

镍基高温合金长期时效后元素分布规律研究

黄彦彦^{1,2}, 周青华¹, 刘青², 蔡聪德²

(1. 四川大学, 四川 成都 610065)

(2. 重庆大学, 重庆 400044)

摘要: 采用原子探针仪器 LEAP 4000X Si, 研究镍基高温合金 Ni-Al-Cr-W-Re-Ru 长期时效后的元素分布规律。结果表明, Ni、Cr 和 Re 原子在无序 γ (fcc)-基体相中富集, 而 Al 和 W 原子更多分配到有序 γ' (L1₂)-析出相。在 γ/γ' 相界面 γ 相一侧出现 Ni 原子局部富集, 导致界面自由能降低。 γ' 相中, 溶质元素原子浓度总和约 25at%, 实验局部 Al-R ($R=Re$ 、Ru 或 W) RDF 在第 1 最近邻距离处负相关, 说明 Re、Ru 和 W 优先占据 Ni₃Al(L1₂)结构的 Al 位。和三元合金 Ni-Al-Cr 相比, 添加 W、Re 和 Ru 后, 合金的 γ 相得到固溶强化, γ' 相体积分数提高, 硬度增加。

关键词: 镍基高温合金; 原子探针层析技术; 元素分布; 强化

中图分类号: TG146.1⁺⁵

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)01-0261-06

镍基高温合金具备良好的高温机械性能、抗氧化和抗热腐蚀等综合性能, 是制造先进航空航天发动机和燃气轮机叶片的主要材料^[1-3]。优异的高温性能源于其独特两相结构, 在无序面心立方 γ -基体相中分布着高体积分数的有序 γ' -析出相, 现代商用合金的 γ' 相体积分数一般在 60%和 70%之间^[1, 2]。为进一步提升高温性能, 镍基合金中添加有多种合金元素, 尤其是 W、Re、Hf 和 Ta 等多种难熔金属元素, 能有效抑制析出相的粗化, 保持 γ (fcc)/ γ' (L1₂)结构, 从而使合金获得更长高温服役寿命^[1,4-7]。然而, W、Re 等难熔金属元素会促进有害 TCP 相析出, 在第 4 代镍基单晶高温合金中, 添加适量铂族金属 (例如 Ru)^[8-11], 以抑制该相析出。

合金元素在 γ 和 γ' 两相和相界面的分布规律, 会影响镍基高温合金的高温力学性能。国内外科研人员借助包括原子探针仪器在内的多种检测手段, 对此进行了广泛而深入地研究。然而, 由于镍基高温合金包含多种合金元素, 这些元素之间相互影响, 增加了研究难度。以 Re 界面过剩为例, Mottura 等人^[12]和 Yoon 等人^[13]采用原子探针仪, 分别在商用多元镍基高温合金 CMSX-4 和 René N6 中, γ/γ' 界面 γ 相一侧发现 Re 局部富集。在同一篇文章中, Mottura 等^[12]报道了二元合金 Ni-Re 也有类似现象, 而 Yoon 等^[14]在四元合金 Ni-Al-Cr-Re 的多个时效时间, 都没有发现 Re 富集。因此, 为了避免多个合金元素之间相互干扰, 针对包含少量元素的模型合金进行研究, 更便于了解某个(或

某几个)元素的单个(或交互)作用的影响。

三元系 Ni-Al-Cr 是很多商用镍基高温合金的基础体系, Isheim 等人^[15]往 Ni-Al-Cr 中分别添加 Ru、Ru-Re 和 Ru-Re-W, 研究时效过程中 γ' 相纳米结构演化和 γ' 相中 Al 浓度演化, 没有涉及长期时效后处于稳态(或准稳态) Ni-Al-Cr-W-Re-Ru 合金元素分布规律等内容。鉴于此, 本实验采用三维原子探针仪器 LEAP 4000X Si, 对在 1073 K 长期时效 256 h 的五元合金 Ni-Al-Cr-W-Re-Ru 进行研究, 分析难熔金属元素 W、Re 和 Ru 在两相的分配和择优占位行为, 对难熔金属元素添加导致的溶剂元素 Ni 界面过剩及对界面自由能的影响进行计算, 并进一步讨论 W、Re 和 Ru 的添加对 γ 相固溶强化作用、 γ' 相体积分数和合金硬度的影响。

