论文

含 Re 镍基单晶高温合金高温低应力蠕变初期 γ/γ' 界面结构研究

黄鸣, 朱静*

清华大学材料学院, 北京电子显微镜中心, 新型陶瓷和先进工艺国家重点实验室, 先进材料教育部重点实验室, 北京 100084

* E-mail: jzhu@mail.tsinghua.edu.cn

收稿日期: 2015-07-04; 接受日期: 2015-09-09; 网络出版日期: 2015-11-25

国家重点基础研究发展计划(编号: 2015CB654902)和国家自然科学基金(批准号: 11374174, 51390471)资助项目

摘要 为了深入理解含 Re 镍基单晶高温合金高温低应力蠕变初期的蠕变行为和强化机制, 本文利用电子显微镜学和能谱学等方法, 从介观至原子尺度研究了 DD6 单晶高温合金在 1100°C/140 MPa 蠕变 15 min 后的界面位错组态、界面位错核心结构以及界面位错附近的合金元素分布情况. 结果表明蠕变初期合金中的位错密度较低, 只在局部形成位错网络, 因此蠕变初期 γ 此蠕变界面形成的 V 形和台阶状凸起结构数量明显低于稳态蠕变初期(12 h)时的, 而且台阶状凸起结构(对应 $a/2\langle 101 \rangle 60^\circ$ 混合型位错)明显多于 V 形凸起结构(对应 $a/2\langle 110 \rangle$ 刃型位错, 由位错反应形成). 蠕变初期形成的特殊形状的台阶状凸起结构是由于界面位错沿 γ/γ' 界面运动形成的, 而 Re 等合金元素的共偏聚进一步验证了 Re 元素偏聚同界面位错的交互作用.

关键词 镍基单晶高温合金, 蠕变初期, 位错, γ 单晶界面, 强化机制

1 引言

镍基单晶高温合金具有优良的高温力学性能以及环境稳定性, 是现代航空发动机涡轮叶片不可替代的关键材料^[1]. 单晶涡轮叶片在高温服役条件下, 受到[001]方向轴向离心力作用发生蠕变过程是其主要失效机制之一^[2], 因此, 许多研究者针对单晶高温合金的蠕变行为及强化机制开展了研究, 以期获得进一步改善合金性能的方法. 而随着航空发动机的不断进步, 涡轮叶片的工作温度越来越高, 单晶高温合金在高温低应力蠕变条件下的蠕变行为也逐渐为研究者们所关注.

镍基单晶高温合金中含有体积分约 70% 的立方 γ' 相, 这些 γ' 相共格析出于 γ 基体中, 是合金中重要的强化相, 研究表明, γ' 相的这种强化作用主要来自于 γ/γ' 界面^[3]. 目前, 针对蠕变过程中 γ/γ' 相结构和位错结构演化等方面的研究表明高温低应力蠕变过程中形成的筏排化结构以及 γ/γ' 界面位错网络对合金的蠕变性能起着至关重要的作用^[4-10]. 这些基于介观尺度上的组织演化研究可以在一定程度上帮助理解合金的高温蠕变行为和强化机制, 但是却忽视了 γ/γ' 相界面的微观结构及其与界面位错的交互作用. 近年来, 已经有一些研究小组开展了 γ/γ' 相界面结构的

引用格式: 黄鸣, 朱静. 含 Re 镍基单晶高温合金高温低应力蠕变初期 γ/γ' 界面结构研究. 中国科学: 技术科学, 2016, 46: 54-60

Huang M, Zhu J. Study of the γ/γ' interfacial structure during the primary creep stage of high-temperature and low-stress creep in a Re doping nickel-based single crystal superalloy (in Chinese). Sci Sin Tech, 2016, 46: 54-60, doi: 10.1360/N092015-00173

研究. Ge 等人^[11]和 Srinivsan 等人^[12]分别独立地利用高分辨 STEM(扫描透射电子显微学)成像技术研究了 γ/γ' 相界面的有序无序界面和成分界面的宽度问题,但是这些研究结果却无法同合金力学性能联系起来. 最近, Vorontsov 等人^[13]关于 CMSX-4 合金中温蠕变过程中层错带原子结构的报道中,利用 STEM 观察到了由于 $a/2\langle 110 \rangle$ 位错导致的 γ/γ' 相界面扭曲,说明中温蠕变过程中位错与 γ/γ' 界面之间也存在一定的交互作用.

