

Mo和W对DZ409镍基高温合金在900℃/1000h下组织稳定性的影响

吴保平¹, 付媛媛¹, 吴剑涛², 李龙飞³, 栾美琪³

(1. 河北钢研德凯科技有限公司, 河北 涿州 072750)

(2. 北京钢研高纳科技股份有限公司, 北京 100081)

(3. 北京科技大学, 北京 100086)

摘要: 重型燃气轮机用镍基高温合金通常具有较高的Cr含量, 但高Cr含量给合金的成分设计优化带来了困难。特别是, 为了避免有害拓扑密排(TCP)相的析出, 限制了固溶强化元素W、Mo的含量。本工作采用复杂多组元扩散多元节技术, 研究了W、Mo含量变化对燃机用镍基定向高温合金DZ409在900℃、1000h时效条件下 γ/γ' 两相状态和TCP相析出的影响作用。实验结果表明: 当Mo含量不变时, W含量由3.8wt%继续增加至4.3wt%时, γ' 相体积分数略有减少, γ' 相尺寸减小且形貌保持球形。当W含量超过4.3wt%时, 合金中开始析出 σ 相和P相。当Mo含量由1.4wt%增加至1.6wt%, 同时W含量从4.0wt%降至3.3wt%时, γ' 相体积分数略有增加, γ' 相尺寸减小且形貌保持方形。Mo含量超过1.6wt%后, 合金中析出 σ 相和P相。根据APT尖端重构图和各主要元素的离子分布图可知, W含量增大会促进TCP相析出, 添加Mo同时减少W也会促进合金析出TCP相, 主要因为W、Cr等元素在 γ 基体中的富集, 使 γ 相中难熔元素总量超过 γ 基体固溶极限。

关键词: 燃气轮机用镍基定向高温合金; 扩散多元节; W/Mo交互作用; TCP相; 成分优化

中图分类号: TG132.3*3

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2026)07-1724-09

1 引言

重型燃气轮机是我国能源领域的重大战略关键装备, 一级透平叶片是整个燃机系统中最重要的关键部件, 承受着最严酷的温度、应力、环境的综合作用。这对一级透平叶片用材料的综合性能提出了更高的要求, 不仅要求叶片材料具有优异的抗氧化性能和抗热腐蚀性能, 还需要其具有优异的高温长时组织稳定性和力学性能, 以实现可靠运行、降低维修成本。抗热腐蚀镍基定向高温合金是燃机叶片等热端部件的重要材料^[1]。DZ409合金是由钢铁研究总院研制的一种新型高强抗热腐蚀定向凝固高温合金, 具有较高的强度和组织稳定性以及良好的抗热腐蚀性能^[2-3]。但由于DZ409合金发展时间较短, 典型性能数据库尚不完备, 合金成分有待进一步优化, 因此迫切需要对其合金成分进行优化, 以提高合金的性能。

对于需要在高温环境下长时服役的燃机用高温合金来说, 获得高温长时稳定、无有害拓扑密排(TCP)相析出的 $\gamma+\gamma'$ 两相组织至关重要。由于燃机用高温合金需要保持高的抗热腐蚀性能, 合金中的Cr元素含量通常在12wt%以上, 在部分合金中甚至高达15wt%以上。然而,

Cr元素是较强的TCP相形成元素, 较高的Cr含量导致合金本身更易促进TCP相的析出, 特别是 σ 相^[4-5]和P相^[6]。W和Mo元素都是镍基高温合金中重要的固溶强化元素, 有利于高温性能的提高^[7-8], 但同时, W和Mo难溶元素不仅是TCP相形成元素, 而且凝固过程中易发生宏观偏析, 与Cr元素发生交互作用, 强烈促进TCP相的沉淀析出^[9], 不利于合金的组织稳定性。在设计燃机用高温合金时需要注意控制W、Mo等TCP相形成元素的添加量, 需在最大程度保证合金高温性能的同时, 确保合金的组织稳定性。因此, 研究Mo和W的交互作用对燃机用高温合金长时组织稳定性的影响, 对于设计出组织稳定性高、高温性能好的合金很有意义。

目前, 学界对镍基定向高温合金中主要合金元素的作用有了一定的研究, 但多使用控制变量法或正交试验设计等传统的实验方法, 实验工作量大, 周期长, 研究范围受到限制。复杂多组元扩散多元节技术可从单个样品中获得关于多组元合金成分与长时组织稳定性和性能的大批量定量关系实验数据, 加速合金化原理的系统研究以及新材料的研发, 并实现实验数据的快速积累^[10]。在

收稿日期: 2025-07-09

基金项目: 国家科技重大专项(HT-J2019-VI-0020-0136)

作者简介: 吴保平, 男, 1986年生, 副高级工程师, 河北钢研德凯科技有限公司, 河北 涿州 072750, Email: wbp0104@163.com

此基础上,利用机器学习技术,能够高效地建立合金成分-工艺-组织-性能之间的关系,从而加速新材料的开发^[11-12]。为了加快阐明合金化元素对镍基定向高温合金DZ409在900℃的高温组织稳定性的影响规律和机制,本工作针对关键强化元素W、Mo,采用复杂多组元扩散多元节技术,研究了W、Mo含量变化对合金在900℃、1000h时效条件下的 γ/γ' 两相状态和TCP相的影响作用,为合金成分的进一步优化提供支撑。

2 实验

2.1 多组分扩散多元节的设计

图1是本研究所用复杂多组元扩散多元节的示意图,包括了4个多组元合金,即Base、0W、5W和5Mo0W。表1列出了不同扩散偶的名义成分,基础(Base)合金为Ni-12Cr-9Co-1.4Mo-4W-5Ta-4Ti-4Al(wt%),合金0W和合金5W是将基础合金的W含量分别调整为0wt%和5wt%,而合金5Mo0W则是将基础合金的W含量调整为0wt%的同时提高Mo含量到5wt%,并等量替代Base合金中的Ni。设计Base-0W和Base-5W扩散偶的目的是研究W元素单独变化对DZ409合金组织稳定性的影响,设计Base-5Mo0W扩散偶则是研究Mo和W的交互作用对组织稳定性的影响。同时,Base-0W扩散偶与Base-5Mo0W扩散偶形成对照,可对比分析Mo的单独作用对组织稳定性的影响。