1 实验

将高纯度 Ni、Al、Cr、W、Re 和 Ru 的原始材料放入氩气(纯度 $\geq 99.99\%$)保护气氛感应加热炉中加热熔化, 然后注入直径 19 mm 铜模具中, 得到标称成分为 Ni-10.0Al-8.5Cr-1.0W-0.5Re-0.5Ru(at%)的多晶镍基高温合金铸锭。本实验针对 γ 和 γ' 两相进行研究, 研究结论在单晶合金的研制开发应用中, 同样具有价值。将铸锭放入热处理炉内 1573 K 下保温 20 h, 进行均匀化处理, 随炉冷却至 1503 K 保温 3 h, 进行固溶退火, 固溶退火后水淬至室温。最后把铸锭分割为 10 mm 长的试样, 放入预先加热到 1073 K 的热处理炉内, 在氩气气氛保护下, 保温 256 h, 进行时效退火, 时效

收稿日期: 2017-01-10

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

退火后水淬至室温。

使用电火花加工方法把试样加工为 0.2 mm×0.2 mm×10 mm 的细棒状样品，然后在室温下采用两步电解抛光方法^[16]制备针状原子探针试样，其尖端曲率半径小于 40 nm。分析仪器是 LEAP 4000X Si，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。采用 IVAS 3.6.4 软件分析采集的数据，进行三维重构及其它操作。采用显微硬度计 (Struers Duramin 5) 测量维氏硬度，500 g 载荷、持续 5 s。在不同晶粒上测量得到 16 个独立值，取平均值作为最终硬度值。本实验数据的标准误差一部分基于计数统计所得，一部分通过误差传递方法^[17]计算。

2 结果与分析

2.1 实验结果

2.1.1 三维重构

LEAP 4000X Si 共采集 117 M 原子，图 1a 和 1b 均为 Ni-Al-Cr-W-Re-Ru 合金的三维重构图。重构体像素大小 1 nm、离域距离 3.5 nm^[18, 19]。

为表征清晰，图 1a 仅显示 1.1% 的 Al 原子 (红色)、1.1% 的 Cr 原子 (蓝色)、12.3% 的 W 原子 (紫色)、

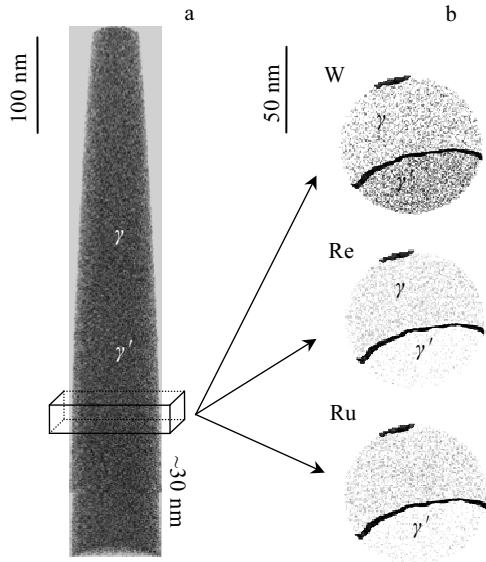


图 1 镍基高温合金 Ni-10.0Al-8.5Cr-1.0W-0.5Re-0.5Ru 全部数据的三维重构和厚度约 30 nm 的数据集中难熔金属元素原子在两相的分配

Fig.1 Reconstruction of all dataset (a) and a slice of data, ~30 nm thick taken from the bulk dataset displaying only one refractory element of Ni-10.0Al-8.5Cr-1.0W-0.5Re-0.5 Ru(b)

