 温度为元素扩散提供能量, 不同元素在碳化物和基体中的化学势梯度和浓度梯度为扩散提供了驱动力, 最终发生退化反应:  $M_6C\rightarrow M_{23}C_6+Me(W, Mo)$ 。

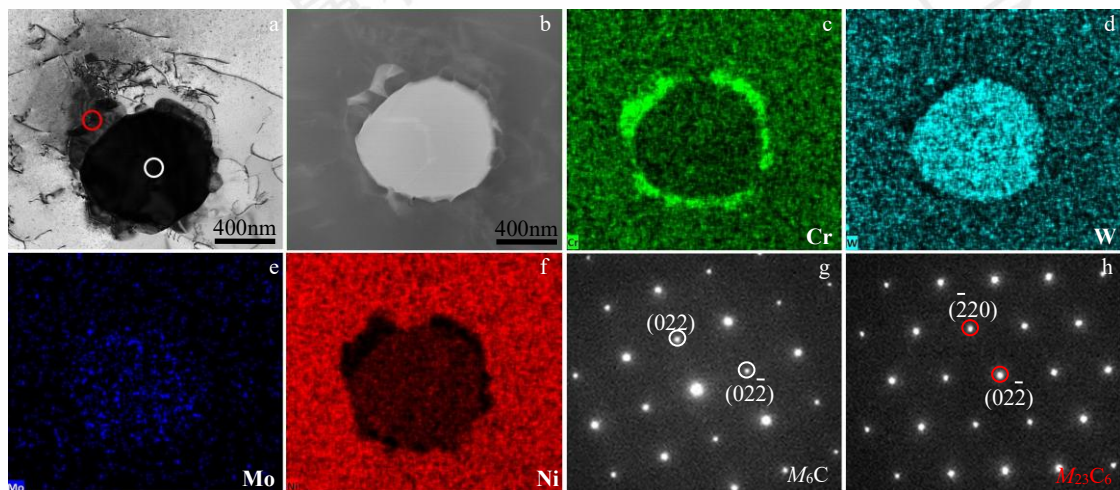


图 7 ④型包晶  $M_{23}C_6$  的 TEM 形貌、EDS 成分面扫和 SAED 图谱

Fig.7 TEM morphology (a), EDS mapping (b-f) of peritectic  $M_{23}C_6$  and SAED pattern (g-h)