另一方面,在高温蠕变过程中,合金元素的扩散变得更为显著,合金元素的强化作用也显得更加重要. 在所有的合金元素中,Re 的强化效果最为特殊,它能显著提高合金的高温蠕变性能和承温能力,但是 Re 元素的作用机理目前还并不清楚. 原子探针和 STEM 的研究表明 Re 重原子团簇的形成以及在 γ/γ' 相界面的富集可能是这种“铼效应”的作用机制^[14-16]. 但是在这些研究中,对于合金元素的研究都没有考虑到蠕变过程中具体的 γ/γ' 相界面结构.

综上所述, γ/γ' 界面效应对合金的强化至关重要,在高温低应力蠕变过程中,界面位错的运动以及合金元素的互扩散都同时发生在 γ/γ' 界面上,它们都对合金的力学性能有重要影响,因此,为了研究单晶高温合金在高温低应力蠕变过程中的蠕变机制和强化机理,需要同时研究 γ/γ' 界面处的相界面结构、位错结构及合金元素分布. Huang 等人^[17]最近开展了关于含 Re 镍基单晶高温合金相界面结构的研究,在处于稳态蠕变初期阶段(12 h)的第二代镍基单晶高温合金 DD6 中,发现了 γ/γ' 界面形成的特殊的凸起结构,而且 Re 和 Cr, Co 等元素共偏聚于这些凸起结构的尖端也就是位错核心区域,本文认为这些界面凸起结构是由于蠕变过程中界面位错网络中的位错运动结合两相合金元素扩散引起的,我们根据位错受力计算对这一观点进行了验证,但还需要寻找更加有力的证据.

目前对于镍基单晶高温合金蠕变初期的研究主要还是集中在合金中的位错组态以及 γ/γ' 相结构方面,对于界面位错与 γ/γ' 界面以及合金元素之间的相互关系和作用研究还未见报道. 为了进一步确认 γ/γ' 界面凸起结构形成与界面位错运动的关系,以及 Re 等合

金元素的作用,在本文中,我们将利用电子显微学方法以及能谱学等方法研究 DD6 单晶高温合金在高温低应力蠕变初期形成的位错结构,特别是界面位错的核心结构以及位错核心区域附近的元素分布情况.

2 材料和实验方法

研究材料是第二代镍基单晶高温合金 DD6, DD6 是北京航空材料研究院自主研制成功的低 Re 第二代单晶高温合金,其名义成分如表 1 所示. 通过定向凝固得到单晶试棒,经过标准热处理后进行蠕变试验, DD6 合金的标准热处理制度为: 1290℃/1 h+1300℃/2 h+1315℃/4 h, 空冷+1120℃/4 h, 空冷+870℃/32 h, 空冷. 蠕变条件为 1100℃/140 MPa 沿[001]方向单轴拉伸蠕变 15 min, 此时合金处于蠕变第一阶段, 其中单晶试棒[001]方向与拉伸方向取向差小于 15°. 为了利用各种电子显微镜技术进行相界面结构的表征,需制备可用于显微观测的电子显微镜样品. 首先利用线切割分别沿[001]和[110]3 个方向切取薄片,然后研磨预减至 70 μm 左右,取直径 3 mm 的圆片后进行双喷电解抛光,所用抛光液为 8% HClO_4 的乙醇溶液,工作电压约为 20 V,温度约为 -25℃. 利用 TEM(透射电子显微学)衍衬像研究了合金在蠕变初期的位错结构,并利用 STEM 以及 EDS(能量色散谱学)研究了 γ/γ' 界面结构、位错核心结构以及界面位错附近的合金元素分布情况. 所使用的电子显微镜为 Titan 80~300 场发射透射电镜和 Tecnai G20 透射电镜. 另外,在进行 EDS 面分布实验时,Al, Cr, Co, Ni 元素选用 K 峰,而由于 Ta, W, Re 三种元素的 M 峰的峰位非常接近,因此选择 L 峰来进行分析.