16.4% 的 Re 原子 (深黄色) 和 16.9% 的 Ru 原子 (深青色)，没有显示溶剂元素 Ni 的原子。根据红色 Al 原子和蓝色 Cr 原子的分配行为，很容易辨别出两相， γ' 相组成元素 Al 主要聚集在 γ' 相，Cr 是 γ 相组成元素，原子更多分布在 γ 相。时效 256 h 后， γ' 相尺寸大，三维重构中不包含完整 γ' 相，难以对 γ' 相形貌、尺寸和数量等纳米结构信息进行统计分析。图 1b 是从总数据集中，取出厚度约 30 nm 的子数据集，一次只显示一种难熔合金元素。两相界面由基于拐点法^[20]定义的 12.0% Al 等浓度面 (红色) 标示。位于高于该 Al 等浓度面一侧所有原子属于 γ' 相， γ 相的所有原子都分布在低于等浓度面一侧。由图 1b 可以清楚观察到，W 主要分配在 γ' 相，而 Re 和 Ru 主要分配在 γ 相。

2.1.2 合金元素两相分配行为

图 2 给出了基于邻近直方图法^[21]绘制的时效 256 h 后，Ni、Al、Cr 和难熔金属元素 W、Re 和 Ru 的 γ/γ' 相界面两侧浓度分布曲线，面元大小 0.1 nm。竖直线 (Distance=0 nm 处) 标示 γ 和 γ' 两相界面位置， γ 相位于负值一侧， γ' 相位于正值一侧。 γ/γ' 界面和图 1 所示一致，都为拐点法确定的 12.0 at% Al 等浓度面。与图 1 展示的相分配行为一样，溶质元素 Al、W 的 γ' 相浓度高于 γ 相，而 Cr、Re 和 Ru 在 γ 相中浓度更高。观察 Ni 浓度分布曲线，发现 Ni 在 γ 相的浓度更高。另外，在 γ/γ' 界面附近 γ 相一侧，观察到 Ni 原子局部富集 (绿色阴影区域)，文章 2.2.1 节对此现象有详细讨论。

采用 LEAP 4000X Si 得到合金元素在两相的原子浓度及分配系数，见表 1。元素 i 的浓度 C_i^{γ} (或 $C_i^{\gamma'}$, at%)，是在 γ (或 γ' 相) 的远场稳定浓度。为定量描述元素在两相的分配行为，引入分配系数 $K_i^{\gamma/\gamma'}$ ，元素 i 在 γ 和 γ' 两相的分配系数被定义为， i 在 γ' 相中原子浓度 $C_i^{\gamma'}$ 和 γ 相中原子浓度 C_i^{γ} 的比值。根据定义， $K_i^{\gamma/\gamma'} > 1$ 意味着元素倾向于分配在 γ' 相中， < 1 表示元素原子更多分布于 γ 相中。由表 1 可知，无序 fcc 基体相成分为 Ni_{80.81}Al_{6.87}Cr_{10.37}W_{0.64}Re_{0.65}Ru_{0.67}，而有序 L1₂析出相成分为 Ni_{76.32}Al_{17.45}Cr_{4.08}W_{1.68}Re_{0.24}Ru_{0.23}。 γ' 相中溶质元素的原子浓度之和约为 25at%，意味着溶质原子优先占据 Ni₃Al(L1₂)结构的 Al 位。Ni 分配系数接近 1，为 0.944±0.003，说明与商用多元镍基合金一样，分布于基体相的 Ni 原子数目略高于 γ' 相。主要溶质元素 Al 和 Cr 分配系数分别为 2.539±0.007 和 0.394±0.035，表示两元素分别倾向于 γ' 和 γ 相。Re 和 Ru 的分配系数均小于 1，分别是 0.374±0.031 和 0.343±0.029，说明这 2 种元素的分配行为和多元镍基合金的分配行为一样，都优先分布在 γ 相中。W 分配系数大于 1，为 2.634±0.126，表示 W 原子更多分布在 γ' 相中。根

