添加 Ru 对镍基单晶高温合金组织的影响

杜云玲[1,2]，牛建平[2]，王新广[1]，刘金来[1]，刘纪德[1]，周亦胄[1]，金　涛[1]，孙晓峰[1]

(1. 中国科学院金属研究所，辽宁 沈阳 110016)

(2. 沈阳大学，辽宁 沈阳 110044)

摘　要：研究了添加 Ru 对镍基单晶高温合金铸态、热处理及长期时效组织的影响。结果表明：添加 Ru 导致合金的共晶含量升高、一次枝晶间距降低，固溶热处理困难。添加 Ru 后合金的层错能显著降低，基体中出现的扩展位错会阻碍后续位错的运动，有助于提高合金力学性能。1100 ℃长期时效时，添 Ru 加对筏化过程影响不显著，未改变 TCP 相的主要析出类型，但显著抑制了 TCP 相的析出；随时效时间的延长（如超过 500 h），添加 Ru 对 TCP 相的抑制作用减弱。

关键词：Ru；长期时效；TCP 相；镍基单晶高温合金

中图法分类号：TG113.1；TG146.1^{+}5　　**文献标识码**：A　　**文章编号**：1002-185X(2018)04-1248-06

镍基单晶高温合金由于具有优异的蠕变与疲劳抗力、良好的高温组织稳定性和使用可靠性以及良好的抗氧化腐蚀性能等而被广泛应用于制造航空发动机和地面燃气轮机涡轮叶片[1-3]。单晶高温合金优异的综合性能主要源于 γ'析出相（Ni_3Al，$L1_2$ 超晶格结构）的沉淀强化效应以及众多难熔元素（如 W、Mo、Ta 和 Re 等）的固溶强化效应。标准热处理之后，立方状的 γ'相均匀地镶嵌在 γ 基体中，并与基体成共格关系（$(111)_{\gamma}$∥$(111)_{\gamma'}$，$[100]_{\gamma}$∥$[100]_{\gamma'}$）[4]。然而，成共格关系的 γ 和 γ'两相结构在高温下并不稳定，γ'相会发生定向的粗化（或称筏化，rafting），发生粗化的方向与合金的错配应力以及外加应力有关[3]。

另外，难熔元素在镍基单晶高温合金中的含量不断增加，从第一代的 12.1%（质量分数）增加到第五代的 24.6%（Mo+W+Ta+Nb+Hf+Re+Ru）。虽然添加难熔元素可以同时强化 γ 和 γ'两相，但有些元素（如 Re 等）在提高合金力学性能的同时也会损害合金体系的稳定性，促进拓扑密排（topologically close-packed，TCP）相的析出[5-7]。为了稳定并强化合金体系，抑制 TCP 相析出，Ru 作为一个标志性元素被引入到镍基单晶高温合金体系中[8-10]。尽管 Ru 在高温合金中的作用已有诸多报道，但 Ru 对合金铸态、热处理态以及长期时效组织的影响仍存在诸多争议，因此，本实验主要研究添加 Ru 对合金组织的影响。

1　实　验

实验采用 3 种 Ru 含量不同的高 Re 镍基单晶高温合金作为研究对象，其成分如表 1 所示。由于 3 种合金在名义成分上除 Ru 含量不同之外其它元素含量一致，因此，在本研究中根据 Ru 含量的不同将 3 种实验合金分别命名为 0Ru、1.5Ru 和 3Ru 合金。采用定向凝固螺旋选晶法制备取向为[001]的单晶合金试棒，实验所采用的所有试棒偏离[001]取向均在 10°以内。由于 3 种合金的初熔点接近，因此对 3 种合金采用如下相同的热处理制度：1315 ℃/16 h + 1325 ℃/16 h + AC → 1100 ℃/4 h+AC→870 ℃/24 h+AC (AC: air cooling)。

