

基于 APT 对镍基高温合金纳米结构和化学成分研究

黄彦彦¹, 周青华², 杨承志¹, 姜浩¹

(1. 重庆大学, 重庆 400044)

(2. 四川大学, 四川 成都 610065)

摘要: 在镍基高温合金的研究中, 原子探针层析技术 (APT) 可以提供独特定量的高质量信息。采用原子探针 LEAP 4000X Si 对镍基高温合金的纳米结构和化学成分进行研究, 主要包括以下 4 个方面的内容: γ' 相纳米结构 (形貌、尺寸、数量密度和体积分数)、微量难熔金属元素相分配 (元素原子浓度和分配系数)、 γ/γ' 共格界面 (界面宽度和元素界面偏聚) 及原子簇聚和有序化 (局部径向分布函数)。

关键词: 原子探针层析技术; 镍基高温合金; 纳米结构; 化学成分

中图分类号: TB35

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)08-2137-07

自 20 世纪 40 年代问世以来, 由于具备良好的高温机械性能、长期热稳定性、抗氧化和抗热腐蚀等综合性能, 镍基高温合金已经发展为制造先进航空发动机和燃气轮机叶片的主要材料^[1-3]。镍基高温合金的优良高温性能源于其独特的微观结构, 无序 γ (FCC)-基体中分布有体积分数高达 70% 的有序 γ' (L1₂)-析出相。为进一步优化高温性能, 现代商用镍基高温合金中, 添加有多种合金元素, 尤其是 W、Re、Ru 和 Ta 等难熔金属元素, 这些合金元素在两相中均有分布, 起着不同作用^[1,3]。

从 1951 年 Müller 教授发明最早达到原子分辨率的场离子显微镜 (FIM), 到 2014 年 Cameca 公司发布目前世界最先进的局部原子探针 LEAP 5000 系列, 经历了 60 多年发展的原子探针层析技术 (atom probe tomography, APT) 可相对真实反映材料中不同元素原子的三维空间分布, 是目前空间分辨率最高的分析测试手段^[4-6]。有关 APT 研究进展的更多内容可参阅由 LEAP 发明人 Thomas F Kelly 撰写的综述^[4,5]。

随着 APT 的发展和对更优良性能镍基高温合金的追求, APT 被越来越广泛地应用到镍基高温合金的研制和开发中。早在 19 世纪 80 年代, 国外研究者便采用 FIM 和原子探针场离子显微镜 (APFIM) 等早期原子探针仪器对镍基高温合金进行研究^[7,8]。在镍基高温合金的研制开发中, 我国科研工作者们采用金相显微镜、SEM、TEM 和 XRD 等多种检测手段, 并结合分子动力学模拟方法, 对合金元素、热处理制度等对

合金组织和性能的影响及晶格中点缺陷及原子占位等方面进行研究, 取得了很好成果。例如, 刘丽荣等^[9]研究了 Al、Ti 和 Ta 含量对镍基单晶高温合金时效组织的影响, 陈晶阳等^[10]研究了 Ru 和 Cr 对镍基高温合金热处理组织演变的影响, 于松等^[11]采用嵌入原子法研究 Ni₃Al 中点缺陷以及 Re 择优占位和集团化, 张义文等^[12]利用 SEM、TEM 和 LEAP 3000 HR 分析 Hf 在 FGH97 粉末冶金镍基高温合金中的相分配及对析出相的影响, 相关研究报道很多, 在此不一一赘述。然而由于 APT 在国内尚处于起步阶段, 和国外存在一定差距, 其在镍基高温合金中的应用研究鲜有报道。

本工作采用 LEAP 4000X Si 对镍基高温合金的纳米结构和化学成分进行研究分析, 主要包括以下 4 个方面内容: γ' 相纳米结构、微量难熔金属元素相分配、 γ/γ' 共格界面及原子簇聚和有序化。

1 实验

高纯度原始材料在氩气气氛中感应加热熔化, 随后注入直径 19 mm 铜模具中, 得到多晶镍基高温合金母锭。铸锭热处理分 3 步: 均匀化处理、固溶退火处理和时效退火处理。在热处理炉内 1573 K 下保温 20 h 进行均匀化处理, 然后随炉冷却到合金 γ' 相固溶温度以上 (γ 相区域), 保温 3 h 进行固溶退火处理, 以降低空位浓度和抑制随后水冷中 γ' 相的形成, 最后把铸锭段放入预先加热到 1073 K 的炉内保温 0~256 h, 进行时效退火处理。固溶和时效处理后均水淬到室温。

收稿日期: 2016-08-16

基金项目: 国家自然科学基金 (51405316); 中央高校基本科研业务费 (2014SCU11062)

