

镍基单晶高温合金发展趋势：新型研究技术驱动合金化设计

崔 壮¹, 刘满平¹, 曾 迎², 马 辉¹, 孙少纯¹, 赵国平¹

(1. 江苏大学 材料科学与工程学院, 江苏 镇江 212013)

(2. 西南交通大学 材料科学与工程学院, 四川 成都 610031)

摘 要: 镍基单晶高温合金成分复杂且任一元素合金化作用不同, 传统的“经验-试错”及相图计算等合金化设计方法难以满足新型合金快速研发的需求。“材料基因组工程”可以快速获得材料成分-组织-工艺-性能之间的关系, 极大提高了新型材料的研发速率, 降低生产成本。本文简述了镍基单晶高温合金的合金化设计发展趋势, 包括高通量制备与表征技术、机器学习等新型研究技术在合金化设计中的应用, 并阐述了原子探针层析技术定量研究合金微观组织中元素特征的能力, 以期镍基单晶高温合金的合金化设计提供思路。

关键词: 单晶高温合金; 合金化; 高通量; 机器学习; 原子探针

中图分类号: TG146.1⁺5

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2024)08-2375-15

高温合金在 600 °C 以上的环境中具有优异的抗疲劳性能、抗蠕变性能、抗氧化和耐腐蚀性能等综合性能, 被广泛应用于航空发动机的涡轮叶片和燃气轮机^[1-4]。高温合金主要以 Fe、Ni 和 Co 为基体^[5], 由于铁基高温合金的使用温度一般低于 650 °C^[6-7], 对于在更高温度下服役的部件, 多数使用镍基合金^[8-10]。据统计, 镍基高温合金是迄今为止先进航空发动机中使用最多的高温结构材料, 占总质量的 40%以上^[11], 其优异的综合性能是因显微组织为有序的 L_{12} - γ' (Ni₃Al)析出相共格嵌入无序面心立方 γ (fcc-Ni)基体相^[10,12-17], 镍基高温合金已发展成为航空航天以及工业生产中不可或缺的结构材料^[11-15,18-19]。随着航空航天技术的发展, 航空发动机的服役温度也在逐步提升, 因此对镍基高温合金的性能提出了更高的要求^[11,15]。经过几十年的发展, 镍基高温合金已由等轴晶发展到单晶 (图 1), 因为消除晶界有利于提高合金的力学性能, 所以镍基单晶高温合金具有更高的耐高温能力^[20-21]。

镍基单晶高温合金合金组元多, 设计开发难度大, 最早依靠“试错法”进行合金化设计, 这种方法实验周期长且性能难达标, 无法满足快速发展的需求^[22]。随着计算机技术和数据库的发展, 基于材料基因工程的高通量和机器学习的方法指导新型合金的合金化设计^[23-26], 材料基因工程融合高通量计算/高通量实验(制备和表

征)/数据库三大技术^[27]。基于材料基因工程开发新材料依赖高质量的数据库, 因此定量研究合金成分-组织-性能关系是镍基高温合金未来发展趋势。深入分析高温合金中相的微观结构、相边界和位错处元素偏析、溶质元素分布等对于开发新型镍基单晶高温合金至关重要。常见的表征手段如能谱仪 (EDS) 等无法定量研究微观组织的元素, 且分辨率较低, 原子探针断层扫描 (atom probe tomograph, APT) 是一种强大的技术^[28], 可以研究不同元素在纳米空间中的分布, 并能够定量测量材料的局部化学性质。从合金化设计和微观结构定量研究的角度, 利用材料基因工程和原子探针技术研发新型镍基单晶高温合金是未来的发展趋势。本文首先阐述了镍基单晶高温合金中元素类型和强化机理, 然后总结了单晶合金的合金化设计方法发展历程, 在此基础上, 重点介绍了材料基因工程和三维原子探针在镍基单晶高温合金开发中的应用, 并展望了今后关于新型镍基单晶高温合金设计开发的研究方向。

1 合金的微观组织和强化机理

镍基单晶高温合金中的组织根据晶体结构不同分为 3 类, 分别是几何密堆相 (γ 相和 γ' 相)、拓扑密堆相 (TCP 相) 和间隙相 (碳化物或硼化物)。几何密堆相为有序 L_{12} - γ' (Ni₃Al, Ti)析出相和无序面心立方

收稿日期: 2023-10-16

基金项目: 国家自然科学基金-联合基金重点项目 (U22A20187)

作者简介: 崔 壮, 男, 1994 年生, 博士生, 江苏大学材料科学与工程学院, 江苏 镇江 212013, E-mail: cuizhuang116@163.com

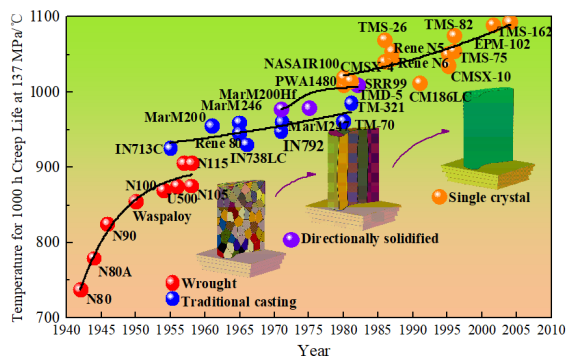


图 1 镍基高温合金的发展历程

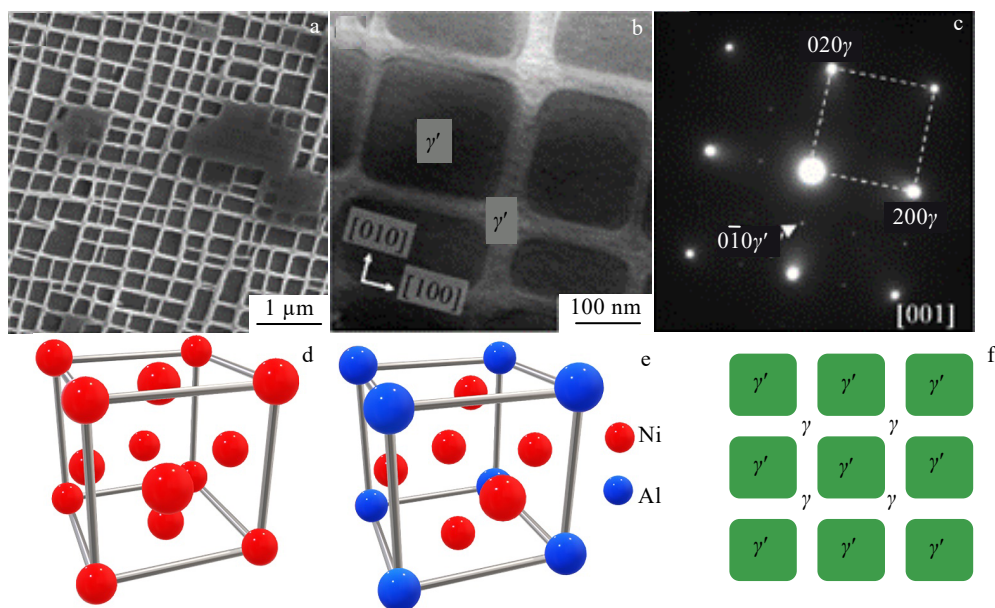
Fig.1 Development course of nickel-based superalloys^[20-21]

图 2 镍基单晶高温合金微观结构

Fig.2 Microstructure of Ni-based single crystal superalloy: (a) SEM image, (b) TEM image, (c) SAED pattern of Fig.2b, (d) crystal structure of γ -phase, (e) crystal structure of γ' -phase, (f) arrangement of γ/γ' ^[30]

γ' 相是镍基单晶高温合金的主要强化相^[35-38], 根据图 Ni_3Al 的晶胞示意图 (图 2e), Ni 原子在晶胞的 6 个面心位置, Al 原子占据 8 个顶点^[37]。如图 2f 所示, 合金中的 γ' 相通常呈立方状, 沿 $\langle 001 \rangle$ 方向有序排列, γ 相为 γ' 相之间的连续通道, γ' 相在 γ 相基体中共格析出长大, 晶体取向关系为 $\{100\}_{\gamma'} // \{100\}_{\gamma}$, $\langle 001 \rangle_{\gamma'} // \langle 001 \rangle_{\gamma}$ ^[4]。第二相强化是镍基单晶高温合金最主要的强化机制, γ' 沉淀相与 γ 基体二者晶格常数不同, 因此会产生共格应变, 通过在 γ' 相周围会产生高的弹性应力场阻碍位错的运动^[17,31,39-40]。并且 γ 和 γ' 相的晶格常数相差越大, 二者错配度 δ 越大, 弹性应力场越强, 从而产生更加明显的强化效果, 所以在合金的制备中, 可以添加改变 γ' 相晶格常数的元素, 例如 Ta、Nb、Ti

$\gamma(\text{fcc-Ni})$ 基体相^[10,12-15,29-30](图 2a~2c)。 γ 相是合金的基体相, 其主要元素是 Ni, 晶体结构如图 2d 所示, 它通常包含高浓度原子半径较大的元素, 这些溶质元素的原子任意分布在基体中, 导致 Ni 基体的晶格膨胀, 产生晶格畸变, 形成长程或短程内应力场, 从而阻碍位错的运动^[29,31]。此外, 在 γ 相中由于溶质原子不均匀分布形成原子偏聚或者短程有序区, 如 Cr、Mo 等元素在 $\{111\}$ 面上择优分布, 形成 Suzuki 气团^[32-33], 溶质原子在滑移面上分布可以提高层错能而阻碍 γ 相中位错的运动, 进一步提高固溶强化的效果^[32,34]。

等, 从而通过改变 γ/γ' 错配度强化合金^[17,25,29]。

添加 W、Re、Mo 等难熔元素可以提高合金耐热温度, 这导致合金在服役过程中容易析出 TCP 相 (图 3a)^[30,41-48], 它的形成会消耗强化元素, 如图 3b~3e 所示, TCP 相中有 Re、Ta 元素富集^[41]。TCP 相一般以针状或片状在合金中析出, 会破坏 γ/γ' 组织的连续性, 并且 TCP 相是一种脆性相, 在服役过程中容易成为裂纹源, 降低合金的力学性能^[30,41,46-47,49], 因此是一种有害相。