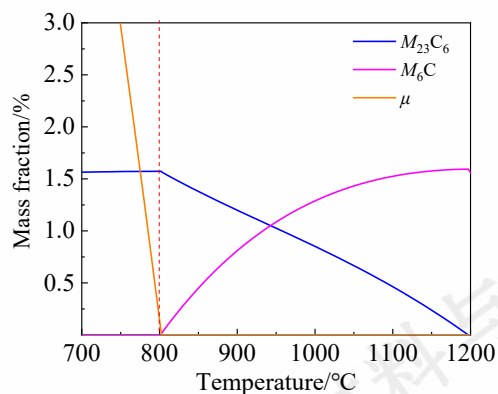


图 8 Ni-Cr-W-Mo 合金的平衡相图

Fig.8 Equilibrium phase diagram of Ni-Cr-W-Mo alloy

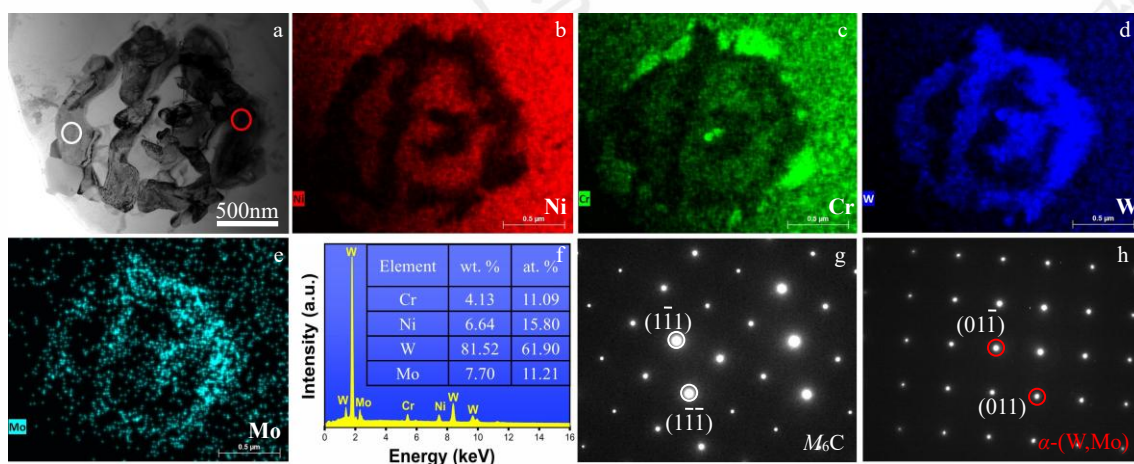
### 3.2.5 $M_6C$ 分解产物

图 9 为  $M_6C$  内部分解产物 (⑤型) 的 TEM 形貌、EDS 成分及 SAED 图谱。初生  $M_6C$  碳化物被分解为富 Ni、富 W 和富 Cr 的三部分区域。其中, 富 Ni 区接近基体成分, 富 W 区呈现出不同 W 含量的两种衬度, 而富 Cr 相主要分布在初始  $M_6C$  边缘处。结合④型析出的特征可以确定, 包络在  $M_6C$  外层的富 Cr 相为包晶  $M_{23}C_6$ , 当  $M_6C$  发生分解时, 包晶  $M_{23}C_6$  优先形成。值得注意的是, 相比正常基体, 分解后的基体中 W 含量明显偏低, Mo 含量略低。对两种富 W 区进行衍射分析, 白圈处被确定为未分解的  $M_6C$  (图 9g), 而高 W 的红圈处被鉴定为体心立方结构的  $\alpha-(W,Mo)$  相 (图 9h)。结合能谱分析 (图 9f),  $\alpha$  相主要包含 81.52wt.% 的 W 和少量的 Mo、Cr、Ni 元素, 其中 Mo 元素可取代部分 W, 该成分与图 2d 中⑥型亮白色析出的成分一致。综上分析并

结合图 1 可知, 在 800 °C 时效 3000 h 后  $M_6C$  发生了剧烈的退化反应:  $M_6C \rightarrow M_{23}C_6 + \alpha-(W,Mo) + \text{贫 W、Mo 的 } \gamma \text{ 基体}$ , 该反应是继  $M_6C$  边缘退化后的内部分解。

$\alpha$  相作为  $M_6C$  碳化物的分解产物之一, 在过去研究中并不常见。Qin 等人<sup>[25]</sup>研究表明, W 含量为 3.5wt.% 的 K452 合金在 900 °C 时效 10000 h 后发生了退化反应。初生  $M_6C$  碳化物附近依次产生了几种分解产物, 分别为  $\gamma'$ 、 $\eta$ 、 $M_{23}C_6$  和颗粒状的  $\alpha-(W,Mo)$  相, 该相与本合金中  $\alpha$  相的不规则形态不同, 但成分接近。本文中大尺寸  $\alpha$  相的形成与  $M_6C$  分解时的元素扩散行为密切相关。

图 10 为初生  $M_6C$  碳化物在 800 °C 时效中的分解反应示意图。由于块状  $M_6C$  在 800 °C 时效中呈现亚稳态,  $M_6C$  中的 C、Cr 和 Ni 等元素在时效初期便倾向于扩散至周围基体<sup>[26]</sup>。由于  $M_6C/\gamma$  界面原子排列较为混乱, 界面缺陷对轻原子 C 的向外扩散产生了阻碍, 并吸收了大量 C。当  $M_6C$  中分解的 Cr 和基体中的 Cr 扩散至高能态的  $M_6C/\gamma$  界面时, 与被困的 C 原子结合成更稳定的  $M_{23}C_6$  碳化物, 即在时效 1000 h 后形成了包晶  $M_{23}C_6$ 。随着初生  $M_6C$  中 C 和 Cr 的耗尽, 包晶  $M_{23}C_6$  的体积分数趋于稳定, 而  $M_6C$  中残留大量的 W、Mo 原子开始聚集。直到时效 3000 h, W、Mo 原子聚集到一定程度并形成了具有 BCC 结构的金属化合物— $\alpha-(W,Mo)$  相。该相在形成和粗化过程中不断吸收周围区域的 W、Mo 原子, 释放出 Ni、Cr, 故周围逐渐形成了贫 W、Mo 的  $\gamma$  基体区。综上, 初生  $M_6C$  碳化物在 800 °C 长时效中发生了由外至内的退化, 最终分解为不规则状  $M_{23}C_6$ 、粗大的  $\alpha-(W,Mo)$  相和贫 W、Mo 的  $\gamma$  基体。

