



高温条件下 Ru 对镍基单晶合金元素 浓度分布及蠕变性能的影响

梁 爽, 赵凤芹, 刘智鑫

(营口理工学院 机械与动力工程系, 营口 115000)

摘 要: 对无 Ru 和 2%Ru 镍基单晶高温合金在高温条件下进行蠕变性能测试。采用三维原子探针技术分别对有无 Ru 合金在蠕变前/后各元素于 γ/γ' 两相的浓度分布进行测定。结果表明: 2%Ru 合金表现出了更好的高温蠕变性能, 在 1100 °C/137 MPa 条件下, 2%Ru 合金的蠕变寿命是 125 h, 而无 Ru 合金的蠕变寿命仅为 58 h。元素 Ru 可提高元素在 γ 、 γ' 两相溶解度, 降低元素在 γ/γ' 两相浓度比, 提高合金中 γ' 相的合金化程度。经 1100 °C、137 MPa 高温蠕变后, 无 Ru 合金中各元素于 γ/γ' 两相中的浓度分布发生明显改变, 其中元素 W 的浓度比由 1/2.875(摩尔分数比)变为 1/8.81, 同时, 各元素于 γ/γ' 两相界面处的浓度梯度明显增大。这种浓度分布的变化导致 γ 相中难溶元素的含量增大, 并析出 TCP 相, TCP 相可破坏 γ' 相连续筏型结构, 大幅降低合金蠕变性能。2%Ru 合金中各元素在 γ/γ' 两相中的浓度分布和相界面处的浓度梯度均无明显变化。这表明高温蠕变可对合金中各元素在 γ/γ' 两相中的浓度分布和相界面的浓度梯度产生影响, 元素 Ru 可抑制这种影响的产生。

关键词: Ru; 镍基单晶高温合金; 元素浓度分布; 高温蠕变

文章编号: 1004-0609(2020)-09-2116-11

中图分类号: TG146.1

文献标志码: A

镍基单晶高温合金是一种主要用于制造航天航空发动机热端部件的关键材料^[1], 以镍元素为基体, 具有较好的高温强度、抗腐蚀性能和抗氧化性能, 其在重要结构/功能部件中的质量占比超过 20%^[2-3]。镍基单晶高温合金结构相对简单, 主要由 γ' 相和 γ 基体相组成, γ' 相以共格的方式镶嵌在 γ 基体相中^[4], 但是该合金具有较为复杂的元素组成, 即 Ni、Al、Ti、Ta、W、Mo、Cr、Co、Re、Ru 等十余种元素^[5]。其中, 元素 Al、Ta、Ti 是 γ' 相的主要形成元素^[6-8]; 元素 W 和 Mo 均具有较高熔点, 是固溶强化元素^[9-10]; 元素 Cr 可提高合金的抗腐蚀性能和抗氧化性能^[11]; 元素 Re 同样是一种难熔元素, 添加 3%和 6%(质量分数)的元素 Re 是第二代和第三代镍基单晶合金的显著特点^[12-13]; 元素 Ru 的添加出现与第四代和第五代合金, 在添加 6%Re 的基础上添加元素 Ru 可提高合金的组织稳定性^[14-15]。

由于元素 Ru 可有效提高合金的组织稳定性和高温蠕变寿命, 故较多学者对其作用机理进行了深入研究。其中, O'HARA 等^[16]的研究表明, 元素 Ru 可改变其他元素在 γ/γ' 两相的浓度分布, 即添加元素 Ru 后,

原主要偏聚 γ 相的元素会更多的溶入 γ' 相, 原主要偏聚于 γ' 相的元素更多的溶入 γ 相, 并定义此为“逆向分配”效应。OFORI 等^[17]的研究也发现了相似特征, 即 Ru 可以不同程度的改变各元素在 γ/γ' 两相的浓度分度和浓度比, 元素 Re 在 γ/γ' 两相的浓度比较低较为明显。也有研究表明^[18-19], 元素 Ru 主要聚集于 γ 相, 对其他元素的浓度分布没有明显影响。关于 Ru 可提高合金稳定性的研究表明^[20], 元素 Ru 可提高其他难溶元素在 γ 相中的溶解度, 降低 TCP 相的析出, 进而提高合金的组织稳定性。

综上所述, 元素 Ru 对镍基单晶高温合金的蠕变性能的提高有重要作用, 但作用机理尚不明确。同时, 广大学者对元素 Ru 的研究均基于含 Re 合金展开, 而元素 Re 在地球储量较少, 且价格昂贵, 这极大地限制了相关合金的开发应用。所以, 开展 Ru 对于无 Re 合金元素浓度分布影响的相关研究, 进而研究 Ru 对于改善无 Re 合金高温蠕变抗力的作用机理, 对于高性能廉价合金成分的设计和开发提供了理论依据和数据支撑, 既具有理论价值, 又具有现实意义。

基金项目: 辽宁省自然科学基金资助项目(2019-ZD-0376, 20180551042); 营口理工学院优秀科技人才支持计划资助项目(RC201908); 营口市企业博士双创计划资助项目(QB-2019-09)

收稿日期: 2019-09-20; **修订日期:** 2020-05-27

通信作者: 梁 爽, 副教授, 博士; 电话: 15041761117; E-mail: 70080952@qq.com

1 实验

将两种成分镍基单晶高温合金的母合金置于ZGD-2型的真空高浓度梯度定向凝固炉中熔炼,后注入螺旋选晶器以相同抽拉速率进行定向凝固,制备出成分不同的合金1和合金2,其中合金1不含元素Ru,合金2含2%(质量分数)Ru。对两种合金进行相同制度的二级热处理(固溶处理:(1280℃,2h,AC)+(1315℃,4h,AC);时效处理:(1070℃,4h,AC)+(870℃,24h,AC))。热处理后将合金制备成蠕变拉伸试件,其中横断面为(100)晶面,尺寸为4.5 mm×2.5 mm,蠕变拉伸方向为[001]取向,标距长为2cm。试件经研磨抛光后置于蠕变试验机中在不同温度及应力条件下进行蠕变拉伸试验。

对合金2进行枝晶间/干区域的元素浓度分布测定,采用EPMA-1720型电子探针,测量参数为:电压15.0 kV,电流50 nA,扫描的单位尺寸4.1 μm,扫

描时间50 ms,分析区域直径10 μm。

将热处理后和蠕变后的两种合金沿[001]取向制备成针状试样,尺寸为0.3 mm×0.3 mm×14 mm,电解抛光后将其置入型号为LEAP4000XHR的三维原子探针(3DAP)中,对两种状态的有无Ru合金进行 γ/γ' 两相的元素浓度分布测定。

将不同状态的合金2进行机械研磨、抛光以及腐蚀后,置于型号为S-3400N型的SEM下进行形貌观察。将不同状态的合金2制备成 $d=3$ mm,厚度为60 μm的圆形薄片,采用双喷减薄仪制备薄膜试样并置于TEM下进行组织形貌观察。