2.2 多组分扩散多元节的制备

首先根据复杂多组元扩散多元节的设计方案,真空熔

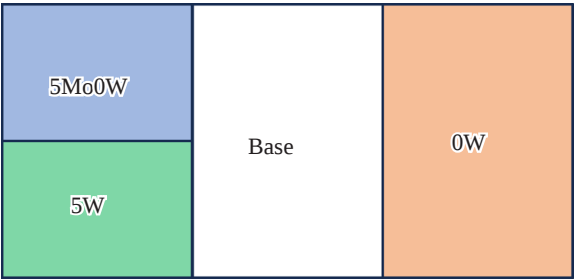


图1 复杂多组元扩散多元节设计方案示意图
Fig.1 Schematic diagram of the design scheme of complex multi-component diffusion multi-section

表1 多组元扩散多元节中合金的名义成分
Table 1 Nominal composition of each alloy in multi-component diffusion section (wt%)

Alloy	Cr	Mo	W	Co	Ti	Al	Ta	Ni
Base	12	1.4	4	9	4	4	5	Bal.
0W	12	1.4	0	9	4	4	5	Bal.
5W	12	1.4	5	9	4	4	5	Bal.
5Mo0W	12	5.0	0	9	4	4	5	Bal.

炼制备基础合金和各扩散偶合金的纽扣锭。本试验所用DZ409合金采用200 kg真空感应炉制备,随后对所炼合金锭进行切割和打磨,获得相应尺寸。其中基础合金的尺寸是6 mm×16 mm×10 mm,各个扩散偶合金的尺寸是4 mm×4 mm×10 mm。利用真空电子束焊接技术将上述扩散偶包装在纯Ni壳中,以防止空气渗入扩散多元节。然后进行1180℃/150 MPa/5 h热等静压以使扩散偶密切接触,再进行1240℃/100 h的固溶扩散(空冷)和900℃/1000 h长时间时效(水冷),最终得到具有梯度成分和组织的复杂多组元扩散多元节,并进行后续的成分和组织表征。

2.3 扩散多元节的表征与分析

利用线切割技术将扩散多元节沿水平方向切割成两半,对横截面进行研磨抛光后,对扩散偶组织选用化学侵蚀法进行浸蚀,浸蚀剂成分为33vol% HNO₃+33vol% HCl+34vol% H₂O,浸蚀时间为20 s。使用电子探针显微分析仪(electron probe microanalyzer, EPMA)对扩散多元节进行成分测定,测试方向沿着直线垂直于原始界面,步长为20 μm。以原始界面为中心,共计设置41个测试点,覆盖原始界面左右各400 μm,总共800 μm的范围。对于 γ/γ' 两相组织区域,EPMA采用直径为5 μm的圆形束斑,如图2左侧所示;对于有TCP等二次相析出的区域,为了避免成分的跳跃,EPMA采用1 μm×40 μm的矩形束斑,如图2右侧所示。

使用ZEISS SUPRA 55场发射扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)观察显微组织,根据不同的需要,分别通过二次电子(secondary electron, SE)和背散射电子(back-scattered electron, BSE)两种成像模式进行观察。采用经典金相学的点分析法统计 γ' 相和二次相的体积分数。对于复杂多组元扩散多元节中的有害

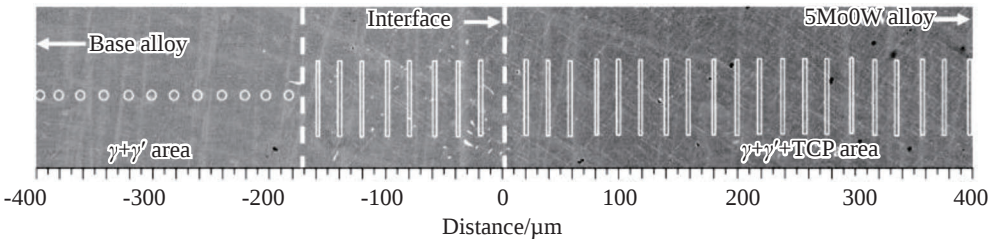


图2 扩散偶的EPMA成分测定示意图
Fig.2 Schematic diagram of EPMA composition determination for diffusion couples

TCP 相,采用聚焦离子束(focused ion beam, FIB)切取样品后,利用具有超级能谱仪(super energy dispersive X-ray spectroscopy, Super EDS)的透射电子显微镜(transmission electron microscope, TEM)对其成分和选区电子衍射(selected area electron diffraction, SAED)花样进行表征,确定其物相种类。

通过热力学计算软件 PANDAT 的高通量计算模块,根据不同位置测定的合金成分计算 γ/γ' 两相成分,并计算得到元素分配系数 $K_{\gamma/\gamma'}^X = C_{\gamma'}^X/C_{\gamma}^X$, 式中, $C_{\gamma'}^X$ 和 C_{γ}^X 分别为合金化元素 X 在 γ' 和 γ 相中的浓度(%)。当 $K_{\gamma/\gamma'}^X > 1$ 时,表示合金化元素 X 在 γ' 相中富集;当 $K_{\gamma/\gamma'}^X < 1$ 时,表示合金化元素 X 在 γ 相中富集。

3 结果及讨论

3.1 多组分扩散多元节的微观组织及成分

3.1.1 Base-5W 扩散偶

图 3a 为 900 °C/1000 h 时效后 Base-5W 扩散偶界面两侧具体位置处的组织形貌图,结果表明, W 含量在 3.8wt%~5.0wt% 成分范围内变化时,合金由 Base 合金一侧的 $\gamma+\gamma'$ 两相组织逐渐过渡到 5W 合金一侧的 $\gamma+\gamma'+(\sigma+P)$ 多相组织。当 W 含量在 4.3wt% 时(+140 μm),合金中开始析出 $(\sigma+P)$ 相,此时该 W 含量可认为是促使 Base 合金析出 $(\sigma+P)$ 相的临界浓度。

图 4a 为 Base-5W 扩散偶中的放大组织照片。该图

表明, W 的含量在 3.8wt%~5.0wt% 范围内变化时, γ' 相形貌没有发现明显变化。进一步地,通过对扩散偶中对应成分位置的 γ' 相组织参数进行统计,如图 5a、5d 所示,结果表明,随着 W 含量逐渐从 3.8wt% 升高到 4.3wt%, γ' 相体积分数(Vf)先维持在 48.8% 左右不变,在界面处逐渐从 48.8% 减小至 46.9%, γ' 相尺寸也先维持在 403 nm 左右,在界面处从 403 nm 略微减小到 387 nm, γ' 相球形度维持在 0.78,在界面处从 0.78 快速降低至 0.76;当 W 含量超过 4.3wt% 开始析出 $(\sigma+P)$ 相以后, γ' 相体积分数略微降低, γ' 相尺寸从 387 nm 快速减少至 355 nm, γ' 相球形度保持不变,维持在 0.76。