图 9  $M_6C$  内部分解产物 (⑤型) 的 TEM 形貌、EDS 成分及 SAED 图谱Fig.9 TEM morphology (a), EDS mapping (b-e), SAED patterns (g-h) of decomposition products of  $M_6C$  and EDS composition (f) of  $\alpha$  phase

收到初稿日期:

基金项目: 汽轮机转子用镍基耐热合金及大型锻件研制 (2025ZD0610201)

作者简介: 高帅, 男, 1995 年生, 博士, 钢铁研究总院有限公司特殊钢研究院, 北京 1000081, E-mail:1403719843@qq.com

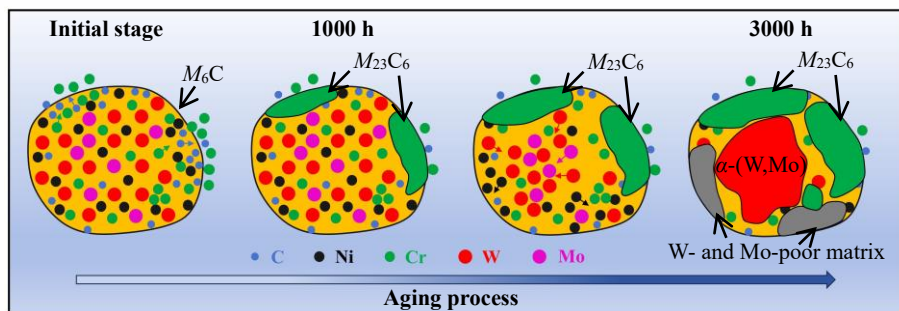


图 10 初生  $M_6C$  碳化物在 800 °C 时效中的分解反应示意图

Fig.10 Schematic diagram of the decomposition reaction of primary  $M_6C$  during aging at 800 °C

### 3.2.6 亮白色析出

图 11 为⑥型亮白色析出的 TEM 形貌及 SAED 图谱。根据衍射分析与图 2 中的化学成分可判定, 亮白色析出是以 W 元素为主、含少量 Mo 的体心立方相  $\alpha-(W,Mo)$ , 与  $M_6C$  的分解产物  $\alpha$  相一致。另外, 与该相复合的相是与基体呈 3:1 半共格关系的  $M_{23}C_6$  碳化物。这说明在 800 °C 时效 3000 h~5000 h 期间,  $\alpha$  相既可通过  $M_6C$  分解形成, 又可在晶界  $M_{23}C_6$  处析出。

晶界  $\alpha$  相的形成与附近  $M_{23}C_6$  和基体中元素的扩散行为有关。研究表明<sup>[27]</sup>, 均匀化后的 Ni-Cr-W-Mo 合金在 600~1000 °C 时效中存在 Cr、W、Mo 元素的平衡晶界偏聚, 而偏聚的驱动力来自于溶质原子在晶界和晶内引起的畸变能之差。鉴于本合金中 Cr 的扩散速率比 W、Mo 要快的多, 故时效前 200 h 晶界上优先形成富 Cr 的  $M_{23}C_6$  碳化物。随着时效延长至 5000 h, W、Mo 原子在能量差的驱动下向晶界扩散。由于不同形态  $M_{23}C_6$  的析

出消耗了大量 C 原子, 晶界处 W、Mo 更倾向于形成稳定的  $\alpha-(W,Mo)$  相而非  $M_6C$  相。该相的形成一方面依赖基体中 W、Mo 的缓慢偏聚, 另一方面需要从晶界  $M_{23}C_6$  中吸收 W、Mo 原子, 因而仅能在晶界局部位置少量析出, 其含量随时效持续而缓慢增加。