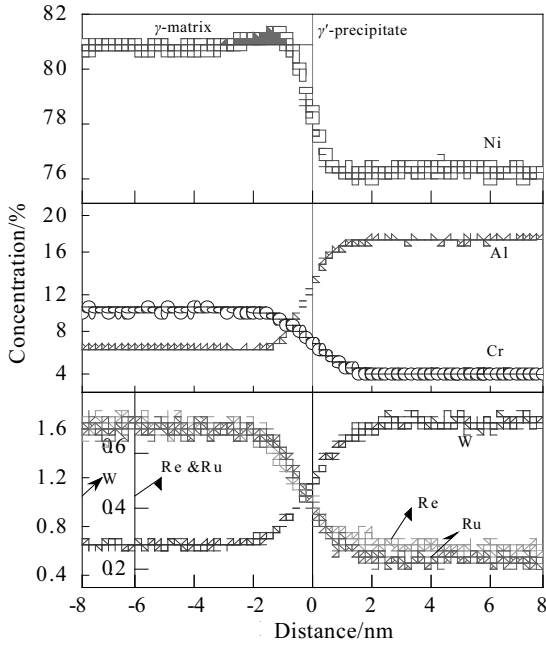


图 2 镍基高温合金 Ni-10.0Al-8.5Cr-1.0W-0.5Re-0.5Ru 中元素沿 γ/γ' 相界面的浓度分布曲线

Fig.2 Concentration profiles across the γ/γ' interface of each element of Ni-10.0Al-8.5Cr-1.0W-0.5Re-0.5Ru aged at 1073 K for 256 h

据文献[22, 23]可知, W 并不总是优先分配到 γ' 相, 在一些商用镍基高温合金(多元)中更多 W 原子分布于 γ 相。

2.1.3 局部径向函数

图 3 是 γ' 相中难熔金属元素以 Al 为中心的实验局部径向分布函数(RDF), 横坐标是径向距离 r , 纵坐标为 Al-W、Al-Re 和 Al-Ru 的实验局部 RDF。图中, 10 条竖直线标示从第 1 到第 10 最近邻距离位置, 3 条横虚线 (RDF=1) 为原子完全分布随机的 RDF 线。元素 i 的原子在指定 X 元素的原子周围沿径向距离 r 的 RDF 被定义为^[24, 25]:

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

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。根据定义, RDF=1 表明原子完全分布随机, RDF>1 说明原子浓度大于总浓度(正相关), RDF<1 说明原子浓度小于总浓度(负相关)。

表 1 镍基高温合金 Ni-10.0Al-8.5Cr-1.0W-0.5Re-0.5Ru 两相化学组成和元素化学分配系数

Table 1 Elemental compositions (at%) of γ - and γ' -phases and partitioning ratios $K_i^{\gamma'/\gamma}$ of Ni-10.0Al-8.5Cr-1.0W-0.5Re-0.5Ru

Element	γ -matrix	γ' -precipitates	$K_i^{\gamma'/\gamma}$
Ni	80.81±0.083	76.323±0.121	0.944±0.003
Al	6.873±0.064	17.448±0.107	2.539±0.007
Cr	10.368±0.053	4.082±0.056	0.394±0.035
W	0.636±0.017	1.676±0.036	2.634±0.126
Re	0.645±0.017	0.242±0.014	0.374±0.031
Ru	0.669±0.017	0.229±0.014	0.343±0.029

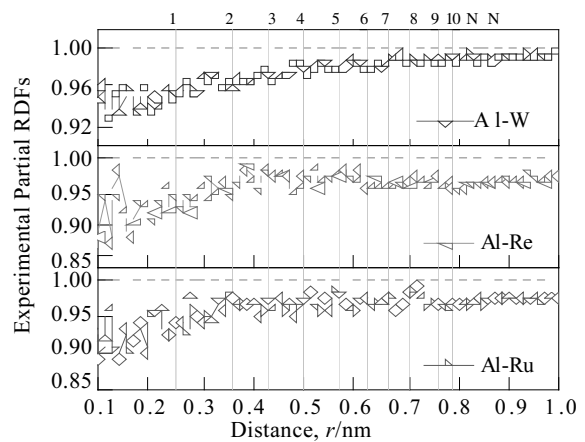


图 3 镍基高温合金 Ni-10.0Al-8.5Cr-1.0W-0.5Re-0.5Ru 的 γ' 相中 W、Re 和 Ru 实验局部 RDF

Fig.3 Experimental partial RDF vs. radial distance, r , out to the tenth nearest-neighbor distance in γ' -precipitates for Ni-10.0Al-8.5Cr-1.0W-0.5Re-0.5Ru