3.1.2 Base-0W 扩散偶

图 3b 为 900 °C/1000 h 时效后 Base-0W 扩散偶界面两侧具体位置处的组织形貌图,结果表明, Base-0W 扩散偶在整个扩散范围内均为 $\gamma+\gamma'$ 两相组织,无其他相存在。

图 4b 为 Base-0W 扩散偶中的放大组织照片。该图表明,在 Base-0W 扩散偶中, γ' 相形貌变化受 W 含量变化的影响较小,随着 W 含量的降低, γ' 相形貌没有发生明显变化,基本都呈现近球形形貌。为进一步探究 Base-0W 扩散偶中的显微组织参数的变化,对扩散偶中对应成分位置的 γ' 相组织参数进行统计。如图 5b、5e 所示,结果表明,随着 W 含量逐渐从 3.8wt% 降低到 0wt%, γ' 相体积分数保持不变,维持在 50% 左右; γ' 相尺寸明显增加,从 410 nm 增加到 440 nm; γ' 相球形度维持在 0.8。

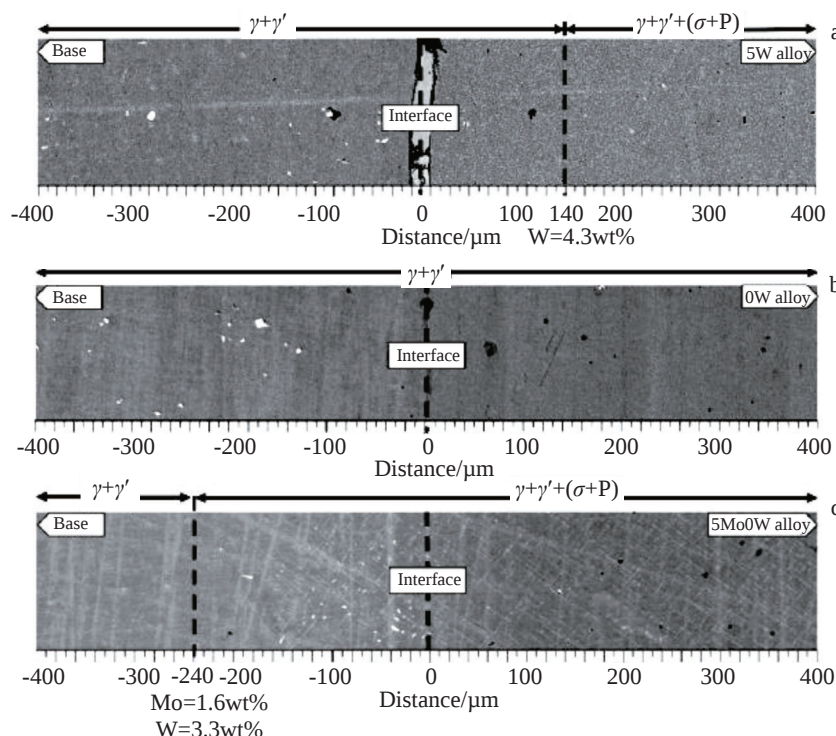


图 3 经 900 °C/1000 h 时效后不同扩散偶界面两侧具体位置处的组织形貌图

Fig.3 Morphologies at specific locations on both sides of the interface of different diffusion couples after aging at 900 °C for 1000 h: (a) Base-5W; (b) Base-0W; (c) Base-5Mo0W

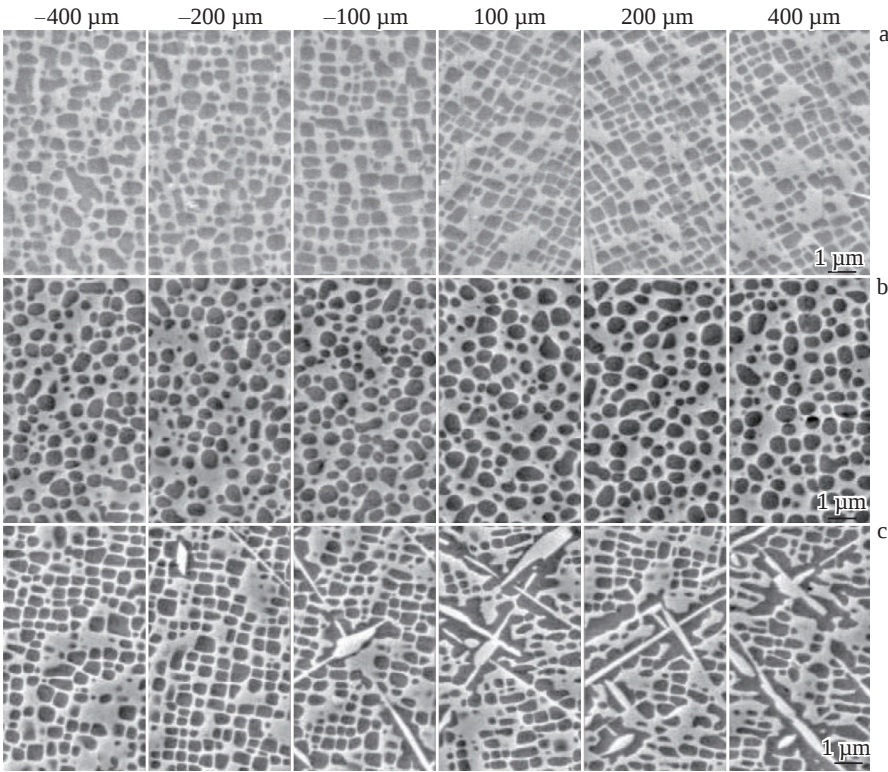


图4 经 900 °C/1000 h 时效后不同扩散偶界面两侧具体位置处的放大组织形貌图

Fig.4 Enlarged morphologies at specific locations on both sides of the interface of different diffusion couples after aging at 900 °C for 1000 h:
(a) Base-5W; (b) Base-0W; (c) Base-5Mo0W