实际工业应用中的镍基单晶高温并不是完美的单晶, 如图 4 所示, 在铸造过程中, 由于热应力等影响, 合金中会形成由小角度晶界 (low angle grain boundaries, LAGB) 分隔的取向相似的柱状晶^[50-51]。由于小角度晶界不稳定, 会显著降低合金的高温性能,

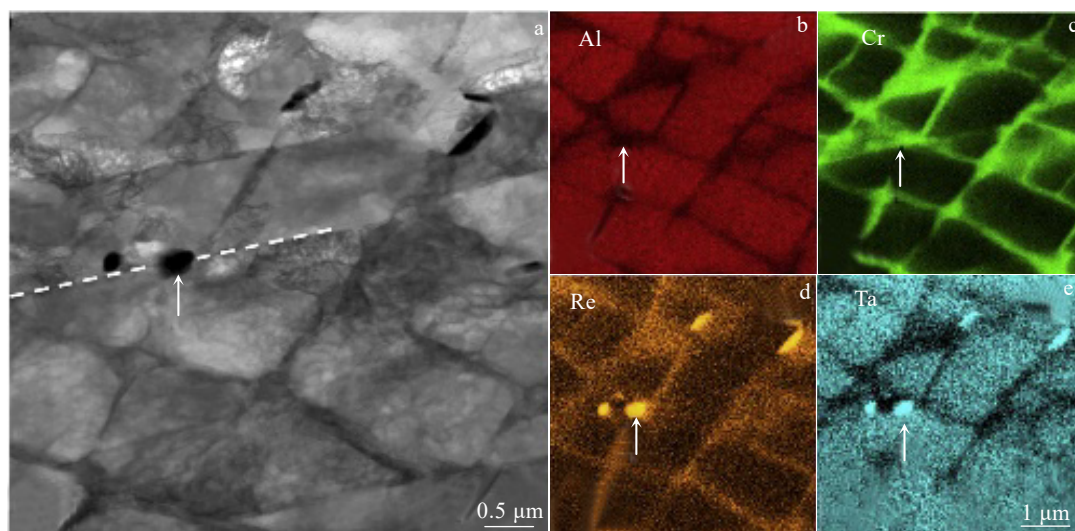


图 3 镍基单晶高温合金中 TCP 相及其元素分布

Fig.3 SEM image of TCP particles (a); color coded EDS element mappings of the same region shown in Fig.3a with white arrows pointed: (b) Al, (c) Cr, (d) Re, and (e) Ta^[41]

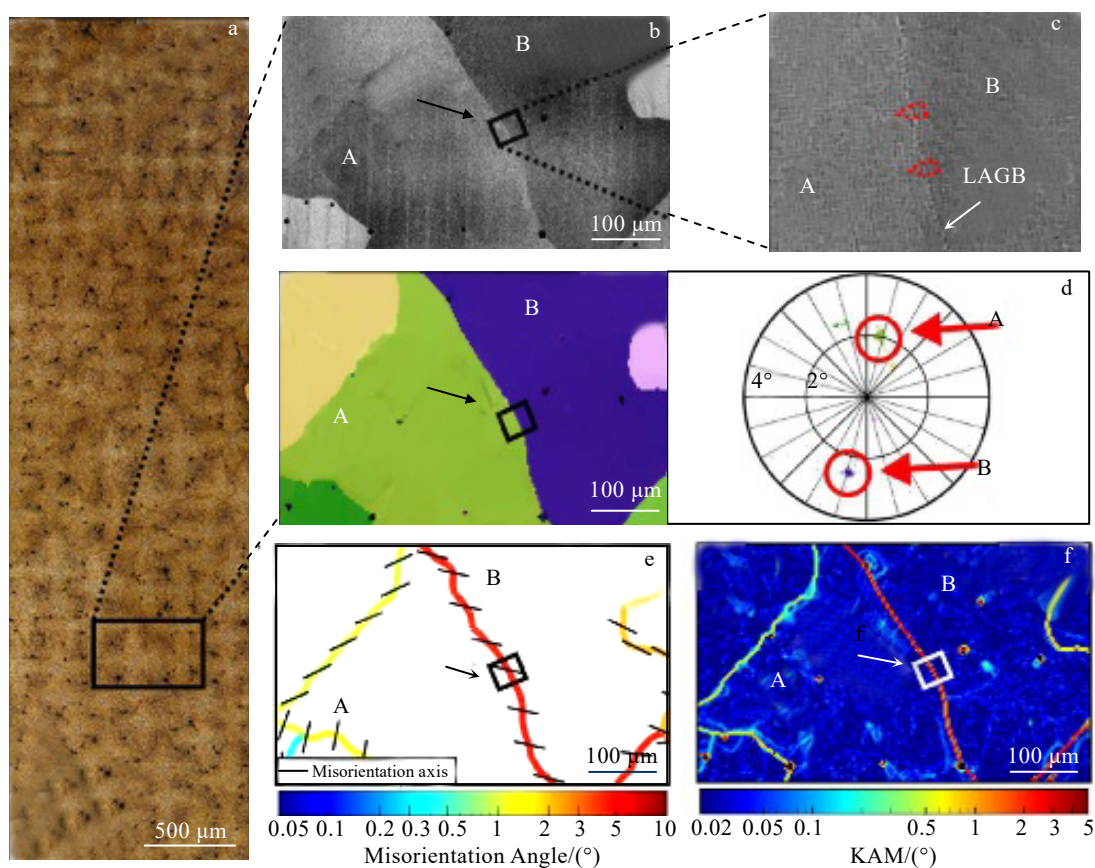


图 4 镍基单晶高温合金中的小角度晶界 (LAGB)

Fig.4 Microstructural details on the region where samples containing a LAGB were extracted for APT characterization: (a) optical micrograph of dendritic microstructure after heat-treatment; (b, c) BSE low magnification image and high magnification image of the LAGB between the two adjacent crystallographic regions marked A and B, where the APT specimens were extracted, (d) orientation mapping and associated pole figure highlighting the orientation of regions A and B; (e, f) misorientation angles and axes map and KAM map^[51]

因此从第 2 代合金开始限量添加 C、B、Hf 晶界强化元素^[17]。C 和 B 等晶界强化元素的添加与过渡金属结合会形成间隙相。间隙相富集在小角度晶界起到强化作用，还可以阻碍位错的运动，提高合金的力学性能^[52]。但是间隙相是脆性相，过量添加 C 元素会形成尺寸较大的碳化物，由于应力集中而导致裂纹萌生^[53]。因此，随着镍基单晶高温合金的发展，优化了晶界强化元素的含量^[54-55]。

2 合金化设计

2.1 合金元素的作用

镍基单晶高温合金的成分主要是 Ni、Cr、Co、Al、Mo、W、Ti、Ta、Hf、C、Re 和 Ru 等多种金属元素和少量非金属元素，其合金化高度复杂，通常含有 8 种以上的合金元素。根据强化机理，将镍基单晶高温合金中的元素分为 3 类，固溶强化元素、沉淀强化元素和晶界强化元素（图 5）。

固溶强化元素主要包括 Co、Cr、W、Mo、Re、Ru 等。Co 主要固溶于 γ 基体，降低基体的堆垛层错能^[56-57]，减小 Al 和 Ti 在基体中的溶解度，因此提高 γ' 相的数量，提高合金的屈服强度^[58]。同时 Co 元素提高 Cr、Mo、W、C 等在基体中的溶解度，可以减少碳化物析出^[17]。Cr 同样主要固溶于基体，而且可以明显提高合金的抗氧化性^[59]。但是 Cr 会促进 TCP 相形成，并且高温强化效果低于 W、Mo、Ta 等元素，因此进一步提高合金的高温强度需要控制 Cr 的含量^[45,60]。W 和 Mo 的原子半径比较大，固溶于基体引起明显的晶格畸变，产生长程应力场阻碍位错的运动，提高合金的屈服强度。W 原

子也会进入 γ' 相，改变 γ/γ' 的错配度，但 W 和 Mo 也会促进 M_6C 和 TCP 相的生成^[47,56,59]。Re 元素主要可以提高 γ' 相的体积分数，溶质元素 Re 在 γ/γ' 界面的富集可以抑制其他合金元素的扩散，抑制位错的运动，明显提高合金的强度和高温蠕变性能^[29]。Ru 元素是在第 4 代单晶高温合金中开始添加，最主要的特征是抑制 TCP 相的析出，提升合金组织的稳定性^[29,61]。

沉淀强化元素有 Al、Ti、Ta、Nb。合金中的 Al 主要以 Ni_3Al 的方式存在，Al 是形成 γ' 相的主要元素。调控 Al 的含量会控制 γ' 相数量，并且会增加 γ' 相的反相畴界面能，提高合金的力学性能^[29,62]。Ti 和 Ta 元素可以增强 γ' 相的强化效果，还可以提高合金的抗氧化性和耐腐蚀性^[63]。少量 Ta 会进入 γ 相起到固溶强化的作用，降低 γ 相的堆垛层错能，提高抗蠕变性能。Ti 元素的添加会缩小合金的热处理窗口，Nb 元素基本全部进入 γ' 相起到强化作用，过量的 Nb 会降低合金的高温强度，Ti、Ta 和 Nb 元素会形成 MC 碳化物^[17]。

镍基单晶高温合金晶界强化元素主要为 C、B、Hf^[64]。对于镍基单晶高温合金，添加 C 可以改善合金的铸造特性，C 在高温合金中主要以碳化物的形式存在，碳化物一定程度上可以强化小角度晶界，阻止裂纹扩展，但是碳化物是脆性相，容易成为裂纹萌生的位置，因此不利于高温合金的抗疲劳性能^[65]。B 元素在小角度晶界处偏聚而强化晶界，不仅可以提高合金的力学行为，并且可以改善凝固过程中的疏松问题^[17,66]。Hf 元素主要分布在 γ' 相中，可以提高 γ' 相的体积分数。Hf 添加提高了 $(\gamma+\gamma')$ 共晶和 MC 碳化物的体积分数，提高 γ/γ' 错配度和固溶强化效果^[66]。