根据前文分析, W、Re 和 Ru 都优先占据 $Ni_3Al(L1_2)$ 结构的 Al 位。在理想 $Ni_3Al(L1_2)$ 结构中, 从第 1 到第 10 的最近邻距离处, Al-Al 的 RDF 负相关 (RDF=0) 和正相关 (RDF=4) 依次交替。那么, 占据 Al 位的 W、Re 和 Ru 以 Al 为中心的 RDF, 理论上也应该负正交替变化。但是, 根据图 3 可以看出, 从第 1 到第 10 的最近邻距离位置, Al-W、Al-Re 和 Al-Ru 的实验局部 RDF 逐渐衰减, 并没有遵循理论上的负正交替。很多因素都可导致实验和理论 RDF 不吻合。首先, 原子探针层析技术检测的原子位置并不是完全精准的; 其次, 相邻最近邻距离处测量的原子浓度互相干扰; 最后, 添加的合金元素对晶格参数有影响, 难熔金属元素 W、Re 和 Ru 在 γ' 相的总原子浓度为(2.15±0.06) at%。Al-W、Al-Re 和 Al-Ru 的 RDF 都位于 RDF=1 直线以下, 在第 1 最近邻距离处, RDF 偏离随机分布的幅值

最大, 且和 Al-Al 理论 RDF 一样为负相关, 说明 W、Re 和 Ru 优先占据 $\gamma'(L1_2)$ -析出相的 Al 位^[24, 25]。

2.2 分析讨论

2.2.1 Ni 界面过剩

观察图 2 镍元素浓度分布曲线发现, 在 γ/γ' 相界面附近基体相一侧, 出现明显的 Ni 原子集聚行为, 绿色阴影区域。以基体相中 Ni 远场稳定浓度 (80.81at%) 为基准, 该原子富集区域长约 2.1 nm, 最大高度值约 0.66 at%。对多个三元合金 Ni-Al-Cr 的研究^[26, 27]发现, 早期析出相形核和长大阶段, 由于穿过界面的不同元素扩散流耦合, 在界面附近观察到 Ni 过剩。在 Ni-Al-Cr-W-Re-Ru 中, 长期时效 256 h 后, 依然观察到 Ni 原子局部富集, 推测是添加的 W、Re 和 Ru 带来的热力学和动力学效应。事实上, W、Re 和 Ru 的加入, 会抑制 Ni 在基体相的扩散能力, 导致 Ni 原子在 γ/γ' 相界面 γ 相一侧不断堆积。在三元合金 Ni-Al-Cr 基体中, Ni 的扩散系数为 $6.06 \times 10^{-18} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ^[15]。添加难熔金属元素后, Ni 在基体的扩散系数降至 $3.81 \times 10^{-18} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 。

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, 对任意形状界面的元素过剩可通过浓度分布曲线计算^[28, 29]:

$$\Gamma_i = N_i / A = \rho \Delta x \sum_{m=1}^p (C_i^m - C_i^k) \quad (2)$$

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。根据上式可得, Ni 在 γ 相的界面过剩是 $0.59 \pm 0.06 \text{ atom} \cdot \text{nm}^{-2}$ 。元素在界面的偏聚会降低界面自由能, 影响合金的力学性能, 例如, 作为主要强化相的 γ' 相的形貌演化是界面能和应变能竞争作用的结果。根据吉布斯吸附等温式, 界面自由能减少量可由下式积分计算^[30, 31]:

$$\int_{\sigma_{\text{initial}}}^{\sigma_{\text{final}}} d\sigma = -k_B T \Gamma_i^{\text{relative}} \int_{C_i^{\text{initial}}}^{C_i^{\text{final}}} \frac{dC_i}{C_i} \quad (3)$$

其中, 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。通过上式可得, 由 Ni 原子界面过剩造成界面自由能 $d\sigma$ 降低了约 $0.07 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ 。