作者简介: 黄彦彦, 女, 1987 年生, 博士生, 重庆大学材料科学与工程学院, 重庆 400044, E-mail: yyashleyhuang@163.com

把试样切割成 0.2 mm×0.2 mm×10 mm 的细棒状, 然后采用两步电解抛光方法^[13]在室温下制备原子探针试样: 粗抛光的电解液是 10 vol% 高氯酸+90 vol% 醋酸, 抛光电压 15~20 Vdc, 粗抛光目的是清洗试样表面、并在试样端部形成颈区, 精抛光电解液是 2 vol% 高氯酸+98 vol% 2-丁氧基乙醇, 抛光电压 5~10 Vdc, 精抛光目的是切断颈部、得到针状纳米试样。上述方法制备的试样尖端曲率半径小于 40 nm。

在扫描原子探针 (SAP) 的启发下, Kelly 等人于 2002 年发明了局部电极原子探针 LEAP^[4]。本实验采用 LEAP 4000X Si 设备 (Cameca 公司), 参数如下: 基底温度 (40.0±0.3) K, 压强小于 6.7×10⁻⁸ Pa, 紫外激光波长 355 nm, 激光脉冲能量 20 pJ pulse⁻¹, 脉冲频率 200 kHz。在 LEAP 实验过程中 (图 1), 针状纳米样品作为阳极接入正高压, 在样品尖端叠加脉冲电压或脉冲激光, 其表面原子就会电离蒸发击中微通道板, 飞行时间质谱仪和位置敏感探测器分别确定蒸发离子的元素种类和位置, 得到不同元素原子的三维空间分布。采用 IVAS 3.6.4 软件 (Cameca 公司) 分析采集的 LEAP 数据集, 进行三维重构及其它数据分析。除 IVAS 软件直接给出数据误差外, 其余数据的误差均采用标准误差分析方法^[14]计算得到。

2 结果与讨论

2.1 γ'相纳米结构

γ'-析出相是镍基高温合金最重要的强化相, 其数量、尺寸和分布等特性对合金性能有决定性影响。图 2 是镍基高温合金 Ni-10.0Al-8.5Cr-1.0W-1.0Re (at%) 不同时效时间 ($t = 0, 0.25, 1, 256$ h) 的三维重构, 像素大小 1 nm, 离域距离 3.5 nm^[15,16]。显示部分 Ni 原子 (绿色), 用以勾勒三维重构的总体轮廓, γ'相由基于拐点法^[17]确定的 12.0 at% Al 等浓度面 (红色) 标示。多数商用镍基高温合金的 γ'相会经历从球状到立

方状的形貌转变, 即在粗化前期 γ'相呈现球状, 在粗化后期转变为立方状, 该形貌演化过程可以看成是 γ'相自身弹性能和 γ/γ'共格界面自由能的竞争过程^[18]。然而, 在四元镍基高温合金 Ni-Al-Cr-Re 和 Ni-Al-Cr-Ru 中, Re、Ru 的加入降低了两相晶格错配度, γ'相在时效 256 h 后依然保持球状^[19,20]。图 2a 和 2b 可以看出, 在早期时效阶段 0 h (淬火状态) 和 0.25 h, 球形 γ'相随机分布在基体相中, 并且相当比例的 γ'相通过脖颈连通, 说明在析出相粗化早期, 除了传统蒸发凝聚机制 (evaporation-condensation mechanism, EC 机制) 起作用外, 还伴随有文献[21-23]提出的析出相的凝固合并机制 (coagulation-coalescence mechanism, CC 机制)。时效时间 1 h (图 2c) 后, γ'相呈现椭球状, 被脖颈连通的 γ'相个数趋近于零。时效 256 h 后, γ'相尺寸增大, 三维重构 (图 2d) 不再包含完整 γ'相。

在析出相脱溶形核后, 由于毛细管效应, 不同尺寸析出相粒子周围的基体相浓度存在差异, 致使原子从小粒子扩散转移至大粒子, 该过程导致大析出相长大而小析出相萎缩。文献[23]结合 APT 实验和蒙特卡罗模拟的研究结果表明, 除上述 EC 机制外, 析出相的粗化过程还涉及析出相粒子间的合并机制。经脖颈连通的析出相比比例 f 反映了 CC 机制在粗化过程的参与程度, 计算公式如下^[20]:

$$f = \frac{N_{ppt.}^{intercon.}}{N_{ppt.}^{Tot.}} \quad (1)$$

其中, $N_{ppt.}^{intercon.}$ 是经脖颈连通的析出相数目, $N_{ppt.}^{Tot.}$ 是所有析出相数目。析出相个数采用直接计数法^[24]确定, 一个完整的析出相记为 1, 一个被部分包含的析出相记为 0.5, 通过脖颈连通的一对完整析出相记为 2。淬火状态下 f 为 (66±12)%, 时效 0.25 h 后 f 降为 (20±8)%, 经 1 h 时效后观察不到互相连通的析出相, f 为 0, 说明随着时效时间的增长, CC 机制削弱, EC 机制开始起主导作用。