3 结果与讨论

3.1 蠕变初期合金中的位错组态

如图 1 为[001]方向观察到的蠕变 15 min 后 DD6 合金中典型的位错组态,蠕变初期时 γ' 相仍然保持立

表 1 DD6 合金名义成分(wt%)^[18]

Cr	Co	Mo	W	Ta	Re	Nb	Al	Hf	C	Ni
4.3	9	2	8	7.5	2	0.5	5.6	0.1	0.006	余量

方态, 由于 DD6 合金错配度为负, 拉伸蠕变初期位错主要在与拉伸轴垂直的水平 γ 基体通道中运动, 最终大部分位错运动到与 $[001]$ 方向垂直的 γ/γ' 界面上, 因此从 $[001]$ 方向投影来看, 这些位错看起来像是在 γ' 相中, 但实际上是在水平 γ 基体通道与 γ' 相的界面上. 由于处于蠕变初期, 合金中的位错密度并不高, 位错线主要呈锯齿状, 大部分位错的位错线沿着 $\langle 110 \rangle$ 方向, 而位错整体则沿着 $\langle 100 \rangle$ 方向(图 1(a)), 通过不同双束条件位错的消光情况可以确定这些位错都为 $a/2\langle 101 \rangle$ 类型位错(由于蠕变实验中是沿着 $[001]$ 拉伸蠕变, 因此 $[001]$ 方向和 $[100]$, $[010]$ 两个方向不等价, 这里用加粗的字体表示沿 c 轴分量绝对值保持不变, 比如 $\langle 101 \rangle$ 晶向族代表 $[101]$, $[\bar{1}01]$, $[011]$, $[0\bar{1}1]$, $[10\bar{1}]$, $[\bar{1}0\bar{1}]$, $[01\bar{1}]$ 和 $[0\bar{1}\bar{1}]$ 方向, 后面表示方法类似), 这种位错组态在文献[19]中进行过报道, 这些位错是由 γ 基体中的 $a/2\langle 101 \rangle$ 位错通过交滑移和攀移增殖产生的. 在局部位错密度较高的区域, 合金中会形成位错网络结构(图 1(b)), 此时的位错网络并不是稳定的位错网络结构, 很多位错还保持着初始的混合型位错组态, 并不能有效地释放界面错配应力; 在

图 1 DD6 合金 1100°C/140 MPa 蠕变 15 min 时 γ/γ' 界面位错 TEM 照片

(a) 锯齿形位错; (b) 局部区域形成位错网络. 观察方向与 $[001]$ 方向近似平行, 所观察到的位错主要位于垂直于拉伸轴的水平 γ 基体通道与 γ' 的界面上

随后的蠕变过程中, 正如在稳态蠕变阶段的研究中发现, 通过位错反应以及位错重排, 会逐渐形成稳定的刃型位错网络^[17].

3.2 γ/γ' 界面凸起结构

为了同时观察 γ/γ' 结构和界面位错结构, 沿着界面位错线的主要方向也就是 $[110]$ 方向切割试棒制备透射样品进行观察. 利用 STEM-HAADF(高角环形暗场像)技术观察了 γ/γ' 相界面结构, 虽然蠕变初期时合金中的 γ' 相仍然呈立方状, 但是在立方 γ' 相垂直于拉应力轴的界面上形成了一些凸起结构, 其形态和之前在蠕变 12 h(稳态蠕变初期)合金中的研究结果^[17]相似. 如图 2 所示为蠕变 15 min 时 γ/γ' 界面台阶状(图 2(a))和 V 形(图 2(b))凸起结构的 STEM-HAADF 照片, 这些界面凸起结构是由于界面位错运动结合两相合金元素扩散形成的, 在这些凸起结构的尖端区域, 可以观察到对应的位错结构, 如图 3 所示为典型台阶状和 V 形凸起结构尖端的高分辨 STEM-HAADF 照片, 此时观察到的位错线方向都与电子束方向相同为 $l=[110]$, 根据高分辨照片中的柏氏回路可以判断位错的柏氏矢量以及位错类型: 台阶状的凸起结构(图 3(a))尖端处位错的投影位移为 $b_T=a/4[1\bar{1}2]$, 柏氏矢量 $b=a/2[101]$ 或者 $a/2[0\bar{1}1]$, 因此台阶状凸起结构对应 $a/2\langle 101 \rangle 60^\circ$ 混合型位错; V 形凸起结构(图 3(b))尖端处位错的投影位移为 $b_T=a/2[1\bar{1}0]$, 柏氏矢量 $b=a/2[1\bar{1}0]$, 因此 V 形凸起结构对应 $a/2\langle 110 \rangle$ 刃型位错. 另外, 凸起结构尖端的位错核心也存在分解, 台阶状凸起结构尖端位错分解成两个 Shockley 分位错夹着层错的形式, 而 V 形凸起结构尖端位错分解成 Lomer-Cottrell 形式, 与蠕变 12 h 的凸起结构尖端位错核心结构相同, 这种分解的位错核心结构也能够一定程度上阻碍位错运动.