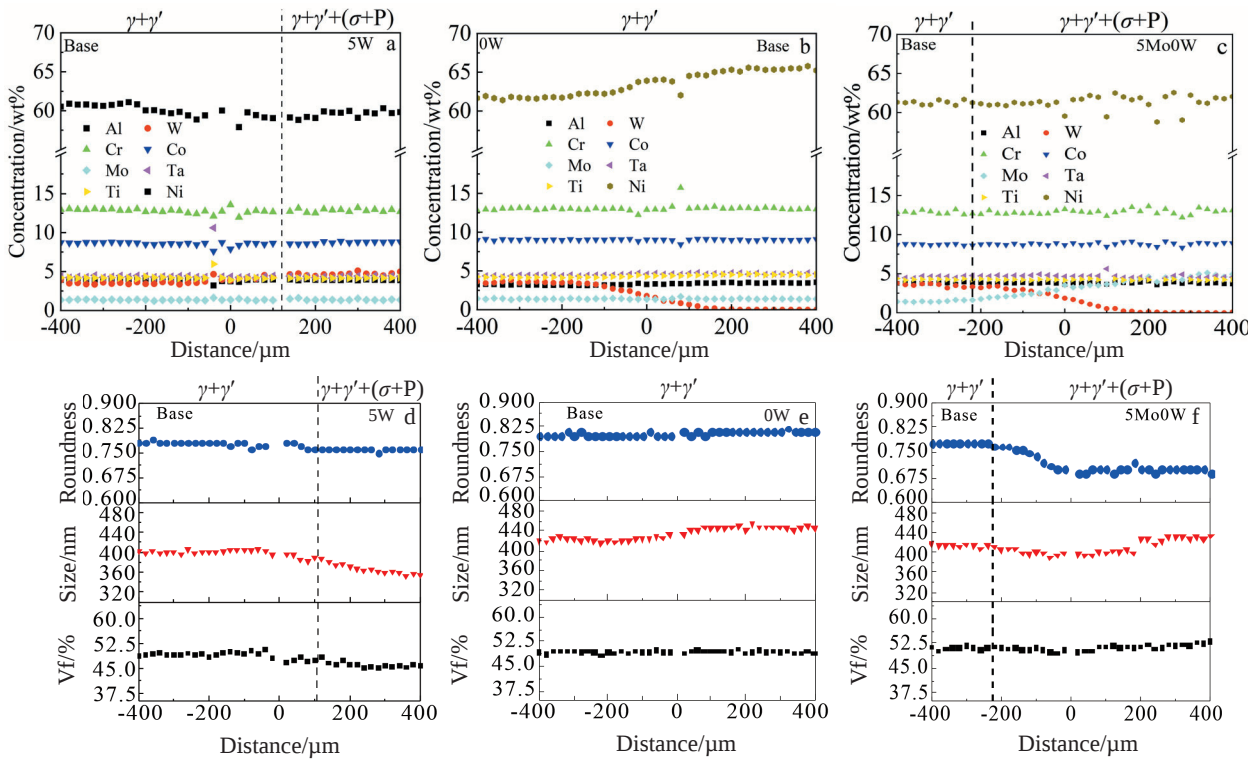


图 5 经 900 °C/1000 h 时效后不同扩散偶的成分与 γ' 相组织参数随扩散距离的变化曲线

Fig.5 Variation curves of composition (a–c) and microstructure parameters of γ' phase (d–f) in different diffusion couples with diffusion distance after aging at 900 °C for 1000 h: (a, d) Base-5W; (b, e) Base-0W; (c, f) Base-5Mo0W

3.1.3 Base-5Mo0W 扩散偶

图 3c 表明,在 Base-5Mo0W 扩散偶中,Mo 含量逐渐从 1.4wt% (Base) 升高到 5.0wt% (5Mo0W),W 含量则逐渐从 3.8wt% (Base) 降低到 0wt% (5Mo0W) 时,合金的显微组织由 $\gamma+\gamma'$ 两相组织转变为 $\gamma+\gamma'+(\sigma+P)$ 多相组织。当 Mo 含量在 1.6wt%,W 含量在 3.3wt% 时 ($\sim 240\ \mu\text{m}$),合金开始析出 σ 相,此时的 Mo、W 含量可认为是促使 Base 合金析出 $(\sigma+P)$ 相的临界浓度。

图 4c 为 Base-5Mo0W 扩散偶中的放大组织,图中表明,在没有 TCP 相的析出区域, γ' 相形貌受 Mo、W 含量变化的影响不大,随着 Mo 含量的增加,W 含量的降低, γ' 相形貌始终保持圆角立方形。进一步地,对扩散偶中对应成分位置的 γ' 相组织参数进行统计,结果如图 5c、5f 所示。该图表明,Mo 含量从 1.4wt% 升高到 1.6wt%,W 含量从 3.8wt% 降低到 3.3wt%, γ' 相体积分数、 γ' 相尺寸及形貌都没有发生明显变化, γ' 相体积分数维持在约 50%, γ' 相尺寸保持在 410 nm, γ' 相球形度

从 0.78 降低到 0.77。当 Mo 含量超过 1.6wt%,W 含量低于 3.3wt%,开始析出 $(\sigma+P)$ 相以后, γ' 相体积分数和尺寸略微降低后又逐渐开始升高, γ' 相球形度从 0.78 降低至 0.70。

3.2 γ/γ' 两相元素分配行为

利用 PANDAT 软件的高通量热力学计算 (HTC) 功能,结合各个扩散偶的实测成分,对各个扩散偶的 γ 相和 γ' 相成分随着扩散距离的演变情况进行了分析,并进一步计算 γ/γ' 两相的元素分配系数,计算结果如图 6 所示。

图 6a 和 6b 分别为 Base-5W 和 Base-0W 扩散偶中各个合金化元素的分配系数 ($K_{\gamma/\gamma'}^X$) 演变情况。随着 W 含量的增加, $K_{\gamma/\gamma'}^{\text{Ti}}$ 、 $K_{\gamma/\gamma'}^{\text{Ta}}$ 和 $K_{\gamma/\gamma'}^{\text{W}}$ 有所降低,即 Ti、Ta 在 γ' 相中富集程度有所降低而 W 在 γ 相中富集程度增大。与 Base-0W 扩散偶相比,图 6b 表明,降低 W 含量的同时增加 Mo 含量,导致 $K_{\gamma/\gamma'}^{\text{Ti}}$ 、 $K_{\gamma/\gamma'}^{\text{Ta}}$ 和 $K_{\gamma/\gamma'}^{\text{Ni}}$ 的降低和 $K_{\gamma/\gamma'}^{\text{W}}$ 、 $K_{\gamma/\gamma'}^{\text{Mo}}$ 的升高。