a

随时效时间增长, 析出相的纳米结构 (体积分数 $\phi(t)$ 、数量密度 $N_v(t)$ 和平均半径 $\langle R(t) \rangle$) 不断演化。γ'相的 $\phi(t)$ 有多种计算方法, 本研究首先根据质量守恒定律计算出单个元素的 $\phi_i(t)$, 公式如下:

$$\phi_i(t) = \frac{C_i - C_i^\gamma}{C_i^{\gamma'} - C_i^\gamma} \quad (2)$$

C_i^γ 是元素 i 在 γ 相的原子分数, $C_i^{\gamma'}$ 是 i 在 γ' 相的浓度, C_i 是 i 总体浓度, 然后取所有元素的体积分数 $\phi_i(t)$ 的平均值得到 $\phi(t)$ 。假设析出相为球形, γ'相平均半径 $\langle R(t) \rangle$ 被定义为所有析出相体积等效半径的平均值, 单个析出相的体积等效半径 R 的计算公式如下^[25]:

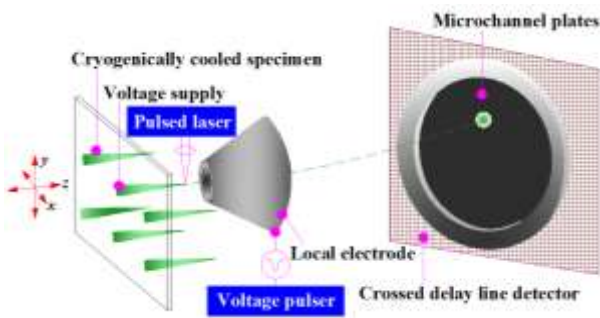


图 1 局部电极原子探针设备原理示意图

Fig.1 Schematic diagram of a local-electrode atom probe

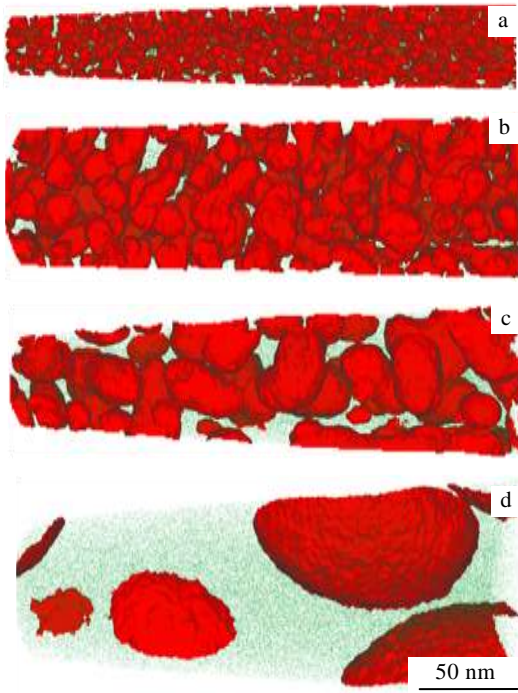


图 2 不同时效时间的三维重构

Fig.2 Reconstructions of various aging time: (a) as-quenched, (b) 0.25 h, (c) 1 h, and (d) 256 h

$$R = \left(\frac{3n}{4\pi\rho\zeta} \right)^{1/3} \quad (3)$$

n 是析出相包含的所有原子个数, ρ 是析出相的原子密度, ζ 是微通道板的采集效率, 为 50%。析出相的总个数 N 采用直接计数法^[24]确定, 详情见 2.1 节, N 和总分析体积 V 的 t 时的比值为数量密度 $N_v(t)$ 。在淬火状态下, 析出相的体积分数是 (29.2±5.4)%, 时效 0.25 h 后上升至(33.2±2.3)%, 在随后的时效时间里, 体积分数基本保持稳定。淬火状态下, 析出相尺寸小数量多, 平均半径(6.5±0.7) nm, 数量密度 (25.4±3.4)×10²² m⁻³, 随着时效时间延长, 析出相开始长大, 平均半径增大、数量密度减小。实际上, 随着时效时间增长, 析出相长大, 三维重构中包含的完整 γ' 相越来越少, 难以进行有效统计分析。

2.2 微量难熔金属元素相分配

合金元素尤其是难熔金属元素在镍基高温合金两相中的分配行为, 会影响到 γ 相的固溶强化、 γ' 相显微结构、拓扑密排有害相和 γ/γ' 晶格错配度等方面, 而这些方面均和高温性能密切相关。图 3 是镍基高温合金 Ni-10.0Al-8.5Cr-1.0W-0.5Re-0.5Ru 时效 256 h 后, 微量难熔金属元素 W、Re 和 Ru 在两相的分配行为。从采集的 LEAP 数据集中, 取出厚度约 30 nm 的子数据集,