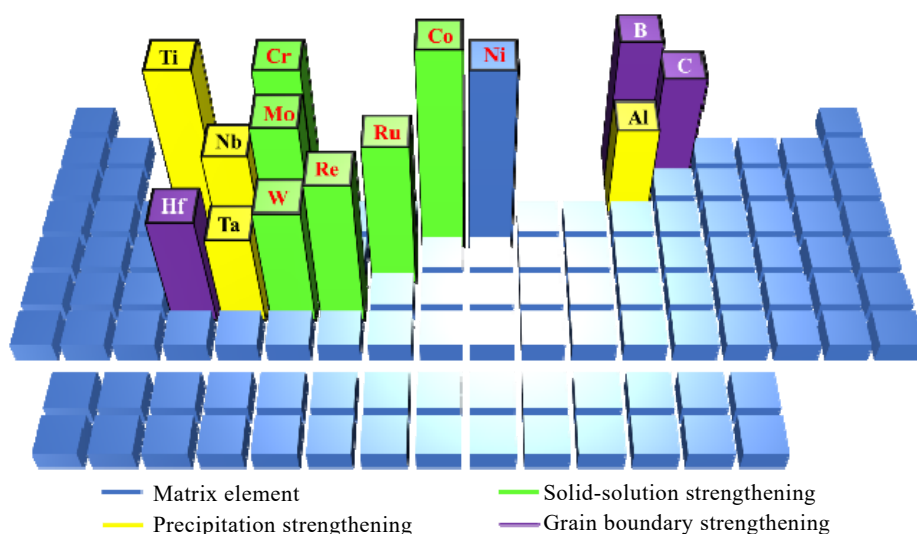


图 5 元素在镍基单晶高温合金中的偏聚情况

Fig.5 Segregation of elements in nickel-based single crystal superalloys

2.2 传统合金化设计方法

镍基单晶高温合金传统合金化设计方法是通过反复的实验和改进^[31], 不仅开发周期长, 而且基于经验开发的材料很难满足多个目标性能的同时提升^[67]。根据图 6, 随着镍基单晶高温合金的发展, 难熔元素添加量随之增多^[68]。难熔元素量的增加导致服役过程中容易析出更多 TCP 相形成而使合金的高温性能降低。早期合金的设计目标是避免 TCP 相的生成^[22], 从“基于电子空穴理论的相计算方法”发展到“电子合金理论与新相计算方法”, 为合金化设计打下了基础。计算机技术的发展加速了新材料的研发进程, 合金化设计目的不再局限于微观组织稳定性, 同时考虑抗氧化、高温性能等综合性能, 新型合金设计从试错法发展到基于数据库的相图计算 (CALPAHD)。

2.2.1 相计算和新相算法

TCP 相属于电子化合物, 其稳定性受电子/原子比影响, 所以相算法以电子空穴理论最先应用于高温合金成分设计。相算法认为 TCP 相的生成受电子因素的影响, 利用这种方法可以预测 TCP 相的生成^[69]。Rideout 等人^[70]在 1951 年首次发现 σ 相的成分范围与电子空穴之间有定量关系, 认为 σ 相成分范围的平均电子空穴数 (N_V) 为 3.16~3.57。Barrows 和 Newkire^[71]认为上述方法有所不足: (1) 无法正确估计残余基体成分, (2) 单一值临界电子空位浓度不适用于镍和富钴高温合金的所有成分。在此基础上, 提出临界电子空位数 N_V^c 的概念, 若 $N_V^c - N_V \leq 0$, 则合金容易生成 σ 相。利用相计算的方法虽然可以预测 TCP 相的形成, 比如无法判断析出相的成分和数量, 这一方法并不能适用于所有合金。

Morinaga 等人^[72]在相计算的基础上提出了新相计算的方法, 进一步提高了预测 TCP 相的准确性。与

相计算方法不同的是, 新相计算方法采用金属 d 轨道能级 Md 值和由 d 电子云重叠产生的共价键能 Bo 值^[72-73]。Md 值可以预测相的稳定性, Bo 值可以影响相的稳定性和相的特性, 原子间的键合强度与 Bo 值成正比关系。新相算法相对于相算法对 σ 相析出预测更加准确, Morinaga 等人^[72]通过新相计算的方法, 发现 Md 值与金属的原子半径和电负性存在正相关的关系, 通过 Md 值可以准确预测合金的固溶度极限, 认为 $\overline{Md}$ 值超过某一临界值时, 合金容易析出 TCP 相。虽然新相算法准确度增加, 但仍然存在一个问题, 即必须为每种新合金成分计算出稳定性的临界 Md 值^[74], 并且新相算法依然存在预测不准的问题^[22]。

2.2.2 相图计算 (CALPHAD)

CALPAHD 指导新型高温合金的设计可以降低实验成本和实验消耗^[75-76]。CALPAHD 通过预测特定温度和成分组合下的稳定相来设计吉布斯自由能的最小化^[77], 不仅可以预测 TCP 相的析出, 而且可以计算得到平衡相分数、熔点温度、固相线温度、晶格失配和耐腐蚀性^[78]。Chen 等人^[79]采用热力学计算和正交试验相结合的方法, 对第 2 代镍基单晶高温合金中 Mo、W 和 Ti 元素进行了成分优化, 利用 Thermo-Calc 软件和 TTNi8 数据库预测了 γ' 相和 TCP 相的相对含量以及 γ' 相的固溶线温度, 建立了蠕变寿命与固溶强化指数、 γ' 析出相和 TCP 相体积分数的定量关系 (图 7), 发现固溶强化指数较高的合金 (NS6, NS8) 具有更好的抗蠕变性能, 最终确定了 Mo、W 和 Ti 元素的合适成分范围, 开发出了具有优异抗蠕变性能的镍基单晶高温合金。相图计算基于多组分系统热力学性质的数学模型, 在温度和成分的特定组合下, 稳定相的预测涉及吉布斯自由能的最小化, 使用方法进行预测的准确性取决于数据库中可用数据的质量和使用的模型, 这些数据和模型对 TCP 相预测准确性往往不够理想^[77]。

中南大学江亮教授团队开发了基于热力学计算和回归分析的计算机辅助建模程序, 对历代单晶高温合金的热力学性质计算后提出微观组织设计准则, 然后基于改进后的 Caron 密度回归模型和新收集的数据, 更新了合金的密度系数, 提出了一种新的蠕变阻力回归模型, 实现了合金成分的优选^[80]。该团队又对系统进行代码优化, 大幅度提升了系统计算速度, 可以在 0.9 s 内计算八元合金, 并且可以一次性计算出百万级别数量的合金对应的性能。通过该系统获得了抗蠕变性能和抗氧化性能接近第 2 代单晶的新型合金, 并提出了一种将界面循环氧化剥落模型 (DICOSM) 和均质化模型耦合的方法, 可以预测循环氧化过程中元素分布和 γ' 体积分数的演变^[22,81-82]。

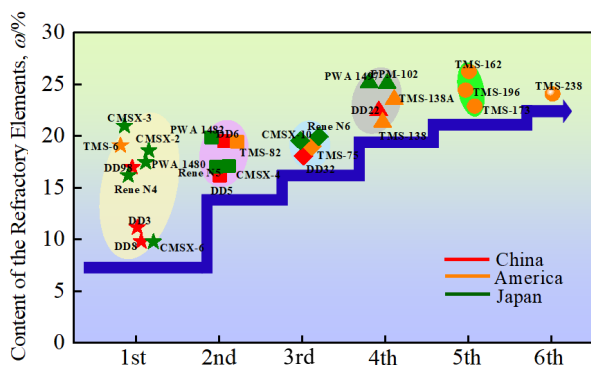


图6 单晶高温合金难熔元素添加量的发展历程

Fig.6 Development of refractory elements addition in single crystal superalloys^[68]

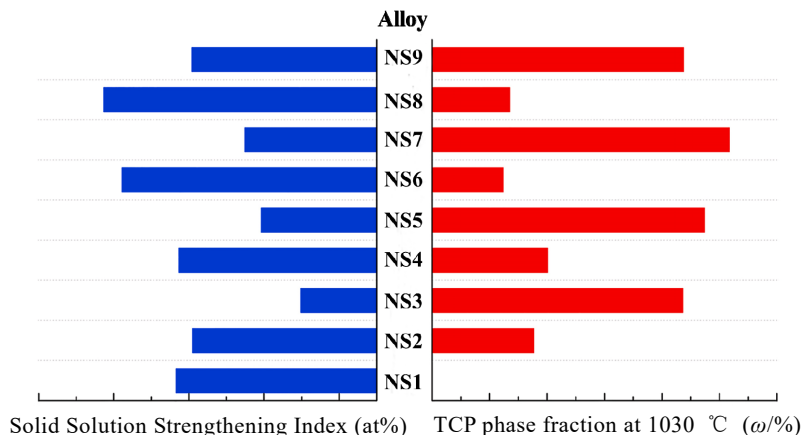


图 7 计算的合金固溶强化指数和 TCP 相分数

Fig.7 Calculated solid solution strengthening indices and TCP phase fractions^[79]

3 材料基因工程

材料基因工程是目前材料科学发展的前沿，其目的是融合高通量计算、高通量实验和材料数据库，改变传统的“试错法”研发模式，加速新材料的研发。镍基高温合金添加元素种类较多，如 Reed 等人^[83]设计了一种添加 8 种或更多元素的镍基单晶高温合金，需要较准确地研究每种元素的添加量，几乎需要制备和排列 10^8 种实验合金，这很难通过“试错”方法来实现，通过高通量实验（高通量制备、高通量表征和性能测试）可以快速、准确地获得材料成分-结构-性能之间的关系，更快开发出性能优异的材料。

3.1 高通量制备

高通量制备特点是通过一次实验制备一批样品，扩散多元节技术、薄膜沉积技术、金属粉末增材制造技术是目前比较成熟的高通量实验制备技术。镍基单晶高温合金属于多组元合金，适合用扩散多元节法研究其成分、组织和性能的关系^[84-87]。薄膜沉积技术主要适合电子器件的制备，增材制造技术作为一种集制造信息化、智能化、个性化于一体的快速制造技术，可加速新型镍基单晶高温合金的研发。

