

DOI: 10.16410/j.issn1000-8365.2023.3002

# 镍基单晶高温合金中 Ru 元素作用的研究进展

叶新玥<sup>1</sup>, 赵云松<sup>2</sup>, 张迈<sup>2</sup>, 卢广先<sup>2</sup>, 李远<sup>2</sup>, 张剑<sup>2</sup>, 骆宇时<sup>2</sup>, 王恩会<sup>1</sup>, 侯新梅<sup>1</sup>

(1. 北京科技大学碳中和研究院, 北京 100083; 2. 中国航发北京航空材料研究院先进高温结构材料重点实验室, 北京 100095)

**摘要:** 具有优异的高温抗蠕变、抗疲劳、抗氧化和耐热腐蚀等综合性能的先进镍基单晶高温合金, 是当代先进航空发动机热端部件的首选材料。研究者发现, Ru 元素的引入对镍基单晶高温合金的组织稳定性和高温蠕变性能有重大影响。但是相关研究开始较晚, 不够充分, 因此 Ru 元素具体作用机制尚不明晰。此外, Ru 的添加提高了镍基单晶高温合金的制造成本, 所以高代次单晶合金目前仍处于试验阶段, 并未在实际生产中实现大规模应用。本文从 Ru 元素对镍基单晶高温合金铸态组织、热处理态组织、组织结构稳定性和蠕变性能的影响 4 个方面出发, 总结了 Ru 元素在单晶高温合金中具体作用的研究进展。

**关键词:** 单晶高温合金; Ru 元素; 组织; 性能

中图分类号: TG132.3+2

文献标识码: A

文章编号: 1000-8365(2023)02-0114-08

## Research Progress on Ru Element in Nickel-based Single Crystal Superalloys

YE Xinyue<sup>1</sup>, ZHAO Yunsong<sup>2</sup>, ZHANG Mai<sup>2</sup>, LU Guangxian<sup>2</sup>, LI Yuan<sup>2</sup>, ZHANG Jian<sup>2</sup>,  
LUO Yushi<sup>2</sup>, WANG Enhui<sup>1</sup>, HOU Xinmei<sup>1</sup>

(1. Carbon Neutrality Innovation Research Institute, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China; 2. Science and Technology on Advanced High Temperature Structural Materials Laboratory, Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

**Abstract:** Advanced nickel-based single crystal superalloys with excellent creep resistance, fatigue resistance, oxidation resistance and heat resistance are the preferred materials for the hot end components of modern advanced aero-engines. Ru has a significant effect on the microstructural stability and high-temperature creep properties of nickel-based single crystal superalloys. However, relevant studies started late and were not sufficient, so the specific mechanism of Ru is still unclear. In addition, Ru addition increases the manufacturing cost of nickel-based single crystal superalloys, so high-generation single crystal alloys are still in the experimental stage at present, and have not been applied in practical production on a large scale. Based on the effects of Ru on the as-cast microstructure, heat treatment microstructure, structural stability and creep properties of nickel-based single crystal superalloys, this paper summarizes the research progress of the effect of Ru element in single crystal superalloys.

**Key words:** single crystal superalloy; Ru; microstructure; performance

先进航空发动机及工业燃气轮机的热端部件如涡轮叶片、导向叶片等, 在极其复杂且恶劣的环境下长期服役时, 需要长时间同时承载高温和应力

的双重作用, 因此镍基单晶高温合金凭借其优异的高温综合性能成为制造热端部件不可或缺的重要材料。而高温下巨大的离心应力会导致单晶叶片产生

收稿日期: 2023-01-09

基金项目: 国家重点研发计划青年科学家项目(2022YFB3708100)

作者简介: 叶新玥, 1999 年生, 硕士研究生。研究方向: 新一代镍基单晶高温合金合金元素作用机理研究。电话: 18600231988,

Email: YXY18600231988@163.com

通讯作者: 赵云松, 1987 年生, 博士, 研究员。主要从事单晶高温合金材料及叶片制备技术研究方面的工作。电话: 01062498231,

Email: yunsongzhao@163.com

引用格式: 叶新玥, 赵云松, 张迈, 等. 镍基单晶高温合金中 Ru 元素作用的研究进展[J]. 铸造技术, 2023, 44(2): 114-121.

YE X Y, ZHAO Y S, ZHANG M, et al. Research progress on Ru element in nickel-based single crystal superalloys [J].

Foundry Technology, 2023, 44(2): 114-121.

蠕变损伤从而失效报废。故高温蠕变性能是航空发动机可靠使用的最重要性能指标之一,也是衡量镍基单晶高温合金材料能否被正确应用的关键。为满足航空发动机的高推重比需求,需通过不断调控优化合金成分而开发出新一代镍基单晶高温合金,其中最显著的成分变化是难熔金属的总量在不断增加。但是,大量难熔金属元素的添加也削弱了显微组织的稳定性,进而引发有害相的析出,导致合金的高温力学性能也随之下降。为了改善这一制约镍基单晶高温合金发展的首要难题,Ru 被加入到合金中。经证实<sup>[1]</sup>,Ru 等 Pt 族元素的适量引入增强了镍基单晶高温合金的显微组织稳定性和高温蠕变性能。

目前,国内外将研究热点聚焦在研究开发含 Ru 的高代次镍基单晶高温合金上,但由于高温合金中多种元素之间存在较为复杂的耦合,因此 Ru 元素对合金的具体作用机制尚不明确,例如其对高温蠕变性能和显微组织稳定性的优化机理存在一定的争议。因此,深入明晰 Ru 元素作用机理,充分发挥其最大优势,不仅对发展新一代高性能含 Ru 单晶高温合金具有科学指导价值,还对节约单晶涡轮叶片制造及生产成本具有重要经济意义。本文综述了近年来的相关研究情况,以期揭示 Ru 元素在镍基单晶高温合金的关键作用机理。