2 结果与分析

2.1 热处理对枝晶间/干成分偏析的影响

以合金2合金为例对枝晶间/枝晶干中各元素热处理前后的成分偏析现象进行分析。铸态合金中各元素在枝晶间/枝晶干的浓度分布如图1所示。垂直于纸面

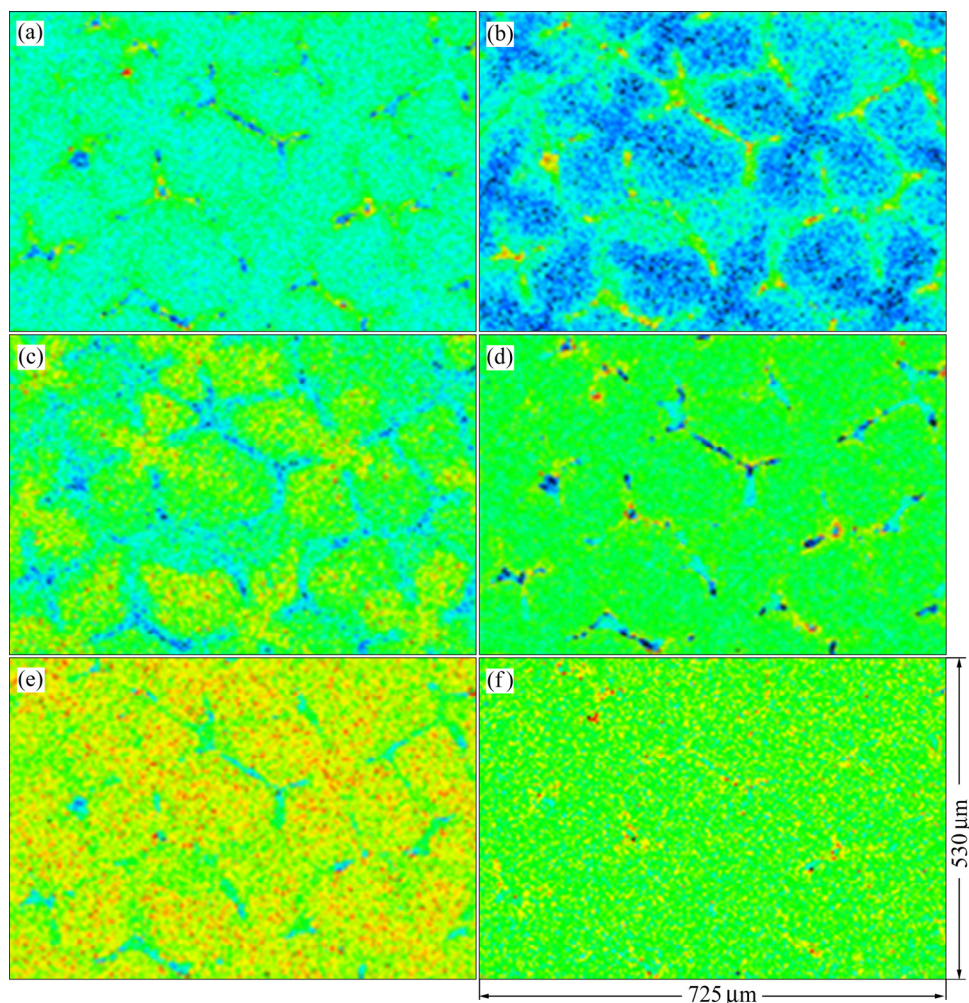


图1 铸态条件下合金元素在(001)面的浓度分布

Fig. 1 Mapping distribution of elements distribution on (001) plane of as-cast alloy: (a) Mo; (b) Ta; (c) W; (d) Cr; (e) Co; (f) Ru

方向为[001], 图中蓝色区域代表元素浓度较低, 红色区域代表元素浓度较高。可见, 合金中元素 W、Co、Cr 偏析于枝晶干, Al、Ta、Mo 等其它元素偏析于枝晶间, Ru 元素在枝晶间/枝晶干区域的偏析不明显。通过 EPMA 测出合金枝晶间和枝晶干区域各元素含量, 计算偏析系数, 如表 1 所列。其中偏析系数的正/负值分别代表该元素偏析于枝晶间和枝晶干。由表 1 可知, 元素 W 为负偏析, 偏析系数为-23.4%, 主要偏析于枝晶干; 元素 Ta 为正偏析, 偏析系数为 23.4%, 主要偏析于枝晶间, 其他元素存在不同程度的偏析。元素 Ru 的偏析系数仅为 1.5%, 这说明 Ru 在枝晶间和枝晶干区域分布较为平均。

对 2%Ru 合金进行完全热处理, 后对其各元素在枝晶间/枝晶干的浓度分布进行分析(见表 1)。由表 1

可见, 经完全热处理后, 合金中各元素于枝晶间/枝晶干的成分偏析现象得到明显缓解, 其中元素 W 的偏析系数(K)降低到-3.9%, 元素 Ta 的偏析系数降低到 1.5%, 元素 Ru 的偏析情况无明显变化。亦对无 Ru 合金在铸态和热处理态进行枝晶间/枝晶干中各元素浓度测定, 其结果与 2%Ru 合金无明显差别, 即铸态条件下各元素于枝晶间/枝晶干的成分偏析现象较为严重, 经完全热处理后这种现象得到明显缓解, 缓解程度与 2%Ru 无异。故文章不再对此实验环节进行赘述。

2.2 Ru 对热处理后合金元素浓度分布的影响

采用 3DAP 技术对有无 Ru 合金 γ/γ' 两相中的不同元素的浓度分布进行测定, 结果如图 2 所示。其中,

表 1 2%Ru 合金中各元素在枝晶干/间的成分分布及偏析系数(K)

State	Region	Mass fraction/%						
		Al	Ta	W	Cr	Mo	Co	Ru
As-cast	Inter-dendrite	4.83	8.39	4.88	4.21	6.51	3.88	2.02
	Dendrite	6.12	6.80	6.37	4.08	5.59	4.04	1.99
	K/%	-21.1	23.4	-23.4	3.2	16.5	-3.9	1.5
Heat treatment	Inter-dendrite	6.00	7.57	5.88	4.18	6.18	3.85	2.03
	Dendrite	6.09	7.46	6.12	4.09	5.89	3.91	2.00
	K/%	-1.4	1.5	-3.9	2.2	4.9	-1.6	1.5

K: Segregation coefficient.

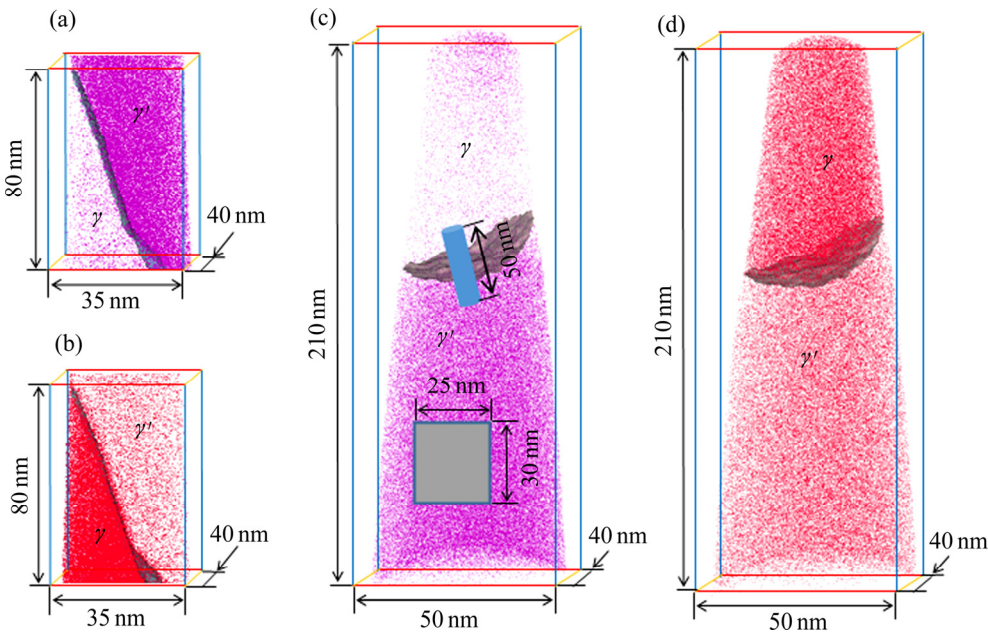


图 2 完全热处理后合金中元素 Ta、Mo 的浓度分布示意图
Fig. 2 Diagram of concentration distribution of elements in Ta-Ru-free alloy(a), Mo-Ru-free alloy(b), Ta-2%Ru alloy(c) and Mo-2%Ru alloy (d) after heat treatment