扩散多元节技术可以实现材料的高通量设计、表征及相图的快速测定^[85,88]，扩散多元节的主要特征之一是可以实现从单个样品中获得大批量性能测试所需的固溶体和中间相的成分梯度，并通过对应的高通量表征和测试技术，快速建立成分、组织和性能的关系。例如，Zhu 等人通过制备的 Al-Cr-Ni-Ru 四元系的扩散多元节可以一次设计多种成分的合金，并且还可以在此基础上测定 Al-Ni 等二元系、Al-Cr-Ni 等三元系的热力学和动力学信息^[89]。Liu 等人^[90]通过设计由 3 个

组元组成的扩散多元节来研究各个元素的互扩散系数，并修正了蠕变模型，最后通过互扩散系数与蠕变抗力相关联来指导合金设计。Wang 等人^[91]对上述 Liu 等人设计的扩散多元节进行表征和分析，引入了一种高通量方法来优化多组分镍基高温合金的组成，并进一步优化了合金成分范围，通过整合 Micro-XRF、基于机器学习的图像识别和显微硬度技术，有效地构建了成分-微观结构-性能的关系（图 8），为设计新型多组元合金提供了一些方法。Chen 等人^[92]开发了一种 HitDIC 软件，可用于高通量测定多组分合金中的相互作用系数，将 HitDIC 软件与扩散耦合/多重技术相结合，可以测定一系列二元，三元和多组分 γ 镍基合金中与温度和成分相关的扩散系数。中南大学张利军教授团队^[93]以上述软件为基础，通过用铱(Os)代替 Re 来提高镍基单晶高温合金的抗蠕变性和相稳定性，设计的合金抗蠕变性能优于商用合金。

增材制造技术是制造技术领域的革命性的突破，特别是形状复杂的部件，增材制造技术可能是最合适的方法。Santos 等人^[94]研究了 René N4 镍高温合金的沉积外延生长，控制实验参数可以使沉积层中呈现出 $\langle 100 \rangle$ 取向的柱状树枝状结构，可以与基体完美结合。许多通过增材制造制备镍基单晶高温合金研究是关于合金的外延生长，主要关注试样的微观组织表征和数值模拟，熔池中动态行为对研究合金的熔化和凝固行为有重要意义，但其很难被表征与研究。Zhang 等人^[95]采用原位同步辐射技术，研究了第 2 代镍基单晶高温合金在增材制造过程中微观结构的演变，观察到了熔池中的动态晶体旋转行为和杂晶的形成，并认识到位错快速运动引起的亚晶粒旋转可能是熔池底部颗粒杂散颗粒的起源。此外，关于增材制造镍基单晶高温合

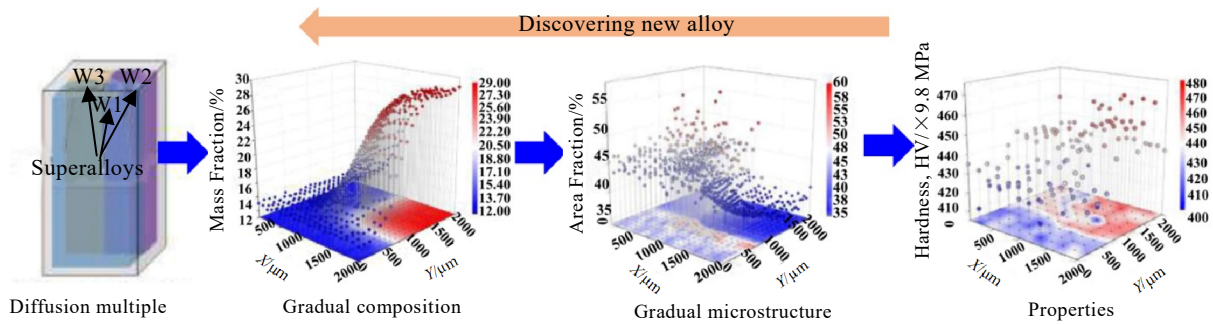


图 8 通过高通量实验将成分、微观结构和性能整合

Fig.8 Composition, microstructure, and property integrated by the high throughput experiment to discover novel superalloys^[91]

金组织和性能的研究也相对较少,上海交通大学任忠鸣教授^[96]团队研究发现,枝晶随着激光功率的增加而细化,难熔元素的偏析随着激光功率的增大而增大,试样的硬度也会随着激光功率的增大而增加,而且明显高于铸态试样。通过增材制造制备镍基单晶高温合金技术目前还不成熟,需要加强成分-工艺-组织-性能之间联系的研究。

3.2 高通量表征和性能测试

高通量表征指通过单次表征一批样品,或者是对单次实验获得的样品表征其成分、结构和性能等多个结果,高通量性能测试指通过一次测试获得多个性能,或者通过短期实验获得材料长期服役的数据^[97]。高通量表征方法具有高亮度、高时空分辨率的特点,可以快速检测实验样品,生成大量数据,结合机器学习的方法可以构建材料的成分-组织-工艺-性能之间的关系,缩短材料筛选和研发周期、降低研发成本。关于镍基高温合金高通量表征和性能测试的实验方法,常见的有以下 3 种方法:

(1) 纳米压痕

纳米压痕可以测试材料的纳米硬度和弹性模量,分析扩散偶的纳米压痕曲线的反向分析算法可以确定更多与成分相关的弹性恢复、代表性应力和应变硬化指数^[27,98-99]。纳米压痕结合 Oliver-Pharr 方法通常用于获得杨氏模量和硬度等基本弹塑性性能^[98,100], Zarnetta 等人^[101]使用高通量纳米压痕实验对 Ti-Ni-Cu 合金进行表征,评估了荷载-位移曲线,估算了析出相和基体对组合杨氏模量的影响,并发现高温下高通量纳米压痕实验不会影响实验结果的准确性。Wen 等人^[98]将纳米压痕和扩散耦合技术与反向分析算法相结合,用于确定具有广泛成分的面心立方 Co-Ni-W 合金的各种弹塑性性能,并采用机器学习方法建立 Co-Ni-W 体系的杨氏模量、硬度和屈服应力数据库。

(2) 同步辐射

高通量表征过程需要较高的光通量密度、亮度和空间分辨率,同步辐射技术可以满足要求,实现对样品的精确检测^[102]。相对于传统表征技术,同步辐射 X 射线可以探测相对较大的体积,以获得三维的组成和结构信息。许多学者基于同步辐射光源的成像、衍射等技术研究了材料的微观结构,同步辐射 X 射线已经被应用在关于晶粒生长^[103]、应变^[104-105]、表面缺陷和纳米级沉淀等领域的研究^[106]。Husseini 等^[107]利用原位同步辐射技术首次量化测量了 Rene N5 合金中小角度晶界的枝晶,分析了凝固过程中枝晶的生长行为和小角度晶界之间的联系。金属研究所张健团队^[108]采用同步辐射装置,研究了 Mo 元素对镍基高温合金蠕变性能的影响,发现 Mo 元素能有效降低 γ/γ' 相错配度,并增加 γ 相的晶格畸变。利用同步辐射 X 射线技术可以跟踪在循环加载期间在镍基高温合金试样的整体中扩展的形核裂纹^[109],结合三维可视化研究,还可以发现服役过程中孔洞缺陷等形成位置,以及合金晶粒尺寸与表面粗糙度的对应关系^[110]。采用同步辐射辅助原位衍射和相衬层析成像技术可以发现裂纹沿试样表面预先存在的最长相干孪晶界形核,因此通过这种技术可以研究镍基高温合金在服役条件下的裂纹萌生和扩展^[111]。

(3) 中子衍射

除了同步辐射光源,散裂中子源具有很强的穿透力,由高能质子撞击金属靶产生高能中子,主要应用在应力和残余应力的测量、材料微观结构和成分的研究、微观力学性能的研究、蠕变和疲劳性能的裂纹扩展等领域。Collins 等人^[112]利用中子衍射技术研究了 CMSX-4 镍基单晶高温合金的应力松弛行为,设计了一种新的迭代研究方法,可以快速得到 γ 基体和 γ' 沉淀相的晶格应变,从而分析宏观的应力松弛。该团队^[113]为了研究 γ' 相的演变机制,将原子探针和中子衍

射相结合,研究了热暴露对粉末镍基多晶高温合金的影响以及 γ' 相的微结构演变。通过使用中子衍射和二维探测器 X 射线衍射,还能够确定通过等温锻造、固溶处理和时效处理等制造的部件残余应力分布,Zhang 等人^[114]通过中子衍射发现,固溶处理可以降低由于塑性变形引起的表面应力,时效处理导致圆盘边缘的压缩径向应力增加。Jaladurgam 等人^[115]通过原位中子衍射研究了不同温度下高温合金的拉伸变形,首次报告了在低温下沉淀强化的镍基高温合金的微观结构相关的微观机械反应。Huang 等人^[116]利用中子衍射技术研究了不同镍基单晶高温合金的晶格错配度,发现铸造过程中枝晶和枝晶间化学偏析引起的内应力会导致合金中错配度的各向异性。

Xu 等人^[26]根据镍基单晶高温合金的微观结构特征开发了一种快速表征和分析方法,整合了高通量实验、大规模高分辨率表征和高通量定量分析技术,建立了一种研究镍基单晶高温合金在高温蠕变过程中显微组织演变的有效方法(图 9)。首先使用高分辨率扫描电子显微镜快速表征整个通用应力尺度的大规模微观结构,基于深度学习算法,建立自动树突识别模型,快速准确地分割树突区域,然后,利用逻辑算法对枝晶区的 γ/γ' 组织参数进行连续量化,最后成功建立了镍基单晶高温合金显微组织演变与蠕变条件之间的定量相关性。

