

# Ru、Y 对铸造高温合金与陶瓷界面反应的影响

史振学, 潘宏涛, 郝齐赞, 刘世忠

(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:** 在定向凝固炉中, 采用相同的硅基陶瓷型芯, 刚玉陶瓷型壳, 熔炼工艺和定向凝固工艺制备了四种不同Ru、Y含量的单晶高温合金叶片, 研究了组织稳定性提升元素Ru、抗氧化性增强元素Y对合金与陶瓷材料界面反应的影响。研究结果表明, 合金中不含Ru、Y时, 合金与型壳发生的界面反应主要为物理粘砂作用, 未见合金元素与型壳发生明显的化学反应, 合金与型芯发生轻微的界面反应, 除了物理作用, 还发生了Al与SiO<sub>2</sub>的化学反应。合金中添加Ru, 对合金与型壳或型芯的界面反应无影响。合金中添加0.01%Y后, 合金与陶瓷型壳或型芯的界面反应稍有增加, 但由于其添加量较少, 故影响较小。

**关键词:** 陶瓷; 高温合金; 界面反应; Ru; Y

镍基铸造高温合金的优异性能使其成为航空发动机涡轮叶片的关键材料<sup>[1]</sup>。在高温合金的铸造过程中, 合金熔体与陶瓷型芯、型壳在高温下长时间紧密接触, 容易发生物理化学作用和界面反应, 致使铸件表面形成粘砂、麻点、气孔等缺陷, 恶化铸件表面质量, 影响铸件尺寸精度及后续加工<sup>[2]</sup>。为了提高高温合金铸件生产合格率, 技术人员对合金与陶瓷材料的界面反应问题进行了大量的研究<sup>[3-7]</sup>, 深入分析了合金元素对界面反应的影响。Re是化学性质稳定的元素, 它加入到DD3单晶合金不会促进该合金与Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>型芯、型壳的界面反应<sup>[8]</sup>。DZ22与Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>型壳间发生界面反应, 在合金与型壳材料间的界面处有一层白色的HfO<sub>2</sub>, 铸件表面的反应产物主要是粉红色的Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 这是因为合金中的Cr元素与型壳材料中的杂质Na<sub>2</sub>O, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等发生了反应<sup>[9]</sup>。高Cr铸造高温合金K4648易与硅基陶瓷型芯发生界面反应, 反应产生金属瘤状凸起物破坏型芯轮廓, 造成铸件内腔破坏<sup>[10]</sup>。当合金中C含量高于0.1%时, 合金熔体与陶瓷型壳发生界面反应, 合金熔体/陶瓷体系由非反应润湿变为反应润湿, 合金表面产生粘砂层<sup>[11]</sup>。合金中添加稀土元素时, 对合金与陶瓷间的界面反应影响更加显著, Y-La含量增加会促进合金熔体与陶瓷间的界面反应, 使得界面反应层更厚, 更复杂; 反应产物主要是含Y、La的氧化物<sup>[12]</sup>。在新研制的第四代单晶高温合金中, 添加了元素Ru和Y<sup>[13-15]</sup>。本文采用直接浇注法和差热分析法研究了Ru、Y元素对合金与陶瓷材料界面反应的影响, 为第四代单晶高温合金叶片的精密铸造工艺提供数据支持。

## 1 试验方法

采用熔模铸造法制备的单晶高温合金空心叶片陶瓷铸型, 其中型芯为二氧化硅基陶瓷型芯, 型壳材料为刚玉粉(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)陶瓷型壳。采用纯金属原料熔炼四种试验合金, 其化学成分如表1所示, 1<sup>#</sup>合金不含Ru、Y元素, 2<sup>#</sup>合金含Ru而不含Y元素, 3<sup>#</sup>合金不含Ru、含Y元素, 4<sup>#</sup>合金含有Ru、Y元素。采用相同的熔炼工艺和定向凝固工艺制备不同合金成分单晶空心涡轮叶片, 在真空定向凝固炉中将纯金属原料升温

### 作者简介:

史振学(1975-), 男, 博士, 研究员, 从事单晶高温合金研究。电话: 010-62498312, E-mail: shizhenxue@126.com

中图分类号: TG132.3<sup>+</sup>2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2024)