## 1 Ru 元素对镍基单晶高温合金铸态组织的影响

在凝固热力学和动力学的综合作用下,镍基单晶高温合金在定向凝固过程中容易存在合金元素在枝晶干和枝晶间分布不均匀的现象,这种现象被称为微观偏析。偏析越严重,后续固溶处理时均质化就越不容易实现,更可能导致铸造缺陷,将直接影响合金的组织稳定性及力学性能。由于耐火元素的增加,高代含 Ru 单晶高温合金的偏析极为严重,这无疑给高代次单晶高温合金的成分设计和微观结构控制带来了挑战。高温合金的凝固特性在决定铸态组织的演变、枝晶结构、第二相的析出和分布

等方面起着重要的作用,故深入了解 Ru 元素对镍基单晶高温合金凝固特性的具体影响机制,对控制凝固工艺参数、优化合金成分以及提高其铸造性能具有较高的指导意义。

刘智鑫等<sup>[2]</sup>研究发现,对于铸态组织而言,Ru 对其一次/二次枝晶间距与枝晶干和枝晶间的  $\gamma'$  相形貌无明显影响。而宁礼奎<sup>[3]</sup>通过研究 Ru 含量对高 Cr 镍基单晶高温合金铸态组织的影响发现,随着 Ru 含量的增加,一次/二次枝晶间距均逐渐减小,而  $\gamma/\gamma'$  共晶含量则呈现先增加后下降的趋势。Xin 等<sup>[4]</sup>认为,含 Ru 的高温合金更有可能产生沉淀脆性  $\beta$ -NiAl 相,如图 1 所示。众所周知,过量的共晶与大量脆性相是高温应力断裂期间的薄弱区,而这些二次沉淀的形成和演变主要受合金凝固特性的影响。Wang 等<sup>[5]</sup>研究了不同 Ru 含量的镍基单晶高温合金的凝固路径,结果表明,含 Ru 高温合金具有更复杂的  $L \rightarrow \gamma \rightarrow \beta\text{-NiAl} \rightarrow \gamma' \rightarrow \gamma/\gamma'$  凝固路径,即添加 Ru 导致合金元素的偏析更加严重,凝固路径更加复杂。大量的研究已证实 Ru 的偏析系数接近 1,即其偏析倾向较弱,向枝晶干轻微富集<sup>[6]</sup>。但是,Ru 会影响合金中其他元素的偏析行为。有研究认为<sup>[7]</sup>Ru 可以减轻各合金的元素偏析程度,故能一定程度地降低 Re 对元素偏析的不利影响。但刘刚等<sup>[8]</sup>发现,添加 Re 和 Ru 至合金中加剧了 Al 和 Ta 的偏析程度,添加 Ru 对 Re 的偏析没有明显影响。在宁礼奎<sup>[3]</sup>对高 Cr 镍基单晶高温合金的研究中发现 Ru 提高了 Ta、Al 和 Re 的偏析程度,降低了 Mo、Cr 的偏析程度(图 2(a))。Caldwell 等<sup>[9]</sup>的研究表明,Ru 以 2 种不同的含量添加到 LMSX-16、LMSX-17 2 种合金中,在枝晶干区域,随着 Ru 含量的增加,Re、Al、Ta 的偏析程度变化规律大体一致,即先轻微降低,再大幅度增加(图 2(b))。罗银屏等<sup>[10]</sup>的研究发现 Ru 对元素偏析行为的影响受其他相关元素含量的影响。比如,Cr 含量增加时,W 的偏析系数减小。合金中含 8%Cr(质量分数)时,添加 Ru 可以降低 Mo 向枝晶间偏析倾向,而含 10%Cr(质量分数),添加 Ru 对 Mo 并无明显影

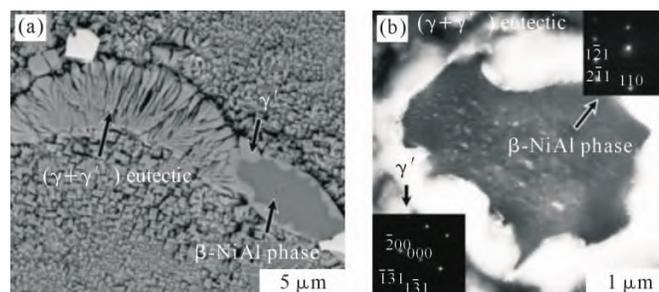


图 1 含 Ru 高温合金产生的沉淀脆性  $\beta$ -NiAl 相:(a) SEM image, (b) TEM image<sup>[4]</sup>

Fig.1 Precipitated brittle  $\beta$ -NiAl phase in Ru-containing superalloy: (a) SEM image, (b) TEM image<sup>[4]</sup>