由图 3 的高分辨结果可见, 15 min 形成的界面凸起结构与稳态蠕变初期(12 h)的结构^[17]很相近, 但是需要指出的是, 此时合金中观察到的凸起结构数量是很少的, 这主要由于蠕变初期合金中的位错密度较低导致的. 而且通过大量实验我们发现合金中的台阶状凸起结构的数量要明显高于 V 形凸起结构的数量, 这和蠕变初期合金中的位错组态也是相吻合的: 高温低应力蠕变初期, 合金中的位错密度较低, 大部分位错为基体 $a/2\langle 101 \rangle$ 位错通过交滑移在 γ/γ' 界面形成的 $a/2\langle 101 \rangle 60^\circ$ 混合型位错, 对应观察到的台

图 2 DD6 合金蠕变 15 min 时 γ/γ' 界面 V 形和台阶状凸起结构 STEM-HAADF 照片

(a) 台阶状凸起结构, 台阶两侧 γ/γ' 界面较为平坦且存在一个明显的高度差, 可能是位错沿 γ/γ' 界面运动的结果; (b) V 形凸起结构, 凸出方向与 $[001]$ 方向平行

阶状凸起结构; 而 $a/2\langle 110 \rangle$ 刃型位错是界面位错通过位错反应形成的, 只有局部位错密度较高, 形成了位错网络的区域才能够观察到. 这些结果也说明 γ/γ' 界面凸起结构的数量和种类与蠕变过程密切相关.

此外, 部分台阶状凸起结构存在图 2(a) 中的形状特点: 台阶两侧的 γ/γ' 相界面都非常平坦, 而且存在一个明显的高度差. 曾有研究^[20]认为蠕变试验的冷却过程中 γ' 相的长大可能会在界面处形成一些微结构, 而我们观察到的这种形状的台阶状凸起结构则显然不是冷却过程中产生的, 因为蠕变 15 min 中时, γ' 相仍维持立方态, 其 γ/γ' 相界面是基本平直的, 如果是 γ' 相长大形成的凸起结构, 则凸起结构两侧的 γ/γ' 界面

不会形成明显的高度差. 这种形状的台阶状凸起结构在稳态蠕变初期阶段(12 h)^[17]是没有观察到, 可能是因为蠕变初期, 合金中位错密度低, 部分位错运动到界面后还会沿着 γ/γ' 界面运动, 从而形成这种两侧具有明显高度差的台阶状凸起结构. 而蠕变 12 h 形成完整的位错网络结构后, 位错网络对界面位错的限制作用使得位错无法大范围地沿着 γ/γ' 相界面运动. 通过这种台阶状凸起结构的形状特点能够在一定程度上证明我们所观察到的这些界面凸起结构是由于蠕变过程中界面位错运动形成的.