### 3.3 时效中的力学性能变化

图 12 为 Ni-Cr-W-Mo 合金在 800 °C 时效中的力学性能变化。时效前期, 抗拉强度( $R_m$ )和屈服强度( $R_{p0.2}$ )均显著增大并在 200 h 达到峰值, 增幅约 27 MPa 和 33 MPa。同时塑性大幅下降, 降幅分别为 7.3% 和 57 J。随着时效延长至 3000 h, 材料强度略微降低 7~11 MPa, 塑性降低约 3%, 冲击韧性缓慢降低 11.2%。当时效至 5000 h, 抗拉和屈服强度分别降低 18 MPa 和 11 MPa, 而塑性未明显下降, 分别保持在 43% 和 87 J。总体上, 性能的显著变化集中在时效前 200 h, 而在 200 h~5000 h 缓慢退化, 相对而言塑性在时效前期的降幅更剧烈。

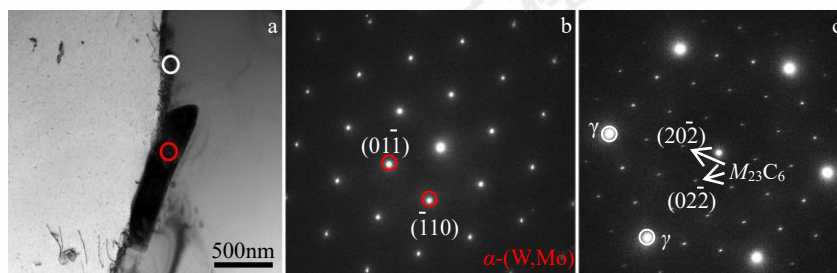


图 11 ⑥型亮白色析出的 TEM 形貌及 SAED 图谱

Fig.11 TEM morphology (a) and SAED patterns (b-c) of bright white precipitates

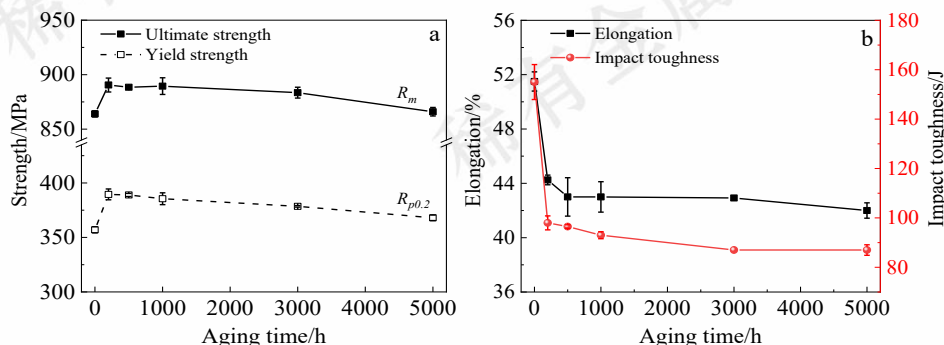


图 12 Ni-Cr-W-Mo 合金在 800 °C 时效中的力学性能变化



Fig.12 Mechanical property changes of Ni-Cr-W-Mo alloy during aging at 800 °C: (a) strength; (b) ductility and toughness

### 3.4 性能变化与析出相的关联

结合定量相分析与断裂组织特征,探究合金在时效中性能变化与析出相的关联性。图 13 为相含量随时效时间的变化,其中补充了时效 100 h 的数据。相的总量变化集中在时效前 200 h,  $M_6C$  质量分数显著升高并达到峰值 2.34%,  $M_{23}C_6$  也从无到有,两者总量在 200 h 达到峰值 3%; 时效 200 h~3000 h,  $M_6C$  含量降至 1.905%,  $M_{23}C_6$  缓慢增加,同时  $\alpha-(W,Mo)$  相在 3000 h 开始析出。此阶段主要发生了  $M_6C$  的分解; 时效 3000 h~5000 h, 碳化物的含量波动较小,而  $\alpha$  相含量提升 74%,这与 W、Mo 等元素偏聚引起的亮白色  $\alpha$  相析出有关。