2.2.2 难熔金属元素相分配和择优占位

根据章节 2.1.1 和 2.1.2 可知, 难熔金属元素的原子在 $\gamma(\text{fcc})$ -基体和 $\gamma'(L1_2)$ -析出相没有平均分配。W、Re 和 Ru 在两相的原子浓度不同, 表现出不同的分配系数。溶质元素在 γ' 相的原子浓度总和约 25 at% (表 1), 表明难熔金属元素的原子更倾向于占据 $\text{Ni}_3\text{Al}(L1_2)$ 结构的 Al 位。W、Re 和 Ru 在 γ' 相的实验局部 RDF, 在第 1 最近邻距离位置负相关 (图 3), 说明 3 种元素优先占据 Al 位。概括起来, 难熔金属元素 W 优先分

配到 γ' 相, 而 Re 和 Ru 元素优先分配到 γ 相, 3 种元素在 γ' 相中均优先占据 Al 位。

下面结合第一性原理计算结果对上述难熔金属元素的相分配及在 γ' 相晶格占位作进一步分析。难熔金属元素 R ($R=W$ 、Re 或 Ru) 占据 $\gamma(\text{fcc})$ -基体相的 Ni 位形成 $\text{Ni}_x\text{R}_{1-x}$ 结构, 占据 $\gamma'(L1_2)$ -析出相的 Ni (或 Al) 位形成 $(\text{Ni}_y\text{R}_{1-y})_3\text{Al}$ (或 $\text{Ni}_3(\text{Al}_2\text{R}_{1-2})$) 结构。根据文献 [22, 23, 32] 计算的形成本结构所需替代形成能结果表明, W 的 γ' 相替代形成能低于 γ 相, 而 Re 和 Ru 在 γ 相的替代形成能低于 γ' 相, 具体来说 W 分配到 γ' 相的驱动能量为 $0.101 \text{ eV} \cdot \text{atom}^{-1}$, 而 Re、Ru 分配到 γ' 相的驱动能量分别是 -1.668 和 $-0.805 \text{ eV} \cdot \text{atom}^{-1}$, 这和 W 大于 1 而 Re 和 Ru 小于 1 的分配系数一致; 另外, W、Re 和 Ru 在 $\gamma'(L1_2)$ -析出相中占据 Al 位比占据 Ni 位所需替代形成能更小, W、Re 和 Ru 形成 $(\text{Ni}_y\text{R}_{1-y})_3\text{Al}$ 结构的置换形成能分别是 0.133、1.237 和 $0.940 \text{ eV} \cdot \text{atom}^{-1}$, 形成 $\text{Ni}_3(\text{Al}_2\text{R}_{1-2})$ 结构的置换形成能分别是 -0.426 、0.792 和 $0.705 \text{ eV} \cdot \text{atom}^{-1}$, 说明 3 种元素均优先占据析出相的 Al 位。上述计算结果和作者的实验结果一致。

根据 2.1.2 节, 在模型镍基高温合金中, 更多 W 原子分布到 $\gamma(\text{fcc})$ -基体相, 而在多元合金中转变为优先分布在 $\gamma'(L1_2)$ -析出相。Amouyal 等人^[22, 23]结合原子探针层析技术和第一性原理计算结果对上述“逆分配”现象进行了解释, 认为多元镍基高温合金中添加的 Ta 元素起关键影响, Ta 和 W 都优先选择 γ' 相的 Al 晶格位置, 而 Ta 分配到 γ' 相的驱动能量高于 W, 为 $0.225 \text{ eV} \cdot \text{atom}^{-1}$ 。因此, 在多元合金中, Ta 取代 W 占据 $\text{Ni}_3\text{Al}(L1_2)$ 结构的 Al 位, 驱使更多 W 原子进入 γ 相中。

2.2.3 合金硬度

得益于难熔金属元素对 γ 相的固溶强化作用和 γ' 相体积分数显著提高, 和同样热处理状态的三元合金 Ni-Al-Cr^[33] 相比, Ni-Al-Cr-W-Re-Ru 合金硬度增长了约 15.2%, 测量的维氏硬度值为 $(2.91 \pm 0.17) \text{ GPa}$ 。