无 Ru 合金中元素 Ta 和 Mo 的浓度分布分别如图 2(a) 和 1(b)所示。图中深色区域代表元素浓度较大,反之代表该区域元素浓度较小。根据合金中 Ta 和 Mo 在 γ/γ' 两相中的浓度分布特征可知,图 2(a)中深色区域为 γ' 相,图 2(b)中深色区域为 γ 相。2%Ru 合金中 Ta 和 Mo 的分布特征相同,亦可判断 γ/γ' 两相区域,如图 2(c) 和 2(d)所示。在测量元素浓度时可取 $25\text{ nm} \times 30\text{ nm}$ 的正方形区域,如图 2(c)正方形所示;并取 $d\ 10\text{ nm} \times 50\text{ nm}$ 的圆柱形测量区域对相界面处元素浓度分布进行测量,如图 2(c)中圆柱体所示。

对两种合金中不同元素在 γ/γ' 两相的浓度分布进行测定,结果如表 2 所列。为更加直观的说明 Ru 对各元素在 γ/γ' 两相中浓度分布的影响,引入元素浓度比的概念,见式(1)。元素浓度比以分数形式表示,其中,浓度较小的数值定义为 1,浓度较大的数值以 1 的倍数呈现。不同元素的浓度比示于表 2。

$$R_{\text{Me}} = \frac{c_{\text{Me}}^{\gamma'}}{c_{\text{Me}}^{\gamma}} \quad (1)$$

式中: R_{Me} 是元素在 γ/γ' 两相中元素浓度比, $c_{\text{Me}}^{\gamma'}$ 和 c_{Me}^{γ} 分别代表元素在 γ' 相和 γ 相中的平均浓度。

由表 2 可知,无 Ru 合金中大量 Al 和 Ta 原子分布于 γ' 相,其在 γ/γ' 两相的浓度比分别为 6.95/1 和 8.28/1,表明 Al 和 Ta 是 γ' 相的主要形成元素。元素 Mo 和 W 主要偏聚于 γ 相,二者浓度比分别为 1/5.44、1/2.85。而 2%Ru 合金中,Al 和 Ta 主要富集于 γ' 相,这与无 Ru 合金具有相同特征,但是两种元素在 γ/γ' 两相的浓度比分别为 3.88/1 和 7.18/1,远小于无 Ru 合金中这两种元素的浓度比。两种合金的元素 W 和 Mo 在 γ/γ' 两相的浓度分布亦有较大区别。与无 Ru 合金相比,2%Ru 合金中 W 在 γ/γ' 两相的浓度分布趋于均匀,其浓度比为 1/1.31,元素 Mo 的浓度分布浓度比为 1/3.22,也有较大变化。Ru 主要偏聚于 γ 相,浓

度比为 1/2.21。无 Ru 和 2%Ru 合金中元素在 γ' 相的总原子分数分别为 29.65%和 33.08%,在 γ 基体的总原子分数分别为 41.99%和 43.58%,总浓度比分别为 1/1.42 和 1/1.32。这表明元素 Ru 可使其他元素在 γ 、 γ' 两相中的摩尔分数得到提高,使总浓度比降低。

以上结果表明,元素 Ru 对热处理后合金中元素在 γ/γ' 两相的浓度分布有明显影响。元素 Al 和 Ta 的浓度比降低表明原本富集于 γ' 相的 Al 和 Ta 已转移至 γ 相中,元素 Cr、Co、Mo、W 的分配比提高表明原本富集于 γ 相的元素已转移至 γ' 相中。分析认为,元素 Ru 具有提高元素在 γ 、 γ' 两相溶解度,降低元素在 γ/γ' 两相浓度比,并提高合金 γ' 相中合金化程度(除 Ni)的作用。

对 γ/γ' 两相界面处进行元素浓度测定,如图 3 所示。图中 X 轴“0”点表示 γ/γ' 两相的界面,通过元素 Al 和 Mo 的浓度分布可判别 γ/γ' 两相区域,即 X 轴左侧区域为 γ' 相,X 轴右侧区域为 γ 相,图中黑色曲线为无 Ru 合金中各元素在 γ/γ' 两相区域的浓度分布,红色曲线为 2%Ru 合金中各元素在 γ/γ' 两相区域的浓度分布。由于部分元素在 γ/γ' 两相界面处的元素浓度分布趋势较为相似,故不在图 3 中全部展示,其中 Co、Cr 和 Mo 较为相似,仅展示元素 Mo,元素 Cr、Co 略。

比较不同元素于 γ/γ' 两相界面处的浓度梯度可见,2%Ru 合金中各元素于 γ/γ' 两相界面处的浓度梯度更小,其中 W 元素尤为明显。由此推断,元素 Ru 可降低合金中元素在 γ/γ' 两相界面区域的浓度梯度。元素 Ta 作为 γ' 相的主要形成元素主要分布于 γ' 相,加入 Ru 元素后,该元素于 γ/γ' 两相界面处的浓度梯度发生了明显变化。分析认为,随着 γ' 相中元素 Ru 的含量增大, γ' 相中的元素 Ta 含量降低,且二者均呈线性关系的事实表明,元素 Ru 和 Ta 在该区域存在互补关系。这主要是由于元素 Ru 和 Ta 均可占据 Ni_3Al 中 Al 的位置所

表 2 有无 Ru 合金中各元素在 γ/γ' 相中的浓度分布

Table 2 Element concentration distribution of γ/γ' phases in with and without Ru alloys

Alloy	Region	Mole fraction/%							
		Al	Ta	Cr	Co	Mo	W	Ru	Total
Without Ru	γ phase	2.72	0.45	16.4	11.78	8.32	2.32	0	41.99
	γ' phase	18.91	3.72	1.68	3.00	1.53	0.81	0	29.65
	Ratio	6.95/1	8.28/1	1/9.74	1/3.92	1/5.44	1/2.85	—	1/1.42
2% Ru	γ phase	4.69	0.49	15.12	10.75	7.13	2.27	3.13	43.58
	γ/γ' phase	18.20	3.52	1.98	4.03	2.21	1.73	1.41	33.08
	Ratio	3.88/1	7.18/1	1/7.64	1/2.67	1/3.22	1/1.31	1/2.21	1/1.32