3.3 机器学习

随着计算科学的快速发展,计算机视觉和分析方法已逐渐引入材料科学与工程领域,使得材料微观结构的表征和分析更加深入和高效^[26,117-118]。机器学习由

于其超高的计算和特征提取能力,可以揭示材料成分、组织和性能之间的复杂关系,并且预测合金的寿命,从而指导合金的成分设计。Taylor 等人^[119]开发了一个基于机器学习的物理模型来建立成分和抗氧化性之间的关系,为研究不同元素对氧化动力学的作用提供了基础。Conduit 等人^[67]训练了一个人工神经网络,得到了能够预测多种物理材料性能作为合金成分和热处理加工的函数,然后以此为基础设计了一种新型镍基高温合金,其多种物理性能超过商业合金。蠕变寿命是镍基单晶高温合金的关键性能指标,如何准确地预测蠕变寿命并且通过其进行反向工业设计对镍基单晶高温合金的发展及应用具有重要意义。Venkatesh 和 Rack^[120]在 20 世纪末就采用 BPNN(反向传播神经网络)来预测 INCONEL 690 镍基单晶高温合金在 1000 和 1100 °C 时的蠕变断裂寿命,模型的预测准确率分别为 100% 和 90%。Liu 等人^[121]开发了一种自适应(DCSA)的学习方法,用合金成分、测试温度、测试应力和热处理工艺等特征表征了 266 个合金样品的高质量蠕变数据集(图 10),结合相图计算(CALPHAD)方法,引入层错能、晶格参数、 γ' 相体积分率、扩散系数和剪切模量,揭示了微观结构对抗蠕变性能的影响。Han 等人^[122]提出了一种双模型联动机器学习方法来预测高温合金蠕变寿命,它很好地拟合了实验结果,并成功地分析了元素的相互作用。由于蠕变受不同温度和应力的影响,所以其变形机制和微观结构演变是复杂的,因此很难实现有效寿命预测。Fu 等人^[123]通过文献调研建立了高温低应力下的镍基单晶合金的蠕变数据,通过物理冶金原理对原始数据

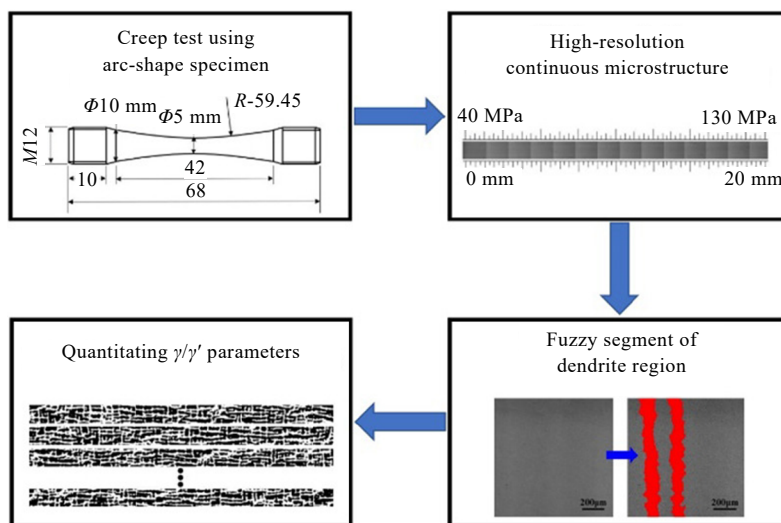


图 9 镍基 SX 高温合金的微观结构表征工作流程

Fig.9 Workflow of microstructure characterization for nickel-based single crystal superalloys^[26]

进行处理并提高了原始数据的质量, 然后基于机器学习方法在整理的数据集上对合金的蠕变寿命进行了预测, 最终建立起了高温低应力下镍基单晶高温合金成分、工艺以及引入的物理冶金参数和蠕变寿命之间的关系, 实现对镍基单晶高温合金蠕变寿命的有效预测。

机器学习数据来自于采集的成分-性能之间映射关系^[124], 多维特征的数据会使机器学习模型过度拟合, 容易出现模型复杂的问题, 因此在模型训练过程中需要通过主成分分析(principal component analysis, PCA)等算法删除数据中的冗余信息, 进而简化模型, 虽然可以提高模型的准确能力, 但一些重要数据在处理后会失去物理意义, 模型也将无法解释^[125-126]。所以 Huang 等人^[125]提出了一种结合物理冶金模型和 CALPHAD 的方法, 建立了基于镍基单晶蠕变寿命预测机器学习模型, 该模型可用于预测工程应用高温合金的蠕变寿命, 并寻找高温合金的微观结构与蠕变寿命之间的关系, 有望应用于新合金的设计。对于镍基高温合金的设计, 通常将高通量实验和高通量计算(第一性原理和 CALPHAD 计算等)得到的多元扩散系数数据库与机器学习相结合, 可以更好的指导合金化设计。Yoo 等人^[127]利用贝叶斯神经网络和第一性原理方法, 采集化学成分、试验应力和试验温度等相关材料数据, 研究了单晶高温合金抗蠕变性能的机理, 模型的预测准确率达到 93.2%。北京科技大学材料基因工程专用数据库和数据技术分中心 Xu 等人^[31]使用第一性原理计算、CALPHAD 计算、理论模型和机器学习,

提出设计规则以针对材料特性优化镍基单晶高温合金的成分。首先通过第一性原理计算, 研究了合金元素对 Ni_3Al 结构、弹性和电子性质的影响, 确定了 Ni-Al-V-Cr-Nb-Mo-Ta-W-Re 体系, 然后通过使用机器学习和蠕变指数来估计剩余合金的抗蠕变性, 从 779625 种成分组合中选出 12 种合金, 达到了多种设计性能平衡的要求。利用上述方法, 该团队还从 2865039 种组合中选出 14 种组合, 设计流程如图 11 所示, 设计了 Ni-17Cr-8Co-1Mo-1W-6Al-3Ti-1Nb-1Ta 合金。实验证明, 所设计合金在组织方面满足设计目标, 在 720 °C 时屈服强度达到 850 MPa, 因此证明跨尺度数据驱动设计是设计新型高强度镍基涡轮盘高温合金的一种准确高效的方法^[128]。

疲劳性能是镍基高温合金的另一性能指标, 机器学习由于训练不佳、训练数据不足等原因, 模型对输入数据的估计可能不准确, 因此在疲劳寿命预测中应考虑泛化能力^[129]。Tan 等人^[130]建立了一种基于支持向量回归(support vector regression, SVR)的机器学习方法, 用于识别镍基高温合金系列的疲劳寿命的关键特征。研究发现, 当训练百分比为建模样本的 70% 时, 不确定性系数达到最优, 这个经过训练的机器学习模型和不确定性估计方法为复杂载荷条件下的疲劳研究提供了有利工具。目前, 通过机器学习指导镍基单晶高温合金成分设计的研究还相对较少, 大多数镍基高温合金的机器学习研究是关于蠕变性能, 对于疲劳性能、抗氧化性能等的研究工作还需要进一步深入。

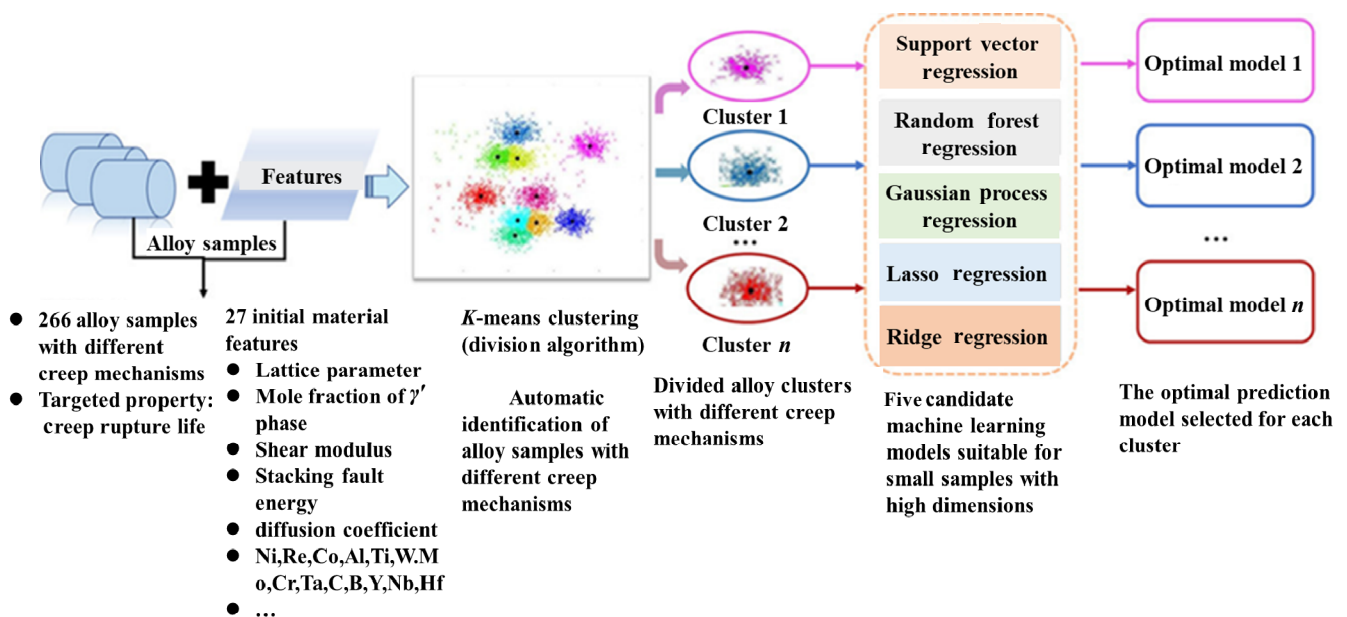


图 10 DCSA 模拟蠕变断裂寿命的程序

Fig.10 Procedure of DCSA for modeling the creep rupture life^[121]