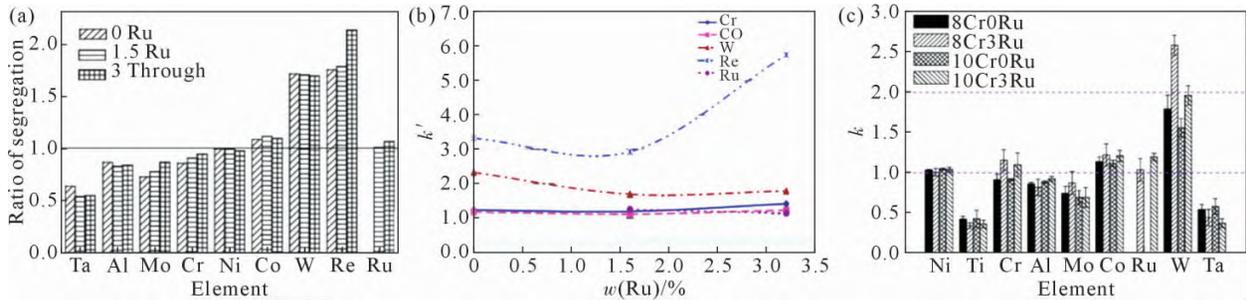


图2 添加 Ru 后不同合金中的偏析行为:(a)高 Cr 镍基单晶高温合金中 Ru 对部分元素偏析行为的影响,(b) LMSX-1 合金中添加 Ru 对枝晶干部分元素偏析行为的影响,(c)无 Re 镍基单晶高温合金中 Ru 和 Cr 对部分元素偏析行为的影响<sup>[3,9-10]</sup>

Fig.2 Segregation behavior in different alloys after adding Ru: (a) effect of Ru on segregation behavior of some elements in high Cr nickel-based single crystal superalloys, (b) effect of Ru on segregation behavior of some elements in dendrite stem of LMSX-1 alloy, (c) effect of Ru and Cr on segregation behavior of some elements in nickel-based single crystal superalloys without Re<sup>[3,9-10]</sup>

响。故 Ru 和 Cr 共同影响 W 和 Mo 的偏析(图 2(c))。

综上所述,镍基高温合金中元素之间存在复杂的相互作用,很难定性单一元素对其他元素偏析行为的影响机制。对于不同合金体系,或者同一合金体系中不同 Ru 添加量,Ru 对其他元素的偏析影响都存在很大差异。故 Ru 与合金体系中其他特定元素的交互作用对合金凝固特性的具体作用机理仍有待进一步研究。

## 2 Ru 元素对单晶高温合金热处理态组织的影响

多组元的镍基单晶高温合金虽然成分复杂,但是微观结构相对简单,经过标准热处理后的单晶合金中主要由  $\gamma$  和  $\gamma'$  两相组成。而  $\gamma'$  相作为合金的主要强化相,在  $\gamma$  相中共格析出,其数量、尺寸和形貌等都决定了其对合金的固溶强化效果。

### 2.1 Ru 对 $\gamma'$ 相的影响

(1) $\gamma'$ 相体积分数 Al 和 Ta 作为形成  $\gamma'$  强化相的主要成分,其含量能直接影响合金中  $\gamma'$  相的体积分数。关于 Ru 对  $\gamma'$  相体积分数的具体影响仍存在争议。Shi 等<sup>[11]</sup>的研究结果表明,Ru 含量的变化并不能明显改变  $\gamma'$  相的体积分数。Ritter 等<sup>[12]</sup>通过实验数据与 CALPHAD 计算证实了 Ru 的添加会降低  $\gamma'$  相的体积分数。而 Yeh 等<sup>[13]</sup>认为,在实验合金中同时添加 Re 和 Ru 才会导致  $\gamma'$  相体积分数的降低。

(2) $\gamma'$ 相形貌及晶格错配度 虽然  $\gamma$  和  $\gamma'$  两相晶格常数的差异很小,但是仍会存在晶格错配。这种两相间的共格程度可以用晶格错配度  $\delta$  来表示,具体计算式为:

$$\delta = \frac{2(a_\gamma - a_{\gamma'})}{(a_\gamma + a_{\gamma'})} \quad (1)$$

式中, $a_\gamma$  和  $a_{\gamma'}$  分别为  $\gamma$  和  $\gamma'$  两相的晶格常数,单位为 Å。晶格错配度实际也反应了界面能与弹性应变能的竞争关系,这种竞争会直接影响  $\gamma'$  相的形貌。

错配度越偏离 0,立方状  $\gamma'$  形态越明显。在高温下,由于外加应力与错配度的双重作用,合金元素的定向扩散会使  $\gamma'$  相产生定向粗化(又称筏排化)。理论上,错配度越接近 0,合金的两相结构越稳定。但是,立方程度越高的  $\gamma'$  相通常更容易形成完整的筏状组织。这种组织可以降低蠕变速率,也能促进位错网在两相界面处形成,使位错不能连续地通过基体通道,运动受到阻碍。

梁爽等<sup>[14]</sup>对比发现合金中是否含有 Ru 元素并不影响经完全热处理后的组织形貌,其  $\gamma'/\gamma$  两相结构特点鲜明。Song 等<sup>[15]</sup>研究发现 Ru 含量更高的合金中  $\gamma'$  相的立方状更明显,分布更均匀。他们还发现,随着合金中 Ru 含量的增加, $\gamma/\gamma'$  晶格错配度越负,在长期时效开始时促使了含 3.5%Ru(质量分数)的合金中形成稳定的  $\gamma'$  相筏化组织。此外,Ru 的增加还降低了扩散系数,抑制了  $\gamma'$  相的粗化,如图 3 所示。Yao 等<sup>[16]</sup>通过在 TMS-138 合金中系统地添加一定量的 Re 和 Ru,研究这 2 种元素对镍基单晶高温合金显微组织的影响。观察发现,Re 的添加减小了  $\gamma'$  相的尺寸和  $\gamma/\gamma'$  晶格错配度,而 Ru 的添加对镍基单晶高温合金的  $\gamma'$  相相貌和错配度并无明显影响。但是杜云玲等<sup>[17]</sup>研究发现添加 Ru 对合金的筏化过程并无显著影响。

