

# 高 Ru 和高 Cr 对镍基高温合金组织稳定性的影响

石立鹏 王万波 冯 强 王艳丽 陈国良

北京科技大学新金属材料国家重点实验室, 北京 100083

**摘 要** 在多组元的镍基高温合金中分别和同时加入高 Cr 和高 Ru, 经固溶处理后, 在 800~1100 °C 下进行 10~1300 h 时效处理, 观察组织并分析 Ru、Cr 以及二者交互作用对合金组织稳定性的影响. 结果表明: 在无 Cr 和 Ru 的合金中, 经过 1000 °C/1300 h 时效处理后无 TCP 相析出; 加入高 Cr 的合金仅 20 h 就在晶界发现了 TCP 相, 50 h 后在枝晶干出现 TCP 相; 在 1000 °C 时效, TCP 相比其他温度更易析出. 在同时加 Cr 和 Ru 的合金中, 经过 1000 °C/1000 h 时效后并未发现 TCP 相的析出. 这说明高含量的 Cr 促进了 TCP 相的形成, 而高 Ru 的添加在高 Cr 合金中也能有效地抑制 TCP 相的析出, 提高组织稳定性.

**关键词** 镍基高温合金; 钨; 铬; 组织稳定性

**分类号** TG 146.1<sup>+</sup>5; TG 132.3<sup>+</sup>2

## Effects of high Ru and high Cr on the microstructural stability of Ni-base superalloys

SHI Lipeng, WANG Wanbo, FENG Qiang, WANG Yanli, CHEN Guoliang

State Key Laboratory for Advanced Metals and Materials, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

**ABSTRACT** Four experimental multi-component Ni-base superalloys were designed to investigate the influence of high Ru and high Cr on the microstructural stability at high temperature. These alloys were solution-treated and then aged at 800–1100 °C for 10–1300 h. The experimental results showed that no TCP phases were found in the Ru-free or Cr-free alloy after aging at 1000 °C for 1300 h. For the alloy with high level of Cr addition, TCP phases were observed to precipitate along grain boundaries and in dendrite cores after 20 h and 50 h at 1000 °C, respectively; after aging at 1000 °C for 1000 h, no TCP phases were observed in the alloy with high levels of Cr and Ru additions. It is indicated that the high level of Cr addition promotes the precipitation of TCP phases, while high level of Ru addition efficiently lowers the propensity for the formation of TCP phases in the high Cr-containing alloy, and thus improve the microstructural stability.

**KEY WORDS** Ni-base superalloys; ruthenium; chromium; microstructural stability

镍基单晶高温合金由于具有良好的高温性能而成为先进航空发动机热端部件的首选材料. 镍基高温合金主要由基体  $\gamma$  (Ni) 相和强化相  $\gamma'$  ( $\text{Ni}_3\text{Al}$ ) 相两相组成, 另外还有碳化物和硼化物等二次相以及服役过程中析出的、有害的拓扑密排相 (TCP 相)<sup>[1]</sup>. 为了保持合金的组织稳定性, 第二、三代单晶高温合金在提高难熔金属元素的同时不得降低元素 Cr 的含量, Cr 含量的持续降低损害合金的抗氧化、抗腐蚀性能<sup>[2]</sup>. 在第四代镍基单晶高温合金中, 引入新的合金元素 Ru, 它能够提高镍基高温合

金的液相线温度<sup>[3]</sup>, 提高合金的高温蠕变性能和组织稳定性<sup>[4]</sup>. 与第三代单晶高温合金相似, 第四代单晶高温合金中 Cr 的质量分数仍然较低, 在 2%~4% 左右<sup>[4-6]</sup>. 目前, 国内外对高 Cr+Ru 高温合金的研究还非常有限. 本文在多组元的镍基高温合金中分别和同时加入高 Ru 和高 Cr, 研究 Ru、Cr 以及二者共同作用对合金组织稳定性的影响.

### 1 实验材料和方法

为了研究 Ru 和 Cr 对高温合金组织稳定性的

收稿日期: 2008-05-24 修回日期: 2008-07-26

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (No. 50671015); 教育部新世纪优秀人才支持计划资助项目 (No. NCET-06-0079)

作者简介: 石立鹏(1982-), 男, 硕士研究生; 冯 强(1969-), 男, 教授, 博士生导师, E-mail: qfeng@skl.ustb.edu.cn

影响,以多组元镍基合金 A 为基体合金,在合金 A 基础上加入质量分数为 6.7% 的 Cr 形成合金 B,加入质量分数为 5.7% 的 Ru 作为合金 C. 同时,为了探讨 Ru 和 Cr 的交互作用,在合金 A 中同时加入 6.7% Cr 和 5.7% Ru,作为合金 D. 四种合金的名义成分如表 1 所示.

