

晶界类型对Ni-Mo-Cr合金不连续析出行为的影响

冯子龙*, 钟 艺, 谭 伟, 张晓娜#

北京工业大学材料科学与工程学院, 北京

收稿日期: 2026年3月25日; 录用日期: 2026年5月13日; 发布日期: 2026年5月22日

摘 要

本文利用扫描电镜和透射电镜, 对Ni-20Mo-10Cr (at.%)合金在不同类型晶界处的不连续析出行为进行了研究, 分析了退火孪晶界和大角晶界处不连续析出相的特征。研究表明, Ni-20Mo-10Cr (at.%)合金在经过800°C/17h热暴露后在晶界和孪晶界处出现了不连续沉淀相。孪晶界处的不连续沉淀相呈针状, 具有Mo、Cr元素的富集, 大角晶界处的呈胞状组织, 仅具有Mo元素的富集。

关键词

Ni-Mo-Cr合金, 不连续析出相, 晶界

Effect of Grain Boundary Type on Discontinuous Precipitation in Ni-Mo-Cr Alloy

Zilong Feng*, Yi Zhong, Wei Tan, Xiaona Zhang#

School of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing

Received: March 25, 2026; accepted: May 13, 2026; published: May 22, 2026

Abstract

In this paper, the discontinuous precipitation behavior of the Ni-20Mo-10Cr (at.%) alloy at different types of grain boundaries was investigated using scanning electron microscopy (SEM) and transmission

*第一作者。

#通讯作者。

electron microscopy (TEM). The characteristics of discontinuously precipitated phases at annealing twin boundaries and high-angle grain boundaries were analyzed. The results show that after thermal exposure at 800°C for 17 h, discontinuously precipitated phases appear at both grain boundaries and twin boundaries in the Ni-20Mo-10Cr (at.%) alloy. The discontinuously precipitated phase at twin boundaries exhibits a needle-like morphology and is enriched in Mo and Cr elements, while that at high-angle grain boundaries exhibits a cellular structure and is enriched only in Mo.

Keywords

Ni-Mo-Cr Alloy, Discontinuous Precipitated Phases, Grain Boundaries

Copyright © 2026 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

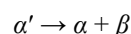
<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

Ni-Mo-Cr 高温合金因其良好的高温力学性能以及优异的抗腐蚀性能被广泛应用于化学反应器、航天发动机等器件上[1]-[3]。其优异性能主要来源于 Mo、Cr 元素的固溶强化作用以及抗腐蚀作用。在实际服役过程中,由于 Mo、Cr 元素的大量加入,合金的组织稳定性会严重下滑[4]-[6]。其中不连续析出(discontinuous precipitation, DP)是合金中组织不稳定的重要表现之一,不连续析出也可以称之为不连续沉淀,这是一种通常在晶界处发生的过饱和固溶体的分解反应,分解后的组织呈现出两相交替的片层状组织,并以类似菌落或细胞(胞状)的形式从晶界向晶内生长。其反应可以表示为:



其中, α' 为过饱和固溶体, α 与 α' 具有相同的晶体结构但是溶质浓度相对较低, β 为平衡相[7]-[9]。 β 平衡相通常以粗大的片层组织出现,其不仅仅消耗了大量强化元素,还因其粗大的片层结构易成为应力集中点和裂纹萌生、扩展的通道[10]-[12]。目前关于高温合金中的不连续析出的研究主要关注不同固溶元素,如 Ru、Cr、Mo 等元素的添加对于不连续析出的影响[13]-[15]。例如, Tin 等人发现在 Ni-Cr-Fe-Nb 和 Ni-Ti 基合金中 Mo 元素的添加对于不连续析出有着阻碍作用[14]。Heckl 等人基于商业高温合金 CMSX-4 的研究发现了不同含量的 Ru 元素的加入改变了合金内不连续析出的状态, Ru 的加入不但延缓了不连续析出的开始时间,而且还减小了不连续析出相的宽度[15]。目前,还未见关注于不同的晶界类型对不连续析出的影响的报道,本文研究了 Ni-Mo-Cr 合金中不同的晶界类型对不连续析出的影响,讨论了造成此种现象的原因。

2. 实验方法

本实验选用 Ni-Mo-Cr 三元合金作为实验对象,合金名义成分如表 1 所示,合金铸锭使用真空电弧熔炼方法制备。为防止氧化将铸锭置于封管的氩气气氛内进行固溶处理,固溶处理制度为 1270°C/8h,然后水淬。随后进行 800°C/17h 的热暴露实验,以获得析出相。