从 3 种成分合金的铸态和热处理态试棒上切取长度为 2 mm 的试样，以制备金相样品；从热处理之后的 0Ru 和 3Ru 合金棒上分别切取 5 个长度约为 1.5~2 mm 的圆柱状试样，然后放入热处理炉中在 1100 ℃进行长期时效，保温时间分别为 100、200、500 和 1000 h。将铸态、热处理态、长期时效后的样品研磨、抛光后采用硫酸铜混合液（20 g $CuSO_4$+100 mL HCl+5 mL H_2SO_4+80 mL H_2O）在室温下腐蚀 3~5 s。利用 Leica 光学显微镜（optical microscope，OM）和 Inspect F50

表 1　3 种实验镍基单晶高温合金的名义成分

Table 1　Nominal chemical composition of the experimental superalloys (ω/%)

Alloy	Co	Al	Cr+Mo+W+Ta	Re	Ru	Ni
0Ru	12	6	19.4	5.4	0	Bal.
1.5Ru	12	6	19.4	5.4	1.5	Bal.
3Ru	12	6	19.4	5.4	3	Bal.

收稿日期：2017-04-15

基金项目：国家自然科学基金（51601192, 51671188, 51401210）；国家高技术研究发展计划（“863”计划）（2014AA041701）

作者简介：杜云玲，女，1986 年生，硕士生，沈阳大学，辽宁 沈阳 110044，电话：024-23971757，E-mail: 18640467381@126.com

场发射电子显微镜（field emission scanning electron microscope，FSEM）观察腐蚀之后的组织。利用 Image-Pro Plus 软件测量合金的铸态、热处理态组织参数，如共晶含量、一次枝晶间距、析出相大小、分布及体积分数等。利用线切割从热处理及长期时效后的样品上沿垂直于[001]方向切割厚度约为 600 μm 的薄片，然后机械研磨至 150 μm，接着手工研磨至 50 μm 以下并冲成直径为 3 mm 的小薄片。利用 Tenupol-5 电解双喷减薄仪双喷制备透射电镜（transmission electron microscope，TEM）样品。利用日本电子（JEOL）的 JEM2100 透射电子显微镜在 200 kV 电压下观察双喷减薄后的样品。

2　结果与讨论

2.1　添加 Ru 对合金铸态和热处理态组织的影响

0Ru、1.5Ru 和 3Ru 合金铸态和热处理态的枝晶组织照片如图 1 所示。图 1a、1b 和 1c 分别为 0Ru、1.5Ru 和 3Ru 合金的铸态组织，它们均成典型的[001]方向枝晶组织，其中颜色较深的区域为枝晶干组织，白亮的区域为最后凝固的枝晶间共晶组织。统计表明 0Ru、1.5Ru 和 3Ru 合金的共晶含量分别约为 5、7 和 10 vol%。一般认为添加 Ru 导致的合金元素在枝晶干和枝晶间分配系数的变化是含 Ru 合金共晶组织增加的主要原因。这一观察与 Liu 等[11]的研究结果一致，然而在 Feng 等[12]、Hobbs 等[13]以及 Kearsey 等[14]所研究的合金体系中，随着 Ru 的添加铸态组织中共晶的含量逐渐降低。出现这种差异的原因可能是由于所研究的合金体系中合金成分不同造成的，即合金中其它元素也会影响铸态组织中共晶的含量。

一次枝晶间距的测量方法有多种，本实验采用三角形法测量铸态组织中的一次枝晶间距，如图 1a 所示。三角形由连接 3 个相邻枝晶的中心而形成，三角形的边就对应于一次枝晶的间距 λ_1，其中 0Ru、1.5Ru 和 3Ru 合金对应的枝晶间距分别标注为 $\lambda_{1,0}$、$\lambda_{1,1.5}$ 和 $\lambda_{1,3}$。统计表明 0Ru、1.5Ru 和 3Ru 合金的一次枝晶间距分别为 310、290 和 280 μm。由此可知，随着 Ru 含量的增加，一次枝晶间距减小，共晶含量增加。Hunt[15]给出了一次枝晶间距的计算模型：

$$\lambda_1 = 2.83\left[m\left(k-1\right)D\Gamma\right]^{0.25} C_0^{0.25} V^{-0.25} G^{-0.5} \qquad (1)$$