表 1 实验合金的名义成分(质量分数)

Table 1 Nominal compositions of experimental alloys %								
合金	Al	Ta	W	Co	Re	Cr	Ru	Ni
A	6.0	8.0	3.0	7.2	4.5	0	0	余量
B	6.0	8.0	3.0	7.2	4.5	6.7	0	余量
C	6.0	8.0	3.0	7.2	4.5	0	5.7	余量
D	6.0	8.0	3.0	7.2	4.5	6.7	5.7	余量

合金在真空感应炉中进行熔炼,然后浇注到柱形坩埚中,形成直径约 75mm、重约 2.5kg 的合金锭(多晶合金). 光学显微镜和扫描电镜(SEM)的组织观察结果表明,未发现各实验合金存在宏观偏析. 四种合金 1300℃ 固溶处理 4~8h,空冷;在 1100℃ 时效 8h 后,空冷;然后在 800,900,1000 和 1100℃ 分别进行 10~1300h 时效,空冷. 在 SEM 背散射电子(BSE)成像模式下观察二次相的析出情况,并利用能谱(EDS)分析析出相的成分.

## 2 实验结果

合金 A (0Cr+0Ru) 分别在 800,900,1000 和 1100℃ 下进行了 20~1000h 的时效处理. 在各温度和各时间段,除  $\gamma+\gamma'$  两相组织外,均未发现有二次相析出. 另外,还对合金 A 进行了 1000℃/1300h 的长期时效. 图 1 为合金 A 在该热处理制度下的典型显微组织(背散射 SEM 照片),除有部分  $\gamma'$  相开始粗化外,在基体中并没有 TCP 相等二次相析出.

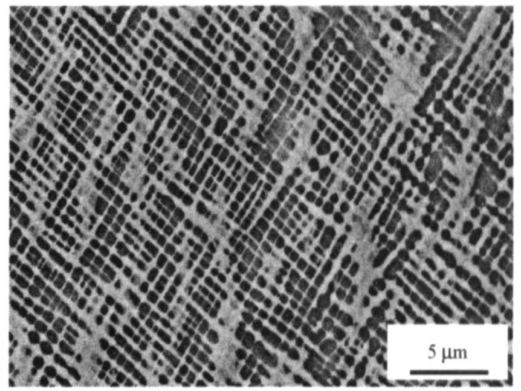


图 1 合金 A 经 1000℃/1300h 时效后的典型显微组织

Fig.1 Typical microstructure of Alloy A after heat treatment at 1000℃/1300h

合金 B (6.7%Cr+0Ru) 为高 Cr 合金,经 1000℃/20h 时效后,基体为  $\gamma+\gamma'$  两相组织. 除此之外,晶内无二次析出相,但沿晶界有块状相析出,在 BSE 成像模式下显示为白色衬度,如图 2(a) 所示. EDS 分析表明该析出相富含 Cr 和 Re 元素,其中 Re 的质量分数为 64% 左右,而 Cr 的质量分数为 16% 左右. 根据其形貌和成分特征判断<sup>[7-8]</sup>,该相应为 TCP 相. 随着时效时间的延长,晶界上析出的 TCP 相数量逐渐增多,50h 后在枝晶干处发现有针状析出相. EDS 分析表明该析出相成分与晶界处析出相成分基本相同,也应为 TCP 相. 当时效时间达到 1000h 时,枝晶干处针状 TCP 相明显增多和粗化,如图 2(b) 所示. 在该合金其他温度时效组织的观察中发现:在 800℃ 时效 50h 后,在晶界有 TCP 相的析出,而经 1000h 后在枝晶干处仍然没有 TCP 相等二次相的析出;在 900℃ 时效 40h 后,在晶界出现了 TCP 相,另外在此温度对该合金进行了 700h 的长期时效,除晶界处 TCP 相长大外,晶内无 TCP 相等二次相析出;在 1100℃ 时效,经过 50h,在晶界和枝晶干处均发现有 TCP 相析出.