06-0810-08

### 基金项目:

动力技术项目(3020402080402)

### 收稿日期:

2023-10-17 收到初稿,

2023-12-10 收到修订稿。

表1 四种试验合金的化学成分  
Table 1 Nominal chemical compositions of experimental alloys

合金	Cr	Co	Mo	W	Ta	Re	Ru	Nb	Al	Hf	C	Y	Ni
1 <sup>#</sup>	2~4	7~10	0.8~1.5	6~9	7~10	4~6	-	0.2~1.0	5~6	0.1~0.3	0.006	-	余量
2 <sup>#</sup>	2~4	7~10	0.8~1.5	6~9	7~10	4~6	3.0	0.2~1.0	5~6	0.1~0.3	0.006	-	余量
3 <sup>#</sup>	2~4	7~10	0.8~1.5	6~9	7~10	4~6	-	0.2~1.0	5~6	0.1~0.3	0.006	0.01	余量
4 <sup>#</sup>	2~4	7~10	0.8~1.5	6~9	7~10	4~6	3.0	0.2~1.0	5~6	0.1~0.3	0.006	0.01	余量

熔化、精炼、浇注、定向凝固，冷却至室温时取出铸件。分析清壳后型壳内表面形貌、铸件表面形貌、合金与陶瓷型芯的界面形貌。为对比分析型芯、型壳的界面反应情况，分别分析了浇注前的型芯表面形貌、型壳内表面形貌。采用合金粉末分别与型芯粉末、型壳粉末按体积比1:1混合均匀，然后在液压机上压制成药片<sup>[16]</sup>，分别对合金与型芯混合物、合金与型壳混合物进行差热分析。

## 2 试验结果

### 2.1 合金的铸态组织

图1a为陶瓷型壳浇注前的内表面形貌。由图可以看出，型壳表面存在很多的空隙和孔洞。图1b-e为不同合金与陶瓷型壳发生界面反应后的型壳内表面形貌，由图可以看出，型壳内表面有些位置的面层脱落，显露出里面的粗砂层，表明合金液与型壳面层都发生了一定程度的粘砂现象，把型壳面层与合金粘在一起。图2

为浇注清壳后不同合金的表面形貌。由图2可以看出，合金部分表面出现粘砂现象，合金与型壳材料交织在一起。由于金属与型壳发生界面反应，浇注结束后的清壳过程中，部分型壳内表面脱落或粘附在叶片铸件表面上。合金在浇注过程中与型壳发生了界面反应，但反应并不均衡，有的区域反应轻微，有的区域反应严重。对图2中不同合金表面附着物进行能谱分析，结果见图3和表2。可以看出，1<sup>#</sup>合金和2<sup>#</sup>合金附着物主要为氧化铝，3<sup>#</sup>合金和4<sup>#</sup>合金附着物主要为氧化铝和稀土化合物，这说明合金中加入Ru对型壳表面反应影响不大，加入稀土Y，界面反应程度稍有增加。这是因为Y元素的活性极强，且在镍基单晶高温合金中的固溶度又很小，在定向凝固过程中Y非常容易向合金表面偏聚，然后与陶瓷材料发生了化学反应<sup>[12]</sup>。