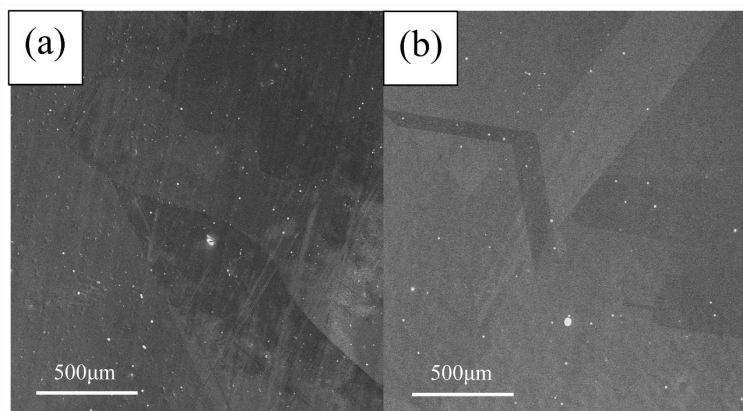
使用 FEI Quanta 600 型扫描电子显微镜(SEM)和 FEI Talos F200X 透射电子显微镜(TEM)对析出相进行观察表征,利用 SEM 上配备的电子背散射衍射(EBSD)探头对合金内部晶界进行分析。扫描样品的制备方法采用机械抛光、电解抛光和电腐蚀的制备方法,电解液配比为 5% HClO₄ + 95% 甲醇(体积分数);腐蚀液配比为 48% 浓 H₂SO₄ + 40% 浓 HNO₃ + 12% 浓 H₂PO₃ (体积分数)。TEM 样品的制备采用 FEI Helios Nanolab 600i 聚焦离子束(FIB)制备。

Table 1. Composition of the ternary model alloy**表 1.** 三元模型合金的成分

Ni (at.%)	Mo (at.%)	Cr (at.%)
Bal.	20	10

3. 实验结果

图 1 为 Ni-Mo-Cr 合金固溶热处理后的显微组织形貌, 观察可发现在固溶处理后, 合金内部无共晶组织, 也无因升温速率过快导致局部过热而产生的初熔现象。图像中出现的白色小点为合金在固溶处理时出现的孔洞。

**Figure 1.** Microstructure morphology of the Ni-Mo-Cr alloy after solution treatment**图 1.** Ni-Mo-Cr 合金固溶后的显微组织形貌

Ni-Mo-Cr 合金在经过 800°C/17h 热暴露后在晶界上发生了不连续沉淀相, 其结果如图 2(a)所示, 图中用红色方框和圆圈标记位置区域中呈现白色衬度的为不连续沉淀相。红色方框处具有的晶界呈现平直的特征, 红色圆圈内的晶界呈弯曲状。为研究两种晶界的特点, 采用 EBSD 对此处进行微区晶体学分析, 图 2(b)为 EBSD 反极图(IPF), 其中红色方框位置为平直晶界, 红色圆圈为弯曲晶界, 颜色不同的区域代表合金中取向各异的晶粒。图 2(c)为筛选后的特殊晶界, 其中红色为筛选出的结果。图 2(d1)、图 2(d2)分别为 IPF 图中红色方框内和圆圈内的(111)极图。在图 2(d1)极图中, 黑色圆圈标记位置的紫色和绿色极点完全重叠。这表明红色方框内两个晶粒共享同一组 111 晶面法线方向, 即二者存在公共的[111]旋转轴。再通过 Aztec crystal 软件对扫描区域的特殊晶界进行筛选, 该晶界被识别为 $\Sigma 3$ ($\langle 111 \rangle 60^\circ$)晶界, 说明绿色晶粒绕[111]轴旋转 60° 后可与紫色晶粒完全重合, 配合其平直的形貌特征, 可判定该晶界为 $\Sigma 3$ 孪晶界。对于红色圆圈内的区域, 在(111)极图中则不存在重合极点, 也无特殊晶界。经测量, 该处两个晶粒的取向差为 45.96° , 结合其形态特征判断此处晶界为大角晶界。

在经过 800°C/17h 热暴露后, 在孪晶界和大角晶界处出现了两种不同形貌特征的不连续沉淀相, 其在扫描电镜下的形貌如图 3 所示。图 3(a)、图 3(c)为在孪晶界处出现的不连续沉淀相, 在此处不连续沉淀相出现在两条平直晶界的中间的孪晶界, 从该处析出并向两侧生长。其在形态上表现为针状, 长轴方向的尺寸在 $1\sim 2\ \mu\text{m}$ 之间, 短轴方向的尺寸在 $100\sim 200\ \text{nm}$ 之间, 且析出相的长轴方向均一致。图 3(b)、图 3(d)为在大角晶界处析出的不连续沉淀相, 其沿着晶界相一侧晶粒内部生长, 与孪晶界处的不连续沉淀相的形态存在显著差异。该处的析出物并不存在固定的形态以及排布方式, 表现出了胞状组织的特征。