其中，m 为液相线斜率，k 为溶质分配系数，D 为溶质液相扩散系数，Γ 为 Gibbs-Thomson 数，C_0 为溶质含量，V 为晶体生长速率，G 为温度梯度。从公式（1）可以看出，影响一次枝晶间距的因素众多。在本研究的合金体系中，添加 Ru 对合金的液相线 m 影响不大；而晶体生长速率 V 和温度梯度 G 主要取决于合金的凝固工艺条件，所以添加 Ru 对其影响亦不显著；然而添加 Ru 会增加原子间相互作用，导致溶质分配系数和元素扩散系数 D 显著降低。因此，总的来说添加 Ru 会导致一次枝晶间距减小。

由于 0Ru、1.5Ru 和 3Ru 合金中均含有大量的难熔元素，因此，即使经过 32 h 的高温固溶处理，3 种合金的枝晶干组织依然清晰可辨，如图 1d、1e 和 1f

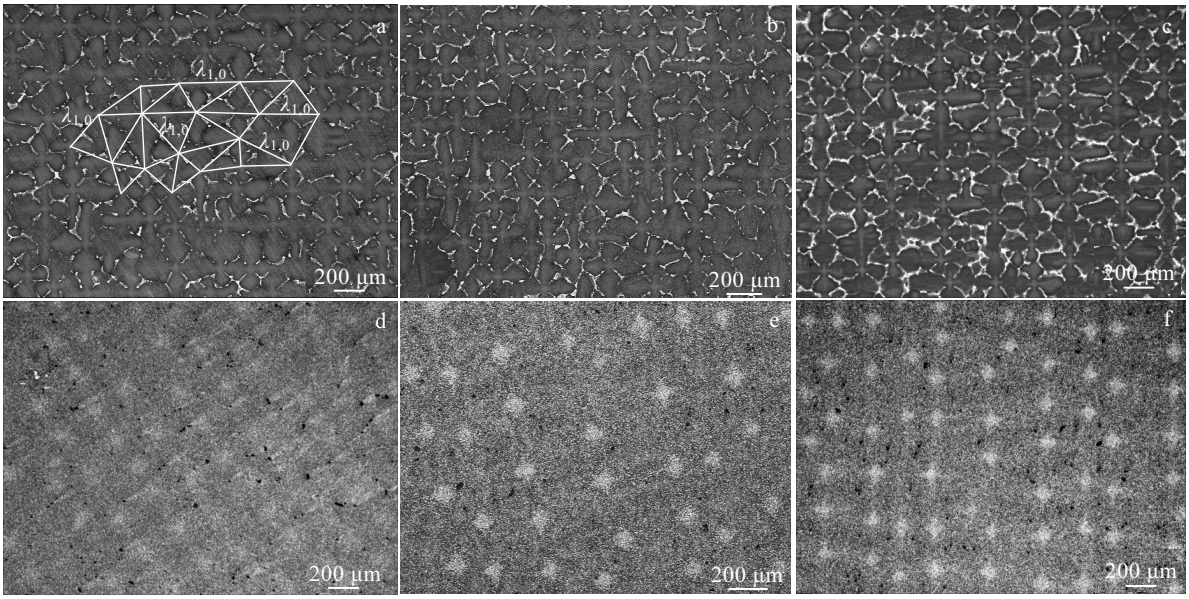

图 1　3 种 Ru 含量不同的镍基单晶高温合金的铸态和热处理态金相组织

Fig.1　Optical images of as-cast (a~c) and as-heat treated (d~f) metallographic microstructure of the three experimental single crystal superalloys: (a, d) 0Ru, (b, e) 1.5Ru, and (c, f) 3Ru

所示。从图 1 也可以看出，添加 Ru 导致合金均匀化固溶处理变得更加困难。一般来说，合金若不能完全均匀化，其力学性能将不能得到充分发挥，但是长时间的固溶热处理将会加快合金中铸造缺陷的演化，如铸造空洞的长大等，因此需选择合理的固溶时间。由于添加 Ru 后合金的变化趋势基本一致，因此接下来主要以 0Ru 和 3Ru 合金为例说明添加 Ru 对合金组织的影响。