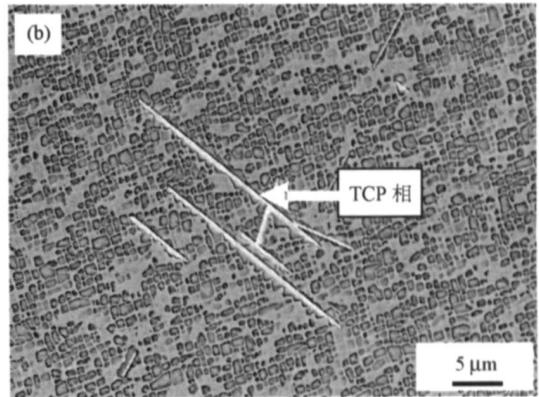
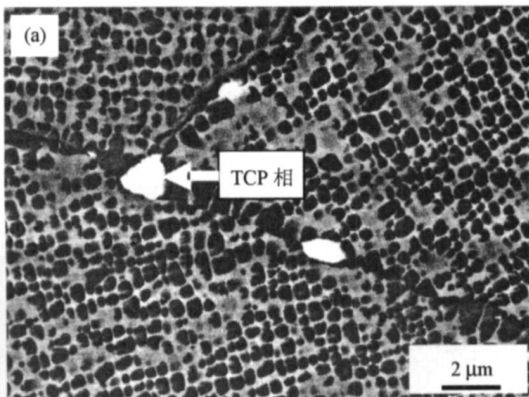


图 2 合金 B 时效后的典型显微组织. (a) 1000℃/20h; (b) 1000℃/1000h

Fig.2 Typical microstructures of Alloy B after heat treatment: (a) 1000℃/20h; (b) 1000℃/1000h

合金 C ( $0\text{Cr}+5.7\%\text{Ru}$ ) 经  $1000\text{ }^\circ\text{C}/50\text{ h}$  热处理后晶内除  $\gamma+\gamma'$  两相组织外, 无 TCP 等二次相的析出, 但在晶界出现了二次析出相, EDS 分析表明该相富含 Ru 和 Re. 根据相关研究报告<sup>[9]</sup>, 该相应为 hcp 结构的  $\delta$  相. 图 3(a) 为合金经  $1000\text{ }^\circ\text{C}/1000\text{ h}$  时效后的组织, 该图显示白色衬度颗粒  $\delta$  相在晶界析出, 但在枝晶干处仍未发现二次相析出. 另外, 对该合金进行了  $800\text{ }^\circ\text{C}/300\text{ h}$  的时效处理, 在晶界已经出现了富含 Ru 和 Re 的  $\delta$  相, 但枝晶干处直到  $1000\text{ h}$  也未出现二次析出相. 在  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  热处理到  $300\text{ h}$ , 在晶界和枝晶干处均未发现二次析出相, 但此时  $\gamma'$  相已经明显发生了粗化和长大, 形成不规则的形状.

合金 D ( $6.7\%\text{Cr}+5.7\%\text{Ru}$ ) 在  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  时效  $1000\text{ h}$  后, 在晶内除  $\gamma+\gamma'$  两相组织外始终没有

TCP 等二次相析出. 但在  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  时效  $100\text{ h}$  后, 晶界出现了二次相, EDS 分析表明该相富含 Ru、Re 和 Cr 元素, 也应为  $\delta$  相<sup>[9]</sup>.  $300\text{ h}$  后除了  $\delta$  相外, 还发现了另外一种相沿晶界析出. EDS 分析表明该析出相富含 Ru、Al 和 Ta, 且三种元素的原子含量比值呈现一定的规律, 几乎全都接近  $2:1:1$ . 根据以前的有关研究<sup>[10]</sup>, 认为该析出物应为  $L2_1$  结构的 Heusler 相, 即为  $\text{Ru}_2\text{AlTa}$ . 热处理  $700\text{ h}$  后, 未发现富含 Ru、Re 和 Cr 元素的  $\delta$  相; 但直到  $1000\text{ h}$ , Heusler 相仍然存在, 如图 3(b) 所示. 在对该合金进行  $800\text{ }^\circ\text{C}$  时效的过程中, 经  $700\text{ h}$  在枝晶干和晶界没有发现二次相的析出. 经  $1000\text{ h}$  的时效处理后, 在晶界处发现有二次相的析出, EDS 分析表明该相为富含 Cr、Re 和 Ru 元素的  $\delta$  相; 而枝晶干处始终无二次相的析出. 在  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  时效处理到  $300\text{ h}$ , 未发现有二次相的析出.