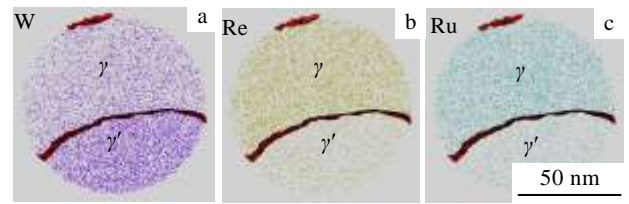


图 3 难熔金属元素 W、Re 和 Ru 在两相的分配

Fig.3 Partitioning behavior of refractory elements W (a), Re (b) and Ru (c)

一次仅显示一种元素的原子, 从左到右依次是紫色 W、深黄色 Re 和深青色 Ru。两相界面由基于拐点法^[17]确定的 12.0 at% Al 等浓度面 (红色) 标示, 分布在高于 12.0 at% Al 等浓度面一侧的所有原子均属于 γ' 相, 低于等浓度面一侧的所有原子属于 γ 相。根据图 3 可知, W 主要分配在 γ' 相而 Re 和 Ru 主要分配在 γ 相。

图 4 是采用邻近直方图方法^[26]分析合金 Ni-10.0Al-8.5Cr-1.0W-1.0Re (时效 256 h) 的 LEAP 数据集, 绘制的 γ/γ' 共格界面两侧难熔金属元素 (W、Re 和 Ru) 浓度分布曲线, 面元大小为 0.1, 0 nm 处的竖直线是两相界面位置, γ 相位于负值一侧, 而 γ' 相位于正值一侧。难熔金属元素 W 在 γ' 相中浓度更高, 而 Re 和 Ru 在 γ 相中浓度更高, 和图 3 展示的相分配行为一致。根据图 4, 可进一步计算出元素在两相的原子分数: γ 相中原子分数 C_i^γ 和 γ' 相中原子分数 $C_i^{\gamma'}$ 。W 在 γ 和 γ' 相的原子分数分别为 (0.636±0.017) at% 和 (1.676±0.036) at%; Re、Ru 在 γ 相的原子分数分别为 (0.645±0.017) at% 和 (0.669±0.017) at%, 在 γ' 相的原子分数分别为 (0.242±0.014) at% 和 (0.229±0.014) at%。为量化元素 i 在 γ 和 γ' 两相的分配偏好程度, 引入分配系数 $K_i^{\gamma/\gamma'}$, 按照惯例, 分配系数被定义为 $C_i^{\gamma'}$ 和 C_i^γ 的比值。Re 和 Ru 两元素的分配系数均小于 1, 分别是 0.374±0.031 和 0.343±0.029, 说明两元素都更倾向分配在 γ 相, 分配偏好和在多元镍基合金中一样, 是 γ 相组成元素。W 分配系数大于 1, 为 2.634±0.126, 意味着更多 W 原子优先分布于 γ' 相, 是 γ' 相组成元素。和 Re 及 Ru 不同, W 在商用多元镍基高温合金的两相中分配偏好不定, 既是 γ 相组成元素也是 γ' 相组成元素。Amouyal 等人^[27]结合 APT 和第一性原理计算, 研究了 W 在模型镍基合金 (含 3~6 个元素) 中偏好 γ (FCC)-基体相, 到多元镍基合金中偏好 γ' (L1₂)-析出相的分配逆转行为, 认为多元合金中添加的 Ta 对上述行为有关键作用, 模拟计算结果表明, W 和 Ta 都

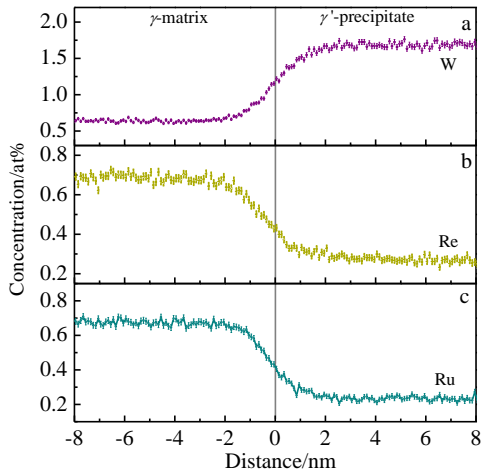


图 4 难熔金属元素 W、Re 和 Ru 浓度分布曲线

Fig.4 Concentration profiles across the γ/γ' interface of refractory elements W (a), Re (b) and Ru (c)