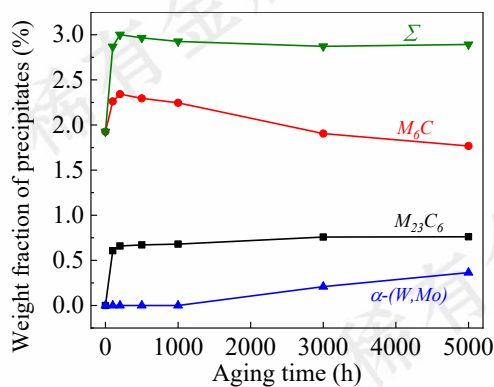


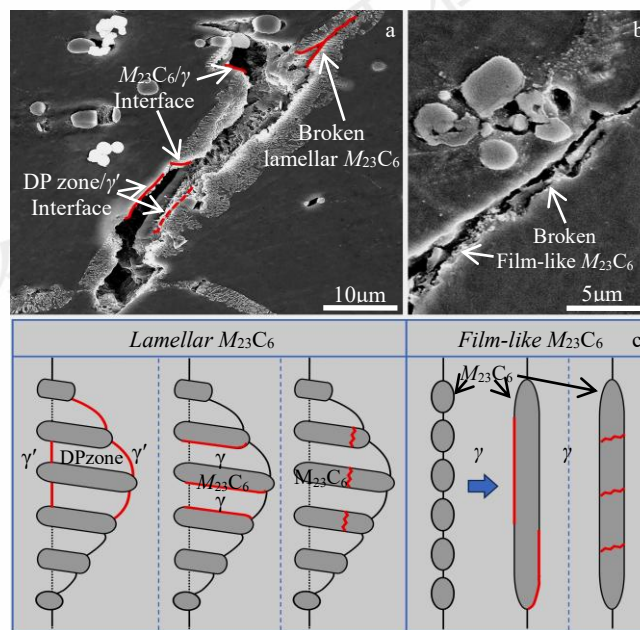
图 13 析出相含量随时效时间的变化

Fig 13 The variation of phase content with aging time

Ni-Cr-W-Mo 合金在时效中的性能变化主要受析出相形貌、分布和析出量的影响。时效前 200 h, 强度的提

升是  $M_6C$  和  $M_{23}C_6$  的剧增引起的,尤其是纳米级  $M_{23}C_6$ , 其与位错交互形成位错环,起到了显著的钉扎强化作用。塑韧性的恶化主要归因于晶间  $M_{23}C_6$  的析出。图 14 展示了时效 200 h 后晶间层状和薄膜状  $M_{23}C_6$  引起的开裂。

由图 14a 看出,部分裂纹沿着 DP 反应区与附近过饱和基体  $\gamma'$  的界面,而 DP 区内的裂纹有的在  $M_{23}C_6/\gamma$  界面,有的将层状  $M_{23}C_6$  折成两半。这说明 DP 区/ $\gamma'$  界面结合力和 DP 区内部结合力均较差,有以下解释:第一,  $M_{23}C_6$  的析出意味着 Cr、W 等元素的固溶量降低,损害了 DP 区中  $\gamma$  基体的固溶强度,使  $\gamma$  与过饱和  $\gamma'$  的结合力降低;第二,层状  $M_{23}C_6$  与 DP 区内  $\gamma$  的成分差异较大,两者间贫 Cr 的界面削弱了结合强度,在受力时裂纹可能在  $M_{23}C_6/\gamma$  界面萌生;第三,由于晶间  $M_{23}C_6$  片层硬又脆,位错难以绕过或切过且容易产生应力集中,导致薄薄的层状  $M_{23}C_6$  被折断。这就形成了图 14c 中三种层片  $M_{23}C_6$  引起的晶间开裂。另外,根据图 14b~14c,晶间连续的薄膜状  $M_{23}C_6$  是链状颗粒连接形成的,类似于层片状,在化学成分和力学性质上的不连续性均会导致其与周围基体的结合力变差。因此,薄膜状  $M_{23}C_6$  也是晶间开裂源之一,易在  $M_{23}C_6/\gamma$  界面和  $M_{23}C_6$  内部萌生裂纹。通过分析五种晶间裂纹可以说明,薄弱的各界面结合力和脆性的晶间  $M_{23}C_6$  共同导致了时效 200 h 后塑韧性的恶化。