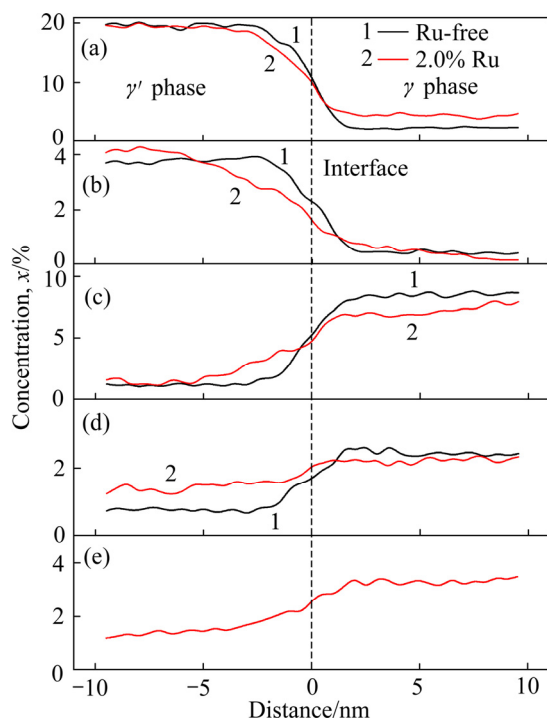


图3 元素浓度分布于不同合金近 γ'/γ 两相界面区域图

Fig. 3 Distribution of element concentration in near γ'/γ interface zones of different alloys: (a) Al; (b) Ta; (c) Mo; (d) W; (e) Ru

致, 当 Ru 原子溶入 γ' 相并占据 Al 的位置, 则可排斥 Ta 或 Al 原子至 γ 相, 这是二者浓度存在互补关系的主要原因。

2.3 Ru 对蠕变性能的影响

对有无 Ru 合金进行高温条件下的蠕变性能测试并绘制蠕变曲线如图 4 所示。当蠕变条件为 1100 °C、137 MPa 时, 无 Ru 合金的蠕变寿命仅为 58 h, 其蠕

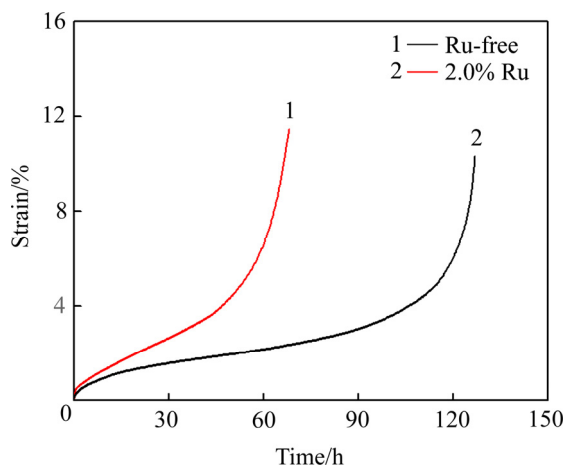


图4 不同合金 1100 °C、137 MPa 的蠕变曲线

Fig. 4 Creep curves of alloys under 1100 °C and 137 MPa

变稳态阶段的时间较短, 应变速率较大, 蠕变三阶段不明显; 2%Ru 合金的蠕变寿命为 125 h, 较无 Ru 合金的提高一倍, 其蠕变稳态阶段时间较长, 应变速率为 0.0397%/h。

2.4 Ru 及蠕变对合金中元素浓度分布的影响

有无 Ru 合金经 1100 °C、137 MPa 蠕变断裂后, 采用 3DAP 测定出近断口区域元素 Ta 和 Mo 在近 γ/γ' 两相界面区域的浓度分布, 结果如图 5 所示。与图 2 对比发现, 合金经高温蠕变后, γ 、 γ' 两相的组织形貌发生了明显改变, γ/γ' 两相界面变得凸凹不平, 同时无 Ru 合金的 γ 基体相中存在大量细小的 γ' 相, 如图中箭头所示, 而在 2%Ru 合金中未发现。分析认为, 蠕变断裂后, 合金由高温迅速降至室温, 由于 γ 相中的溶质元素具有较高的过饱和度, 所以可析出大量的二次细小 γ' 相。2%Ru 未发现二次 γ' 相是由于 Ru 可提高元素在 γ 相的过饱和度, 避免溶质元素过饱和析出。

有无 Ru 合金经 1100 °C、137 MPa 蠕变断裂后, 各元素于 γ/γ' 两相浓度和分配比示于表 3。对比分析表 2 和表 3 发现, 无 Ru 合金蠕变前后, 各元素于 γ/γ' 两相的浓度发生了较大变化, 其中 Al 和 Cr 在 γ 相和 γ' 相中的浓度均有不同程度的降低。这表明在高温蠕变期间, 合金试样表面的 Al、Cr 原子发生氧化反应, 形成 Al_2O_3 和 Cr_2O_3 , 致使这两种元素浓度降低。蠕变后, 无 Ru 合金中元素 W、Mo 在 γ 相的浓度有所增加, 在 γ' 相的浓度有所降低, 其在两相的分配比均有改变, 分别由 1/2.85 减少至 1/8.81 和由 1/5.44 减少至 1/7.87。这表明在高温蠕变期间, 元素 W、Mo 可由 γ' 相扩散至 γ 基体相。蠕变后, 合金中各元素(除元素 Ni)在 γ' 相的总摩尔浓度由 29.65%降低至 24.57%, 总浓度比由 1/1.42 降低到 1/1.62, 这表明高温蠕变可使 γ' 相的合金化程度(除 Ni)降低。对比 2%Ru 合金蠕变前/后各元素于 γ/γ' 两相的浓度分布, 结果示于表 2 和表 3。除元素 Al 和 Cr 由于在高温蠕变期间与空气中的氧气发生氧化反应而导致浓度比降低外, 其他各元素在蠕变前/后的浓度比并无明显变化, 合金中各元素的总摩尔浓度比也无明显变化, 这表明 γ' 相的合金化程度没有明显变化。

两种合金在蠕变前/后各元素于 γ/γ' 两相的浓度分布的变化情况有明显差别, 其中无 Ru 合金变化明显, 而 2%Ru 合金无明显变化。分析认为, 合金在高温蠕变时, γ' 相中的 W、Mo 等难溶元素可向 γ 相中扩散。当合金中添加 Ru 后, 由于元素 Ru 与 W、Mo 等元素具有较强的结合能力, 可以抑制这一现象的发生, 从而促使各元素的浓度比保持不变。此时, 更多的 W、

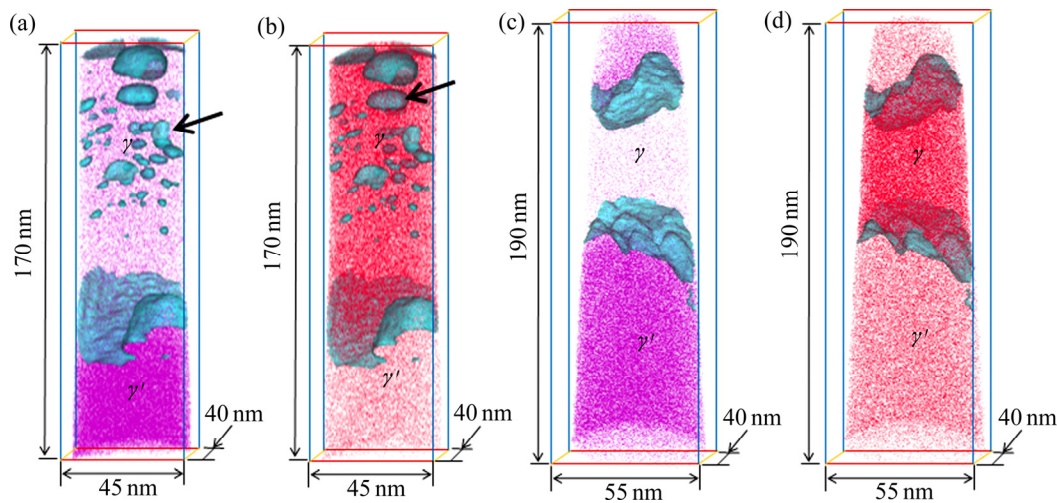


图 5 高温蠕变断裂后合金中元素 Ta、Mo 的浓度分布示意图

Fig. 5 Diagrams of concentration distribution of elements in Ta-Ru-free alloy(a), Mo-Ru-free alloy(b), Ta-2%Ru alloy(c), Mo-2%Ru alloy(d) after creep rupture under 1100 °C, 137 MPa