更倾向于占据 $\gamma'(L1_2)$ -析出相的 Al 位，但 Ta 比 W 分配到 γ' 相驱动力更大，意味着在多元合金中 W 在 γ' 相中被 Ta 取代，从而驱使更多 W 原子进入 γ 相。

2.3 γ/γ' 共格界面

镍基高温合金包含多种合金元素，主要组成相是无序 $\gamma(\text{fcc})$ -基体相和有序 $\gamma'(L1_2)$ -析出相，合金元素的分配行为不同，导致两相成分出现差异。作为两相急剧过渡区域的 γ/γ' 界面，界面元素偏聚和界面宽度等属性均会影响合金的性能。图 5 是镍基高温合金 Ni-10.0Al-8.5Cr-1.0W-1.0Re 时效 256 h 后，溶剂元素 Ni 浓度分布曲线，图中阴影区域表示 Ni 界面过剩。元素界面过剩 Γ_i 被定义为单位面积 (A) 内某元素 i 的原子过剩数目，对任意界面的元素过剩可通过下式计算^[28]：

$$\Gamma_i = N_i/A = \rho \Delta x \sum_{m=1}^p (C_i^m - C_i^k) \quad (4)$$

其中， ρ 是原子密度， Δx 是 p -层间距离， C_i^k 是元素 i 的平均浓度。Ni 在 γ 相一侧的界面过剩是 $(0.37 \pm 0.04) \text{ atom nm}^{-2}$ ，在 γ' 相一侧的界面过剩是 $-(0.39 \pm 0.04) \text{ atom nm}^{-2}$ ，正值说明原子富集而负值说明原子亏损。采用吉布斯吸附等温式，界面自由能总减少量可通过对 Γ_i 进行积分计算而得^[29]：

$$\int_{\sigma_{\text{initial}}}^{\sigma_{\text{final}}} d\sigma = -k_B T \Gamma_i^{\text{relative}} \int_{C_i^{\text{initial}}}^{C_i^{\text{final}}} \frac{dC_i}{C_i} \quad (5)$$

式中， k_B 是波尔兹曼常数， T 是绝对温度， C_i^{initial} 是元素 i 的远场浓度， C_i^{final} 是元素 i 在界面附近的极值浓度。Ni 原子在两相界面过剩造成界面自由能降低量为 0.07 mJ m^{-2} 。文献[24,30]对三元镍基合金进行了研究，合金成分为 Ni-7.5Al-8.5Cr (at%) 和 Ni-5.2Al-14.2Cr

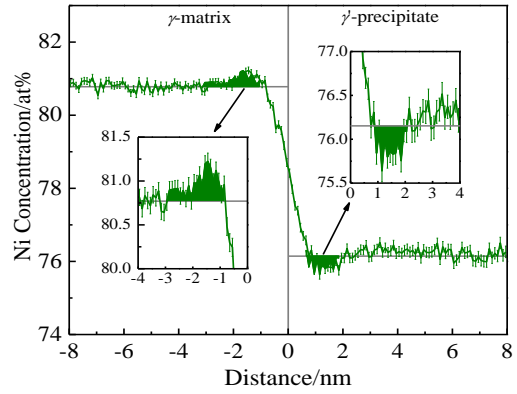


图 5 Ni 浓度分布曲线

Fig.5 Ni concentration profile across the γ/γ' interface

(at%)，时效温度为 873 K，采用 APT 实验获取析出相的粗化数据，计算得到两合金的界面自由能，分别为 $(23 \sim 25 \pm 6) \text{ mJ m}^{-2}$ 和 $(22 \sim 23 \pm 7) \text{ mJ m}^{-2}$ 。和上述实验确定的两相界面自由能相比，合金的 Ni 界面过剩对界面自由能的影响较小。

早在 1983 年，Delargy 和 Smith^[8]使用 FIM 对 IN939 的研究发现， γ 和 γ' 两相界面非常狭窄。进一步的研究^[31,32]表明，随着时效时间的增加，镍基高温合金的析出相尺寸变大，界面区域宽度变窄，界面宽度和析出相体积的比值越来越小，趋向于零。图 6 是镍基高温合金 Ni-10.0Al-8.5Cr-1.0W-1.0Re 时效 256 h 后，溶质元素 Al 和 Cr 界面两侧浓度分布曲线。采用样条函数拟合方法测量界面宽度， γ 和 γ' 相远场稳定浓度差的 10% 和 90% 对应的距离被定义为界面宽度^[32]。基于 Al 浓度曲线测量的界面宽度为 1.85 nm，基于 Cr 浓度曲线得到的界面宽度比前者要宽，为 2.69 nm。基于不同元素测量的界面宽度并不一样，这和原子扩散动力学相关，Al 在基体相的计算扩散系数为 $14.3 \times 10^{-18} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ，而 Cr 计算扩散系数较小，为 $5.33 \times 10^{-18} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ，显然，Al 原子在 γ -基体相的扩散速率比 Cr 原子快。两元素界面宽度和扩散性能相符合，Al 扩散性能更好，界面宽度更窄。