图4为不同合金与型壳混合物的差热分析曲线。由图4可以看出，合金与型壳混合物大约在1 370~1 400 °C存在明显的吸热峰，这是合金熔化过程形成的，没有

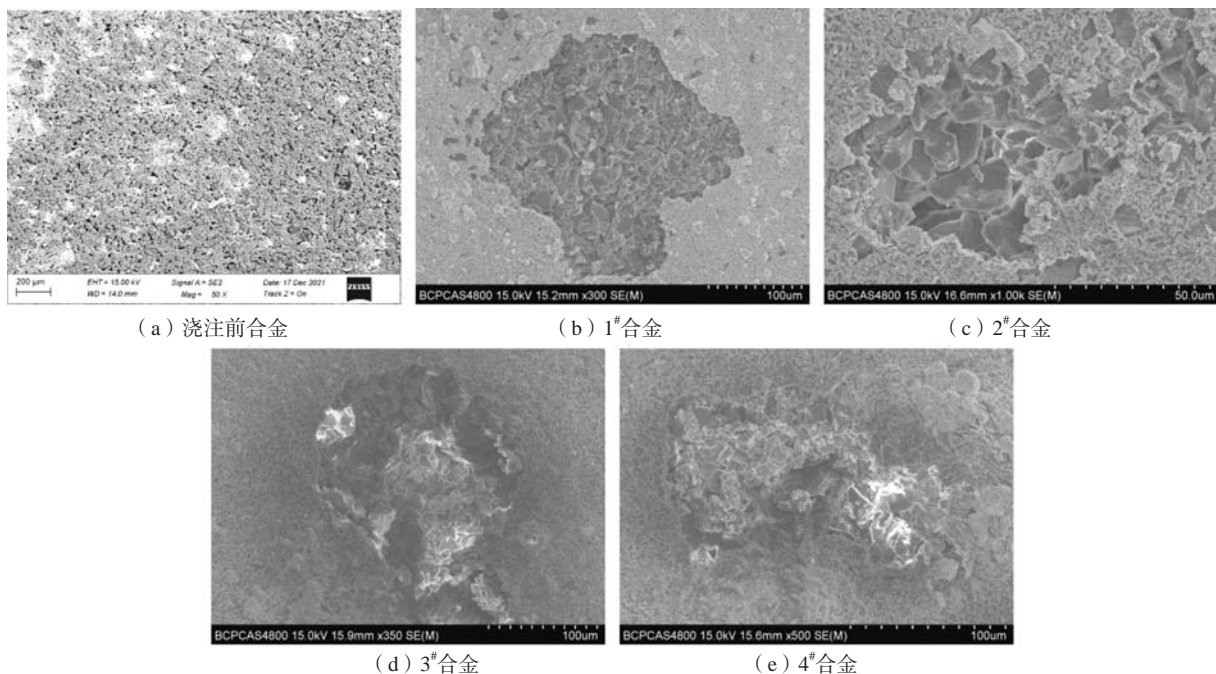


图1 不同合金浇注后的型壳内表面形貌

Fig. 1 The inner surface morphology of the mold after pouring of different alloys