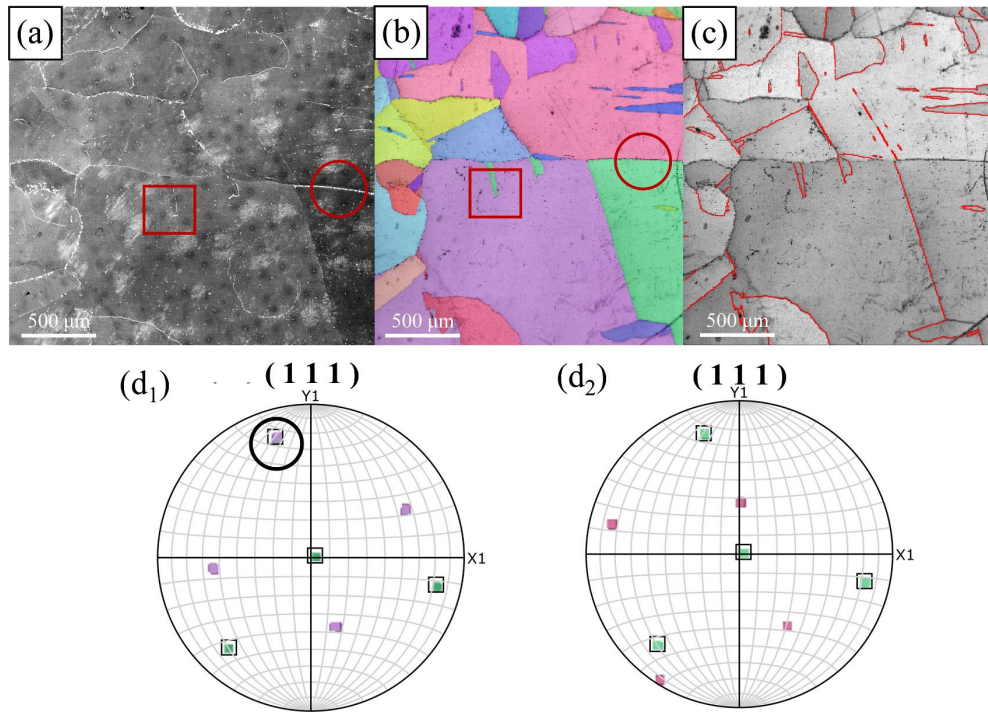


Figure 2. EBSD maps of the alloy after thermal exposure at 800°C for 17 h: (a) Secondary electron image; (b) IPF map; (c) Special grain boundary map; (d1) (d2) (111) pole figures

图 2. 合金 800°C/17h 热暴露后的 EBSD 图; (a) 二次电子图; (b) IPF 图; (c) 特殊晶界图; (d₁) (d₂) (111)极图

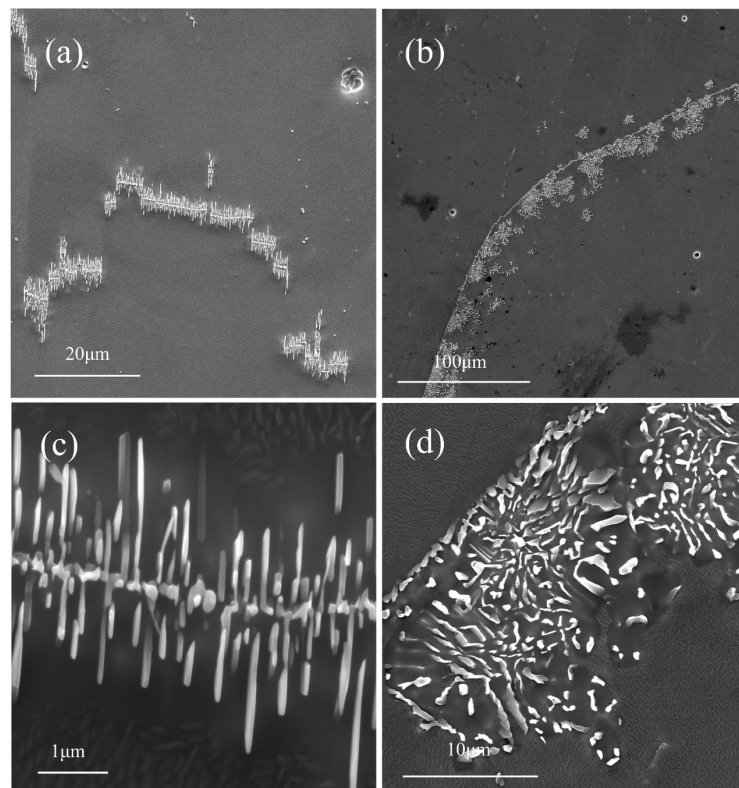


Figure 3. Microstructure morphology of the Ni-Mo-Cr alloy after thermal exposure at 800°C for 17 h