评价合金组织的优劣包括很多方面，其中 γ'析出相的形貌、尺寸以及体积分数是几个很重要的参数。0Ru 和 3Ru 合金在热处理之后都析出了规则的 γ'相，如图 2a 和 2c 所示。图 3 为使用 IPP 软件对图 2a 和 2c 中 γ'相尺寸、体积分数以及大小分布等统计的结果。分析表明合金枝晶间组织（图 3b 和 3e）与枝晶干组织（图 3a 和 3d）差别不大，这表明两级长时间固溶热处理后合金的元素扩散相对比较理想。从图 3a（0Ru 合金）和 3d（3Ru 合金）枝晶干区域的统计结果可以看出，0Ru 合金枝晶干 γ'析出相的平均尺寸略小于 3Ru 合金，但 3Ru 合金的均匀性更高一些（从 FWHM 峰的半高宽可以得出此结论）。图 3b（0Ru 合金）和 3e（3Ru 合金）枝晶间区域的统计结果显示 0Ru 合金的析出相尺寸稍大于 3Ru 合金，其尺寸分布也不如 3Ru 合金均匀。将枝晶干和枝晶间的尺寸分布叠加可以得出 2 种合金总的 γ'析出相平均尺寸以及其均匀程度，如图 3c 和 3f 所示。2 种合金的 γ'析出相平均尺寸基本一致，均为 0.3 μm，但 3Ru 合金的析出相更加均匀。另外，对 2 种合金而言，γ'析出相的体积分数也基本一致（约为 70 vol%），γ 基体的宽度为 50~60 nm。由此可以看出添加 Ru 对 γ'相形貌、尺寸以及体积分数的影响不大。

虽然 γ 和 γ'相完全共格，但由于 γ 基体和 γ'析出相的晶格存在一定的错配，因此在 2 种合金的 γ/γ'界面均观察到界面位错（错配位错）的存在，如图 2b 和 2d 中箭头所示，但在 γ'相的内部并没有位错存在。需要特别指出的是，添加 Ru 显著降低了单晶合金 γ 基体的层错能，在热处理之后合金的基体中观察到层错的存在，如图 2d 中三角形所示。一般认为扩展位错按照以下方程式形成：

$$a/2\langle 110\rangle \rightarrow a/6\langle 121\rangle + SF + a/6\langle 211\rangle \qquad (2)$$

2.2　添加 Ru 对合金组织稳定性的影响

图 4 为 0Ru 和 3Ru 合金在 1100 ℃长期时效不同时间后的微观组织。从图 4 可以看出，时效 100 h 后 2 种合金枝晶间区域的 γ'相开始发生明显的筏化，但枝晶干区域的 γ'相依然保持立方形态（图 4a 和 4e）。时效时间超过 200 h，2 种合金均出现明显的筏化现象，且 γ 和 γ'相的宽度随着时效时间的延长而逐渐增加（图 4b~4d，4f~4h）。筏化发生的根本原因是由于 γ 和 γ'相在高温下没有达到热力学平衡导致的。一般认为筏化的发生对合金的力学性能不利，但关于筏化与力学性能之间的定量关系目前并没有相关的报道。另外，时效 200 h 后，0Ru 合金 γ 和 γ'相的宽度大于 3Ru 合金，表明添加 Ru 可能降低了其它元素的扩散速率。