3.3 W 及 W、Mo 交互作用对组织稳定性的影响

W 是熔点最高的金属,其原子半径比 Ni 大约 13%,

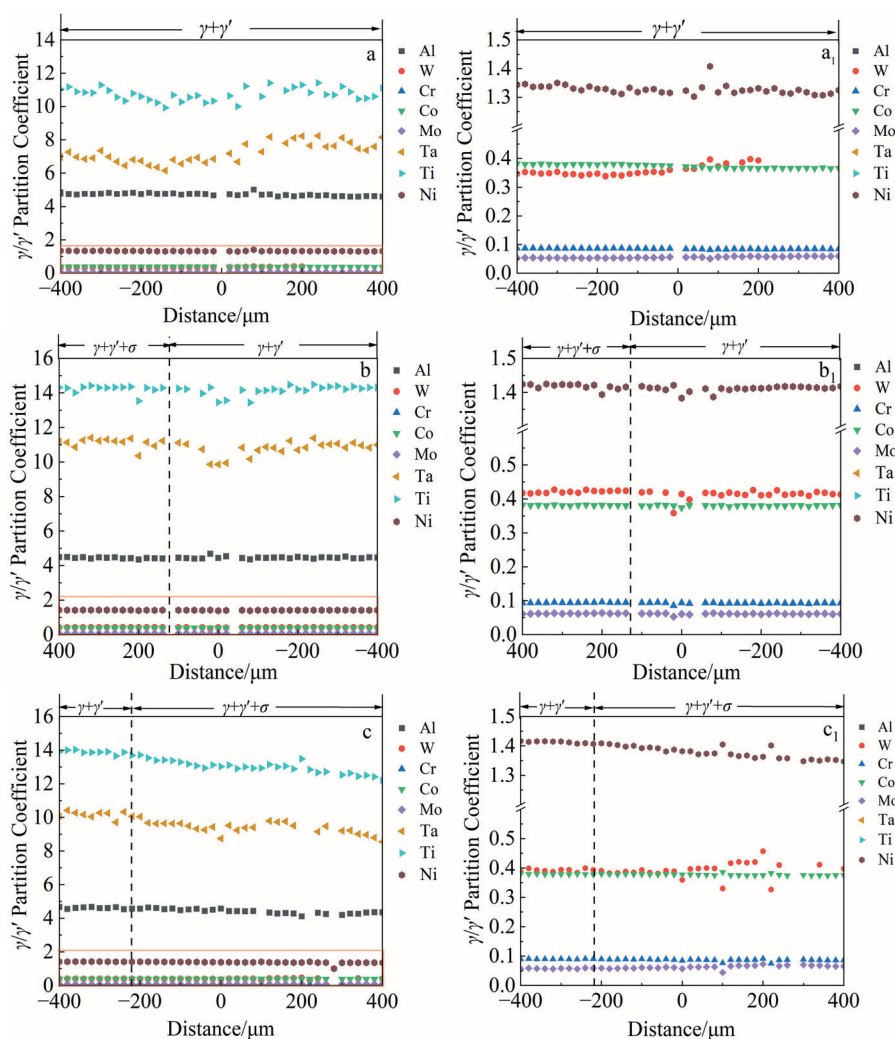


图 6 不同扩散偶中元素分配系数 $K_{\gamma/\gamma'}^X$ 随扩散距离的演变情况

Fig.6 Evolution of elemental partition coefficient ($K_{\gamma/\gamma'}^X$) in different diffusion couples with diffusion distance: (a, a₁) Base-5W; (b, b₁) Base-0W; (c, c₁) Base-5Mo0W; (a₁-c₁) enlarged curves of marked areas in Fig.6a-6c

固溶在 γ 基体中引起的晶格畸变是其固溶强化作用的主要原因。并且,W在 γ 基体中的富集可以增大 γ 相晶格常数,增大 γ/γ' 相两相错配度(负错配度的绝对值),有利于进一步提高蠕变抗力。同时,W在 γ 基体中的扩散系数高于Re,但是远低于其它固溶强化元素,能有效提高扩散激活能,从而降低 γ' 相的粗化速率。此外,W的密度是Ni密度的2倍以上,过高的W含量会使合金的密度大幅度增加。Mo同样是镍基高温合金中重要的固溶强化元素,与W相比,Mo具有低密度和更倾向于分布在 γ 相中的特点。并且,研究表明,Mo可以显著提高合金的 γ/γ' 相两相错配度,促进两相界面位错网的形成,从而提高合金的蠕变性能^[13-14]。因此,利用Mo部分替代W,有利于降低合金密度、提高蠕变性能。然而,Mo对TCP相析出的促进作用要明显强于W^[15]。因此,如何在调整W、Mo含量的同时抑制TCP相的析出通常需要进行大量的实验分析^[16],这对设计出组织稳定性高、高温蠕变性能好的合金具有重要意义^[17]。

在有害二次相析出方面,基于Base-5W扩散偶的结

果(图5a、5d)表明,当W含量增加到4.3wt%时,合金析出(σ +P)相。图7a是900 °C/1000 h时效后Base-5W扩散偶中某一合金(Ni-12.7Cr-8.6Co-4.0Al-4.3W-4.2Ti-4.5Ta-1.3Mo)APT尖端重构图和各主要元素的离子分布图,Al原子(红色)和Cr原子(紫色)显示为强配分元素,分别代表 γ' 析出相和 γ 基体。图7b是图7a中界面1两侧 γ 相和 γ' 相之间的成分随距离变化情况。图7c是图7a中界面1两侧 γ 相和 γ' 相之间的元素分配系数 $K_{\gamma/\gamma'}^X$ 。结合Base合金 γ/γ' 两相成分的面分布和分配系数(图8),对比得出合金元素W、Cr在 γ 基体中的富集程度随着W含量的增加均有小幅度的增大,而上述合金元素均为TCP相形成元素,都会不同程度地促进TCP相的析出^[18]。因此,W含量增大促进TCP相析出的原因是加重了W、Cr、Mo元素在 γ 基体中的富集,使 γ 相中难熔元素总量超过 γ 基体固溶极限^[19]。

图8为经过900 °C热暴露1000 h后 γ/γ' 两相的HAADF-STEM照片和对应合金元素分布EDS(at%)面分布图, $B=[001]$ 。由于Al(绿色)和Cr(红色)是强烈配