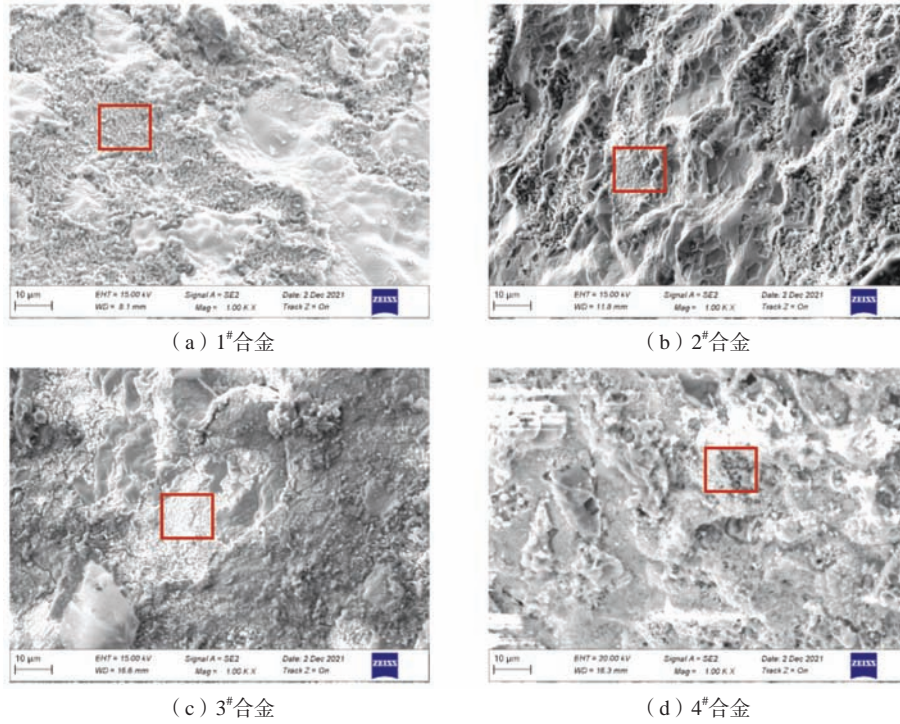


图2 不同合金浇注后的铸件表面形貌

Fig. 2 Surface morphology of casting after pouring of different alloys

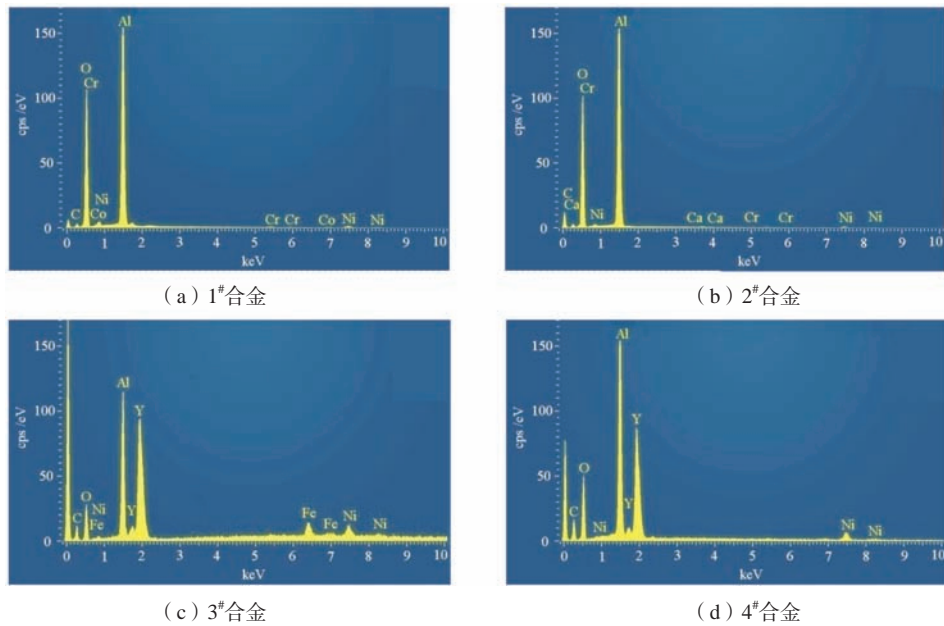


图3 不同合金铸件表面的白色附着物能谱

Fig. 3 X-ray EDS spectrum of white attachments on different alloy castings

其他明显的吸热、放热峰，这表明4种合金与型壳的界面反应都不严重，Ru、Y元素加入后对合金与型壳界面反应影响也不明显。

## 2.2 合金与型芯界面反应研究

图5为陶瓷型芯浇注前的表面形貌。由图看出，与

型壳内表面特征相似，型芯表面存在很多的空隙和孔洞。

图6为不同合金与陶瓷型芯的界面形貌。由图6可以看出，合金与型芯界面的多数区域没有明显的界面反应迹象，局部区域发生轻微界面反应，形成大小不一、无序分布的反应坑，见图中红色箭头位置。对

表2 不同合金铸件表面的白色附着物能谱成分  
Table 2 Chemical compositions of white attachments on different alloy castings

合金	O	Al	C	Ni	Cr	Co	Ca	Y	Fe
1 <sup>#</sup>	46.8	42.5	5.8	3.8	0.5	0.6	-	-	-
2 <sup>#</sup>	47.9	44.0	5.7	1.9	0.2	-	0.2	-	-
3 <sup>#</sup>	18.6	15.5	19.9	6.9	-	-	-	33.0	5.9
4 <sup>#</sup>	26.5	18.3	24.6	4.1	-	-	-	26.6	-