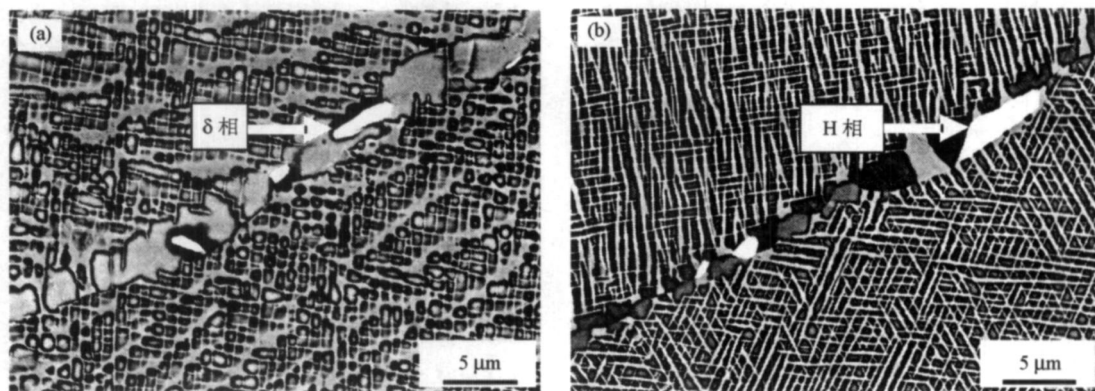


图3 经  $1000\text{ }^\circ\text{C}/1000\text{ h}$  时效后合金的典型显微组织. (a) 合金 C; (b) 合金 D

Fig.3 Typical microstructures of alloys after heat treatment at  $1000\text{ }^\circ\text{C}/1000\text{ h}$ : (a) Alloy C, (b) Alloy D

### 3 分析与讨论

难熔金属元素 (Mo、W、Re 和 Ta) 在合金的固溶强化、改善合金的高温力学性能方面具有重要作用. 从单晶高温合金的发展进程来看, 难熔金属元素的总量 (质量分数) 已从第一代单晶的  $14.6\%$  增加到第三代的  $20.7\%$  左右<sup>[2]</sup>, 但大量难熔元素的添加促进了 TCP 相的析出. TCP 相作为脆性相, 不仅成为合金服役过程中裂纹萌生和扩展的主要来源, 而且由于 TCP 相吸收了周围大量的难熔元素, 使基体的强化效果大大降低. 在镍基合金中, Cr 是有效的抗氧化和抗热腐蚀元素, 但也使 TCP 相的析出倾向性明显增加. 因此, Cr 的质量分数由第一代单晶中的  $10\%$  降至第三代的  $3\%$  左右, 但 Cr 含量的持续降低也损害了合金的抗氧化和抗热腐蚀性能<sup>[2]</sup>.

本课题设计的合金成分中无 Mo 元素, 难熔金属元素 Re+W+Ta 的质量分数为  $15.5\%$ , 介于第

二代和第三代单晶之间. 以  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  时效后的组织稳定性为例, 合金 A ( $0\text{Cr}+0\text{Ru}$ ) 在  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  时效到  $1300\text{ h}$  也未发现 TCP 相的析出. 当加入高 Cr 后, 合金 B ( $6.7\%\text{Cr}+0\text{Ru}$ ) 经  $20\text{ h}$  时效处理就在晶界发现了块状 TCP 相的析出;  $50\text{ h}$  时效后, 枝晶干处发现针状 TCP 相析出. 在此基础上加入高 Ru, 合金 D ( $6.7\%\text{Cr}+5.7\%\text{Ru}$ ) 时效处理到  $1000\text{ h}$ , 除在晶界发现 Heusler 相外, 在基体和晶界均未有 TCP 相析出. 由此可见, 高 Cr 的添加强烈促进了 TCP 相的析出; 而高 Ru 的添加提高了组织稳定性, 明显抑制了 TCP 相的析出. 需要指出的是, 已有报道了在镍基单晶高温合金中添加 Ru 元素抑制了 TCP 相的析出, 提高了合金的组织稳定性, 但这些合金中 Cr 的质量分数仅为  $2.5\%$  左右, 而 Ru 的质量分数也为  $2\%$  左右<sup>[11-12]</sup>. 在本研究中, 虽然合金 D 中 Cr 含量很高, 但高 Ru 的加入仍然使该合金具有良好的组织稳定性.