图 3. Ni-Mo-Cr 合金经过 800°C/17h 热暴露后出现的显微组织形貌

为进一步研究两种不同晶界处的不连续析出的情况,通过 FIB 技术对上述红色方框处和红色圆圈处,即两类晶界处的析出相进行 TEM 样品的制备。通过 EDS 对不连续沉淀相的组成元素进行研究,为探索不连续沉淀相中是否含有碳元素,使用 EDS 点扫对其成分进行分析,结果如表 2 所示。在孪晶界和大角晶界处的不连续沉淀相中的 C 元素检测含量均在 10 at.% 以内,与 γ 基体中 C 元素的含量之差在 5 at.% 以内。所使用的 EDS 探测器为无窗口设计,我们判断此处出现的 C 元素含量是由污染引起的。

Table 2. Composition analysis of discontinuously precipitated phases including carbon element detection (at.%)
表 2. 加入 C 元素检测的不连续析出相的成分分析/(at.%)

位置	γ 基体				不连续析出相			
	Ni	Mo	Cr	C	Ni	Mo	Cr	C
孪晶界处	72.09	12.64	8.71	6.55	35.45	41.84	12.74	9.97
	73.00	12.84	8.72	5.44	35.79	42.05	13.06	9.09
大角晶界处	71.92	14.36	8.47	5.26	35.30	40.64	16.81	7.25
	72.91	14.51	8.54	4.04	35.59	40.20	17.05	7.16

图 4 为不连续脱溶组织的 EDS-Mapping 结果,图 4(a)、图 4(b)分别为孪晶界和晶界处的不连续沉淀相,孪晶界处的脱溶组织存在明显的 Mo 元素以及 Cr 元素的富集。在晶界处的脱溶组织则存在 Mo 元素富集和 Cr 元素贫瘠的特征,与孪晶界处相比 Cr 元素的分布特点不同。通过 EDS 点扫对两类晶界处的不连续沉淀相进行分析,多组数据如表 3 所示。在孪晶界处的不连续沉淀相的平均成分为: Ni 约为 37.32 at.%, Mo 约为 47.91 at.%, Cr 约为 14.77 at.%; 在晶界处的不连续沉淀相的相对成分为: Ni 约为 48.17 at.%, Mo 约为 46.60 at.%, Cr 约为 5.23 at.%。两处不连续沉淀相的 Mo 元素含量极为接近,而 Cr 元素含量相差较大,孪晶界处的不连续沉淀相的 Cr 元素含量大约比晶界处的不连续沉淀相的 Cr 元素含量高 10 at.%。