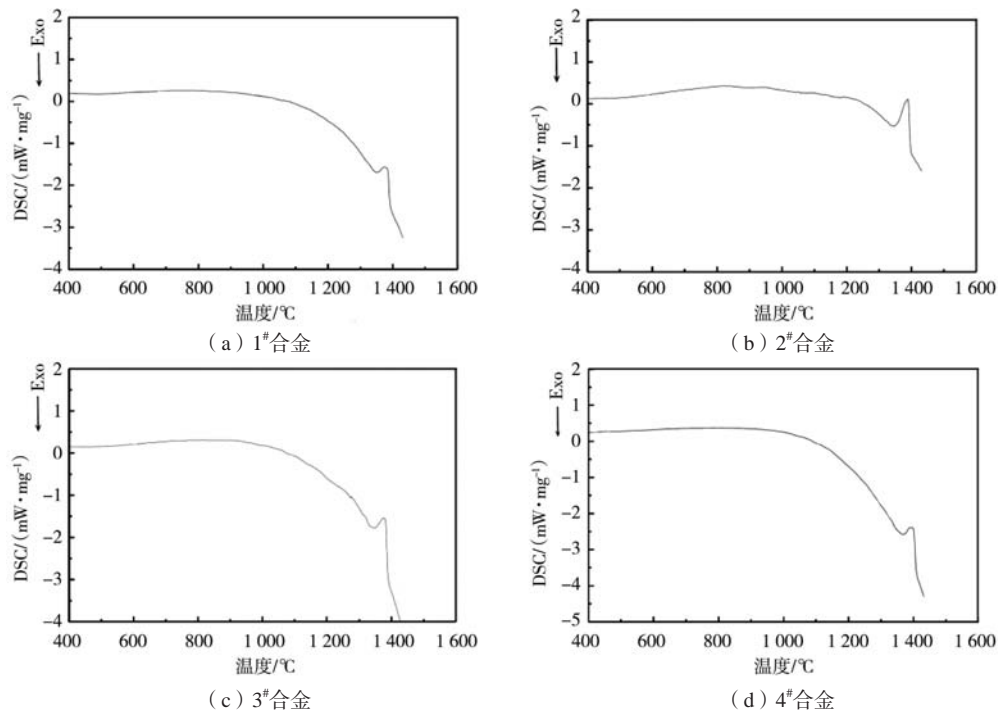


图4 不同合金与型壳粉末混合物的差热分析曲线

Fig. 4 The differential thermal analysis curves of mixtures of different alloys and mold powders

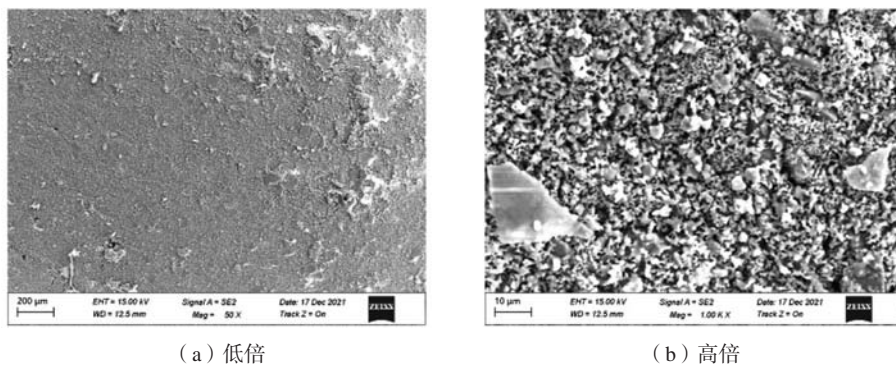


图5 浇注前陶瓷型芯的表面形貌

Fig. 5 Morphologies of core surface before pouring

比可以看出, 3<sup>#</sup>合金、4<sup>#</sup>合金比1<sup>#</sup>合金、2<sup>#</sup>合金反应坑稍多, 表明界面反应稍有增加。对箭头处的界面位置进行能谱分析, 结果见图7和表3。由图、表可以看出, 1<sup>#</sup>合金、2<sup>#</sup>合金与型芯界面处主要含有较多Si元

素, 而1<sup>#</sup>合金、2<sup>#</sup>合金与型芯界面处Si元素含量较少, 且含有Y元素, 都不含有Ru元素。这说明Ru元素加入对界面反应无影响, Y元素加入后, 与陶瓷型芯材料发生了化学反应。