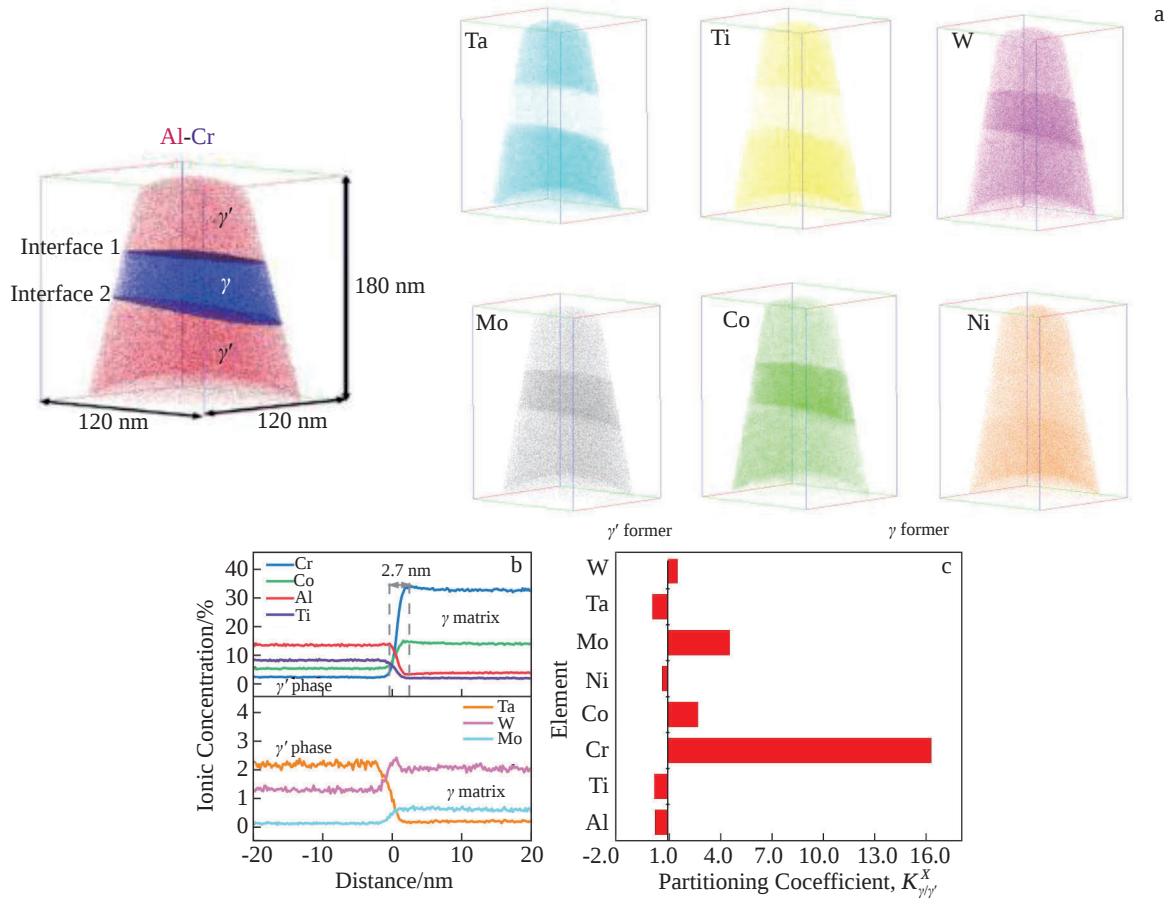


图7 900 °C/1000 h时效后 Base-5W 扩散偶中 Ni-12.7Cr-8.6Co-4.0Al-4.3W-4.2Ti-4.5Ta-1.3Mo 合金 APT 尖端重构图和各主要元素的离子分布图以及界面1两侧 γ 相和 γ' 相之间的成分随距离变化情况和 γ 相和 γ' 相之间的元素分配系数 $K_{\gamma/\gamma'}^X$

Fig.7 APT tip reconstruction map and ion profile of each major element (a), composition of γ phase and γ' phase on both sides of interface 1 as a function of distance (b), and elemental partition coefficient $K_{\gamma/\gamma'}^X$ between γ phase and γ' phase (c) of Ni-12.7Cr-8.6Co-4.0Al-4.3W-4.2Ti-4.5Ta-1.3Mo alloy in Base-5W diffusion couple after aging at 900 °C for 1000 h

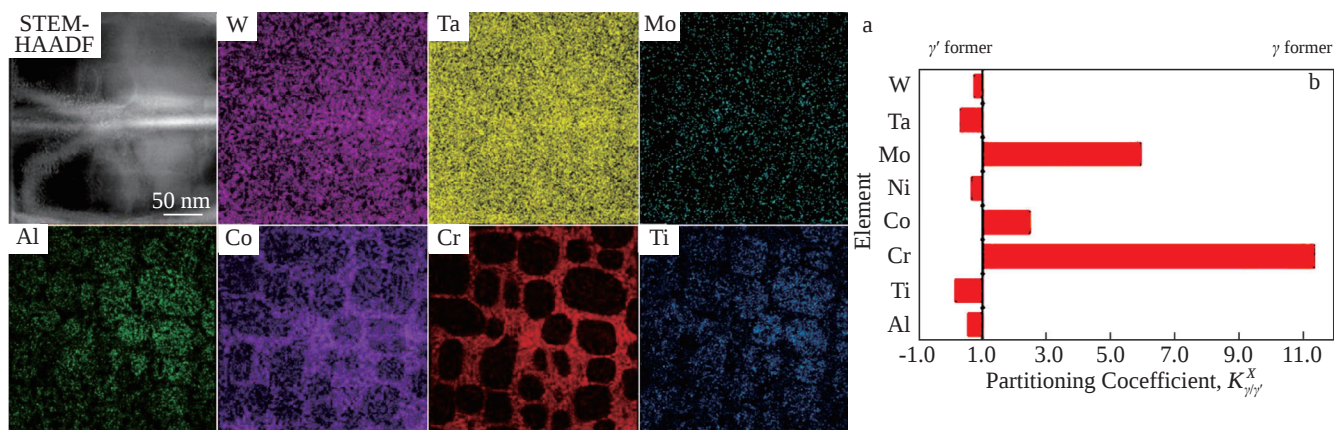


图8 经过 900 °C 热暴露 1000 h 后 DZ409 合金枝晶干中心 γ/γ' 两相 STEM-HAADF 照片和对应合金元素分布的 EDS(at%) 面分布图以及 γ/γ' 两相成分分配系数 ($B=[001]$)

Fig.8 STEM-HAADF image of γ/γ' two-phase in the dendrite trunk of DZ409 alloy after thermal exposure at 900 °C for 1000 h and corresponding EDS elemental mappings (at%) (a); partition coefficients of alloying elements between γ and γ' phases with $B=[001]$ (b)