根据表 1, W、Re 和 Ru 的分配系数不同, 分别是 2.634 ± 0.126 、 0.374 ± 0.031 和 0.343 ± 0.029 。除 W 外, Re 和 Ru 原子都更多分配在基体相中。3 种难熔金属元素在 γ 相的总原子浓度是 $(1.96 \pm 0.06) \text{ at}\%$ 。这些分布在 γ 相的 W、Re 和 Ru 原子, 有固溶强化作用。除此之外, W、Re 和 Ru 的添加, 还可显著提高 Ni-Al-Cr-W-Re-Ru 合金的 γ' 相体积分数。 γ' 相体积分数有多种计算方法, 本研究首先根据质量守恒定律, 计算出单个元素的体积分数 ϕ_i :

$$\phi_i = \frac{C_i - C_i^\gamma}{C_i^\gamma - C_i^\gamma} \quad (4)$$

C_i^γ 是元素 i 在 γ 相的原子浓度, $C_i^{\gamma'}$ 是 i 在 γ' 相的浓度, C_i 是 i 总浓度。然后求所有元素 ϕ_i 的平均值, 得到 γ' 相体积分数^[34]。根据上式, 计算出 Ni、Al、Cr、W、Re 和 Ru 的 ϕ_i 依次是 (29.2±2.1)%、(29.6±0.1)%、(29.7±1.0)%、(35.0±2.3)%、(36.0±4.4)% 和 (38.5±4.2)%, γ' 相体积分数为 (33.0±2.4)%。与同样热处理状态的三元合金 Ni-Al-Cr^[33] 相比, Ni-Al-Cr-W-Re-Ru 合金的 γ' 相体积分数增长了约 71.9%。

3 结论

1) Ni、Cr、Re 和 Ru 的分配系数小于 1, 说明这些元素的原子更多分布在 γ 相, 而 Al 和 W 分配系数大于 1, 意味着 Al、W 在 γ' 相的原子浓度高于 γ 相。

2) 在 Ni 浓度分布曲线 γ/γ' 相界面 γ 相一侧, Ni 原子出现局部富集, 造成界面自由能降低。该富集行为可能是添加的 W、Re 和 Ru 引发的热力学和动力学效应。

3) 在 γ' 相中, 溶质元素原子浓度总和约 25at%, 实验局部 Al-R ($R=W$ 、Re 或 Ru) RDF 第 1 最近邻距离处负相关, 说明 W、Re 和 Ru 优先占据 $Ni_3Al(L1_2)$ 结构的 Al 位。

4) 和三元 Ni-Al-Cr 合金^[33] 相比, 添加 W、Re 和 Ru 后, Ni-Al-Cr-W-Re-Ru 合金的 γ 相得到固溶强化, γ' 相体积分数增长, 合金硬度提高。