### 2.2 Ru 对 $\gamma/\gamma'$ 相分配行为的影响

一般用分配系数  $k^{\gamma/\gamma'}$  来直观描述各元素在  $\gamma$  和  $\gamma'$  相中的分配行为。通常,当  $k^{\gamma/\gamma'}$  小于 1 时,表示该元素富集于  $\gamma'$  相,如 Al、Ta 等;当  $k^{\gamma/\gamma'}$  大于 1 时,表示该元素富集于  $\gamma$  相,如 W、Mo、Re 等。相对而言,Ru 元素的分布也较均匀,轻微偏向溶于  $\gamma$  基体相。但是,添加 Ru 会对其他各合金元素的相分配行为产生影响,不过具体的影响方式和作用机理并不统一。最早的研究中比较普遍被大家接受的观点是 Ru 能引起“合金元素的反向分配”。顾名思义,引入 Ru 使得原本偏聚在  $\gamma$  基体的元素定向扩散至  $\gamma'$  相中,

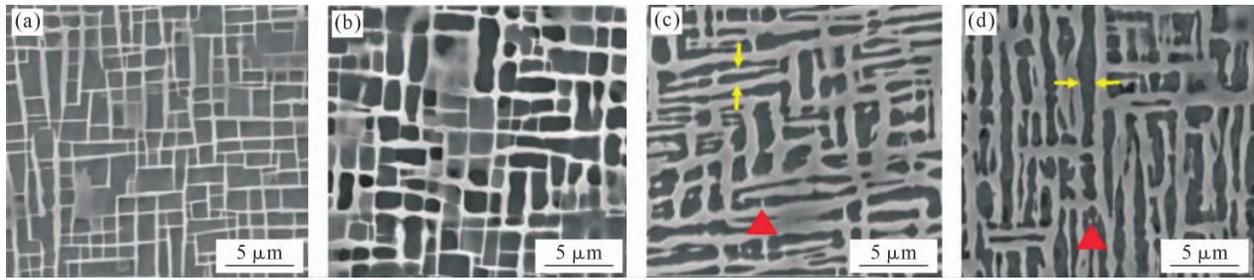


图3 合金在 1 100 °C 下长期时效后的 SEM 图像:(a) 2.5Ru-100 h, (b) 2.5Ru-200 h, (c) 3.5Ru-100 h, (d) 0.5Ru-200 h<sup>[15]</sup>

Fig.3 SEM images of alloy after long-term aging at 1 100 °C: (a) 2.5Ru-100 h, (b) 2.5Ru-200 h, (c) 3.5Ru-100 h, (d) 0.5Ru-200 h<sup>[15]</sup>

降低了 TCP 相在  $\gamma$  相中析出的驱动力,从而能够有效地从根源上抑制有害相生成。Shu 等<sup>[18]</sup>采用原子探针层析技术(APT)研究了 Ru 和 Re 对  $\gamma'$  和  $\gamma$  相元素浓度分布的影响。如图 4 所示,添加 Ru 和 Re 都能引起“合金元素的反向分配”。其中,当仅添加 Ru 至合金中时, $\gamma'$  相中 Al 和 Ru 的浓度保持互补关系,且当 Ru 原子溶解在  $\gamma'$  相中,占据 Al 位点时,粘附在 Ru 周围的一些 Re,Mo 和 W 原子可能会溶解成  $\gamma'$  相,这被认为是 Ru 降低  $\gamma'$  和  $\gamma$  相分配比的主要原因。Peng 等<sup>[19]</sup>对比分析了不含 Ru 和含 1%(质量分数)的 Ru 2 种镍基单晶高温合金的微观结构发现,添加 Ru 并未发现明显的合金元素的“反向分配效应”。陈晶阳等<sup>[20]</sup>研究了 Ru 和 Cr 的独立和交互作用,结果表明随着 Cr 含量的增加,Re 在两相间的浓度差异变大,这与 Ru 的存在与否没有关系。可

见,Ru 和其他元素都能影响元素的两相分配行为。故 Ru 元素引起“合金元素的反向分配”这一论点仍需进一步考证,通过结合实验结果与数值模拟寻找不同合金体系分配行为的可靠规律。

### 3 Ru 元素对单晶高温合金组织稳定性的影响

最初,将 Ru 引入到镍基单晶高温合金中主要是为了解决高 Re 含量合金中 TCP 相析出倾向大的难题,故人们聚焦于改善组织稳定性进行了大量研究。有研究者认为<sup>[21]</sup>,Ru 的引入通过提高合金 TCP 相析出的临界 Md 值,减小有害相析出倾向,稳定合金组织。Heckl 等<sup>[22]</sup>发现 Re 在  $\gamma$  相的溶解度随着合金中 Ru 含量的增加而增加,故高 Ru 合金中 TCP 析出可能性降低。Yeh 等<sup>[23]</sup>发现 Ru 的引入还能通过保持筏形组织的连续性来提高合金的组织稳定性。还有研究表明<sup>[19]</sup>,添加 Ru 主要是从源头上阻碍了 TCP 相形核,这源于晶格错配度的提高。但是在近几年的研究中,Lee 等<sup>[24]</sup>发现 Ru 的添加反而加速了 TCP 相的形核,提高其析出驱动力。他们通过热力学计算及实验证实了添加 Ru 导致  $\gamma$  相产生的失稳效应是促进 TCP 相析出的主要因素之一。杜云玲等<sup>[7]</sup>发现添加 Ru 对合金组织稳定性的影响具有局限性,Ru 对 TCP 相的抑制作用在时效时间超过 500 h 以上时明显减弱。更有趣的是,Sun 等<sup>[25]</sup>的研究表明 Ru 对镍基单晶高温的组织稳定性具有双重影响。他们发现,Ru 元素对合金的具体作用取决于合金位置,即 Ru 抑制合金内部 TCP 相的析出,但在合金近表区域促进 TCP 相的形核,如图 5 所示。微观结构表明,这种近表区域的促进作用与合金表面被氧化有关。Song 等<sup>[26]</sup>对含有 3.5%Ru(质量分数)的合金进行蠕变试验过程中观察到针状和棒状的 TCP 相,分析表明应力的存在即难熔元素的过饱和度导致了 TCP 相的析出,如图 6 所示。综上所述,由于 TCP 相的析出过程比较复杂,所以 Ru 对其影响还受其他因素的影响,故具体作用机理仍不清楚。