图 5(a)为从图 2(b)红色方框下端孪晶界处所提取样品的扫描透射明场像(STEM-BF),图 5(b)为局部

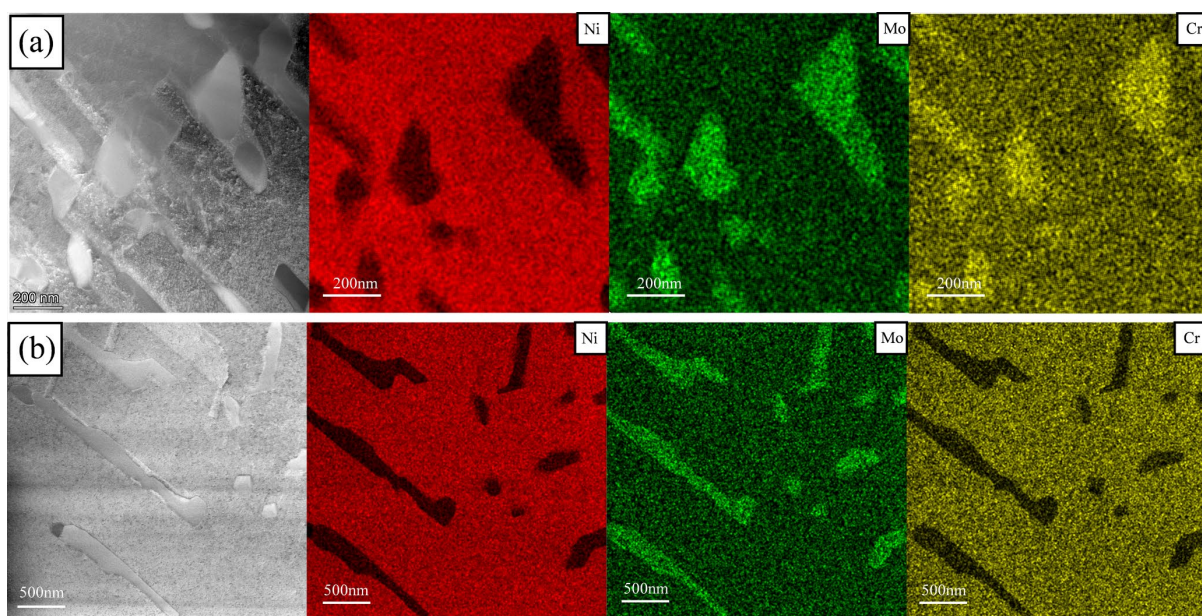


Figure 4. EDS elemental distribution maps of discontinuously precipitated phases: (a) At twin boundary; (b) At grain boundary
图 4. 不连续析出相的 EDS 元素分布图: (a) 孪晶界处; (b) 晶界处

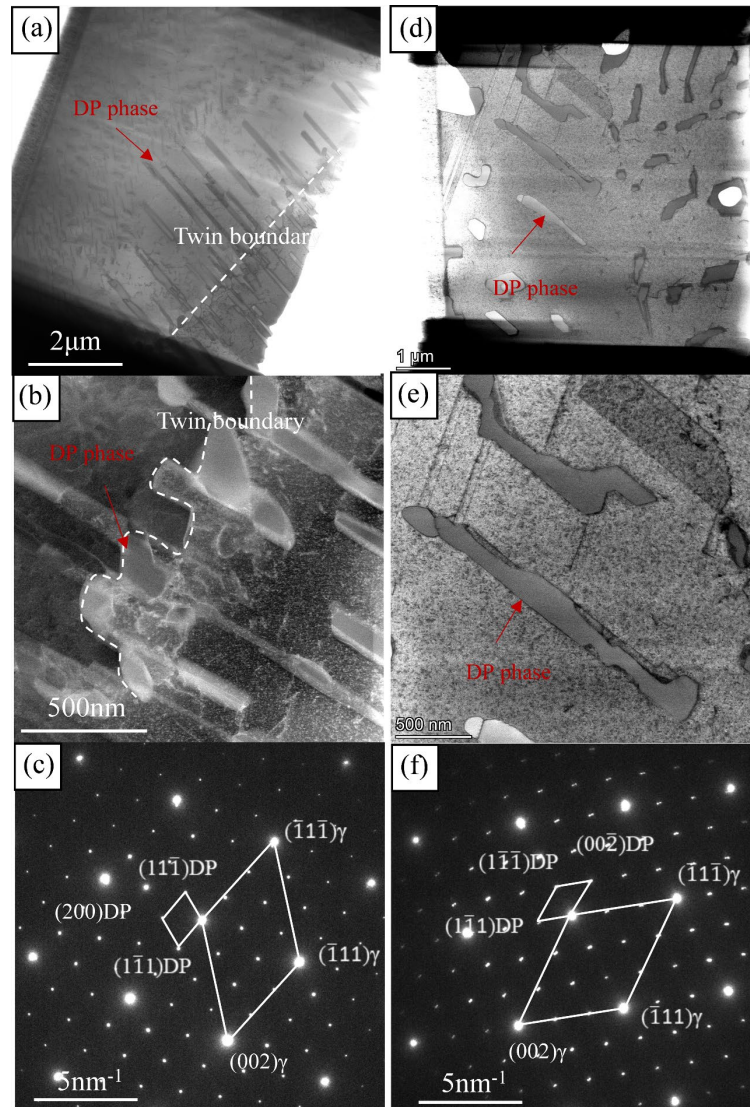


Figure 5. TEM characterization of discontinuously precipitated phases: (a), (b) STEM-BF images at twin boundary; (c) SAED pattern of discontinuously precipitated phase at twin boundary; (d) (e) STEM-BF images at grain boundary; (f) SAED pattern of discontinuously precipitated phase at grain boundary

图 5. 不连续沉淀相的 TEM 表征: (a) (b) 孪晶界处的 STEM-BF 图; (c) 孪晶界处不连续沉淀相的 SAED 图; (d) (e) 晶界处的 STEM-BF 图; (f) 晶界处不连续沉淀相的 SAED 图

Table 3. Composition of discontinuously precipitated phases at different grain boundaries in the alloy (at.%)