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 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 Super Alloys*[M]. Cleveland: CRC Press LLC, 1997
- [2] Reed R C. *The Superalloys: Fundamentals and Applications* [M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2006
- [3] Hu Zhuanglin(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] Nathal M, Ebert L. *Metallurgical Transactions A*[J], 1985, 16(16): 1849
- [5] Heckl A, Neumeier S, Göken M *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2011, 528(9): 3435
- [6] Sun Yuejun(孙跃军), Ge Yanhui(葛艳辉), Lin Mosi(林陌思) *et al. Hot Working Technology*(热加工工艺)[J], 2011, 40(21): 29
- [7] Zhang Yiwen(张义文), Wang Fuming(王福明), Hu Benfu(胡本芙). *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2012, 2: 187
- [8] Rae C, Reed R. *Acta Materialia*[J], 2001, 49(19): 4113
- [9] Giamei A, Anton D. *Metallurgical Transactions A*[J], 1985, 16(11): 1997
- [10] Chen Jingyang(陈晶阳), Zhao Bin(赵宾), Feng Qiang(冯强) *et al. Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2010, 8: 897
- [11] Liu Gang(刘刚), Liu Lin(刘林), Zhang Shengxia(张胜霞) *et al. Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2012, 48(7): 845
- [12] Mottura A, Warnken N, Miller M K *et al. Acta Materialia*[J], 2010, 58(3): 931
- [13] Yoon K E, Noebe R D, Hellman O C *et al. Surface and Interface Analysis*[J], 2004, 36(5-6): 594
- [14] Yoon K E, Noebe R D, Seidman D N. *Acta Materialia*[J], 2007, 55(4): 1159
- [15] Isheim D, Hseih G, Noebe R D *et al. Solid-Solid Phase Transformations in Inorganic Materials 2005*[J], 2005(2): 309
- [16] Kim Y C, Seidman D N. *Metals and Materials International*[J], 2003, 9(4): 399
- [17] Wernimont G. *Probability and Experimental Errors in Science: an Elementary Survey*[J], 1961, 14(5): 882
- [18] Hellman O C, Du Rivage J B, Seidman D N. *Ultramicroscopy*[J], 2003, 95(1-4): 199
- [19] Hellman O C, Vandenbroucke J, Blatz Du Rivage J *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2002, 327(1): 29
- [20] Sudbrack C K, Isheim D, Noebe R D *et al. Microscopy and Microanalysis: the Official Journal of Microscopy Society of America, Microbeam Analysis Society, Microscopical Society of Canada*[J], 2004, 10(3): 355
- [21] Hellman O C, Vandenbroucke J A, Rüsing J *et al. Microscopy and Microanalysis*[J], 2000, 6(5): 437
- [22] Amouyal Y, Mao Z, Seidman D N. *Acta Materialia*[J], 2010, 58(18): 5898
- [23] Amouyal Y, Mao Z, Booth-Morrison C *et al. Applied Physics Letters*[J], 2009, 94(4): 1055
- [24] Sudbrack C K, Noebe R D, Seidman D N. *Physical Review B*[J], 2005, 73(21): 212 101
- [25] De Geuser F, Lefebvre W, Blavette D. *Philosophical Magazine Letters*[J], 2006, 86(4): 227
- [26] Mao Z, Booth-Morrison C, Sudbrack C K *et al. Acta Materialia*[J], 2012, 60(4): 1871
- [27] Mao Z, Sudbrack C K, Yoon K E *et al. Nat Mater*[J], 2007, 6(3): 210
- [28] Hellman O C, Seidman D N. *Materials Science and*

- Engineering A*[J], 2002, 327(1): 24
- [29] Hellman O C, Rivage J B, Seidman D N. *Ultramicroscopy*[J], 2003, 95(1-4): 199
- [30] Monachon C, Krug M E, Dunand D C *et al.* *Acta Materialia*[J], 2011, 59(9): 3398
- [31] Biswas A, Siegel D J, Wolverton C *et al.* *Acta Materialia*[J], 2011, 59(15): 6187
- [32] Zhou Y, Mao Z, Booth-Morrison C *et al.* *Applied Physics Letters*[J], 2008, 93(17): 171 905
- [33] Sudbrack C K, Ziebell T D, Noebe R D *et al.* *Acta Materialia*[J], 2008, 56(3): 448
- [34] Zhou Y, Isheim D, Hsieh G *et al.* *Philosophical Magazine*[J], 2013, 93(10-12): 1326

Distribution of Alloying Elements in a Ni-based Superalloy after Long-time Aging

Huang Yanyan^{1, 2}, Zhou Qinghua¹, Liu Qing², Cai Congde²

(1. Sichuan University, Chengdu 610065, China)

(2. Chongqing University, Chongqing 400044, China)

Abstract: Distribution of alloying elements of a Ni-based superalloy after long-time aging was studied by LEAP 4000X Si. Elements like Ni, Cr and Re preferentially partition to the γ phase, while Al and W have a preference for γ' phase. A local accumulation of Ni is found on the matrix side at the γ/γ' interface, leading to a reduction of interfacial free energy. The sum solute elemental concentration is ~25at% and the experimental partial RDFs of Al-R ($R=Re, Ru$ or W) exhibit negative correlation at first-NN distances in precipitates, indicating that refractory elements substitute preferentially to the Al sublattice sites. The solid-solution strengthening effect of refractory elements and the increase in precipitates volume fraction result in an increase in microhardness, compared to the base Ni-Al-Cr alloy.

Key words: Ni-based superalloy; atom probe tomography; elements distribution; strengthening

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