从图 4 中可以看出，时效过程中另外一个比较明显的特征是 2 种合金中均有 TCP 相析出。时效时间低

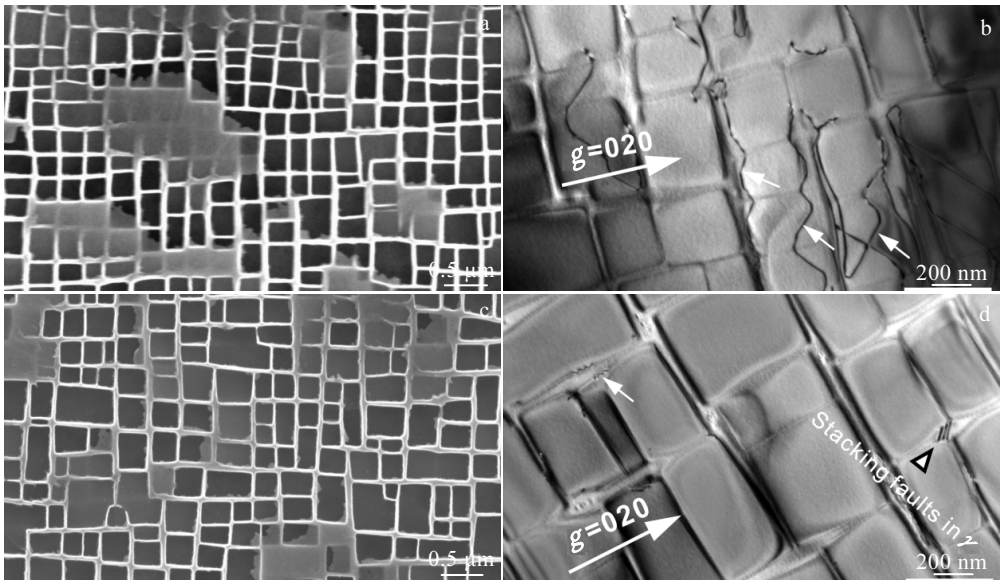

图 2　0Ru 和 3Ru 单晶合金热处理后的微观组织

Fig.2　SEM (a, c) and TEM (b, d) images of the two experimental single crystal superalloys after heat treatment: (a, b) 0Ru and (c, d) 3Ru

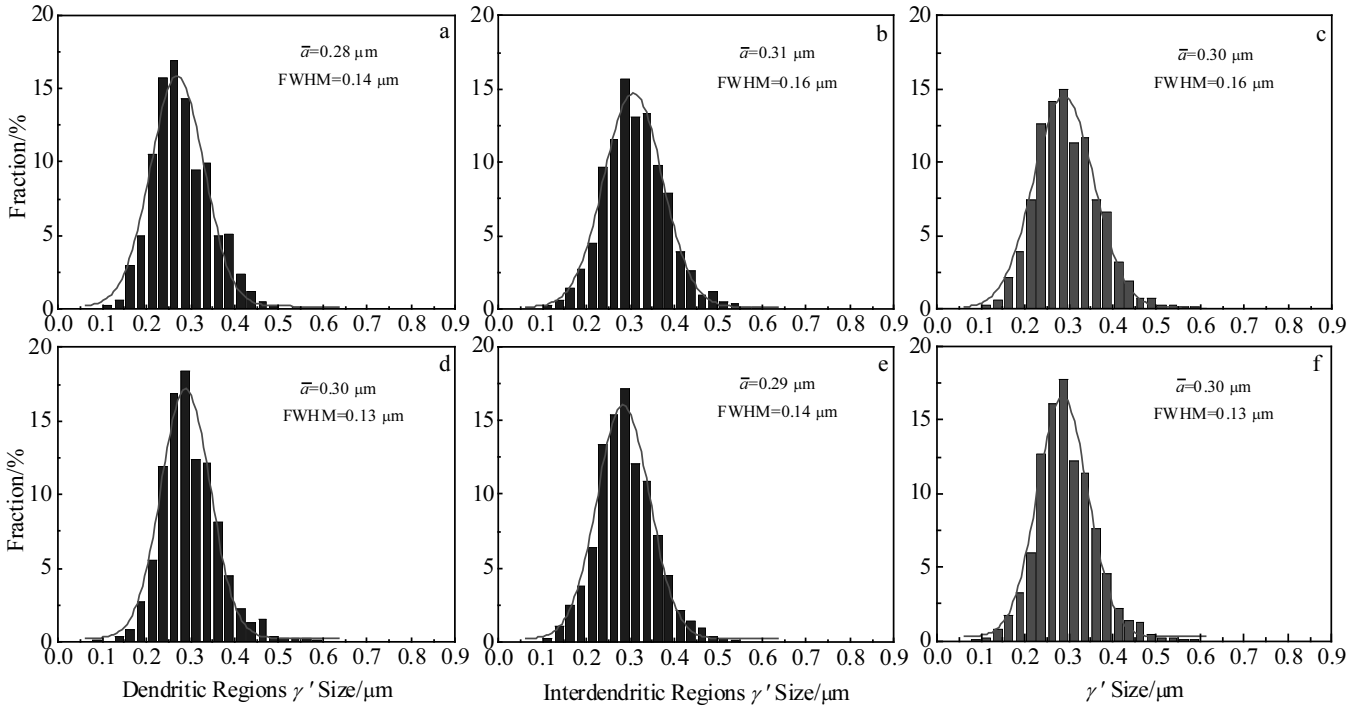

图 3　2 种合金 γ'析出相尺寸统计结果

Fig.3　Statistical results of the size of the γ' precipitates of 0Ru alloy (a~c) and 3Ru alloy (d~f): (a, d) dendritic regions, (b, e) interdendritic regions, and (c, f) average size of the dendritic and interdendritic regions