表 3 蠕变断裂后有无 Ru 合金中各元素在 γ/γ' 相的元素浓度分布

Alloy	Region	Mole fraction/%							
		Al	Ta	Cr	Co	Mo	W	Ru	Total
Without Ru	γ phase	2.41	0.45	13.91	11.14	8.97	2.82	0	39.70
	γ' phase	14.23	4.62	1.24	3.02	1.14	0.32	0	24.57
	Ratio	5.90/1	10.27/1	1/11.20	1/3.69	1/7.87	1/8.81	—	1/1.62
2% Ru	γ phase	4.48	0.51	11.89	10.85	6.91	2.33	3.19	40.16
	γ' phase	15.31	3.53	1.89	3.94	2.17	1.69	1.38	29.91
	Ratio	3.42/1	6.92/1	1/6.29	1/2.75	1/3.18	1/1.38	1/2.31	1/1.34

Mo 等难溶元素分布在 γ' 相中, 既可以提高 γ' 相的高温强度, 也可以提高 γ' 相的合金化程度, 同时也间接地降低了 γ 相中难溶元素的含量, 降低了合金中析出 TCP 相的可能性。

无 Ru 合金蠕变前后元素 W、Mo 在 γ/γ' 两相界面区域的浓度分布, 如图 6 所示。分析元素 Mo 在合金蠕变前/后的浓度分布曲线可见, 左侧的曲线 1 高于曲线 2, 右侧的曲线 2 高于曲线 1, 这表明合金在蠕变期间 γ' 相中的 Mo 元素向 γ 相发生了迁移。同时, 在 γ/γ' 两相界面靠近 γ 相一侧的区域出现了峰值浓度, 如图中黑色箭头所示。分析元素 W 在合金蠕变前/后的浓度分布曲线可见, 左侧的曲线 1 高于曲线 2, 右侧的曲线 2 高于曲线 1, 且相较于元素 Mo 更为明显。同时, 相较于曲线 1, 曲线 2 在过渡区域具有更大的斜率, 这说明高温蠕变对于元素 W 在 γ/γ' 两相的浓度分布和相界面处的浓度分布有更大的影响。

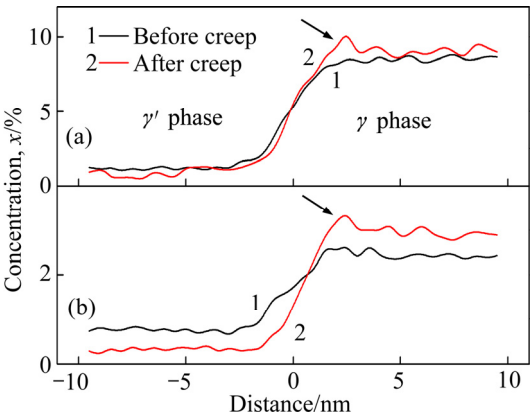


图 6 蠕变前后无 Ru 合金中近 γ/γ' 两相界面区域的元素 Mo、W 浓度分布

Fig. 6 Concentration distributions of elements Mo(a) and W(b) in near γ/γ' two-phase interface region of Ru-free alloys before and after creep

分析认为,蠕变前,合金中的元素 W、Mo 主要分布在 γ 相中,但在 γ' 相中也具有少量分布,随蠕变进行,合金中的 γ' 相形成垂直于应力轴方向的筏状结构,并发生定向粗化,使 γ/γ' 两相的界面发生迁移。元素 W、Mo 可在高温和应力的作用下被排斥出 γ' 相,导致这两种元素更加富集于 γ 相一侧。同时,由于元素 W、Mo 的扩散系数均较低,所以难以在 γ 相中进行长程扩散,致使其可在近 γ 相一侧的区域形成浓度峰值。

2%Ru 合金蠕变前后,元素 W 和 Mo 在 γ/γ' 两相界面区域的浓度分布如图 7 所示。其中 1 曲线表示蠕变前,2 曲线表示蠕变后,分别显示为黑色和红色。可见,曲线 1 和曲线 2 相互交织,这说明 2%Ru 合金蠕变前/后元素 W 和 Mo 在 γ/γ' 两相界面区域的浓度分布及相界面处的浓度梯度无明显变化。

分析认为,虽然元素 Ru 主要富集于 γ 相,但由于 Ru 原子可占据 γ' 相中 Ni_3Al 中 Al 的位置,所以其浓度比仅为 1/2.21,这说明 γ' 相中同样存在大量的 Ru 原子。同时,又由于 Ru 原子可吸附元素 W、Mo,所以在 2%Ru 合金中元素 W、Mo 在 γ/γ' 两相中的浓度分布没有明显变化,其在 γ/γ' 两相界面处的浓度梯度亦无明显变化。

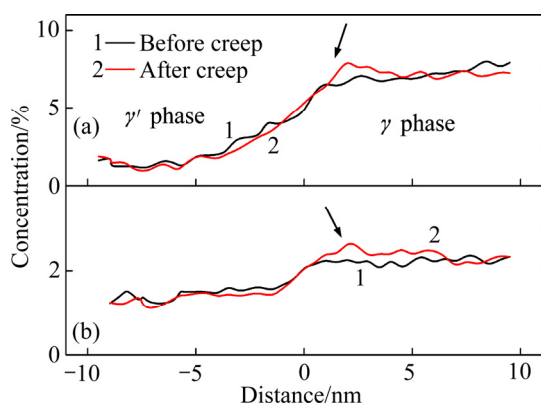


图 7 蠕变前后 2%Ru 合金的近 γ/γ' 两相界面区域的元素 Mo、W 浓度分布

Fig. 7 Element Mo(a) and W(b) concentration distributions of near γ/γ' two-phase interface region of 2%Ru alloy before and after creep

2.5 Ru 对合金组织形貌的影响

有无 Ru 合金经完全热处理后的组织形貌,如图 8 所示。可以看到,两种合金经完全热处理后的组织形貌无明显区别,均为立方 γ' 相以共格方式镶嵌在 γ 基体相中。其中,无 Ru 合金中 γ' 相的尺寸约为 0.45 μm ,基体通道尺寸约为 0.1 μm , γ' 相的体积分数约为 63%;