此外,还有研究认为 Ru 提高组织稳定性的核

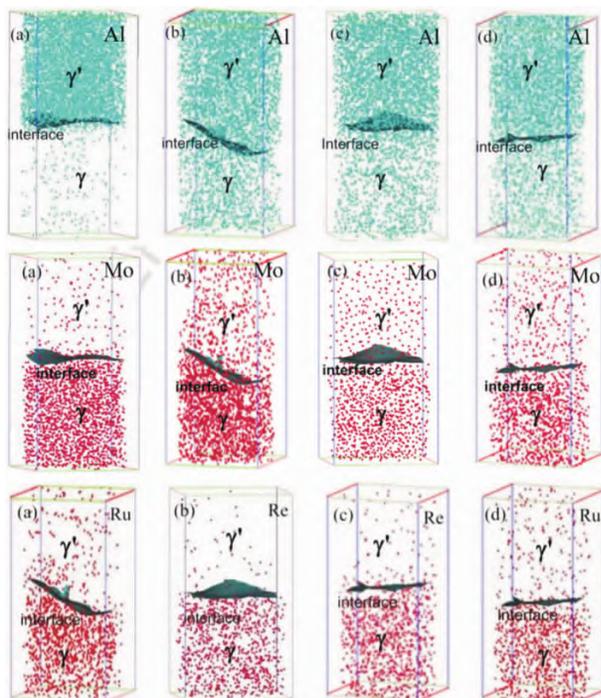


图4 4种实验合金中 Al,Mo,Ru,Re 在  $\gamma'$  和  $\gamma$  相的原子浓度分布图:(a) 无 Re/Ru, (b) 4%Ru(质量分数,下同), (c) 4.5% Re, (d) 4.5%Re/3%Ru<sup>[18]</sup>

Fig.4 Atomic concentration distribution of Al, Mo, Ru and Re in the  $\gamma'$  and  $\gamma$  phases of four experimental alloys: (a) without Re/Ru, (b) 4%Ru(mass fraction), (c) 4.5%Re(mass fraction), (d) 4.5%Re/3%Ru(mass fraction)<sup>[18]</sup>

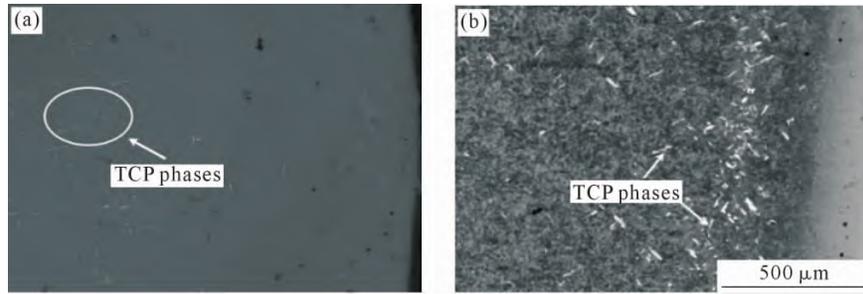


图 5 1 100 °C 热暴露 500 h 后 2 种合金近表面区域沿  $\gamma/\gamma'$  相(100)方向形貌:(a) 0Ru, (b) 2Ru<sup>[25]</sup>

Fig.5 The near surface regions of the alloys sectioned along the (100) planes of  $\gamma/\gamma'$  phases after thermal exposure at 1 100 °C for 500 h: (a) 0Ru, (b) 2Ru<sup>[25]</sup>

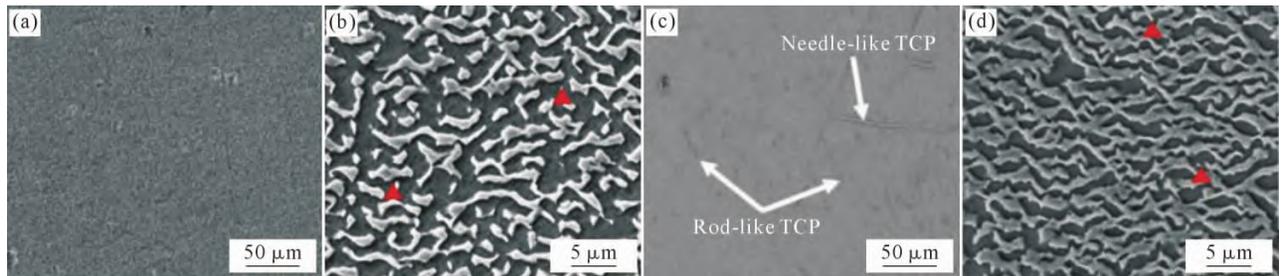


图 6 远离实验合金蠕变断裂表面的纵切面微观结构:(a~b) 2.5Ru, (c~d) 3.5Ru<sup>[26]</sup>

Fig.6 Microstructure of the longitudinal section of the creep fracture surface away from the experimental alloy: (a~b) 2.5Ru, (c~d) 3.5Ru<sup>[26]</sup>