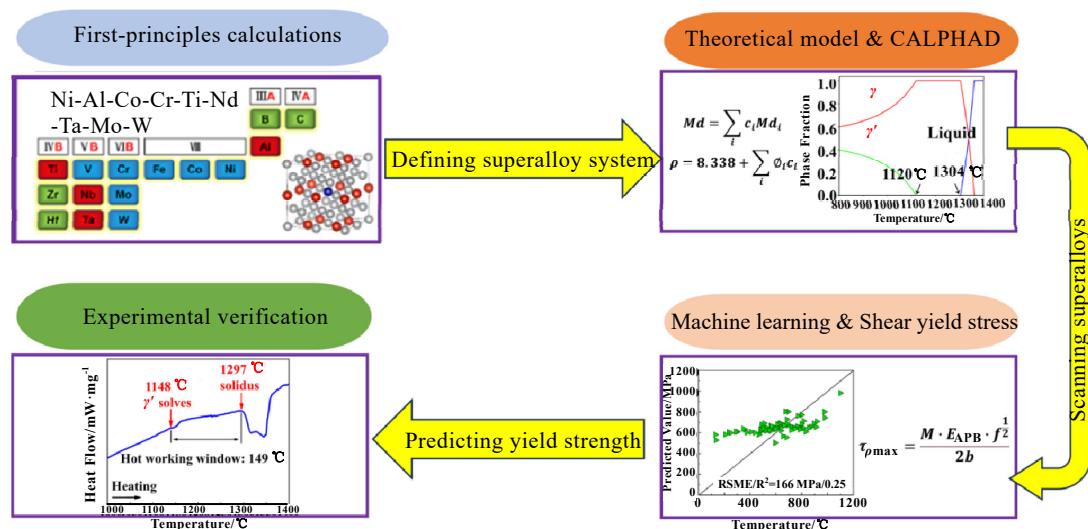


图 11 镍基涡轮盘高温合金数据驱动设计工作流程示意图

Fig.11 Workflow schematic of data-driven design for Ni-based turbine disc superalloys, combining first-principles calculations, theoretical model, CALPHAD, machine learning, and experiments^[128]

4 原子探针层析技术协助合金化设计

镍基单晶高温合金成分复杂, 各种元素在合金中的偏析情况及作用机制难以定量研究。原子探针层析成像 (APT) 提供了接近原子分辨率的三维元素映射, 具有高空间分辨率 (深度为 0.1~0.3 nm, 横向约为 0.3~0.5 nm) 和高化学灵敏度 (<10 ppm) 的特点, 具有探测单个原子的能力, 已经成为研究高能电子能谱的重要工具^[28]。

4.1 研究相成分差异

很多学者通过原子探针层析成像 (APT) 研究了初级、二级和三级 γ' 相的成分差异, Bagot 等人^[131]发现 3 种相化学性质上存在明显差异, 三级 γ' 对合金性能影响很大。其中微量 Hf 主要在到初级和二级 γ' 相处偏析, Ti、Al 和 Mo 在 γ' 相中表现出相似但不明显的扩散曲线, 并发现合金中的硼化物主要为富含 Mo 和 Cr 的混合 M_3B_3 硼化物。Qu 等人^[132]研究了二级 γ' 相的形成以及和初级 γ' 相之间的成分差异, 与初级 γ' 相比, 二级 γ' 沉淀含有较多的 γ 相的形成元素, 如 Re、Cr、W 和 Mo, 而 Ta 含量较少。W 在二级 γ' 沉淀中的分布远高于初级 γ' 沉淀中的分布, 且与 γ 基体中的分布相当。该研究还发现在一次时效后的空冷过程中, 各种元素的扩散距离如下: $Re < W < Co < Mo < Ni < Ta < Cr < Al$, γ 形成元素的扩散距离不足是导致它们在二次 γ' 沉淀相中富集的一个重要因素, 并且发现稀土元素可能会阻碍 Cr、Mo 等其他 γ 相形成元素的扩散。

4.2 研究界面元素偏析

利用三维原子探针研究可以很好地研究 γ/γ' 界面处的元素分布, Ai 等人^[133]研究了 Mo 代 W 对热处理第二代镍基单晶高温合金中合金元素 γ/γ' 分配行为的影响。发现稀土元素、Cr、Co 和 Mo 元素倾向于分布在 γ 相中, 而 Al、Ta 和 W 元素倾向于分布在 γ' 相中。Mo 代 W 明显增加了 γ 相中的稀土含量。同时, 随着单晶合金中 Mo+Cr 含量的增加, γ 相中 Re 含量增加, 而 γ' 相中 Re 含量则随着 W+Ta 含量的增加而降低。此外, W 和 Mo 元素的分配比与单晶高温合金中的 Ta 含量呈正相关, 而 Ta 元素的分配比与单晶高温合金中的 Ta/Al 比值呈负相关。除了 γ/γ' 界面的元素分布, 还有一些特殊界面值得研究, 如位错处、小角度晶界处等^[51,134-135], Kontis 等人^[134]通过 APT 揭示了位错处溶质 Cr 和 Co 的存在, 如图 12 所示, 证实了通过管道扩散沿位错扩散的假设: 在蠕变变形下, 合金中产生位错并通过垂直于载荷轴的 γ 基体通道移动 (图 12a); 位错在垂直于载荷轴的 γ/γ' 界面处被阻塞, 形成界面位错网络 (图 12b); 在该阶段, 来自平行于载荷轴的 γ 通道中的 Cr 和 Co, 被吸附到界面位错网络中 (图 12c); 这些局部元素不均匀分布导致了蠕变过程中 γ' 相的粗化 (图 12d)。Wang 等人^[135]通过 APT 定量测定了 P 元素在 $M_{23}C_6/\gamma$ 相界面和晶界上的分布 (图 13), Ni、Fe、Cr、Ti、C 和 P 原子在重建的三维原子探针图中如图 13a 所示, 图 13b 可以清楚地看到界面处存在富 P 层, 这是首次在 $\gamma/M_{23}C_6$ 界面观察到 P 的偏析。

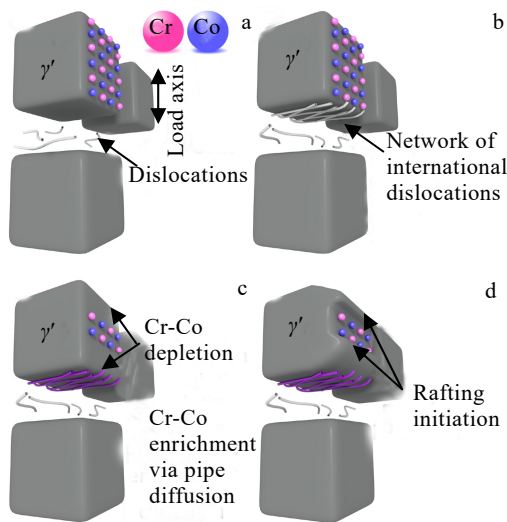


图 12 位错处 Cr 和 Co 的偏析

Fig.12 Segregation of chromium and cobalt to dislocations, particularly at interfacial dislocations: (a) dislocations generated at γ matrix channels perpendicular to load axis, (b) network of interfacial dislocations at γ/γ' interface perpendicular to load axis as plastic deformation continues, (c) network of interfacial dislocations facilitates the diffusion of chromium and cobalt from the γ matrix channels parallel to the load axis via pipe diffusion, resulting in chromium and cobalt depletion there and higher solubility in nickel, (d) local chemical inhomogeneities trigger the destabilisation of the γ/γ' interface parallel to load axis and initiates the directional coarsening of γ' precipitate^[134]

4.3 研究特征元素作用

从第 2 代单晶高温合金开始添加稀土元素, 稀土元素的添加明显提高合金的耐热温度, Zhang 等人^[136]

通过对不同稀土含量和不同时效温度的合金研究, 发现稀土偏析与稀土含量无关, 但与温度相关, 这对理解稀土对镍基高温合金中 γ' 相生长的影响提供了一个新的视角, 有利于改善 γ/γ' 组织稳定性与高性能高温合金的设计。除了稀土元素, 该团队^[137]又通过 APT 和理论计算相结合, 研究了镍基单晶高温合金中钨 (W) 在 γ/γ' 界面上的分布, W 在长期热暴露期间表现出反分配行为, 从 γ 基体分配到 γ' 相, 改变了晶格错配度, 同时发现元素偏析表现出对弹性应变能的高度依赖性, 认为界面偏析的驱动力是弹性应变能释放导致的(图 14)。Ru 元素的加入可以抑制合金中 TCP 相的形成, Yang 等人^[138]通过 APT 发现 Ru 的加入既没有改变 γ' 相的形态和体积分数, 也没有改变 γ 和 γ' 相之间的界面结构和合金元素的分配系数。

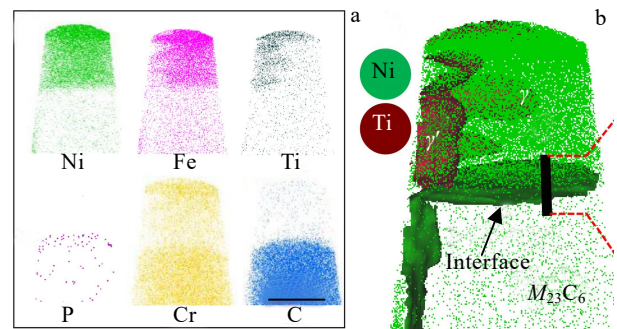
图 13 $M_{23}C_6/\gamma$ 界面处重建的原子探针图

Fig.13 Reconstructed three-dimensional atom probe maps (a), APT reconstruction showing the intergranular $M_{23}C_6$, γ' and γ with isosurfaces at 5 at% Ti and 10 at% Ni, and the local distribution of Ni (b) (2D APT reconstruction showing P around $\gamma/M_{23}C_6$ carbide interface from the small box, 3 nm×3 nm×10 nm)^[135]

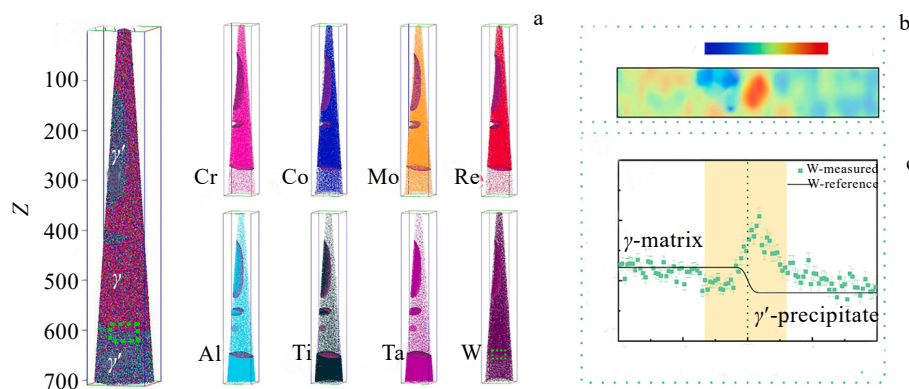


图 14 样品的 APT 重建

Fig.14 3D APT reconstruction of the SHT sample (the γ/γ' interface for investigation was marked by a green border) (a), 2D map project for W in the close-up (b), and 1D concentration of W across γ/γ' interface (c)^[137]