2%Ru 合金中 γ' 相的尺寸约为 0.40 μm ,基体通道尺寸约为 0.06 μm , γ' 相的体积分数约为 68%。

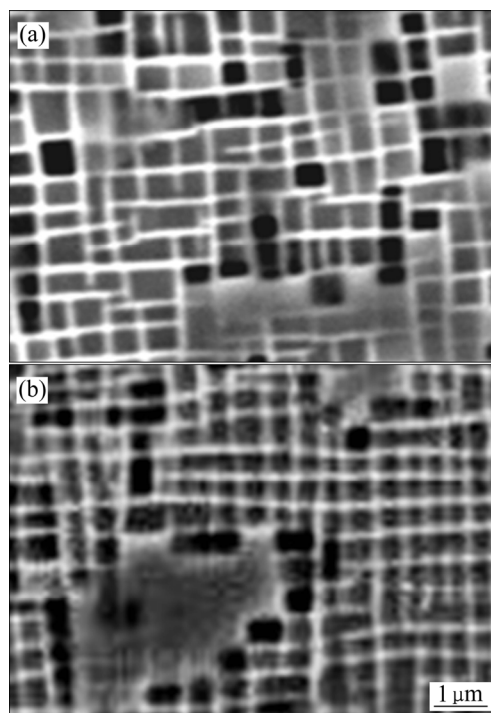


图 8 有无 Ru 合金经完全热处理后的组织形貌

Fig. 8 Morphologies of two different alloys after full heat treatment: (a) Alloy 1; (b) Alloy 2

有无 Ru 合金经 1100 $^{\circ}\text{C}$ 、137 MPa 蠕变 50 h 后的微观组织形貌如图 9 所示。蠕变至 50 h,无 Ru 合金已经进入蠕变的加速阶段,2%合金处于蠕变的稳态阶段,此时两种合金的 γ' 相均以形成垂直于应力轴方向的筏状结构,区别在于,2%Ru 合金中的筏状结构平整度和连续性较好,而无 Ru 合金中的筏状结构存在间断和扭折的情况较为严重。同时,在无 Ru 合金中可见尺寸较大的薄片状 TCP 相,如图 8(a)中白色箭头所示。片状 TCP 相与 $[001]$ 取向的夹角约为 45 $^{\circ}$,斜穿过多个筏状 γ' 相,可中断筏状 γ' 相的连续性,此为无 Ru 合金在高温条件下蠕变性能较差的主要原因。

2%Ru 合金经 1100 $^{\circ}\text{C}$ 、137 MPa 蠕变 50 h 后的微观组织形貌,如图 9(b)所示。可以看到, γ' 相筏状结构具有良好的连续性和平整度, γ' 相尺寸约为 0.4 μm ,基体通道约为 0.2 μm 。同时, γ/γ' 两相界面处可见大量位错网,如图中黑色框内所示,该区域放大形貌如图右上角白色线框所示。分析认为,位错网结构可有效阻碍位错切入 γ' 相,提高合金蠕变抗力。

合金经 1100 $^{\circ}\text{C}$ 、137 MPa 蠕变断裂后在 TEM 下的微观组织形貌如图 10 所示。其中,无 Ru 合金蠕变断裂后的微观组织形貌,如图 10(a)所示。可以看到,

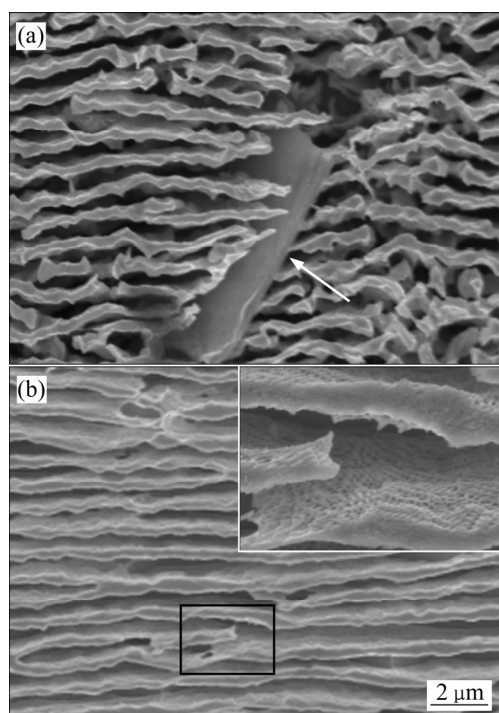


图 9 合金经 1100 °C、137 MPa 蠕变 50 h 时的微观组织形貌

Fig. 9 Microstructures of alloys crept for 50 h at 1100 °C and 137 MPa: (a) Alloy 1; (b) Alloy 2

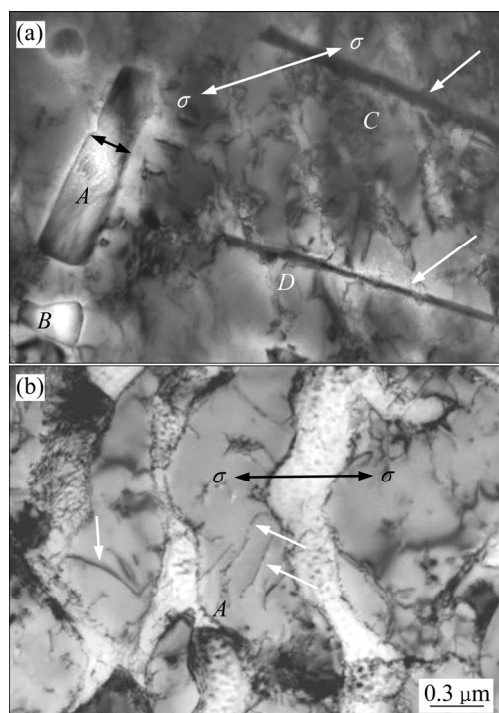


图 10 合金经 1100 °C、137 MPa 蠕变断裂后的微观组织形貌

Fig. 10 Fracture microstructures of alloys crept at 1100 °C and 137 MPa: (a) Alloy 1; (b) Alloy 2

图中区域 A、B、C、D 所示均为 TCP 相, 结合图 9(a) 可知, TCP 相的组织形貌为薄片状, 其中区域 C 的厚度大于 D 的, 这是由于区域 C 在空间上以一定角度倾斜存在所致, 区域 A 的厚度最大, 这是由于区域 A 的朝向为 [001], 区域 B 的尺寸较小, 这是由于高温熔断所致。可见, 合金中的 γ' 相已形成筏状结构, 大量位错在 TCP 相附近纠集, 易引起应力集中, 并促使裂纹优先在 TCP 相区域发生萌生和扩展, 这与图 9(a) 中 TCP 相附近的 γ' 相扭曲更为严重, TCP 相尖端出现裂纹萌生等现象相一致。

2%Ru 合金蠕变断裂后的微观组织形貌, 如图 10(b) 所示。可以看到, 合金高温蠕变断裂后, γ' 相仍然呈现筏状结构, 但 γ' 尺寸增大, 扭曲程度加剧。 γ'/γ 相界面处可见大量位错塞积, 如图中 A 区域所示, 并有大量位错剪切进入 γ' 相, 如图中白色箭头所示。

综上所述可知, 元素 Ru 对合金的组织形貌有明显影响。热处理态, 2%Ru 合金中的 γ' 相具有更高的体积分数。蠕变期间, 无 Ru 合金中析出薄片状 TCP 相, 破坏筏状 γ' 相的连续性, 导致应力集中于 TCP 相附近。相较而言, 2%Ru 合金中的筏状 γ' 相具有更好的连续性和平整度, 且无 TCP 相析出。

3 分析与讨论

合金经完全热处理后, 元素 Ru 对各元素在 γ/γ' 两相中浓度分布有明显影响。具体表现在, 元素 Ta、Al 在 γ/γ' 两相的浓度比减小, 而元素 W、Mo、Cr、Co 在 γ/γ' 两相的浓度比增大。