3.3 合金元素分布

在图 2 的 STEM-HAADF 照片中, 可以注意到这些凸起结构的尖端处显示比较亮的衬度, 由于 HAADF 图像衬度近似与原子序数的平方成正比, 说明在凸起结构的尖端处可能存在一些重元素的富集, 本文进一步利用 EDS 研究了这些凸起结构附近的合金元素分布情况. 如图 4 为一个典型的台阶状凸起结构附近区域的 EDS 面扫结果, 从图中可以看出, 在台阶状凸起结构的尖端附近, Re 和 Cr, Co 元素存在明显的富集, 而图 3 的高分辨 STEM-HAADF 研究表明台阶状凸起结构尖端附近刚好对应 $a/2\langle 101 \rangle$ 位错核心区域, 因此, 这里实际上是 Re 同 Cr 和 Co 元素共偏聚于位错核心区域. 由于 Re, Cr, Co 都是重要的 γ 相形成元素, 而 Re 在所有的合金元素中具有最低的扩散系数, 因此, 这种共偏聚一方面能够阻碍 γ/γ' 界面处两相合金元素的互扩散, 另一方面也能够阻碍界面位错的运动, 从而起到强合金的作用, 这也可能是 Re 元素的一个重要强化机制.

4 结论

本文利用电子显微学和能谱学等方法, 从介观至原子尺度研究了 DD6 单晶高温合金在 1100°C/140 MPa 蠕变 15 min 后的 γ/γ' 界面结构. 对界面位错组态、界面位错核心结构以及界面位错附近的合金元素分布进行了研究, 主要结果如下.

(1) 观察到了蠕变初期合金中 γ/γ' 界面上形成的台阶状和 V 形凸起结构, 这些凸起结构的尖端处也存在位错结构, 这些凸起结构是由于蠕变过程中界面位错运动结合两相合金元素扩散而形成的.

(2) 凸起结构的数量和种类与蠕变过程密切相

图3 DD6合金蠕变15 min时 γ/γ' 界面V形和台阶状凸起结构STEM-HAADF照片

(a) 台阶状凸起结构, 台阶两侧 γ/γ' 界面较为平坦且存在一个明显的高度差, 可能是位错沿 γ/γ' 界面运动的结果; (b) V形凸起结构, 凸出方向与 $[001]$ 方向平行

图4 典型台阶状凸起结构尖端处的元素分布图

Re同Cr和Co元素共偏聚于尖端区域

关, 蠕变初期位错密度低且只有局部形成位错网络, 此时观察到的凸起结构数量明显低于稳态蠕变初期的凸起结构, 台阶状凸起结构(对应 $a/2\langle 101 \rangle 60^\circ$ 混合型位错)明显多于V形凸起结构(对应 $a/2\langle 110 \rangle$ 刃型位错, 由位错反应形成).

(3) Re同Cr和Co共偏聚于 γ/γ' 界面凸起结构尖

端处也即位错核心区域, 因此可以阻碍界面位错运动, 同时减缓 γ/γ' 界面合金元素的互扩散, 从而起到强化合金的作用.

(4) 蠕变初期的研究结果进一步证明这些界面凸起结构是由于蠕变过程中界面位错运动形成的, 验证了Re元素偏聚同界面位错的交互作用.

致谢 此项研究使用了北京电子显微镜中心的设备和资源, 在此表示感谢.

参考文献

- 1 郭建亭. 高温合金材料学(下册). 北京: 科学出版社, 2008. 182
- 2 Reed R C. The Superalloys: Fundamentals and Applications. Cambridge: Cambridge University Press, 2006. 121