2.4 原子簇聚和有序化

从原子探针数据集里可以提取晶体学信息，如原子面和晶粒取向等，从而得到材料在原子尺度的成分和晶体结构信息，局部径向分布函数 (radial distribution function, RDF) ^[33,34]描述某元素相对另一指定元素的平均局部浓度分布，可以确定该元素化学成分和空间 (径向距离 r) 的相互关系，判断是否存在原子簇聚或有序化， i 元素的原子在指定 X 元素的原子周围，沿径向距离 r 的局部 RDF 被定义为：

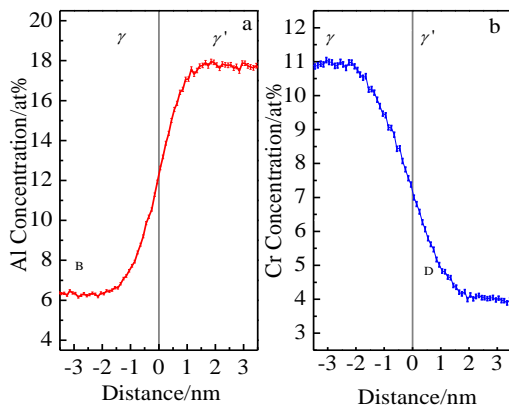


图 6 Al、Cr 浓度分布曲线

Fig.6 Al (a) and Cr (b) concentration profiles across the γ/γ' interface

$$RDF = \frac{\langle C_i^X(r) \rangle}{C_i^{overall}} = \frac{1}{C_i^{overall}} \sum_{k=1}^{N_X} \frac{N_i^k(r)}{N_{total}^k(r)} \quad (6)$$

其中, $\langle C_i^X(r) \rangle$ 是元素 i 的原子以指定 X 元素的原子为中心的平均浓度分布, $C_i^{overall}$ 是元素 i 的总体浓度, $N_i^k(r)$ 是在第 k 个 X 原子周围半径为 r 球壳中 i 元素原子的数目, $N_{total}^k(r)$ 是该球壳包含的所有原子数目, N_X 是整个分析体内 X 原子总数目。

图 7 是从镍基高温合金 Ni-10.0Al-8.5Cr-2.0Re(时效 256 h) 析出相的 LEAP 数据集中, 提取以 Al 为中心的 Al-Al 和 Al-Ni 局部 RDF, 横坐标是径向距离 r , 左边纵坐标是理想 $Ni_3Al(L1_2)$ 晶体结构的 RDF, 即理论局部 RDF, 右边纵坐标对应 γ' 相的实验局部 RDF, 10 条竖直线标示从第 1 到第 10 最近邻距离位置, 横虚线 $RDF=1$ 表明原子完全随机分布, 其它值意味着存在原子簇聚或有序化。原子偏离随机分布的程度记为 A , $A = RDF(r) - 1$, 大于 0 说明元素的原子浓度大于总浓度, 即正相关, 小于 0 说明小于总浓度, 即负相关。理想 $Ni_3Al(L1_2)$ 晶体结构中, Ni 原子和 Al 原子占据明显不同的晶格位置, Ni、Al 原子混合的晶面和纯 Ni 原子的晶面沿 $\langle 100 \rangle$ 和 $\langle 110 \rangle$ 晶向交替排列, 因此从第 1 到第 10 的最近邻距离处, Al-Al 的 RDF 负相关 ($A=-1$) 和正相关 ($A=3$) 交替, 而 Al-Ni 的 RDF 是正相关 ($A=1/3$) 和负相关 ($A=-1$) 交替。由于 APT 检测的原子位置有误差、相邻最近邻距离处测量原子浓度互相干扰和加入合金元素对晶格参数的影响等诸多因素, 实验得到的局部 RDF 和理论值并不完全一样。在整个径向距离内, $r \leq 1$ nm, 实验 Al-Al (Al-Ni) 局部 RDF 逐渐衰减, 不遵循最近邻距离位置负正(正负)交替规律。图 7 中第 1 最近邻距离附近, Al-Al