心原因是  $\gamma$  基体相含量增加,  $\gamma'$  相含量下降, 两相含量的变化进而影响难熔元素在基体中的溶解量。有研究提出大块状的  $M_6C$  碳化物的形成几率降低才是组织稳定性提高的关键原因。另外, 关于 Ru 如何影响  $\gamma'$  相的粗化也存在不同的看法。陈晶阳<sup>[20]</sup>及郑亮等<sup>[27]</sup>认为 Ru 能促进  $\gamma'$  相的形筏, 而 Carroll 等<sup>[28]</sup>认为含 Ru 的高代次合金中, 球形的  $\gamma'$  因其错配度很低并不易形筏。

目前的大量研究已证实 Ru 确实对组织稳定性具有一定的改善作用, 但这种改善作用很大程度上取决于 Ru 含量的添加量, 且在不同的合金体系中促进稳定性的直接原因也有所不同, 故研究具体的作用机理及确定 Ru 含量添加的上限对高代次合金成分的精准调控具有一定的指导意义。

#### 4 Ru 元素对单晶高温合金蠕变性能的影响

目前研究表明, Ru 对镍基单晶高温合金的高温蠕变性能的作用机制因蠕变条件的不同而不同。梁爽等<sup>[14]</sup>研究发现, 添加 Ru 至合金中增大了 W、Mo 等元素在  $\gamma'$  相中的溶解度, 从而降低了其在  $\gamma/\gamma'$  两相的浓度分配比及界面区域的浓度梯度, 如图 7 所示, 这被认为是含 Ru 合金高温蠕变性能更为优异的关键所在。

Zhao 等<sup>[29]</sup>系统研究了高温低应力蠕变条件下, 含 2%Ru(质量分数)的镍基单晶高温合金的位错演化情况, 结果表明, Ru 显著提高了蠕变寿命, 这种效应主要归因于促进位错网络的形成及抑制 TCP

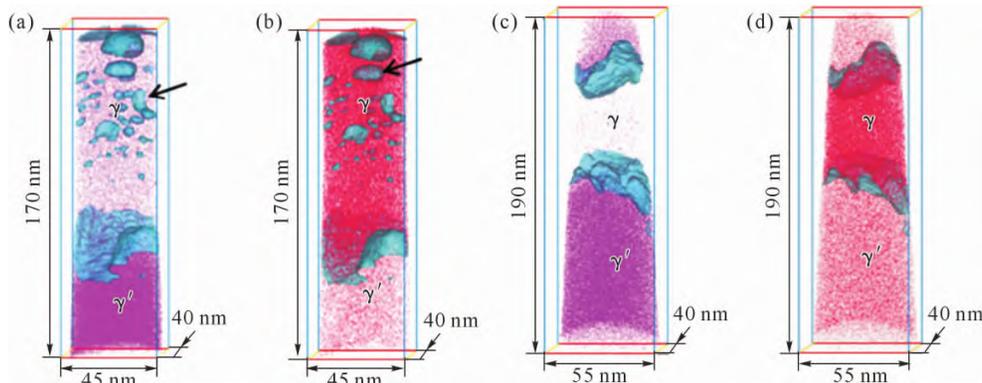


图 7 合金蠕变断裂后 Ta、Mo 元素的浓度分布示意图:(a) Ta, 无 Ru 合金, (b) Mo, 无 Ru 合金, (c) Ta, 2%Ru 合金(质量分数), (d) Mo, 2%Ru 合金(质量分数)<sup>[14]</sup>

Fig.7 Concentration distribution of Ta and Mo after creep fracture of alloys: (a) Ta, Ru-free alloy, (b) Mo, Ru-free alloy, (c) Ta, 2%Ru alloy(mass fraction), (d) Mo, 2%Ru alloy(mass fraction) <sup>[14]</sup>

相的析出。Bezold 等<sup>[30]</sup>采用高温原位 X 射线衍射 (XRD) 研究了一系列含 Ru 的第四代镍基高温合金蠕变性能与晶格错配度之间的关系。结果表明,在高温/低应力、中温/应力及高温/低应力 3 种蠕变条件下,晶格错配度很大程度上决定了蠕变强度,比如在低温/高应力状态(750 °C/800 MPa)下,晶格错配度增大可以抑制大量初级蠕变应变的积累,从而提高合金蠕变性能。Wang 等<sup>[31]</sup>的研究也得出了相似的结论,含钌合金具有更负的晶格错配度、更致密的  $\gamma/\gamma'$  界面位错网络,因此可以在稳态阶段保持最小的蠕变速率,具有更长的蠕变寿命,如图 8 所示。Li 等<sup>[32]</sup>在 760 °C/810 MPa 和 1 100 °C/165 MPa 条件下

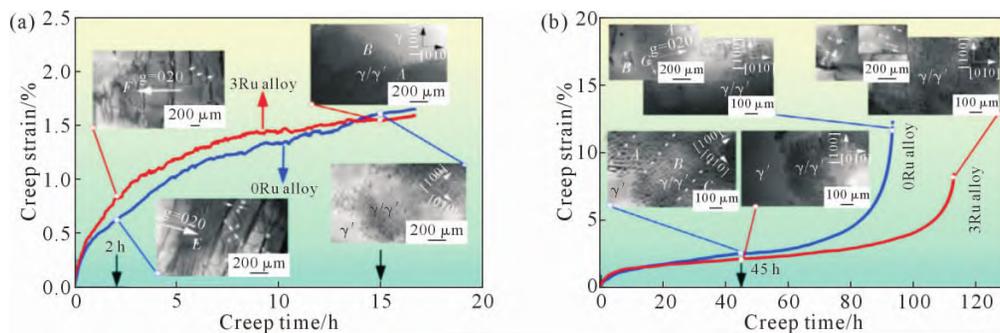


图 8 实验高温合金蠕变曲线及微观结构演化:(a) 初级阶段和稳态阶段,(b) 中间稳态阶段和断裂后<sup>[31]</sup>  
Fig.8 Experimental creep curve and microstructure evolution of superalloy: (a) primary stage and the early steady state stages, (b) middle steady state stages and after rupture<sup>[31]</sup>