表 3. 合金中不同晶界处不连续析出相的成分/(at.%)

位置	孪晶界处析出相			晶界处析出相		
	Ni	Mo	Cr	Ni	Mo	Cr
1	37.15	47.68	15.17	49.37	45.06	5.56
2	35.93	48.15	15.92	47.69	47.34	4.97
3	39.96	46.08	13.96	48.82	46.05	5.13
4	36.23	49.75	14.03	46.79	47.96	5.25
平均	37.32	47.91	14.77	48.17	46.60	5.23

放大后的图像,不连续沉淀相在图中用红色箭头指出,孪晶界用白色虚线标出。该 FIB 样的右下方是针状析出物和 γ 基体的两相区,即孪晶界处的不连续沉淀区域,左上方出现密集梭子状析出物的区域为连续沉淀区域,在前期的工作中确定这种梭子状析出物为 $\text{Ni}_2(\text{Mo}, \text{Cr})$ 超点阵相[16]。图 5(c)为孪晶界处不连续沉淀相的选区电子衍射花样,对衍射花样进行标定,发现其与复杂面心立方结构的 M_6C 的衍射花样有良好的对应关系,结合上述的 EDS 分析,认为此处的脱溶组织为一种具有复杂面心立方结构的富含 Mo 元素的析出相。图 5(d)、图 5(e)为大角晶界处不连续脱溶组织的 STEM-BF 相,可以观察到在晶界处的不连续脱溶组织的形态较为多样,并不会沿着某一特定方向生长也不具有固定的形态。图 5(f)为大角晶界处的不连续沉淀相的选区电子衍射花样,不难看出在大角晶界处的不连续脱溶组织依然具有复杂面心立方结构。孪晶界和晶界处的不连续沉淀相具有相同的晶体学结构,且与基体存在以下位向关系:

孪晶界处: $[011]_{\text{DP}}//[110]_{\gamma}$, $(1\bar{1}1)_{\text{DP}}//(1\bar{1}1)_{\gamma}$;

晶界处: $[110]_{\text{DP}}//[110]_{\gamma}$, $(1\bar{1}\bar{1})_{\text{DP}}//(1\bar{1}\bar{1})_{\gamma}$, $(002)_{\text{DP}}//(002)_{\gamma}$, $(1\bar{1}1)_{\text{DP}}//(1\bar{1}1)_{\gamma}$ 。

4. 讨论

经过 $800^\circ\text{C}/17\text{h}$ 热暴露后在 Ni-Mo-Cr 合金的晶界处均发生了不连续析出,在孪晶界上的不连续沉淀相的形态较为规则,大多数均沿 $[110]$ 结晶方向向孪晶界的两侧生长,为针状组织。相较于孪晶界处的不连续沉淀,在晶界处的不连续沉淀相形态各异,既不沿晶界生长为仿晶界型也无固定结晶生长方向,其呈现出多种不同的组织形态。为讨论两类区域出现不连续沉淀相的原因,对晶界附近的不连续沉淀相和另一孪晶界附近(即图 2(b)红色方框中竖直的孪晶界)的不连续沉淀相进行了表征,结果如图 6 所示。从图 6(a)可以观察到在该晶界处只有一侧内含有不连续沉淀相,不连续沉淀相在晶界处分布且只向晶界一侧生长;而在晶界的另一侧,即红线下区域,可以观察到大量的连续沉淀,且在晶界附近存在约 500 nm 宽度的无沉淀区域。这种现象表明在晶界处的不连续沉淀相利用晶界进行形核,在生长过程中消耗晶界两侧的固溶原子,通过晶界扩散的方式对固溶原子进行分配。在孪晶界附近的不连续析出相的分布情况如图 3(a)所示,在垂直于图像的孪晶界处并未发生不连续沉淀。对未发生不连续沉淀的孪晶界附近的不连续沉淀相进行 TEM 表征,结果如图 6(b)所示,附近的不连续沉淀相均平行于该孪晶界,且在该孪晶界