综上, 三维原子探针在镍基单晶高温合金中的应用主要是研究 γ/γ' 两相及界面处元素偏析情况, 但目前很少发现有关通过三维元素探针研究合金中 TCP 相特征的研究, TCP 相作为合金中的有害相, 有必要通过从原子尺度对其定量表征分析, 从而反推优化合金成分及制备工艺等。

5 新型合金的合金化设计展望

镍基单晶高温合金经过几十年的发展, 在合金化设计方面已经取得了重要进展, 合金化设计决定了合金的性能, 但关于镍基单晶高温合金元素的理论和设计工作仍有很多未解决的问题, 随着材料基因工程的发展, 在今后的设计工作中, 可从以下几个方面重点研究:

1) 研究合金元素对组织特征的影响规律和偏析行为, 明确合金元素之间的交互作用, 研究各种元素对热力学参数的影响, 进而精确控制元素的选择和比例, 避免合金在服役过程中 TCP 相的析出, 提高合金的组织稳定性和高温性能。

2) 完善数据库及模型的建立, 基于 CALPHAD、第一性原理、机器学习等方法揭示合金成分、组织和性能之间的复杂关系, 并且预测合金的寿命, 以此指导合金化设计, 加速新型合金的开发。

3) 借助并发展更高端的表征技术, 从原子尺度(高分辨率透射电子显微镜和原子探针断层扫描)到部件尺寸(光学和电子显微镜技术和断层扫描)对材料进行系统表征, 通过高通量表征技术, 建立成分-微观结构-性能之间的关系。

4) 在合金化设计时, 不仅要考虑强度和抗蠕变性能, 同时要综合考虑高温疲劳、腐蚀等性能, 开发综合性能优异的新型镍基单晶高温合金。

参考文献 References

- [1] Günen A, Keddarn M, Alkan S *et al.* *Materials Characterization*[J], 2022, 186: 111778
- [2] Liu P, Huang H Y, Jiang X *et al.* *Acta Materialia*[J], 2022, 235: 118101
- [3] Shi Zhenxue(史振学), Liu Shizhong(刘世忠), Yue Xiaodai(岳晓岱) *et al.* *Rare Metal Materials And Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2023, 52(6): 1977
- [4] Liu Yongchang(刘永长), Zhang Hongjun(张宏军), Guo Qianying(郭倩颖) *et al.* *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2018, 54(11): 1653
- [5] Kunal, Rao P S, Khan M Y *et al.* *Materials Today: Proceedings*[J], 2022, 62: 3707
- [6] De Cicco H, Luppo M I, Griboaldo L M *et al.* *Materials*

Characterization[J], 2004, 52(2): 85

- [7] Huang Y S, Wang X G, Cui C Y *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2020, 773: 138886
- [8] Lu S, Antonov S, Xue F *et al.* *Acta Materialia*[J], 2021, 215: 117099
- [9] Zhao Y S, Zhang Y H, Zhang Y *et al.* *Progress in Natural Science Materials International*[J], 2021, 641(5): 641
- [10] Kovarik L, Unocic R R, Li J *et al.* *Progress in Materials Science*[J], 2009, 54(6): 839
- [11] Wu Y T, Li C, Xia X C *et al.* *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2021, 67: 95
- [12] Lu F, Antonov S, Lu S *et al.* *Acta Materialia*[J], 2022, 233: 117979
- [13] Wu R H, Zhao Y S, Yin Q *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2021, 855: 157355
- [14] Zhang Z G, Khong J C, Koe B *et al.* *Scripta Materialia*[J], 2021, 193: 71
- [15] Ding Q Q, Bei H B, Yao X *et al.* *Applied Materials Today*[J], 2021, 23: 101061
- [16] Guo Jianting(郭建亭). *High Temperature Alloy Materials Science*(高温合金材料科学)[M]. Beijing: Science Press, 2010
- [17] Li Jiarong(李嘉荣), Xiong Jichun(熊继春), Tang Dingzhong(唐定中). *Advanced High Temperature Structural Materials and Technologies*(先进高温结构材料与技术)[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2012
- [18] Park J U, Jun S Y, Lee B H *et al.* *Additive Manufacturing*[J], 2022, 52: 102680
- [19] Jangali Satish G, Gaitonde V N, Kulkarni V N. *Materials Today: Proceedings*[J], 2021, 44: 1448
- [20] Xiang Sisi(向思思). *Study of Secondary γ' Precipitates and Carbides of a Second Generation Single Crystal Superalloy*(二代单晶高温合金中二次 γ' 沉淀相和碳化物的研究)[D]. Beijing: Beijing University of Technology, 2019
- [21] Takebe Y, Yokokawa T, Kobayashi T *et al.* *Journal of the Japan Institute of Metals*[J], 2015, 79(4): 227
- [22] Zhang Longfei(张龙飞), Jiang Liang(江亮), Zhou Kechao(周科朝) *et al.* *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2022, 32(3): 630
- [23] Harris K, Erickson G L, Sikkenga S L *et al.* *Journal of Materials Engineering and Performance*[J], 1993, 2(4): 481
- [24] Walston S, Cetel A, Mac K R *et al.* *Proceedings of the International Symposium on Superalloys*[C]. Champion, PA: Glenn Research Center, 2004: 15
- [25] Reed R C, Zhu Z, Sato A *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2016, 667: 261

- [26] Xu J H, Li L F, Liu X G *et al. Materials Characterization*[J], 2022, 187: 111857
- [27] Wu Shengchuan(吴圣川), Wu Zhengkai(吴正凯), Kang Guozheng(康国政) *et al. Journal of Mechanical Engineering*(机械工程学报)[J], 2021, 57(16): 37
- [28] Hu R, Jin S B, Sha G. *Progress in Materials Science*[J], 2022, 123: 100854
- [29] Xia W S, Zhao X B, Yue L *et al. Journal of Materials Science & Technology*[J], 2020, 44: 76
- [30] Long H B, Liu Y N, Mao S C *et al. Intermetallics*[J], 2018, 94: 55
- [31] Xu B, Yin H Q, Jiang X *et al. Computational Materials Science*[J], 2022, 202: 111021
- [32] Sun Xiaofeng(孙晓峰), Jin Tao(金涛), Zhou Yizhou(周亦胄) *et al. Materials China*(中国材料进展)[J], 2012, 31: 1
- [33] Smith T M, Esser B D, Antolin N *et al. Acta Materialia*[J], 2015, 100: 19
- [34] Blavette D, Caron P, Khan T. *The Minerals, Metals and Materials Society*[J], 1988, 88: 305
- [35] Ge L, Zhang X N, Guo W G *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2022, 911: 164989
- [36] Song W, Wang X, Li J G *et al. Journal of Materials Science & Technology*[J], 2021, 89: 16
- [37] Hao J H, Jing X G, Liu B *et al. Journal of Materials Research and Technology*[J], 2022, 18: 4930
- [38] Nathal M V. *Metallurgical Transactions A*[J], 1987, 18(11): 1961
- [39] Luo L, Ru Y, Ma Y *et al. Materials Science And Engineering A*[J], 2022, 832: 142494
- [40] Zhang Z W, Fu Q, Wang J *et al. International Journal of Solids and Structures*[J], 2021, 228: 111128
- [41] Meid C, Eggeler M, Watermeyer P *et al. Acta Materialia*[J], 2019, 168: 343
- [42] Giese S, Bezold A, Pröbstle M *et al. Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*[J], 2020, 51(12): 6195
- [43] Menou E, Rame J, Desgranges C *et al. Computational Materials Science*[J], 2019, 170: 109194
- [44] Ai C, Xi L G, Wang B *et al. Intermetallics*[J], 2020, 125: 106896
- [45] Chen J Y, Feng Q, Cao L M *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2011, 528: 3791
- [46] Zhao P, Xie G, Chen C J *et al. Acta Materialia*[J], 2022, 236: 118109
- [47] Wang Y X, Zhao M X, Li Z *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2022, 900: 163286
- [48] Sun J X, Liu J L, Chen C *et al. Materials Characterization*[J], 2022, 186: 111794
- [49] Moverare J J, Johansson S, Reed R C. *Acta Materialia*[J], 2009, 57: 2266
- [50] Thome P, Medghalchi S, Frenzel J *et al. Ultramicroscopy*[J], 2019, 206: 112817
- [51] He J Y, Scholz F, Horst O M *et al. Scripta Materialia*[J], 2020, 185: 88
- [52] Wang L, Wang D, Liu T *et al. Materials Characterization*[J], 2015, 104: 81
- [53] Chen Q Z, Jones N, Knowles D M. *Acta Materialia*[J], 2002, 50(5): 1095
- [54] Al-Jarba K A, Fuchs G E. *Materials Science and Engineering A*[J], 2004, 373: 255
- [55] Tin S, Pollock T M. *Materials Science and Engineering A*[J], 2003, 348(1-2): 111
- [56] Long H B, Mao S C, Liu Y N *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2018, 743: 203
- [57] Liu S L, Yang H J. *Materials Today Communications*[J], 2022, 31: 103296
- [58] Cui C T, Gu Y, Harada H *et al. Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*[J], 2005, 36(11): 2921
- [59] Yin B, Xie G, Lou L H *et al. Scripta Materialia*[J], 2019, 173: 1
- [60] Xin T Z, Tang S, Ji F *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2015, 641: 208
- [61] Wang X G, Liu J L, Jin T *et al. Materials & Design*[J], 2014, 63: 286
- [62] Tan Meilin(谭梅林), Wang Changshuai(王长帅), Guo Yong'an(郭永安) *et al. Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2014, 50(10): 1260
- [63] Abbasi M, Kim D I, Shim J H *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2016, 658: 210
- [64] Zhao Y S, Zhang J, Luo Y S *et al. Acta Materialia*[J], 2019, 176: 109
- [65] Al-Jarba K A, Fuchs G E. *Materials Science and Engineering A*[J], 2019, 760: 287
- [66] Zhao Y S, Zhang J, Luo Y S *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2016, 672: 143
- [67] Conduit B D, Jones N G, Stone H J *et al. Materials & Design*[J], 2017, 131: 358
- [68] Long Haibo(龙海波). *The Microstructure Evolution and Regulation of Ni-based Single Crystal Superalloy During High Temperature and Low Stress Creep Conditions*(镍基单