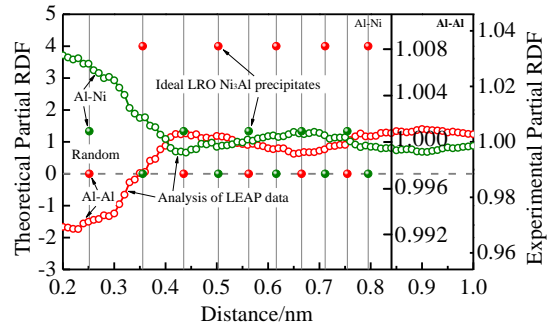


图 7 $Ni_3Al(L1_2)$ 析出相的以 Al 为中心的理论 and 实验 Al-Al 和 Al-Ni 局部 RDF

Fig.7 Theoretical and experimental partial RDFs of Al centered Al, Ni $Ni_3Al (L1_2)$ precipitates

和 Al-Ni 的 RDF 偏离随机分布程度最强, Al-Al 的 RDF 负相关, Al-Ni 的 RDF 正相关, 根据文献[33]可确立 $L1_2$ 晶体结构的存在; 在 $r \leq 1$ nm 内, Al-Ni 和 Al-Al 局部 RDF 在 $RDF=1$ 上下且反向连续震荡, 是 $L1_2$ 长程有序的特征。在合金 Ni-5.2Al-14.2Cr (at%) [33] 和 Ni-6.5Al-9.8Mo (at%) [35] 析出相的实验局部 RDF 中, 也观察到上述现象。

3 结 论

1) 淬火状态下, 球形 γ' 相平均半径为 (6.5 ± 0.7) nm, 数量密度为 $(25.4 \pm 3.4) \times 10^{22} \text{ m}^{-3}$, 体积分数为 $(29.2 \pm 5.4)\%$ 。随着时效时间延长, 析出相平均半径持续增大, 数量密度持续减小, 体积分数在时效 0.25 h 后稳定在 $(33.2 \pm 2.3)\%$ 上下。

2) W 在 γ' 相和 γ 相的原子分数分别为 (1.676 ± 0.036) at% 和 (0.636 ± 0.017) at%, 分配系数为 2.634 ± 0.126 , 分配系数大于 1 表明 W 原子优先分配到 γ' 相中。Re 和 Ru 在 γ 相的原子浓度分别为 (0.645 ± 0.017) at% 和 (0.669 ± 0.017) at%, γ' 相的原子分数分别为 (0.242 ± 0.014) at% 和 (0.229 ± 0.014) at%, Re 和 Ru 分配系数 $K_i^{\gamma'/\gamma}$ 均小于 1, 分别是 0.374 ± 0.031 和 0.343 ± 0.029 , 说明两元素更倾向于分布于 γ 相。

3) 溶剂元素 Ni 在 γ 相一侧界面过剩是 (0.37 ± 0.04) atom nm^{-2} , 在 γ' 相一侧的界面过剩是 $-(0.39 \pm 0.04)$ atom nm^{-2} , 由 Ni 原子在两相的界面过剩造成界面自由能降低了 0.07 mJ m^{-2} 。主要溶质元素 Al 和 Cr 的界面宽度分别为 1.85 和 2.69 nm, 和两元素在基体相的计算扩散系数一致。

4) 在第 1 最近邻距离附近, Al-Al 和 Al-Ni 的 RDF 偏离随机分布程度最强, Al-Al 的 RDF 负相关, Al-Ni

的 RDF 正相关, 确立了 $L1_2$ 晶体结构的存在。在 $r \leq 1$ nm 内, γ 相的 Al-Ni 和 Al-Al 实验局部 RDF 在 RDF=1 上下且反向连续震荡, 是 $L1_2$ 长程有序的特征。

致谢: 本文 LEAP 实验和数据分析均在美国西北大学原子探针技术中心 (Northwestern University Center for Atom-Probe Tomography, NUCAPT) 完成, 感谢 NUCAPT 创始人 David N Seidman 教授对本文写作的支持。