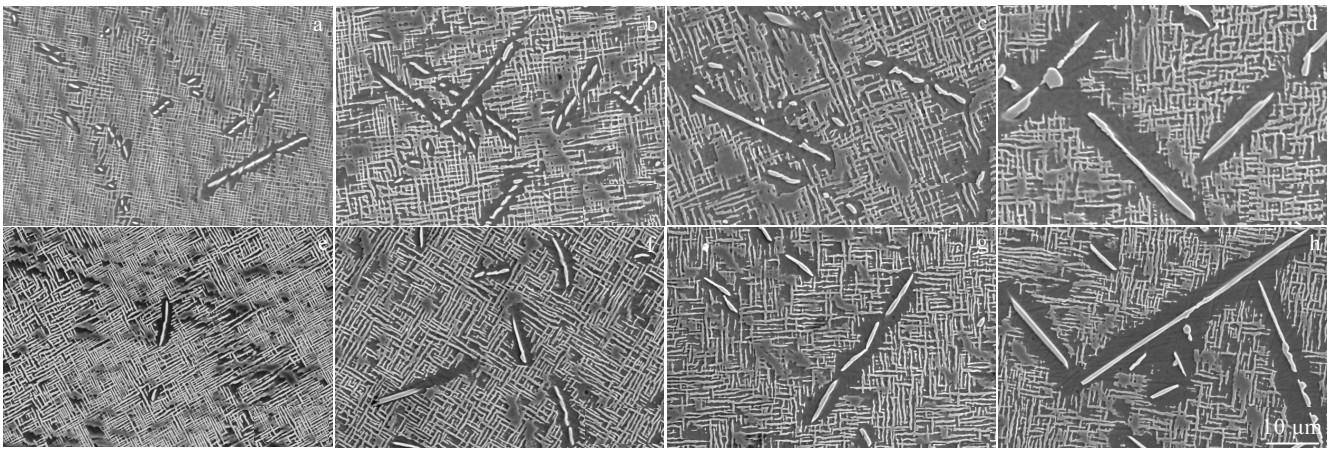

图 4　2 种镍基单晶合金在 1100 ℃时效不同时间后的微观组织

Fig.4　SEM images of 0Ru alloy (a~d) and 3Ru alloy (e~h) after long term aging at 1100 °C with different time: (a, e) 100 h, (b, f) 200 h, (c, g) 500 h, and (d, h) 1000 h

于 500 h 时，3Ru 合金中 TCP 相的数量明显少于 0Ru 合金，表明添加 Ru 有助于抑制 TCP 相形成。但随着时效时间的进一步延长，3Ru 合金中 TCP 相的数量和尺寸显著增加，Ru 的抑制作用减弱。TCP 相的析出一方面消耗大量的合金强化元素（如 Mo、Re 和 Cr 等），导致合金的 γ 基体和 γ'析出相强度降低。另一方面，由于 TCP 相具有拓扑密排结构，强度较高，塑性变形过程中位错难以切入，故在 TCP/γ'相界面容易造成应力集中，导致微裂纹形成，从而显著降低合金的寿命[16]。众所周知，Ru 作为第四代镍基单晶高温合金的标志性元素，其加入的最初目的就是抑制 TCP 相析出，稳定合金的组织体系[8-10]。从图 4 可知，在长期时效的过程中 Ru 对 TCP 相析出的抑制作用明显，但随着时效时间的延长，Ru 的抑制作用减弱，关于 Ru 的作用机