## 5 结束语

镍基单晶高温合金的发展为航空涡轮发动机及航空工业的发展提供了材料保障。为了适应航天、航空和工业燃气轮机新的发展需求,涡轮发动机的燃气温度需要不断提高,因此涡轮叶片耐高温的能力也需持续提高。目前,对于高代次镍基单晶高温合金的成分设计与优化,除依赖增加 Ru 等铂族元素含量以提高组织稳定性外,并无其他公开有效的措施,研究者们对含 Ru 高代次合金的理论认识仍具有一定的局限性,使其生产应用推广面临着更严峻的挑战,故下述工作仍有待深入开展:

(1) 目前的研究多集中于 Ru 元素对镍基单晶高温合金显微组织、蠕变性能的影响,对于 Ru 如何影响合金低周疲劳、抗氧化及抗腐蚀等性能的研究鲜有涉及。后续应多关注 Ru 对合金疲劳等上述性能的影响规律及作用机制。

(2) 镍基单晶高温合金成分复杂,各元素之间作用相互影响、相互制约。目前对 Ru 和 Re、Cr 等元素之间的交互作用有所涉及,但是对其具体影响机制的研究仍不够深入,且 Ru 与其他合金元素之间的影响规律并不明晰。后续可针对各元素间交互作用展开研究,从而实现合金成分的精准调控。

对比了无 Ru 合金和含 Ru 合金的持久断裂各向异性,系统研究了[011]和[111]取向试样的断裂组织和变形机理。研究发现,Ru 的加入可以降低中温高应力条件下的  $\gamma$  相堆垛层错能,促进  $\gamma$  通道堆垛层的形成,从而降低应力断裂各向异性。由于变形机制的不同,添加 Ru 的效果及作用机理也不同。降低基体层错能是含 Ru 合金增强中温强度的主要手段,降低  $\gamma'$  的体积分数是高温强度减弱的主要原因。故仍需进一步研究不同蠕变机制下 Ru 元素的具体作用机理,建立微观组织结构与蠕变、疲劳、抗氧化等关键性能的潜在关系,从而明晰成分-组织-工艺-性能间的内在联系。

(3) 目前部分研究表明,Ru 含量的增加对镍基单晶高温合金的显微组织、高温持久、蠕变性能等具有双重作用,故应在提高合金高温性能的同时明确 Ru 元素的添加上限。

(4) Ru 元素作为稀有元素,在实际应用的推广中增加了合金成本,故未来应依据 Ru 元素影响合金组织和性能的机理,充分明晰 Ru 效应的具体作用机理,从而致力于突破现有的合金设计理论,寻找可替代的元素。

## 参考文献:

- [1] ZHAO G Q, TIAN S G, ZHU X J, et al. Effect of element Ru on microstructure and creep behaviour of single crystal nickel-based superalloy[J]. *Materials at High Temperatures*, 2019, 36(2): 132-141.
- [2] 刘智鑫,梁爽. Ru 对镍基高温合金组织形貌的影响[J]. *有色金属加工*, 2018, 47(6): 18-21, 34.  
LIU Z X, LIANG S. Effect of Ru on microstructure of nickel base superalloy[J]. *Nonferrous Metals Processing*, 2018, 47(6): 18-21, 34.
- [3] 宁礼奎,佟健,刘恩泽,等. Ru 对一种高 Cr 镍基单晶高温合金凝固组织的影响[J]. *金属学报*, 2017, 53(4): 423-432.  
NING L K, TONG J, LIU E Z, et al. Effect of Ru on solidification structure of a high Cr nickel base single crystal superalloy[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2017, 53(4): 423-432.