OFORI 等^[21]的研究表明, Ru 可促使更多的 Ta、Al 原子偏聚于 γ 基体, 而偏聚于 γ 基体的 Ta、Al 原子可以间接排斥原子 W、Mo、Co、Cr 等原子, 致使这些原子进入 γ' 相。各原子分配于 γ/γ' 两相遵循竞争机制, 表 2 表明, 有无 Ru 合金中各元素在 γ/γ' 两相中浓度分布和浓度比不相同, 其变化情况可间接反映元素在 γ' 相的溶解度变化。其中, 在无 Ru 中, 各元素在 γ' 相中溶解度由小到大的顺序为 Cr、Mo、Co; 在 2%Ru 中, 各元素在 γ' 相中溶解度由小到大的顺序为 Cr、Co、Mo、Ru。这表明元素 Ru 可增加元素 Mo 在 γ' 相的溶解度。合金中添加 Ru 后, 其可优先溶入 γ' 相, 并占据 Ni_3Al 中 Al(Ta) 原子的位置, 而被占据位置的 Al(Ta) 原子间接进入 γ 相。元素 Al、Ta、Ru 在 γ/γ' 两相界面区域的浓度梯度较小, 且元素 Al(Ta) 与元素 Ru 之间

的浓度分布存在互补特征,由此推断,随元素 Ru 溶入 γ' 相并占据 Ni_3Al 中的 Al 原子的位置,可使 Ni_3Al 中 Al 原子数量减少,这是合金中元素 Al(Ta)和元素 Ru 在 γ/γ' 两相存在浓度互补的主要原因。

此外^[22-24],当 W、Mo 元素溶入 γ' 相时,各元素之间的结合能均有不同,其中 Ru-W 的结合能为 -715.62 eV, Ni-W 的结合能为 -714.8 eV, Ru-Mo 的结合能为 -714.31 eV, Ni-Mo 的结合能为 -713.46 eV。这表明当合金中添加元素 Ru 时,Mo、W 与 Ni 的结合力小于元素 Mo、W 与 Ru 的结合力。所以,当 Ru 原子占据 γ' 相中 Al(Ta)位置时,可携带一定数量的 W、Mo 原子溶入 γ' 相,这是 2%Ru 合金中 Mo、W 在 γ' 相的浓度较高的主要原因。

合金经高温蠕变后,不同元素在 γ/γ' 两相的浓度分布表明,高温蠕变对合金中各元素在 γ/γ' 两相的浓度分布存在明显影响,但是 Ru 可抑制这种影响的发生,即抑制 W、Mo 原子向 γ 相迁移,保持各元素在 γ/γ' 两相的浓度比的相对稳定,此观点在观察合金蠕变前/后微观组织形貌时得到验证。两种合金在热处理态具有较为相似的组织形貌,且均无 TCP 相析出。在 1100 °C、137 MPa 蠕变条件下,两种合金的组织形貌均形成垂直于应力轴的筏状结构,区别在于无 Ru 合金 γ' 相中 W、Mo 原子向 γ 相迁移导致析出 TCP 相,由于 TCP 相区域易于萌生裂纹,影响组织稳定性。而 2%Ru 合金中的元素 Ru 可抑制这种影响的发生,故未析出 TCP 相。

4 结论

1) 热处理前,两种合金枝晶间/枝晶干中各元素的成分偏析现象十分严重,经完全热处理((1280 °C, 2 h, AC)+(1315 °C, 4 h, AC)+(1070 °C, 4 h, AC)+(870 °C, 24 h, AC))后,两种合金的成分偏析现象均得到明显改善。

2) 当高温蠕变条件为 1100 °C、137 MPa 时,无 Ru 合金的蠕变寿命为 68 h, 2%Ru 合金的蠕变寿命为 125 h,表明元素 Ru 可明显提高镍基单晶高温合金的蠕变性能。

3) 元素 Ru 可对合金中各元素在 γ/γ' 两相的浓度分布产生明显影响:元素 Ru 可使更多的 W、Mo 等元素溶入 γ' 相,降低其在 γ/γ' 两相的浓度分配比,并且可使各元素在 γ/γ' 两相界面区域的浓度梯度降低,进而

提高 γ' 相中除元素 Ni 外其他元素的合金化程度,提高合金的高温组织稳定性,这是 2%Ru 合金具有更好蠕变性能的重要原因。

4) 元素 Ru 可对合金微观组织形貌产生明显影响:在高温蠕变期间无 Ru 合金中析出 TCP 相,而 2%Ru 合金中未析出 TCP 相。分析认为,高温蠕变对合金中各元素在 γ/γ' 两相的浓度分布存在明显影响,但是 Ru 可抑制这种影响的发生,即抑制 W、Mo 原子向 γ 相迁移,保持各元素在 γ/γ' 两相的浓度比的相对稳定。

5) 无 Ru 合金在高温蠕变期间析出薄片状 TCP 相,其附近易形成应力集中,并成为有效裂纹源,这是合金蠕变性能较低的主要原因。

REFERENCES

- [1] 张健,楼琅洪. 铸造高温合金研发中的应用基础研究[J]. 金属学报, 2018, 54(11): 169-184.
ZHANG Jian, LOU Lang-hong. Basic research in development and application of cast superalloy[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2018, 54(11): 169-184.
- [2] 赵运兴,王薪,刘军,黄岚,江亮. 新型镍基单晶高温合金的显微组织与力学性能[J]. 中国有色金属学报, 2015, 25(10): 2695-2706.
ZHAO Yun-xing, WANG Xin, LIU Jun, HUANG Lang, JIANG Liang. Microstructure and mechanical properties of new nickel-base single crystal superalloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2015, 25(10): 2695-2706.
- [3] 倪莉,张军,王博,刘林,傅恒志. 镍基高温合金设计的研究进展[J]. 材料导报, 2014, 28(2): 1-6.
NI Li, ZHANG Jun, WANG Bo, LIU Lin, FU Heng-zhi. Progress in alloy design of Nickel-based superalloys[J]. Materials Review, 2014, 28(2): 1-6.
- [4] MCLEAN M. Directionally solidified materials for high temperature service[J]. British Corrosion Journal, 2013, 19(4): 154.
- [5] 徐仰涛,娄德超,夏荣里. 合金元素对 Co-8.8Al-9.8W 合金显微组织及 γ' 相转变温度的影响[J]. 中国有色金属学报, 2017, 27(12): 2518-2526.
XU Yang-tao, LOU De-chao, XIA Rong-li. Effects of alloying element on microstructure and γ' phase transition temperature of Co-8.8Al-9.8W alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2017, 27(12): 2518-2526.
- [6] 刘丽荣. 一种镍基单晶高温合金微观组织及持久性能的