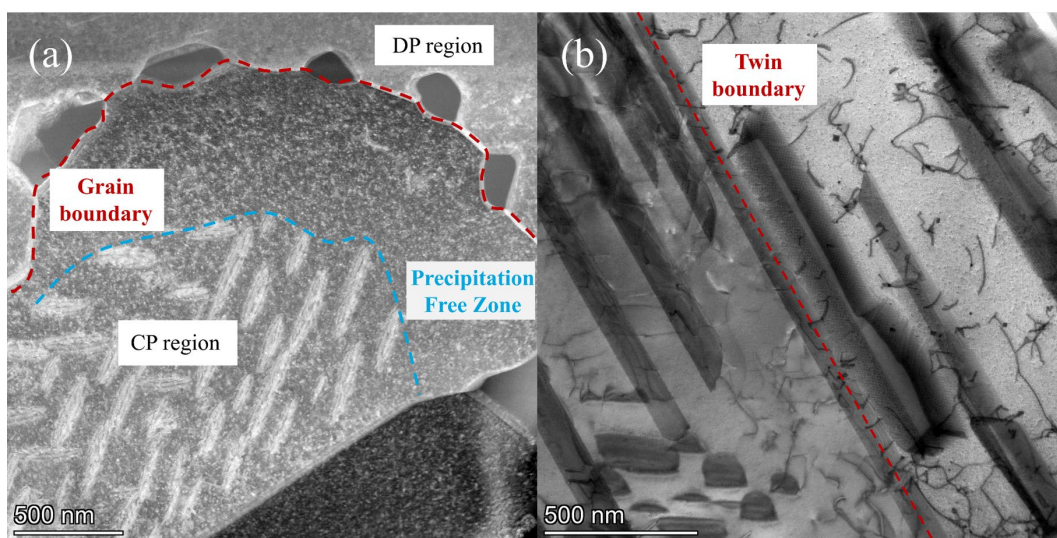


Figure 6. (a) STEM-DF image of discontinuously precipitated phase near the grain boundary; (b) STEM-BF image of discontinuously precipitated phase near the twin boundary

图 6. (a) 不连续沉淀相在晶界附近的 STEM-DF 图; (b) 不连续沉淀相在孪晶界附近的 STEM-BF 图

处并未观察到析出物。推断在孪晶界处的不连续沉淀以某一孪晶界(如图 2(b)所示的水平方向的孪晶界)作为形核位点,并向此孪晶界的两侧及该不连续沉淀相的特定结晶方向生长,在生长过程中通过孪晶界对合金内部的固溶原子进行分配。此外,在孪晶界上的析出相和在大角晶界处的析出相与基体的取向关系存在差异,在孪晶界处富析出相与基体存在一组平行的晶面即 $(1\bar{1}\bar{1})_{\text{DP}}//(\bar{1}\bar{1}\bar{1})_{\gamma}$,而在大角晶界处存在三组平行的晶面,即 $(1\bar{1}\bar{1})_{\text{DP}}//(\bar{1}\bar{1}\bar{1})_{\gamma}$ 、 $(1\bar{1}\bar{1})_{\text{DP}}//(\bar{1}\bar{1}\bar{1})_{\gamma}$ 、 $(002)_{\text{DP}}//(\bar{0}\bar{0}\bar{2})_{\gamma}$ 。结合对这两处富析出相电子衍射花样的观察可以看出,两相在相互平行的晶面上的错配度较小,其在对应晶面处的界面能也较低。析出相在形核与长大的过程中通常选择在与基体存在较低界面能的晶面上析出,因此,在孪晶界处的析出相优先在 γ 基体的 $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 面上析出,从而生长为针状。而在大角晶界处的析出相在 γ 基体的 $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 、 $(1\bar{1}\bar{1})$ 、 (002) 晶面上析出的优先程度相似,从而生长为胞状。

5. 结论

Ni-20Mo-10Cr (at.%)合金在经过 800℃/17h 热暴露后在晶界和孪晶界处均发生了不连续沉淀,不连续沉淀相为具有复杂面心立方结构的富 Mo 析出相,且与基体存在以下位向关系:

孪晶界处: $[011]_{\text{DP}}//[110]_{\gamma}$, $(1\bar{1}\bar{1})_{\text{DP}}//(\bar{1}\bar{1}\bar{1})_{\gamma}$;

晶界处: $[110]_{\text{DP}}//[110]_{\gamma}$, $(1\bar{1}\bar{1})_{\text{DP}}//(\bar{1}\bar{1}\bar{1})_{\gamma}$, $(002)_{\text{DP}}//(\bar{0}\bar{0}\bar{2})_{\gamma}$, $(1\bar{1}\bar{1})_{\text{DP}}//(\bar{1}\bar{1}\bar{1})_{\gamma}$ 。

在晶界处的不连续沉淀相从晶界处向一侧晶粒生长,形态呈现处胞状组织的特点,在孪晶界处不连续沉淀相从晶界处向两侧生长,形态呈现为针状。结合 EDS 分析在孪晶界处的不连续沉淀相存在 Mo 元素和 Cr 元素的富集,在晶界处的不连续沉淀相只表现出 Mo 元素的富集。在 Ni-20Mo-10Cr 合金中,晶界类型会显著影响不连续沉淀相的形态与元素占比,但不会影响不连续沉淀相的晶体结构。