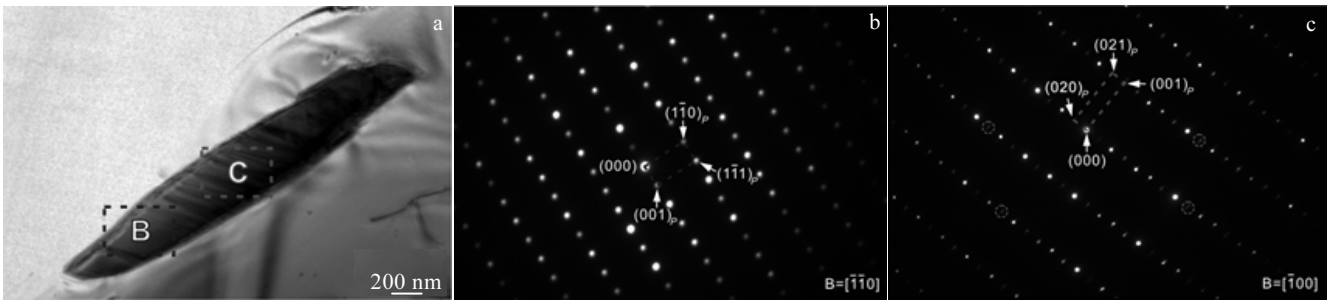

图 5　3Ru 合金 1100 ℃时效 200 h 后 TCP 相（P 相）的 TEM 照片及选区衍射斑点

Fig.5　Bright field TEM image of the rod-like TCP phase (P phase) (a) and the corresponding SAED patterns of the area “B” (b) and “C” (c) in Fig.5a in the 3Ru alloy after aging at 1100 °C for 200 h

理目前仍没有统一的观点。

邻近且取向一致的棒状TCP相在逐渐长大的过程中，首尾会相互连接，形成尺寸较大的 TCP 相并将 γ 基体和 γ'析出相隔断，如图 4 所示。棒状 TCP 相一般主要沿两个相互垂直的<110>方向（投影到（001）面）长大，表明 TCP 相与基体有固定的取向关系。图 5 为 3Ru 合金在 1100 ℃时效 200 h 后 TCP 相的 TEM 照片以及其选区衍射斑点。根据图 5b 和 5c 的分析可知，该 TCP 相为 P 相。从图 5a 的可以看出，棒状的 P 相内部存在大量的缺陷（主要为层错者孪晶），这一现象在衍射斑点上也有反映。例如，在图 5a 中“B”区域缺陷较少，与之对应的图 5b 中的衍射斑点没有被拉长或者“分裂”，而在“C”区域，由于存在大量的缺陷，P 相的衍射斑点沿[001]方向被拉长，如图 5c 中部分用圆圈表示的斑点。P 相在长大的过程中往往伴随着其它 TCP 相（如 R 和 γ 相）的共生，这些共生的 TCP 相一般从缺陷处形核并长大[17]，但是并不会完全取代基体 P 相。以上研究表明添加 Ru 并没有改变 TCP 相的析出类型，但是可以抑制 TCP 相的析出（如图 4 所示）。

2.3　Ru 的添加与组织演化

从 2.1~2.2 小节可以看出添加 Ru 对镍基单晶高温合金组织演化有显著的影响。Ru 的添加导致合金共晶含量显著增加，一次枝晶间距减小（图 1），枝晶干中的难熔元素含量高于 0Ru 合金，导致合金的热处理变得困难。如果合金不能完全固溶热处理，那么合金的力学性能将不能完全发挥，但如 2.1 小节所述，长时间高温热处理会加速合金缺陷的演化，恶化合金组织。然而，添加 Ru 不仅可以显著降低合金 γ 基体的层错能（图 2）、提高合金基体的强度而且能有效抑制 TCP 的析出（图 4），这几方面的共同作用又可以提高合金组织稳定性并强化合金。另外，添加 Ru 也不仅改变了难熔元素在枝晶干和枝晶间的分配系数，而且使得 γ/γ'之间的错配度变得更负，这将有助于致密界面位错网格的形成，显著提高合金的蠕变性能[18]。总的来说，添加 Ru 显著影响了合金的微观组织结构，提高了合金的组织稳定性，因此，Ru 成为了第四代镍基单晶高温合金的标志性元素。