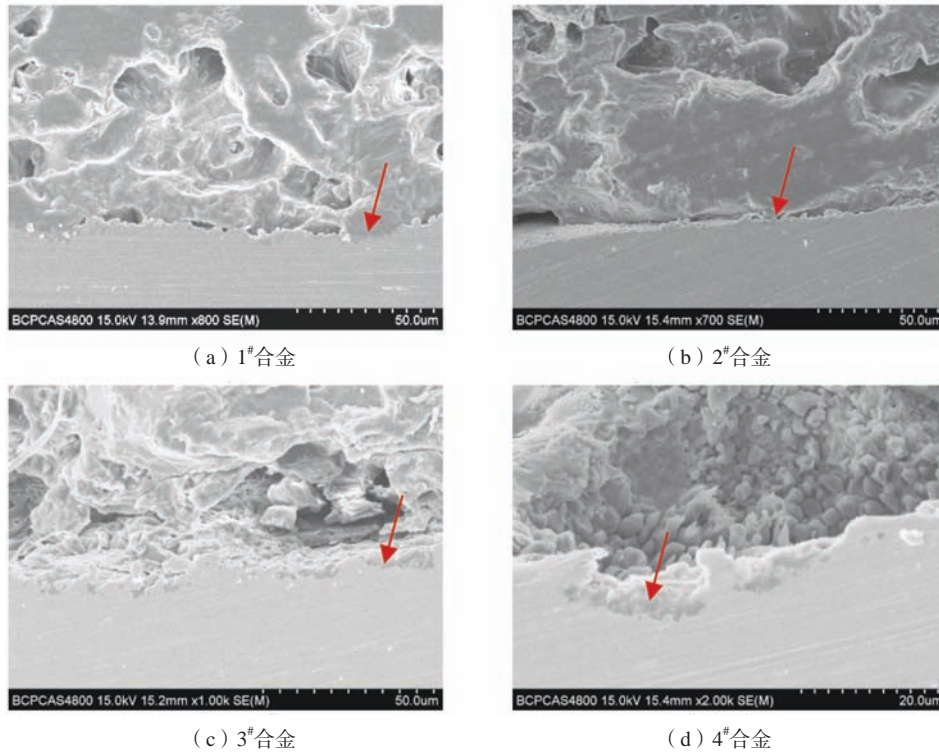


图6 不同合金铸件与型芯的截面形貌

Fig. 6 Cross-section morphologies of different alloy castings and cores

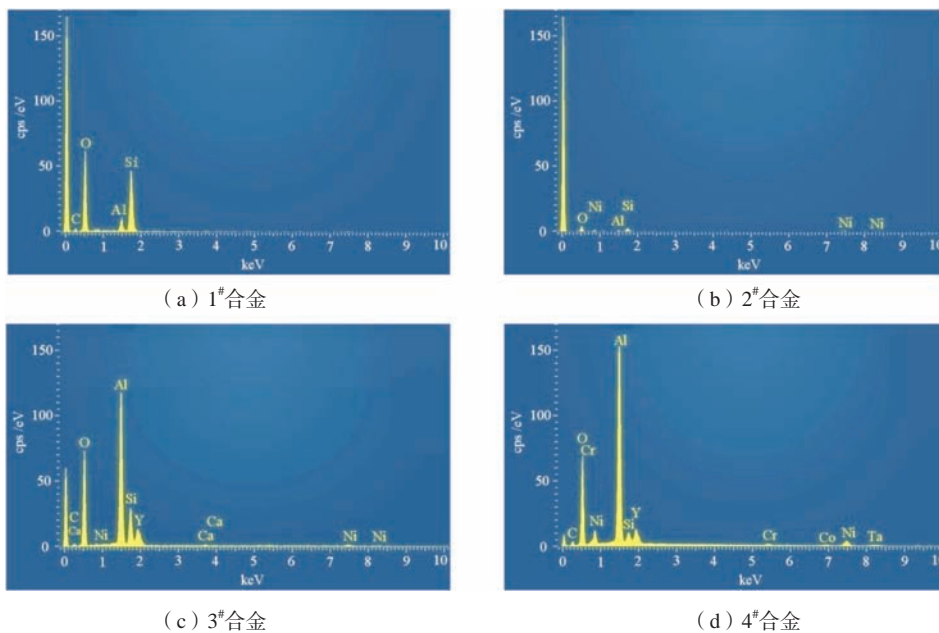


图7 不同合金与型芯界面部位的能谱分析

Fig. 7 X-ray EDS spectrum at the interface between different alloy and core

图8为不同合金与型芯混合物的差热分析曲线。由图可以看出，合金与型芯混合物大约在1 370~1 400 °C存在明显的吸热峰，这是合金熔化过程形成的，没有

其他明显的吸热、放热峰，这表明4种合金与型芯的界面反应都不严重，Ru、Y元素加入后对合金与型芯界面反应影响也不明显。

表3 不同合金与型芯界面部位化学成分  
Table 3 Chemical compositions at the interface between different alloy and core