TCP 相的析出位置具有明显的择优倾向。本实验清楚表明 TCP 相首先在晶界析出, 然后在枝晶干析出。TCP 相在晶界析出, 主要原因是: (1) TCP 相在晶界处形核可以抵消部分晶界缺陷, 降低 TCP 相的形核功从而易于形核<sup>[13]</sup>; (2) 虽然 Re、W 等合金元素的扩散系数比较低, 但晶界提供了一个高扩散通道, 使 Re、W 等 TCP 相形成元素容易在晶界输运, 促进 TCP 相的形成。TCP 相在枝晶干析出, 主要是由合金元素的凝固偏析造成的<sup>[14]</sup>。在合金凝固过程中, Re、W 等难熔金属元素优先在枝晶干富集, 在热处理过程中由于 Re、W 扩散系数比较低, 这种成分偏析不能完全消除, 因而 TCP 相易在枝晶干上析出<sup>[15]</sup>。

## 4 结论

(1) 无 Cr 和 Ru 的合金在 1 000 °C 时效到 1 300 h, 未有 TCP 相等二次相的析出。高 Cr 的加入, 使合金经 20 h 和 50 h 时效后在晶界和枝晶干处有 TCP 相存在。在此基础上, 合金加入高 Ru, 经 1 000 °C 时效 1 000 h 在枝晶干仍未有 TCP 相的析出。

(2) 高 Cr 的添加显著促进了 TCP 相的析出, 加入高 Ru 明显抑制了高 Cr 合金中 TCP 相的析出, 改善了其组织稳定性。

(3) TCP 相易在晶界处形核并首先析出; 随后, TCP 相择优在枝晶干上析出, 这主要是由于难熔元素的成分偏析造成的。

(4) 与其他时效温度相比, 含高 Cr 无 Ru 的合金在 1 000~1 100 °C 时效时, TCP 相更容易析出。

**致谢** 感谢美国密西根大学的 T. M. Pollock 教授为本研究提供实验合金。

## 参 考 文 献

[1] Sims C T, Stoloff N S, Hagel W C. *Superalloys II*. New York: Wiley, 1987

[2] Hu Z Q, Liu L R, Jin T, et al. Development of the Ni-base single crystal superalloys. *Aero engines*, 2005, 31(3): 1

(胡壮麒, 刘丽荣, 金涛, 等. 镍基单晶高温合金的发展. 航空发动机, 2005, 31(3): 1)

[3] Feng Q, Nandy T K, Tin S, et al. Solidification of high-refractory ruthenium-containing superalloys. *Acta Mater*, 2003, 51(1): 269

[4] Walston S, Cetel A, MacKay R, et al. Joint development of a fourth generation single crystal superalloy // *Superalloys 2004*. Warrendale, 2004: 15

[5] Caron P. High  $\gamma'$  solvus new generation nickel-based superalloys for single crystal turbine blade applications // *Superalloys 2000*. Warrendale, 2000: 737

[6] Zhang J X, Murakumo T, Koizumi Y, et al. Interfacial dislocation networks strengthening a fourth-generation single-crystal TMS-138 superalloy. *Metall Mater Trans A*, 2002, 33(12): 3741

[7] Rae C M F, Reed R C. The precipitation of topologically close-packed phases in rhenium-containing superalloys. *Acta Mater*, 2001, 49(19): 4113

[8] Acharya M V, Fuchs G E. The effect of long-term thermal exposures on the microstructure and properties of CMSX-10 single crystal Ni-base superalloys. *Mater Sci Eng A*, 2004, 381(1/2): 143

[9] Feng Q, Nandy T K, Rowland L J, et al. New phases in Ru-containing single-crystal superalloys // *Superalloys 2004*. Warrendale, 2004: 769

[10] Feng Q, Nandy T K, Pollock T M. Observation of a Ru-rich Heusler phase in a multicomponent Ni-base superalloy. *Scripta Mater*, 2004, 50(6): 849

[11] Sato A, Harada H, Yokokawa T, et al. The effects of ruthenium on the phase stability of fourth generation Ni-base single crystal superalloys. *Scripta Mater*, 2006, 54(9): 1679

[12] Yeh A C, Tin S. Effects of Ru on the high-temperature phase stability of Ni-base single-crystal superalloys. *Metall Mater Trans A*, 2006, 37(9): 2621

[13] Yu Y N. *Principles of Metal Physics*. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2000  
(余永宁. 金属学原理. 北京: 冶金工业出版社, 2000)

[14] Tin S, Pollock T M, King W T. Carbon additions and grain defect formation in high refractory nickel-base single crystal superalloys // *Superalloys 2000*. Warrendale, 2000: 201

[15] Tin S and Pollock T M. Phase instabilities and carbon additions in single-crystal nickel-base superalloys. *Mater Sci Eng A*, 2003, 348(1/2): 111