3　结　论

1) 添加 Ru 导致合金共晶含量升高、一次枝晶间距降低，合金固溶热处理变的困难。

2) 添加 Ru 显著降低合金的层错能，γ 基体中扩展位错的出现会阻碍合金塑性变形时后续位错的运动。

3) 添加 Ru 对合金筏化过程的影响不显著，且未改变 TCP 相的析出类型（主要为 P 相），但可以显著抑制 TCP 相的析出。随着时效时间的延长（如超过 500 h），添加 Ru 对 TCP 相的抑制作用减弱。

参考文献　　References

[1] Reed R C. *The Superalloys Fundamentals and Applications* [M]. New York: Cambridge University Press, 2006: 2

[2] 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(12): 1

[3] Nabarro F R N. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 1996, 27(3): 513

[4] Ma S, Carroll L, Pollock T M. *Acta Materialia*[J], 2007, 55(17): 5802

[5] Rae C M F, Reed R C. *Acta Materialia*[J], 2001, 49(19): 4113

[6] Tan X P, Liu J L, Jin T *et al. Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2012, 43(10): 3608

[7] Chen Jinyang(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], 2011, 40(12): 2111

[8] Tan X P, Liu J L, Jin T *et al. Materials Science and*

Engineering A[J], 2011, 528(29-30): 8381

[9] Jin Tao(金 涛), Zhou Yizhou(周亦胄), Wang Xinguang(王新广) *et al. Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2015, 51(10): 1153

[10] Wang X G, Liu J L, Jin T *et al. Materials and Design*[J], 2014, 63: 286

[11] Liu G, Liu L, Zhao X B *et al. Metallurgical and Materials Transactions A*[J] 2011, 42(9): 2733

[12] Feng Q, Nandy T K, Tin S *et al. Acta Materialia*[J], 2003, 51(1): 269

[13] Hobbs R A, Tin S, Rae C M F *et al. Superalloys 2004*[C]. Warrendale, PA: TMS, 2004: 819

[14] Kearsey R M, Beddoes J C, Jaansalu K M *et al. Superalloys 2004*[C]. Warrendale, PA: TMS, 2004: 801

[15] Hunt J D. *Solidification and Casting of Metals*[M]. London: The Metals Society, 1979: 1

[16] Wen Tao(温 涛), Li Jinguo(李金国), Liu Lirong(刘丽荣) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(2): 230

[17] Gao S, Liu Z Q, Li C F *et al. Acta Materialia*[J], 2016, 110: 268

[18] Zhang J X, Murakumo T, Koizumi Y *et al. Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2002, 33(12): 3741

Effects of Ru Addition on the Microstructures of the Ni-Based Single Crystal Superalloys

Du Yunling[1,2], Niu Jianping[2], Wang Xinguang[1], Liu Jinlai[1], Liu Jide[1], Zhou Yizhou[1], Jin Tao[1], Sun Xiaofeng [1]

(1. Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

(2. Shenyang University, Shenyang 110044, China)

Abstract: The effects of ruthenium (Ru) addition on the microstructures of Ni-based single crystal superalloys as-cast, post-heat treated and long term aged (at 1100 °C) were investigated by optical microscope (OM), scanning electron microscope (SEM) and transmission electron microscope (TEM). The results show that Ru addition increases the content of eutectic and reduces primary dendritic arm spacing. The solution heat treatment of the 3Ru alloy is more difficult. The stacking fault energy of the γ matrix obviously decreases after Ru addition, and the extended dislocations in the γ matrix may impede the movement of the following dislocations during plastic deformation and improve the mechanical properties significantly. During long term aging at 1100 °C, Ru addition has no significant effects on the rafting process, and does not change the main type of topologically close-packed (TCP) phase. However, the precipitation process of TCP phase is suppressed after Ru addition. As the aging time is prolonged, the suppression effect of Ru addition is weakened (over 500 h).

Key words: Ru; long term aging; TCP phase; Ni-based single crystal superalloys

Corresponding author: Wang Xinguang, Ph. D., Associate Researcher, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, P. R. China, Tel: 0086-24-83970809, E-mail: xgwang11b@imr.ac.cn