合金	O	Al	C	Ni	Ca	Y	Si	Ta	Cr	Co	$w_B/\%$
1 <sup>#</sup>	59.1	5.1	9.7	-	-	-	26.1	-	-	-	-
2 <sup>#</sup>	47.8	7.5	-	24.7	-	-	20.1	-	-	-	-
3 <sup>#</sup>	41.6	30.9	3.1	3.2	0.6	11.4	9.3	-	-	-	-
4 <sup>#</sup>	30.9	37.2	6.3	10.8	-	8.6	1.2	2.4	1.1	1.4	-

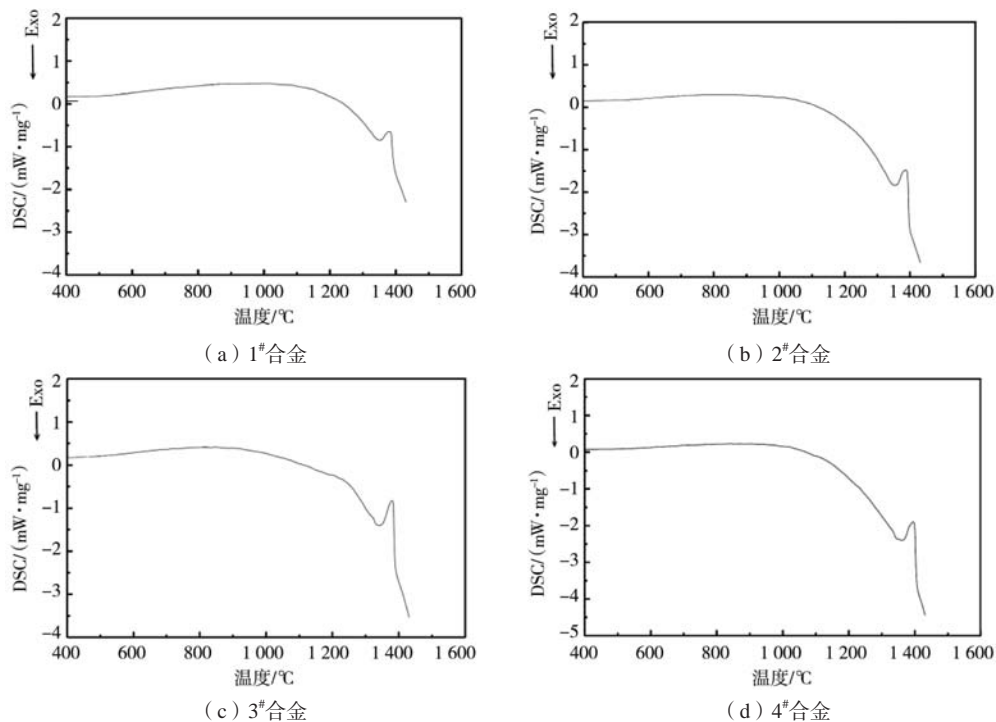


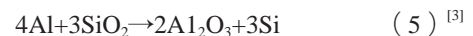
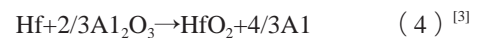
图8 不同合金与型芯粉末混合物的差热分析曲线

Fig. 8 The differential thermal analysis curves of mixtures of different alloys and core powders