图 14 时效 200 h 后的晶间开裂: (a) 层片状  $M_{23}C_6$ ; (b) 薄膜状  $M_{23}C_6$ ; (c) 五种开裂方式Fig.14 Intergranular cracking after aging for 200 h: (a) lamellar  $M_{23}C_6$ ; (b) film-like  $M_{23}C_6$ ; (c) five types of cracking patterns



时效 200 h~3000 h, 组织中主要发生了  $M_6C$  的分解和已析出  $M_{23}C_6$  的长大。 $M_{23}C_6$  的粗化会导致固溶强度下降, 但  $M_6C$  退化不会引起强度的显著变化。而由于不规则的  $M_6C$  分解产物和晶间粗化的  $M_{23}C_6$  提高了合金在拉伸或冲击力下的裂纹敏感性, 故塑韧性有一定程度降低, 而强度降幅微弱; 时效后期 3000 h~5000 h,  $\alpha$  相的形核长大一方面依赖  $M_6C$  分解, 另一方面从晶界  $M_{23}C_6$  和基体中吸收大量 W、Mo 原子。这无疑降低了基体的固溶强度, 再加上纳米级  $M_{23}C_6$  的小幅粗化, 故此阶段强度的降幅大于时效 200 h~3000 h。

图 15 为 Ni-Cr-W-Mo 合金在 800 °C 时效前后的断口形貌。时效前的断口组织以等轴韧窝为主, 韧窝内开裂的碳化物显示了以  $M_6C$  为裂纹源的穿晶韧性断裂, 这与  $M_6C/\gamma$  的非共格界面及  $M_6C$  的大尺寸和脆性有关。时效 200 h 后, 断裂模式转变为沿晶和穿晶混合型断裂。这是由于晶间  $M_{23}C_6$  的析出削弱了晶界结合力, 分担了  $M_6C$  的部分应力, 沿晶变形优先于晶内变形。随着时效至 5000 h, 沿晶开裂特征尤为显著, 虽然晶内  $M_6C$  引起的韧性开裂依旧存在, 但显然晶间  $M_{23}C_6$  已成为主导裂纹源。

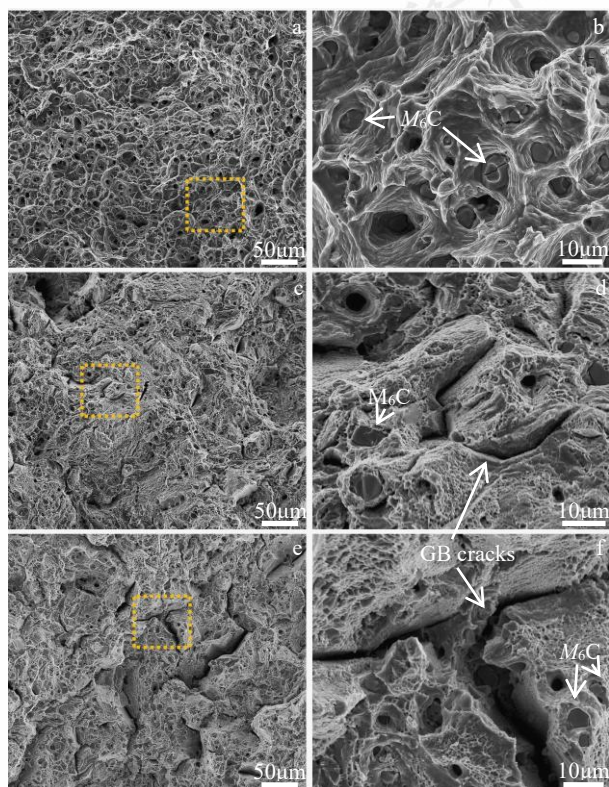


图 15 Ni-Cr-W-Mo 合金在 800 °C 时效前后的断口形貌

Fig.15 Fracture morphology of Ni-Cr-W-Mo alloy before and after aging at 800 °C: (a-b) before aging, after 200 h (c-d) and 5000 h (e-f) of aging

## 4 结论

1) 800 °C 长时效中, Ni-Cr-W-Mo 合金在晶界、孪晶界和晶内依次析出了不同形态的  $M_{23}C_6$  碳化物; 初生  $M_6C$  碳化物在时效 1000 h~5000 h 发生了由外至内的退化:  $M_6C \rightarrow M_{23}C_6 + \alpha-(W, Mo) + \text{贫 W、Mo 的基体}$ ; 由于 W、Mo 的平衡偏聚, 时效 5000 h 后又有亮白色的  $\alpha-(W, Mo)$  相在晶界  $M_{23}C_6$  处析出。