- 3 Murakumo T, Kobayashi T, Koizumi Y, et al. Creep behaviour of Ni-base single-crystal superalloys with various gamma prime volume fraction. *Acta Mater*, 2004, 52: 3737–3744
- 4 Zhang J X, Murakumo T, Koizumi Y, et al. Slip geometry of dislocations related to cutting of the γ' phase in a new generation single-crystal superalloy. *Acta Mater*, 2003, 51: 5073–5081
- 5 Pollock T M, Argon A S. Creep resistance of CMSX-3 nickel base superalloy single crystals. *Acta Mater*, 1992, 40: 1–30
- 6 Zhang J X, Murakumo T, Harada H, et al. Dependence of creep strength on the interfacial dislocations in a fourth generation SC superalloy TMS-138. *Scripta Mater*, 2003, 48: 287–293
- 7 Field R D, Pollock T M, Murphy W H. The development of γ/γ' interfacial dislocation networks during creep in nickel-base superalloys. *Superalloys*, 1992, 557–566
- 8 Nabarro F R N. Rafting in superalloys. *Metall Mater Trans A*, 1996, 27: 513–530
- 9 Nabarro F R N. The chemical driving force for rafting in superalloys. *Scripta Mater*, 1997, 37: 497–501
- 10 Pollock T M, Argon A S. Directional coarsening in nickel-base single crystals with high volume fractions of coherent precipitates. *Acta Metall*, 1994, 42: 1859–1874
- 11 Ge B H, Luo Y S, Li J R, et al. Study of γ/γ' interfacial width in a nickel-based superalloy by scanning transmission electron microscopy. *Phil Mag Lett*, 2012, 92: 541–546
- 12 Srinivasan R, Banerjee R, Hwang J, et al. Atomic scale structure and chemical composition across order-disorder interfaces. *Phys Rev Lett*, 2009, 102: 86101
- 13 Vorontsov V A, Kovarik L, Mills M J, et al. High-resolution electron microscopy of dislocation ribbons in a CMSX-4 superalloy single crystal. *Acta Mater*, 2012, 60: 4866–4878
- 14 Blavette D, Caron P, Khan T. An atom probe investigation of the role of rhenium additions in improving creep resistance of Ni-base superalloys. *Scripta Metall*, 1986, 20: 1395–1400
- 15 Wanderka N, Glatzel U. Chemical composition measurements of a nickel-base superalloy by atom probe field ion microscopy. *Mat Sci Eng A-Struct*, 1995, 203: 69–74
- 16 Ge B H, Luo Y S, Li J R, et al. Distribution of rhenium in a single crystal nickel-based superalloy. *Scripta Mater*, 2010, 63: 969–972
- 17 Huang M, Cheng Z Y, Xiong J C, et al. Coupling between Re segregation and γ/γ' interfacial dislocations during high-temperature, low-stress creep of a nickel-based single-crystal superalloy. *Acta Mater*, 2014, 76: 294–305
- 18 Li J R, Zhao J Q, Liu S Z, et al. Effects of low angle boundaries on the mechanical properties of single crystal superalloy DD6. *Superalloys*, 2008, 443–451
- 19 Link T, Epishin A, Fedelich B. Inhomogeneity of misfit stresses in nickel-base superalloys: Effects on propagation of matrix dislocation loops. *Philos Mag*, 2009, 89: 1141–1159
- 20 Link T, Epishin A, Paulisch M, et al. Topography of semicoherent γ/γ' interfaces in superalloys: investigation of the formation mechanism. *Mat Sci Eng A-Struct*, 2011, 528: 6225–6234

Study of the γ/γ' interfacial structure during the primary creep stage of high-temperature and low-stress creep in a Re doping nickel-based single crystal superalloy

HUANG Ming & ZHU Jing

National Center for Electron Microscopy in Beijing, State Key Laboratory of New Ceramics and Fine Processing, Laboratory of Advanced Materials (MOE), School of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China

For deeply understanding the creep behavior and the strengthening mechanism of Re doping nickel-based single crystal superalloys during the primary creep stage of high-temperature and low-stress creep, electron microscopy and energy dispersive X-ray spectroscopy are used to study the γ/γ' interfacial structure from mesoscopic to atomic scale in the DD6 single crystal superalloy crept for 15 min under 1100°C/140 MPa. The dislocation configuration, the core structure of interfacial dislocations and the elemental distribution around the interfacial dislocations have been carefully investigated. It is shown that the dislocation density is relatively low during the primary creep, and the dislocation networks are only locally formed. Thus fewer interfacial protrusions are formed compared to the stable creep stage (12 h), and more step-like protrusions (corresponding to the $a/2\langle 101 \rangle 60^\circ$ mixed dislocations) have been observed than the V-shaped protrusions (corresponding to the $a/2\langle 110 \rangle$ edge dislocations which are formed by dislocation reaction). The special configuration of the step-like protrusions during the primary creep stage are formed by the dislocation motion along the γ/γ' interface and co-segregation of Re with other alloying elements could help to confirm the interaction of Re segregation with interfacial dislocations.

nickel-based single crystal superalloys, primary creep, dislocation, γ/γ' interface, strengthening mechanism

doi: 10.1360/N092015-00173