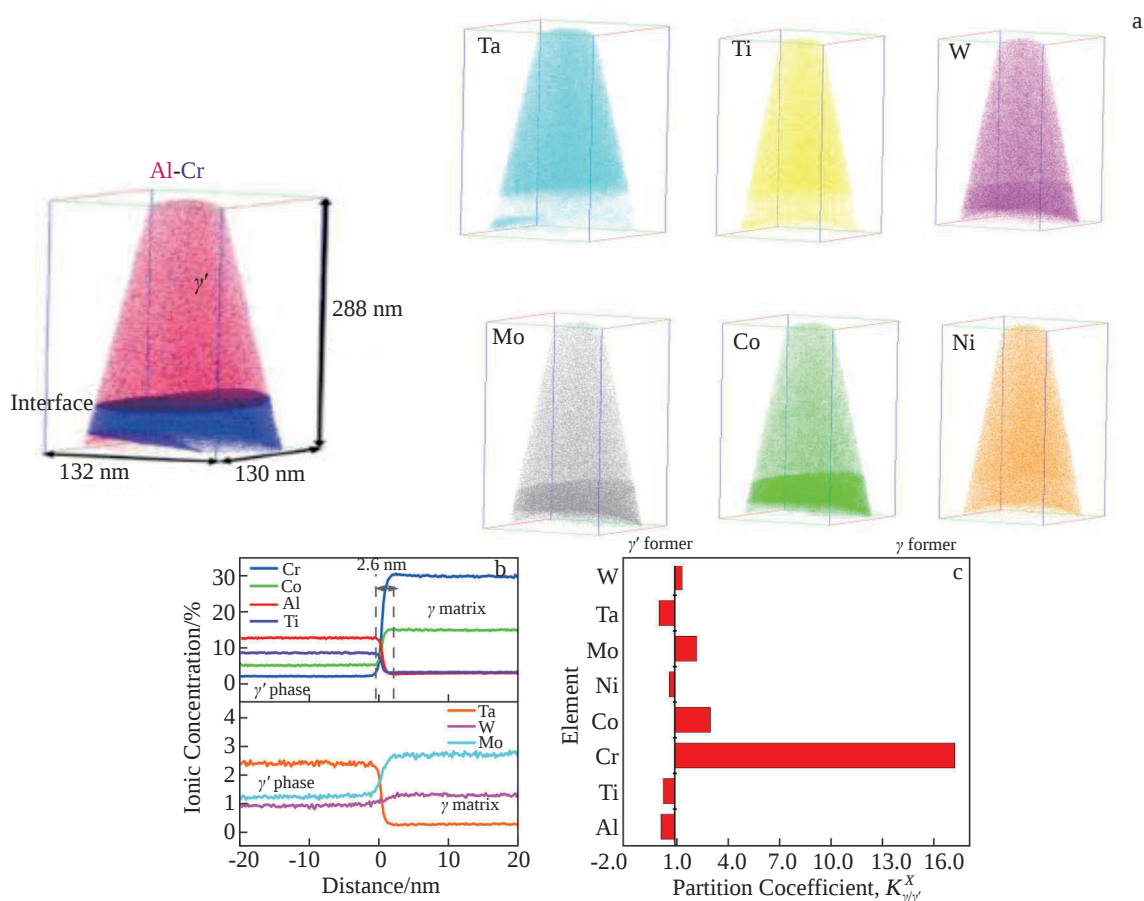


图9 900 °C/1000 h 时效后 Base-5Mo0W 扩散偶中 Ni-12.6Cr-8.6Co-3.9Al-3.3W-4.3Ti-4.7Ta-1.6Mo 合金 APT 尖端重构图和各主要元素的离子分布图以及界面两侧 γ 相和 γ' 相之间的成分随距离变化情况和 γ 相和 γ' 相之间的元素分配系数 $K_{\gamma/\gamma'}^X$

Fig.9 APT tip reconstruction map and ion profile of each major element (a), composition of γ phase and γ' phase on both sides of interface as a function of distance (b), and elemental partition coefficient $K_{\gamma/\gamma'}^X$ between γ phase and γ' phase (c) of Ni-12.6Cr-8.6Co-3.9Al-3.3W-4.3Ti-4.7Ta-1.6Mo alloy in Base-5W diffusion couple after aging at 900 °C for 1000 h

分于 γ' 相和 γ 相的元素, 因此可明显区分出 γ 和 γ' 两相。实验结果表明, Ti、Ta、Al、W、Ni 元素富集于 γ' 相, Co、Cr、Mo 元素富集于 γ 相。利用 STEM-HAADF 模式下的 EDS

测定结果可计算出 γ/γ' 两相中各合金元素的成分。使用公式来计算 γ/γ' 两相的成分分配系数:

$$K_{\gamma/\gamma'}^X = C_i^{\gamma}/C_i^{\gamma'}$$

式中, C_i^{γ} 是元素 i 在 γ 相中的浓度, $C_i^{\gamma'}$ 是元素 i 在 γ' 相中的浓度。 γ/γ' 两相成分分配系数如图8所示。

基于 Base-5Mo0W 扩散偶的结果(如图5c、5f), 当 Base 合金中的 Mo 含量在 1.6wt%、W 含量在 3.3wt% 时, 合金就开始析出(σ +P)相。结合 5W-Base-0W 以及 Base-5Mo0W 扩散偶的结果, 可知 Mo 元素强烈促进 TCP 相的析出, 在含 3.3W-1.4Mo 的合金中仅添加 0.2wt% Mo, 合金就析出(σ +P)相, 这表明对于二次相的促进作用, Mo 比 W 更明显, 这与 Wang 等人^[20]的研究结果一致。图9a是 900℃/1000h 时效后 Base-5Mo0W 扩散偶中未析出 TCP 相的临界成分的合金(Ni-12.6Cr-8.6Co-3.9Al-3.3W-4.3Ti-4.7Ta-1.6Mo)APT 尖端重构图和各主要元素的离子分布图, Al 原子(红色)和 Cr 原子(紫色)显示为强配分元素, 分别代表 γ' 析出相和 γ 基体。图9b是图9a中界面两侧 γ 相和 γ' 相之间的成分随距离变化情况。图9c是图9a中界面两侧 γ 相和 γ' 相之间的元素分配系数 $K_{\gamma/\gamma'}^X$ 。结合 Base 合金 γ/γ' 两相成分的面分布和分配系数(图8), 对比得出合金元素 W、Cr 在 γ' 基体中的富集程度均随着 Mo 含量的增加、W 含量减少而增大, 而上述合金元素均为 TCP 相形成元素, 都会不同程度地促进 TCP 相的析出^[21]。因此, 添加 Mo 同时减少 W 促进合金析出 TCP 相的原因是加重了 W、Cr、元素在 γ 基体中的富集, 使 γ 相中难熔元素总量超过 γ 基体固溶极限。