参考文献

- [1] Karaköse, E. and Keskin, M. (2015) Effect of Microstructural Evolution and Elevated Temperature on the Mechanical Properties of Ni-Cr-Mo Alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, **619**, 82-90. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.09.036>
- [2] Turchi, P.E.A., Kaufman, L. and Liu, Z. (2006) Modeling of Ni-Cr-Mo Based Alloys: Part I—Phase Stability. *Calphad*, **30**, 70-87. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2005.10.003>
- [3] Dymek, S., Wróbel, M., Dollar, M. and Blicharski, M. (2006) Influence of Plastic Deformation and Prolonged Ageing Time on Microstructure of a Haynes 242 Alloy. *Journal of Microscopy*, **224**, 24-26. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2818.2006.01645.x>
- [4] Zheng, L., Xiao, C., Zhang, G., Han, B. and Tang, D. (2012) Primary A Phase and Its Effect on the Impact Ductility of a High Cr Content Cast Ni-Base Superalloy. *Journal of Alloys and Compounds*, **527**, 176-183. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.02.166>
- [5] Cieslak, M.J., Headley, T.J. and Romig, A.D. (1986) The Welding Metallurgy of HASTELLOY Alloys C-4, C-22, and C-276. *Metallurgical Transactions A*, **17**, 2035-2047. <https://doi.org/10.1007/bf02645001>
- [6] Pai, H.C., Sundaraman, M., Maji, B.C., Biswas, A. and Krishnan, M. (2010) Influence of Mo Addition on the Solvus Temperature of Ni₂(Cr,Mo) Phase in Ni₂(Cr,Mo) Alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, **491**, 159-164. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.10.204>
- [7] Walston, W.S., Schaeffer, J.C. and Murphy, W.H. (1996) A New Type of Microstructural Instability in Superalloys-SRZ. *Superalloys 1996 (Eighth International Symposium)*, Pennsylvania, September 1996, 9-18. https://doi.org/10.7449/1996/superalloys_1996_9_18
- [8] Scarlin, R.B. (1976) Discontinuous Precipitation in a Directionally-Solidified Nickel-Base Alloy. *Scripta Metallurgica*, **10**, 711-715. [https://doi.org/10.1016/0036-9748\(76\)90348-3](https://doi.org/10.1016/0036-9748(76)90348-3)
- [9] An, B., Xin, Y., Niu, R., Xiang, Z., Wang, E. and Han, K. (2022) Nucleation and Growth of Discontinuous Precipitates in Cu-Ag Alloys. *Materials Research Express*, **9**, Article 026530. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ac5775>
- [10] Duly, D., Simon, J.P. and Brechet, Y. (1995) On the Competition between Continuous and Discontinuous Precipitations in Binary Mg-Al Alloys. *Acta Metallurgica et Materialia*, **43**, 101-106. [https://doi.org/10.1016/0956-7151\(95\)90266-x](https://doi.org/10.1016/0956-7151(95)90266-x)

-
- [11] Perovic, A. and Purdy, G.R. (1981) Discontinuous Precipitation in Cu-Co Alloys. *Acta Metallurgica*, **29**, 53-64. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(81\)90086-9](https://doi.org/10.1016/0001-6160(81)90086-9)
- [12] Hassan, B. and Corney, J. (2017) Grain Boundary Precipitation in Inconel 718 and ATI 718Plus. *Materials Science and Technology*, **33**, 1879-1889. <https://doi.org/10.1080/02670836.2017.1333222>
- [13] Yan, D., Qiu, N. and Zuo, X. (2021) On the Cr-Rich Continuous and Discontinuous Precipitation Kinetics in Ni-Cr Alloys by Microstructural Characterization and Differential Scanning Calorimetry Analysis. *Materials Letters*, **296**, Article 129887. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.129887>
- [14] Tin, S., Hardy, M., Clews, J., *et al.* (2020) *Superalloys 2020: Proceedings of the 14th International Symposium on Superalloys*. Springer International Publishing.
- [15] Heckl, A., Cenanovic, S., Göken, M. and Singer, R.F. (2012) Discontinuous Precipitation and Phase Stability in Re- and Ru-Containing Nickel-Base Superalloys. *Metallurgical and Materials Transactions A*, **43**, 10-19. <https://doi.org/10.1007/s11661-011-0833-6>
- [16] 张海武, 安宁, 张晓娜, 等. Ni-Mo-Cr 高温合金中 Ni₂(Mo, Cr)超点阵相显微结构的研究[J]. 电子显微学报, 2019, 38(1): 1-7.