- [4] XIN T Z, TANG S, JI F, et al. Role of Ru in a new phase formation in an Ni-base single crystal superalloy with high Cr content [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 641: 228-233.
- [5] WANG H, SU H, ZHANG J, et al. Investigation on solidification path of Ni-based single crystal superalloys with different Ru contents[J]. *Materials Characterization*, 2017, 130: 211-218.
- [6] SONG W, WANG X G, LI J G, et al. The formation and evolution of NiAl phase in a fourth generation nickel-based single crystal superalloy[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 848: 156584.
- [7] STANFORD N, DJAKOVIC A, SHOLLOCK B, et al. Defect grains in the melt-back region of CMSX-4 single crystal seeds: Superalloys 2004 (Tenth International Symposium)[C]. *Pennsylvania: TMS*, 2004: 719-726.
- [8] LIU G, LIU L, AI C, et al. Influence of withdrawal rate on the microstructure of Ni-base single-crystal superalloys containing Re and Ru [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, 509 (19): 5866-5872.
- [9] CALDWELL E C, FELA F J, FUCHS G E. The segregation of elements in high-refractory-content single-crystal nickel-based superalloys[J]. *JOM*, 2004, 56(9): 44-48.
- [10] 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 Y P, ZHOU Y Z, LIU J L. Effect of Ru and Cr on solidification of a Re-free nickel base single crystal superalloy[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2014, 50(9): 1025-1030.
- [11] SHI Q Y, HUO J J, ZHENG Y R, et al. Influence of Mo and Ru additions on the creep behavior of Ni-based single crystal superalloys at 1 100 °C[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2018, 725: 148-159.
- [12] RITTER N C, SOWA R, SCHAUER J C, et al. Effects of solid solution strengthening elements Mo, Re, Ru, and W on transition temperatures in nickel-based superalloys with High  $\gamma'$ -volume fraction: Comparison of experiment and CALPHAD calculations [J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2018, 49 (8): 3206-3216.
- [13] YEH 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*, 2005, 52(6): 519-524.
- [14] 梁爽,赵凤芹,刘智鑫. 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 [J]. *中国有色金属学报*, 2020, 30(9): 2116-2126.  
LIANG S, ZHAO F Q, LIU Z X. Effect of Ru on concentration distribution and creep properties of nickel base single crystal alloy at high temperature[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2020, 30(9): 2116-2126.
- [15] SONG W, WANG X G, LI J G, et al. Role of Ru on the microstructural evolution during long-term aging of Ni-based single crystal superalloys[J]. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, 2020, 33(12): 1689-1698.
- [16] YAO X, DING Q Q, WEI X, et al. The effects of key elements Re and Ru on the phase morphologies and microstructure in Ni-based single crystal superalloys[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 926: 166835.
- [17] 杜云玲,牛建平,王新广,等. 添加 Ru 对镍基单晶高温合金组织的影响[J]. *稀有金属材料与工程*, 2018, 47(4): 1248-1253.
- DU Y L, NIU J P, WANG X G, et al. Effect of Ru addition on microstructure of nickel base single crystal superalloy[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2018, 47(4): 1248-1253.
- [18] SHU D L, TIAN S G, TIAN N, et al. Influence of Re/Ru on concentration distribution in the  $\gamma/\gamma'$  phases of nickel-based single crystal superalloys[J]. *Materials & Design*, 2017, 132: 198-207.
- [19] PENG Z R, POVSTUGAR I, MATUSZEWSKI K, et al. Effects of Ru on elemental partitioning and precipitation of topologically close-packed phases in Ni-based superalloys[J]. *Scripta Materialia*, 2015, 101: 44-47.
- [20] 陈晶阳,赵宾,冯强,等. Ru 和 Cr 对镍基单晶高温合金  $\gamma/\gamma'$  热处理组织演变的影响[J]. *金属学报*, 2010, 46(8): 897-906.  
CHEN J Y, ZHAO B, FENG Q, et al. Effect of Ru and Cr on microstructure evolution of nickel base single crystal superalloy during  $\gamma/\gamma'$  heat treatment[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2010, 46(8): 897-906.
- [21] DUBIEL B, INDYKA P, KALEMBA-REC I, et al. The influence of high temperature annealing and creep on the microstructure and chemical element distribution in the  $\gamma$ ,  $\gamma'$  and TCP phases in single crystal Ni-base superalloy [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 731: 693-703.
- [22] HECKL A, NEUMEIER S, CENANOVIC S, et al. Reasons for the enhanced phase stability of Ru-containing nickel-based superalloys [J]. *Acta Materialia*, 2011, 59(17): 6563-6573.
- [23] YEH A C, RAE C M F, Tin S. High temperature creep of Ru-bearing Ni-base single crystal superalloys: Superalloys 2004 (Tenth International Symposium)[C]. *Pennsylvania: TMS*, 2004: 677-685.
- [24] LEE S, DO J, JANG K, et al. Promotion of topologically close-packed phases in a Ru-containing Ni-based superalloy [J]. *Scripta Materialia*, 2023, 222: 115041.
- [25] SUN J X, LIU J L, LI J G, et al. Dual effects of Ru on the microstructural stability of a single crystal superalloy[J]. *Scripta Materialia*, 2021, 205: 114209.
- [26] SONG W, WANG X G, LI J G, et al. Effect of ruthenium on microstructure and high-temperature creep properties of fourth generation Ni-based single-crystal superalloys[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2020, 772: 138646.
- [27] 郑亮,谷臣清,郑运荣. Ru 对铸造镍基高温合金凝固行为的影响 [J]. *中国有色金属学报*, 2002(6): 1199-1204.  
ZHENG L, GU C Q, ZHENG Y R. Effect of Ru on solidification behavior of cast nickel base superalloy[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2002(6): 1199-1204
- [28] CARROLL L J, FENG Q, MANSFIELD J F, et al. Elemental partitioning in Ru-containing nickel-base single crystal superalloys[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2007, 457(1-2): 292-299.
- [29] ZHAO Y S, LOU Y S, ZHANG M, et al. On the effect of Ru upon creep behaviour and dislocation evolution in Ni-based single crystal superalloys [J]. *Materials Today Communications*, 2022, 30: 103220.
- [30] BEZOLD A, STONE H J, RAE C M F, et al. In situ investigation of TCP phase formation, stress relaxation and  $\gamma/\gamma'$  lattice misfit evolution in fourth generation single crystal Ni-Base superalloys by X-Ray high temperature diffraction[J]. *Metallurgical and Mate-*

- rials Transactions A, 2022, 53(8): 2890-2901.
- [31] WANG X G, LIU J L, JIN T, et al. Dislocation motion during high-temperature low-stress creep in Ru-free and Ru-containing single-crystal superalloys[J]. Materials & Design, 2015, 67: 543-551.
- [32] LI Y M, TAN Z H, WANG X G, et al. Stress rupture anisotropy of a Ru-containing fourth-generation single crystal superalloy at 760 °C and 1 100 °C [J]. Materials Science and Engineering: A, 2022, 856: 144006.