在 DZ409 合金中, 保证合金中无 TCP 相析出的前提下, Mo 元素含量不变时, W 能够添加的最大含量是 4.3wt%; Mo 元素含量增加, 同时降低 W 含量, Mo 能够添加的最大含量是 1.6wt%, W 含量为 3.3wt%。

4 结论

1) Mo 含量在 1.4wt% 不变时, W 元素从 0wt% 增加至 4.3wt% 过程中, γ' 相体积分数基本保持不变, γ' 相尺寸减小且形貌由球形变为方形。W 含量继续增加, 合金中析出 σ 相和 P 相。

2) Mo 含量由 1.4wt% 增加至 1.6wt% 的同时, W 含量从 4.0wt% 降至 3.3wt%, γ' 相体积分数略有增加, γ' 相尺寸减小且形貌保持方形。Mo 含量超过 1.6wt% 后, 合金中析出 σ 相和 P 相。

3) 在 DZ409 合金中, 保证合金中无 TCP 相析出的前提下, Mo 元素含量不变时, W 能够添加的最大含量是 4.3wt%; Mo 元素含量增加, 同时降低 W 含量, Mo 能够添加的最大含量是 1.6wt%, W 含量为 3.3wt%。

参考文献 References

- [1] Zhang Weiguo(张卫国), Liu Lin(刘林), Zhao Xinbao(赵新宝) et al. *Foundry*(铸造)[J], 2009, 58(1): 1
- [2] Zeng Qiang(曾强), Yan Ping(燕平), Shao Chong(邵冲) et al. *Journal of Iron and Steel Research*(钢铁研究学报)[J], 2011, 23(S2): 377
- [3] Li Juntao(李俊涛), Yan Ping(燕平), Wu Jiantao(吴剑涛) et al. *Journal of Iron and Steel Research*(钢铁研究学报)[J], 2016, 28(2): 38
- [4] Belan J. *Materials Today: Proceedings*[J], 2016, 3(4): 936
- [5] Yang J X, Zheng Q, Sun X F et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2007, 465(1–2): 100
- [6] Zhao J C. *Methods for Phase Diagram Determination*[M]. Niskayuna: GE Global Research, 2007: 246
- [7] Zhang J, Li J G, Jin T et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2010, 527(13–14): 3051
- [8] Gong Z H, Ma Y Y, Bao H S et al. *Journal of Iron and Steel Research International*[J], 2021, 28(7): 910
- [9] Bocchini P J, Sudbrack C K, Noebe R D et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2017, 705: 122
- [10] Xie Jianxin(谢建新), Su Yanjing(宿彦京), Xue Dezhen(薛德祯) et al. *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2021, 57(11): 1343
- [11] Zou M, Li W D, Li L F et al. *Superalloys 2020*[C]. Warrendale: TMS, 2020: 937
- [12] Reed R C. *The Superalloys: Fundamentals and Applications*[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2008
- [13] Zhang J X, Murakumo T, Harada H et al. *Scripta Materialia*[J], 2003, 48(3): 287
- [14] Zhang J X, Wang J C, Harada H et al. *Acta Materialia*[J], 2005, 53(17): 4623
- [15] Cui Jinyan(崔金艳), Zhang Jianting(张建庭), Yao Jian(尧健) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2023, 52(4): 1490
- [16] Zhang J, Li J, Jin T et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2010, 527(13–14): 3051
- [17] Ai Cheng(艾诚), Li Shusuo(李树索), Zhou Jian(周健) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2017, 46(11): 3556
- [18] Wang T, Chen L Q, Liu Z K. *Materials Science and Engineering A*[J], 2006, 431(1–2): 196
- [19] Loomis W T, Freeman J W, Sponseller D L. *Metallurgical and Materials Transactions B*[J], 1972, 3(4): 989
- [20] Wang B, Zhang J, Huang T et al. *Journal of Materials Research*[J], 2016, 31(21): 3381
- [21] Pyczak F, Devrient B, Neuner F et al. *Acta Materialia*[J], 2005, 53(14): 3879

Effects of Mo and W on Microstructure Stability of DZ409 Nickel-Based Superalloy at 900 °C/1000 h

Wu Baoping¹, Fu Yuanyuan¹, Wu Jiantao², Li Longfei³, Luan Meiqi³

(1. Hebei Gangyan Dekai Technology Co., Ltd, Zhuozhou 072750, China)

(2. Beijing Iron and Steel Research Institute Gaona Technology Co., Ltd, Beijing 100081, China)

(3. University of Science and Technology Beijing, Beijing 100086, China)

Abstract: Nickel-based superalloys for heavy-duty gas turbines usually have a high Cr content, but the high Cr content makes it difficult to optimize the composition design of the alloy. In particular, in order to avoid the precipitation of harmful topologically close-packed (TCP) phases, the content of solution-strengthening elements W and Mo is limited. In this work, the effects of W and Mo content changes on the γ/γ' two-phase state and TCP phase precipitation of nickel-based directional superalloy DZ409 for gas turbines aged at 900 °C for 1000 h were studied by multi-component diffusion multi-junction technique. The results show that when the Mo content remains unchanged, the volume fraction of the γ' phase decreases slightly as the W content increases from 3.8wt% to 4.3wt%, the size of the γ' phase decreases, and its morphology remains spherical. When the W content exceeds 4.3wt%, σ and P phases begin to precipitate in the alloy. When the Mo content increases from 1.4wt% to 1.6wt%, and the W content decreases from 4.0wt% to 3.3wt%, the volume fraction of the γ' phase increases slightly, the size of the γ' phase decreases, and the morphology remains square. After the Mo content exceeds 1.6wt%, the σ phase and P phase are precipitated in the alloy. According to the APT tip reconstruction diagram and the ion distribution map of each major element, it can be seen that the increase in W content will promote the precipitation of TCP phase, and the addition of Mo while reducing W content will also promote the precipitation of TCP phase of the alloy, mainly because the enrichment of W, Cr, and other elements in the γ matrix makes the total amount of refractory elements in the γ phase exceed the solid solution limit of γ matrix.

Key words: nickel-based directional superalloys for gas turbines; diffusion multi-junction; W/Mo interaction; TCP phase; composition optimization

Corresponding author: Li Longfei, Ph. D., Professor, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100086, P. R. China, E-mail: lilf@skl.ustb.edu.cn