2) 晶界  $M_{23}C_6$  呈层片状和薄膜状, 其中层状  $M_{23}C_6$  是典型不连续反应的产物;  $M_{23}C_6$  在非共格孪晶界上的析出优先于共格孪晶界, 且沿孪晶面  $\{111\}$  生长; 晶内  $M_{23}C_6$  分为纳米颗粒和条带状, 优先在位错处析出, 可起到钉扎强化的作用。

3) 时效中组织性能的显著变化集中在前 200 h。此阶段强度的提升是碳化物剧增引起的, 尤其纳米级  $M_{23}C_6$ , 而塑韧性的恶化归因于晶间  $M_{23}C_6$  的脆性及其对晶界结合力的降低; 时效 200 h~5000 h, 性能缓慢退化。强度的降低与  $\alpha-(W, Mo)$  相对固溶强度的削弱及纳米级  $M_{23}C_6$  的粗化有关, 而塑韧性退化与晶间  $M_{23}C_6$  粗化和  $M_6C$  分解相关; 时效前后, 断裂类型由穿晶韧性断裂转变为混合型断裂, 晶间  $M_{23}C_6$  逐步成为主导裂纹源。

## 参考文献 References

- [1] Shi Li(史力), Zhao Jiaqing(赵加清), Liu Bing(刘兵), et al. *Journal of Tsinghua University (Science and Technology)*(清华大学学报(自然科学版))[J], 2021, 61(04): 270.
- [2] Belan J. *Materials Today: Proceedings*[J], 2016, 3(4): 936.
- [3] Pike L M, Srivastava S K. *Advanced Materials Research* [J], 2011, 278: 327.
- [4] Jin Jufeng, Zhao Xinbao, Zhao Qianmin. *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2025, 54(12): 3065.
- [5] Hu Min(胡敏), Li Jinshan(李金山), Hu Rui(胡锐), et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2008, 37(5): 848.
- [6] Liu Yi(刘毅), Hu Rui(胡锐), Hu Min(胡敏), et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2008, 37(7): 1285.
- [7] Lu Y L, Chen L J, Liaw P K, et al. *Materials Science and Engineering: A*[J], 2006, 429(2): 1.
- [8] An Zhen(安震), Li Jinshan(李金山), Hu Rui(胡锐), et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(1): 70.
- [9] Klarstrom D L, Pike L M, Ishwar V R. *Procedia Engineering*[J], 2013, 55: 221.
- [10] Gao Shuai, He Xikou, Tang Zhengxin, et al. *Journal of Alloys and*

收到初稿日期:

基金项目: 汽轮机转子用镍基耐热合金及大型锻件研制(2025ZD0610201)

作者简介: 高帅, 男, 1995 年生, 博士, 钢铁研究总院有限公司特殊钢研究院, 北京 1000081, E-mail: 1403719843@qq.com