- 研究[D]. 沈阳:中国科学院,2004.
- LIU Li-rong. Microstructure and stress rupture properties of a Ni-base single crystal superalloy[D]. Shenyang: Chinese Academy of Sciences, 2004.
- [7] 王攀, 万仲华, 付猛. 微量元素 Al 及热处理工艺对 GH3030 高温合金性能的影响[J]. 热处理, 2007, 22(5): 43–46.
- WANG Pan, WANG Zhong-hua, FU Meng. Effect of trace Al element and heat treatment process on performance of refractory alloy GH3030[J]. Heat Treatment, 2007, 22(5): 43–46.
- [8] 孙跃军, 康俊国, 宫声凯. Al、Ti、Ta 对镍基单晶高温合金组织和性能的影响[J]. 特种铸造及有色金属, 2008, 28(9): 660–662.
- SUN Yue-jun, KANG Jun-guo, GONG Sheng-kai. Effects of Al, Ti and Ta on microstructure and properties of Ni-based single crystal superalloy[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2008, 28(9): 660–662.
- [9] 梁爽, 田素贵, 刘智鑫, 薛永超. 含 Mo 单晶镍基合金的高温蠕变及损伤行为[J]. 中国有色金属学报, 2017, 27(5): 911–919.
- LIANG Shuang, TIAN Su-gui, LIU Zhi-xin, XUE Yong-chao. Creep and damage behavior of containing Mo nickel-based single crystal superalloy at high temperature[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2017, 27(5): 911–919.
- [10] 马文有, 韩雅芳, 李树索, 郑运荣, 宫声凯. Mo 含量对一种镍基单晶高温合金显微组织和持久性能的影响[J]. 金属学报, 2006, 42(11): 1191–1196.
- MA Wen-you, HAN Ya-fang, LI Shu-suo, ZHENG Yun-rong, GONG Sheng-kai. Effect of Mo content on the microstructure and stress rupture of a Ni base single crystal superalloy[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2006, 42(11): 1191–1196.
- [11] WANG X, LI J, LIU S. Microstructural evolution of an experimental third generation single crystal superalloy after long-term thermal exposure at 1100 °C[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2017, 46(3): 646–650.
- [12] ZHU M, LI M, ZHOU Y. Oxidation resistance of $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ ($0.18 \leq x \leq 0.47$) coatings on K38G superalloy at 1000–1100 °C in air[J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 201(6): 2878–2886.
- [13] 田素贵, 朱新杰, 田宁, 李秋阳, 梁爽. Ru 对镍基单晶合金组织结构与蠕变行为的影响[J]. 中国有色金属学报, 2018, 28(2): 275–284.
- TIAN Su-gui, ZHU Xin-jie, TIAN Ning, LI Qiu-yang, LIANG Shuang. Influence of element Ru on microstructure and creep behavior of single crystal nickel-based superalloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2018, 28(2): 275–284.
- [14] 罗银屏, 周亦胄, 刘金来. Ru 和 Cr 在一种无 Re 镍基单晶高温合金凝固过程中的作用[J]. 金属学报, 2014, 50(9): 1025–1030.
- LUO Yin-ping, ZHOU Yi-zhou, LIU Jin-lai. Influence of Ru and Cr on solidification process in a Re-free Ni-based single crystal superalloy[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2014, 50(9): 1025–1030.
- [15] 田素贵, 薛永超, 曾征, 舒德龙, 郭忠革, 谢君. 无 Re 镍基单晶合金的中温蠕变行为[J]. 中国有色金属学报, 2013, 23(8): 2182–2189.
- TIAN Su-gui, XUE Yong-chao, ZHENG zheng, SHU De-long, GUO Zhong-ge, XIE Jun. Creep behavior of Re-free nickel-based single crystal superalloy at intermediate temperature[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2013, 23(8): 2182–2189.
- [16] FENG Q, NANDY T K, TIN S. Solidification of high-refractory ruthenium-containing superalloys[J]. Acta Materialia, 2003, 51: 269–284.
- [17] REED R C, YE H A C, TIN S, BABU S S, MILLER M K. Identification of the partitioning characteristics of ruthenium in single crystal superalloys using atom probe tomography[J]. Scripta Materialia, 2004, 51: 327–331.
- [18] YE H A C, TIN S. Effects of Ru and Re additions on the high temperature flow stresses of Ni-base single crystal superalloys[J]. Scripta Materialia, 2004, 52: 519–524.
- [19] OFORI A P, ROSSOUW C J, HUMPHREYS C J. Determining the site occupancy of Ru in the L1₂ phase of a Ni-base superalloy using ALCHEMI[J]. Acta Materialia, 2005, 53: 97–110.
- [20] 姜晓琳. 高熔点元素对镍基高温合金微观组织特征相电子结构参数影响的计算研究[D]. 阜新: 辽宁工程技术大学, 2014.
- JIANG Xiao-lin. Calculating investigation of the influence of high melting point element of phase microstructure characteristics of electronic structural parameters on nickel-based superalloy[D]. Fuxin: Liaoning Technical University, 2014.
- [21] 梁爽. 一种镍基单晶合金的蠕变行为及影响因素[D]. 沈阳: 沈阳工业大学, 2018.
- LIANG Shuang. Creep behaviors and effecting factors of a

- nickel-based single crystal superalloy[D]. Shenyang: Shenyang University of Technology, 2018.
- [22] 骆宇时, 赵云松, 杨 帅, 张 剑, 唐定中. Ru对DD22镍基单晶高温合金组织和持久性能的影响[J]. 航空材料学报, 2016, 36(3): 132–140.
- LUO Yu-shi, ZHAO Yun-song, YANG Shuai, ZHANG Jian, TANG Ding-zhong. Effects of Ru on microstructure and stress rupture property of Ni-based single crystal superalloy DD22[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2016, 36(3): 132–140.

Effect of Ru on element concentration distribution and creep performance of nickel-based single crystal alloys under high temperature

LIANG Shuang, ZHAO Feng-qin, LIU Zhi-xin

(Yingkou Institute of Technology, Department of Mechanical and Power Engineering, Yingkou 115000, China)

Abstract: By meaning of measuring the creep properties under high temperatures of Ru-free and 2%Ru nickel-based single crystal superalloy. The results show that 2%Ru alloy exhibit longer creep life at 1100 °C and 137 MPa, which is 125h, while that of Ru-free alloys is only 58h. And the effect mechanism of Ru improving the creep resistance of nickel-based single superalloy is studied by measuring the concentration distribution of elements in γ/γ' phases of free/with Ru alloy before and after crept. The results show that Ru element can increase the solubility of other elements in γ/γ' phases, decrease the concentration distribution ratio of other elements in γ/γ' phases and enhance the alloying extent of elements in γ' phase. After creep of Ru-free at 1100 °C/137 MPa, the concentration distribution of elements changes obviously in γ/γ' phase, and the concentration distribution ratio of W element changes from 1/2.875 to 1/8.81, at the same time, the concentration gradient of elements at the interface of γ/γ' phase increases significantly. The change of concentration distribution leads to the increase of the content of insoluble elements of γ phase and the precipitation of TCP phase, which can destroy the continuous rafted structure of γ' phase and greatly reduce the creep property of the alloy. However, the concentration distribution of element in γ/γ' phase and the concentration gradient at the interface of γ/γ' phase of 2%Ru alloy do not change significantly, which is shown that the high temperature creep can affect the concentration distribution of elements in γ/γ' phase and the concentration gradient at the phase interface, but Ru element can restrain the effect.

Key words: Ru; nickel-based single crystal superalloy; element concentration distribution; high temperature creep

Foundation item: Projects(2019-ZD-0376, 20180551042) supported by Liaoning Provincial Natural Science Foundation Guidance Plan, China; Project(RC201908) supported by the Program of Excellent Talents of Science and Technology in Yingkou Institute of Technology, China; Project(QB-2019-09) supported by Yingkou Enterprise Doctor Entrepreneurship and Innovation Program, China

Received date: 2019-09-20; **Accepted date:** 2020-05-27

Corresponding author: LIANG Shuang; Tel: +86-15041761117; E-mail: 70080952@qq.com

(编辑 龙怀中)