参考文献 References

- [1] Durand-Charre M. *The Microstructure of Superalloys*[M]. Boca Raton: CRC Press, 1997: 1
- [2] Sims C T, Stoloff N S, Hagel W C. *Superalloys II: High-temperature Materials for Aerospace and Industrial Power*[M]. New York: John Wiley & Sons, 1987: 97
- [3] Hu Zhuangqi(胡壮麒), Liu Lirong(刘丽荣), Jin Tao(金涛) et al. *Aeroengine(航空发动机)*[J], 2006, 31(3): 1
- [4] Kelly T F, Larson D J. *MRS Bulletin*[J], 2012, 37(2): 150
- [5] Kelly T F, Miller M K, Rajan K et al. *Microscopy and Microanalysis*[J], 2013, 19(3): 652
- [6] Liu Qingdong(刘庆冬), Liu Wenqing(刘文庆), Gu Jianfeng(顾剑锋). *Acta Metallurgica Sinica(金属学报)*[J], 2013, 49(9): 1025
- [7] Blavette D, Cadel E, Deconihout B. *Materials Characterization*[J], 2000, 44(1-2): 133
- [8] Delargy K M, Smith G D W. *Metallurgical Transactions A*[J], 1983, 14(9): 1771
- [9] Liu Lirong(刘丽荣), Jin Tao(金涛), Sun Xiaofeng(孙晓峰) et al. *Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2008, 37(7): 1253
- [10] Chen Jingyang(陈晶阳), Hu Pinpin(胡聘聘), Feng Qiang(冯强) et al. *Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2012, 41(12): 2111
- [11] Yu Song(于松), Wang Chongyu(王崇愚), Yu Tao(于涛). *Acta Physica Sinica(物理学报)*[J], 2007, 56(6): 3212
- [12] Zhang Yiwen(张义文), Wang Fuming(王福明), Hu Benfu(胡本芙). *Acta Metallurgica Sinica(金属学报)*[J], 2012, 48(8): 1011
- [13] Kim Y C, Seidman D N. *Metals and Materials International* [J], 2003, 9(4): 399
- [14] Parratt L G. *Biometrical Journal*[J], 1963, 5(3): 213
- [15] Hellman O C, Du Rivage J B, Seidman D N. *Ultramicroscopy*[J], 2003, 95: 199
- [16] Hellman O C, Vandenbroucke J, Du Rivage J B et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2002, 327(1): 29
- [17] Sudbrack C K, Isheim D, Noebe R D et al. *Microscopy and Microanalysis*[J], 2004, 10(3): 355
- [18] Johnson W, Cahn J. *Acta Metallurgica*[J], 1984, 32: 1925
- [19] Yoon K E, Noebe R D, Seidman D N. *Acta Materialia*[J], 2007, 55(4): 1145
- [20] Yoon K E, Noebe R D, Seidman D N. *Acta Materialia*[J], 2007, 55(4): 1159
- [21] Davies C K L, Nash P, Stevens R N. *Acta Metallurgica*[J], 1980, 28(2): 179
- [22] Calderon H A, Voorhees P W, Murray J L et al. *Acta Metallurgica et Materialia*[J], 1994, 42(3): 991
- [23] Mao Z G, Sudbrack C K, Yoon K E et al. *Nat Mater*[J], 2007, 6: 210
- [24] Sudbrack C K, Yoon K E, Noebe R D et al. *Acta Materialia*[J], 2006, 54(12): 3199
- [25] Kolli R P, Seidman D N. *Microscopy and Microanalysis*[J], 2007, 13(4): 272
- [26] Hellman O C, Vandenbroucke J A, Rüsing J et al. *Microscopy and Microanalysis*[J], 2000, 6(5): 437
- [27] Amouyal Y, Mao Z, Seidman D N. *Acta Materialia*[J], 2010, 58(18): 5898
- [28] Hellman O C, Seidman D N. *Materials Science and Engineering A*[J], 2002, 327(1): 24
- [29] Biswas A, Siegel D J, Wolverton C et al. *Acta Materialia*[J], 2011, 59(15): 6187
- [30] Booth-Morrison C, Weninger J, Sudbrack C K et al. *Acta Materialia*[J], 2008, 56(14): 3422
- [31] Plotnikov E Y, Mao Z, Noebe R D et al. *Scripta Materialia*[J], 2014, 70: 51
- [32] Zhou Y, Isheim D, Hsieh G et al. *Philosophical Magazine*[J], 2013, 93(10-12): 1326
- [33] Sudbrack C, Noebe R D, Seidman D N. *Physical Review B*[J], 2006, 73: 212 101
- [34] De Geuser F, Lefebvre W, Blavette D. *Philosophical Magazine Letters*[J], 2006, 86(4): 227
- [35] Tu Y, Mao Z, Seidman D N. *Applied Physics Letters*[J], 2012, 101(12): 121 910

Study on Nanostructure and Chemical Composition of Ni-based Superalloys Using Atom Probe Tomography

Huang Yanyan¹, Zhou Qinghua², Yang Chengzhi¹, Jiang Hao¹

(1. Chongqing University, Chongqing 400044, China)

(2. Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: The nanostructure and chemical composition of Ni-based superalloys were investigated by atom probe tomography (APT) instrument LEAP 4000X Si. The present paper contains the following four contents: nanostructure of γ' -precipitates, refractory elemental partitioning, coherent γ/γ' interface and clustering and ordering of atoms. Results demonstrate that it is possible to yield unique and quantitative high quality information in the study of Ni-based superalloys from APT.

Key words: atom probe tomography (APT); Ni-based superalloy; nanostructure; chemical composition

Corresponding author: Zhou Qinghua, Ph. D., Lecturer, School of Aeronautics and Astronautics, Sichuan University, Chengdu 610065, P. R. China, Tel: 0086-28-85408929, E-mail: qh.zhou@foxmail.com