- 晶高温合金在高温低应力蠕变条件下微观组织的演变和调控[D]. Beijing: Beijing University of Technology, 2019
- [69] Barrows R G, Newkirk J B. *Metallurgical Transactions*[J], 1972, 3(11): 2889
- [70] Rideout S, Manly W D, Kamen E L *et al. Journal of Materials*[J], 1951, 3(10): 872
- [71] Barrows R G, Newkirk J B. *Metallurgical Transactions A*[J], 1972, 3: 2889
- [72] Morinaga M, Yukawa N, Adachi H *et al. Superalloys*[C]. Pittsburgh, PA: The Minerals, Metals and Materials Society, 2012: 523
- [73] Zhang Jishan(张济山), Cui Hua(崔 华), Huang Zhuangqi(胡壮麒). *Materials Science & Engineering*(材料科学与工程)[J], 1993, 3: 1
- [74] Pyczak F, Mughrabi H. *Intermetallics and Superalloys*[M]. New York: Wiley, 2006: 47
- [75] Suárez O P, Fries S G, Lopez G I *et al. Materials & Design*[J], 2022, 217: 110593
- [76] Xu B, Yin H Q, Jiang X *et al. Materials Today Communications*[J], 2022, 30: 103164
- [77] Wilson A S. *Energy Materials*[J], 2016, 4: 1108
- [78] Crudden D J, Babak R. *Metallurgical & Materials Transactions A*[J], 2013, 44(5): 2418
- [79] Chen J B, Huo Q Y, Chen J Y *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2021, 799: 140163
- [80] Zhang L F, Huang Z W, Pan Y M *et al. Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*[J], 2019, 27: 065002
- [81] Sun X Y, Zhang L F, Pan Y M *et al. Corrosion Science*[J], 2020, 162: 108216
- [82] Zhang L F, Huang Z W, Jiang L *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2019, 744: 481
- [83] Reed R C, Tao T, Warnken N. *Acta Materialia*[J], 2009, 57(19): 5898
- [84] Wang Xin(王 薪), Zhu Lilong(朱礼龙), Fang Jiao(方 姣) *et al. Science & Technology Review*(科技导报)[J], 2015, 33(10): 79
- [85] Zhao J C, Zheng X, Cahill D G. *Materials Today*[J], 2005, 8(10): 28
- [86] Zhao J C. *Journal of Materials Science*[J], 2004, 39(12): 3913
- [87] Zhao J C. *Advanced Engineering Materials*[J], 2001, 3: 143
- [88] Campbell C E, Zhao J C, Henry M F. *Materials Science and Engineering A*[J], 2005, 407(1-2): 135
- [89] Zhu L L, Qi H Y, Jiang L *et al. Intermetallics*[J], 2015, 64: 86
- [90] Liu F, Wang Z X, Wang Z *et al. Materials Today Communications*[J], 2020, 24: 101018
- [91] Wang Z, Zhang L N, Li W F *et al. Scripta Materialia*[J], 2020, 178: 134
- [92] Zhong J, Chen W M, Zhang L J. *Calphad*[J], 2018, 60: 177
- [93] Wei B S, Lin Y, Huang Z W *et al. Acta Materialia*[J], 2022, 240: 118336
- [94] Santos E C, Kida K, Carroll P *et al. Advanced Materials Research*[J], 2011, 154-155: 1405
- [95] Zhang D S, Liu W, Li Y X *et al. Nature Communications*[J], 2023, 14: 2961
- [96] Wang R, Wang J, Cao T W *et al. Additive Manufacturing*[J], 2023, 61: 103363
- [97] Su Yanjing(宿彦京), Fu Huadong(付华栋), Bai Yang(白 洋) *et al. Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2020, 56(10): 1313
- [98] Wen Z H, Hu Y L, Chen W M *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2022, 896: 163061
- [99] Dao M, Chollacoop N, Van Vliet K J *et al. Acta Materialia*[J], 2001, 49(19): 3899
- [100] Wen Z H, Wang Y Z, Ling J F *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2021, 876: 160150
- [101] Zarnetta R, Kneip S, Somsen C *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2011, 528(21): 6552
- [102] Guan Hongda(关洪达), Li Caiju(李才巨), GaoPeng(高 鹏) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2019, 48(12): 4131
- [103] Li B, Brody H D, Black D R *et al. Journal of Physics D: Applied Physics*[J], 2006, 39(20): 4450
- [104] Biermann H, Ungár T, Von Grossmann B *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2004, 387-389: 918
- [105] Napolitano R E, Schaefer R J. *Journal of Materials Science*[J], 2000, 35: 1641
- [106] Royer A, Bastie P, Veron M. *Acta Materialia*[J], 1998, 46(15): 5357
- [107] Hussein N S, Kumah D P, Yi J Z *et al. Acta Materialia*[J], 2008, 56(17): 4715
- [108] Liu X G, Wang L, Lou L H *et al. Journal of Materials Science & Technology*[J], 2015, 31: 143
- [109] Naragani D P, Shade P A, Kenesei P *et al. Acta Materialia*[J], 2019, 179: 342
- [110] Zhu Q, Wang C J, Qin H Y *et al. Materials Characterization*[J], 2019, 156: 109875
- [111] Jiménez M, Ludwig W, Gonzalez D *et al. Scripta Materialia*[J], 2019, 162: 261

- [112] Collins D M, D'Souza N, Panwisawas C. *Scripta Materialia*[J], 2017, 131: 103
- [113] Collins D M, D'Souza N, Panwisawas C *et al. Acta Materialia* [J], 2020, 200: 959
- [114] Zhang Z W, Feng Y F, Tan Q *et al. Materials & Design*[J], 2019, 166: 107603
- [115] Jaladurgam N R, Kabra S, Colliander M H. *Materials & Design*[J], 2021, 209: 109954
- [116] Huang S Y, An K, Gao Y *et al. Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2018, 49: 740
- [117] Chowdhury A, Kautz E, Yener B *et al. Computational Materials Science*[J], 2016, 123: 176
- [118] Kondo R, Yamakawa S, Masuoka Y *et al. Acta Materialia*[J], 2017, 141: 29
- [119] Taylor C D, Tossey B M. *Materials Degradation*[J], 2021, 5: 38
- [120] Venkatesh V, Rack H J. *International Journal of Fatigue*[J], 1999, 21(3): 225
- [121] Liu Y, Wu J M, Wang Z C *et al. Acta Materialia*[J], 2020, 195: 454
- [122] Han H Y, Li W D, Antonov S *et al. Computational Materials Science*[J], 2022, 205: 111229
- [123] Fu J B, Wang C C, Matero C G *et al. Materials China*[J], 2023, 42: 722
- [124] Shen C G, Wang C C, Wei X L *et al. Acta Materialia*[J], 2019, 179: 201
- [125] Huang Y Y, Liu J D, Zhu C W *et al. Computational Materials Science*[J], 2023, 227: 112283
- [126] Yegorov I, Dower P M. *Applied Mathematics & Optimization*[J], 2018, 83: 1
- [127] Yoo Y S, Jo C Y, Jones C N. *Materials Science and Engineering A*[J], 2002, 336: 22
- [128] Xu B, Yin H Q, Jiang X *et al. Journal of Materials Science & Technology*[J], 2023, 155: 175
- [129] Lian Z H, Li M J, Lu W C. *International Journal of Fatigue*[J], 2022, 157: 106716
- [130] Tan L, Yang X G, Shi D Q *et al. Engineering Fracture Mechanics*[J], 2022, 275: 108813
- [131] Bagot P A J, Silk O B W, Douglas J O *et al. Acta Materialia*[J], 2017, 125: 156
- [132] Qu P F, Yang W C, Qin J R *et al. Intermetallics*[J], 2020, 119: 106725
- [133] Ai C, Li Q, Zhang J *et al. Intermetallics*[J], 2021, 134: 107198
- [134] Kontis P, Li Z M, Collins D M *et al. Scripta Materialia*[J], 2018, 145: 76
- [135] Wang C S, Wu Y S, Li H *et al. Materials Letters*[J], 2022, 313: 131727
- [136] Zhang J C, Huang T W, Lu F *et al. Scripta Materialia*[J], 2021, 204: 114131
- [137] Zhang J C, Lu F, Zhang C *et al. Vacuum*[J], 2022, 197: 110863
- [138] Yang W C, Liu C, Qu P F *et al. Materials Characterization*[J], 2022, 186: 11180

Development Trend of Nickel-Based Single Crystal Superalloys: Alloy Design Driven by New Research Technology

Cui Zhuang¹, Liu Manping¹, Zeng Ying², Ma Hui¹, Sun Shaochun¹, Zhao Guoping¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

(2. School of Materials Science and Engineering, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031, China)

Abstract: Nickel-based single crystal superalloys are composed of various elements, each of which has a unique strengthening effect. It is difficult to realize the rapid development of new alloys by traditional alloying design methods such as “trial and error” and phase diagram calculation. The relationship between composition, organization, technology and properties can be quickly obtained by “material genome engineering”, which greatly improves the research and development rate of materials and reduces the production cost. The development trend of alloying design of nickel-based single crystal superalloys was briefly described, including the application of new research technologies such as high throughput preparation and characterization technology and machine learning in alloying design. The ability of atom probe tomography (APT) to quantitatively study the content and distribution of elements in the microstructure of alloys was also expounded. It is expected that this paper can provide ideas for alloying design of nickel-based single crystal superalloys.

Key words: single crystal superalloy; alloying; high-throughput; machine learning; atom probe tomograph

Corresponding author: Liu Manping, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, P. R. China, E-mail: manpingliu@ujs.edu.cn