- Compounds*[J],2024,981:173678.
- [11] Yang B,Shang Z,Ding J,et al.*Acta Materialia*[J],2022, 222: 117404.
- [12] Ennis P J,Strang A,Gill S P, et al.*Energy Materials*[J],2009,4(4): 184.
- [13] Wu Q. *Microstructural evolution in advanced boiler materials for ultra-supercritical coal power plants*[D].Cincinnati: University of Cincinnati,2006.
- [14] Chen Shifu(陈石富),Ma Huiping(马惠萍),Ju Quan(鞠泉),et al.*Journal of Iron and Steel Research(钢铁研究学报)*[J],2012, 24 (6):47.
- [15] Spadotto J C, Burke M G, Solorzano I G.*Materials Characterization* [J],2022,183:111628.
- [16] Gwalani Bharat,Dasari Sriswaroop,Sharma Abhishek,et al.*Acta Materialia*[J],2021,219:117234.
- [17] Tu K N, Turnbull D.*Acta Metallurgica*[J],1967,15(8):1317.
- [18] Fournelle R A.*Acta Metallurgica*[J],1979,27(7):1135.
- [19] Li You, Wang Xue.*Materials Science and Engineering: A*[J],2021, 809:140924.
- [20] Beckitt F R, Clark B R.*Acta Metallurgica*[J],1967(15):113.
- [21] Terao N,Sasmal B.*Metallography*[J], 1980,13(2):117.
- [22] Lee Ho Jung,Kim Hyunmyung,Kim Donghoo,et al.*Materials Characterization*[J],2015,106:283.
- [23] Sun Wen(孙文),Qin Xuezhong(秦学智),Guo Jiantin(郭建亭),et al. *Acta Metall Sinica(金属学报)*[J],2016,52(4):455.
- [24] Xiang Xuemei,Yao Zhihao,Dong Jianxin, et al.*Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019,787:216.
- [25] Qin X Z,Guo J T,Yuan C ,et al.*Materials Science and Engineering: A*[J], 2008,485(1):74.
- [26] He L Z,Zheng Q,Sun X F,et al.*Journal of Materials Science*[J]2005,40:2959.
- [27] Han Yinben(韩寅奔). *Elements Segregation and Its Effect on Mechanical Properties of Ni-Cr-W Based Superalloys*(Ni-Cr-W 基合金中元素偏聚及对力学性能的影响)[D]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University,2019.

## Precipitation Behavior During Long-Term Aging of Ni-Cr-W-Mo Alloy and Its Effect on Mechanical Properties

Gao Shuai<sup>1,2</sup>, He Xikou<sup>1</sup>, Jia Lei<sup>1</sup>, Tang Zhengxin<sup>1</sup>, Bao Hansheng<sup>1</sup>, Yin Xue<sup>3</sup>, Dong Wenjun<sup>2</sup>, Liu Zhengdong<sup>1</sup>

(1.Institute for Special Steels, Central Iron and Steel Research Institute Co., Ltd, Beijing 100081, China)

(2 School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

(3 China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413, China)

**Abstract:** Using techniques such as SEM, TEM, and phase analysis, the precipitation behavior during long-term aging at 800°C and its effect on the mechanical properties of a Ni-Cr-W-Mo alloy were investigated. The results indicate that during aging,  $M_{23}C_6$  carbides precipitated sequentially at grain boundaries, twin boundaries, and within grains in different morphologies. The intergranular lamellar  $M_{23}C_6$  was a product of a discontinuous reaction, while the granular  $M_{23}C_6$  at twin boundaries grew along the {111} twin planes. The intragranular nanoscale  $M_{23}C_6$  contributed to pinning strengthening.  $M_6C$  carbides underwent degeneration from the exterior to the interior between 1000h and 5000h of aging, decomposing into  $M_{23}C_6$ ,  $\alpha$ -(W,Mo), and W- and Mo-poor matrix. Due to the equilibrium segregation of W and Mo,  $\alpha$ -(W,Mo) phase precipitated at grain boundary  $M_{23}C_6$  after 5000h of aging. Changes in mechanical properties were mainly concentrated in the early aging stage. The increase in strength within the first 200h of aging was caused by a sharp rise in carbides, while the deterioration of ductility and toughness was attributed to the brittleness of intergranular  $M_{23}C_6$  and its reduction of grain boundary cohesion. From 200h to 5000h of aging, the properties degraded gradually. The strength reduction in this stage was related to the weakening of solid solution strength by  $\alpha$  phase and the coarsening of nanoscale  $M_{23}C_6$ , while the significant degradation of ductility and toughness was associated with the coarsening of intergranular  $M_{23}C_6$  and the decomposition of  $M_6C$ . The fracture mode transitioned from transgranular ductile fracture to a mixed mode after aging.

**Key words:** Ni-Cr-W-Mo alloy, long-term aging;  $M_{23}C_6$ ; precipitation behavior; mechanical properties

Corresponding author:

He Xikou, Ph. D., Senior Engineer, Institute for Special Steels, Central Iron and Steel Research Institute Co., Ltd, Beijing 100081, P. R. China,

E-mail: hexikou@nccast.com;

Jia Lei, Ph. D., Engineer, Institute for Special Steels, Central Iron and Steel Research Institute Co., Ltd, Beijing 100081, P. R. China, E-mail: [jjalei@nercast.com](mailto:jjalei@nercast.com)