### 3 分析和讨论

在高温合金定向凝固过程中，型壳是在高温状态下长时间充满金属液，型芯、型壳与熔融金属的界面作用既有热机械渗透作用，又有热物理化学作用<sup>[17]</sup>。合金与陶瓷材料的界面反应可分为两种情况，一种为熔融金属对陶瓷表层的物理润湿渗透过程，另一种为合金与陶瓷材料的化学反应过程。界面化学反应与物理润湿同时发生。物理润湿过程中，熔融金属填充陶瓷材料的表面孔隙并向内部渗透。

对于不含Ru、Y的铸造高温合金中，合金中与陶瓷型壳、型芯中Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>或SiO<sub>2</sub>容易发生界面反应的元素有C、Al、Hf、Cr，可能发生的反应式如下：



陈晓燕等研究表明，C含量小于0.1%时，高温合金/陶瓷型壳体系为非反应润湿，润湿角随保温时间延长基本不变，合金熔体不会渗入陶瓷型壳，合金表面不会形成粘砂组织<sup>[11]</sup>。在本研究中，四种合金的碳含量都非常少，仅为0.006%，因此合金中的C元素对界面反应影响不大。

同时陈晓燕等研究Hf含量对合金/陶瓷型壳界面反应表明，当Hf含量小于1.0%时，合金与陶瓷之间没有界面反应发生<sup>[11]</sup>。四种合金的Hf含量都为0.1%，含量较少，能谱分析结果也没有检测到Hf与陶瓷材料发生了化学反应。

在Cr元素参与合金/陶瓷界面反应研究中，合金

DZ22B<sup>[4]</sup>和K4648<sup>[10]</sup>的Cr含量分别为9%和33.7%，合金的Cr含量较高。DD6合金中Cr含量为4.5%，未发现Cr参与型壳、型芯的界面反应<sup>[3, 6]</sup>。四种合金的Cr含量为2%~4%，Cr含量相对较低。能谱分析结果检测到Cr含量较低或者不含Cr，这说明Cr较少或不参与合金/陶瓷界面反应。

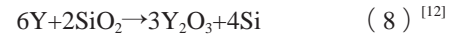
四种合金中Al含量与DD6合金基本相同，金属/型壳界面中能谱分析未检测到Si，说明合金中的Al未与型壳中SiO<sub>2</sub>发生化学反应，而金属/型芯界面中能谱分析检测到Si，说明合金中的Al与型芯中SiO<sub>2</sub>发生了化学反应，这与王丽丽在DD6与型芯界面反应的结果相同<sup>[6]</sup>。

综上所述，合金中不含Ru、Y时，合金与型壳发生的界面反应主要为物理粘砂作用，合金元素未见与型壳发生明显的化学反应；合金与型芯发生轻微的界面反应，主要为合金中Al与SiO<sub>2</sub>发生的化学反应。

Ru在高代单晶高温合金中的主要作用为稳定组织，抑制TCP相的形成<sup>[18]</sup>。Ru元素是铂族金属中的一员，晶体结构为六方晶胞，耐腐蚀性很强，化学性质很稳定，因此Ru元素加入合金后，对合金与陶瓷型壳、型芯界面反应不产生影响。

为了提高单晶高温合金的抗氧化性能，合金中添加了稀土元素Y<sup>[19]</sup>。Y为活性元素，加入合金后，一

方面提高了合金与陶瓷材料的物理润湿性<sup>[20]</sup>，另一方面Y可与陶瓷型壳、型芯中的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>或SiO<sub>2</sub>发生化学反应<sup>[12, 21]</sup>，生成化学性质更加稳定的氧化钇，反应式如下：



本研究中Y添加量为0.01%，含量较少，差热分析中未检测到明显吸热、放热反应，因此合金中添加Y后，合金与陶瓷型壳或型芯的界面反应稍有增加，但影响较小。

## 4 结论

(1) 合金中不含Ru、Y时，合金与型壳发生的界面反应主要为物理粘砂作用，合金元素未见与型壳发生明显的化学反应，合金与型芯发生轻微的界面反应，除了物理作用，还发生了Al与SiO<sub>2</sub>的化学反应。

(2) 合金中添加Ru，对合金与型壳或型芯的界面反应无影响。

(3) 合金中添加0.01%Y后，合金与陶瓷型壳或型芯的界面反应稍有增加，但由于其添加量较少，故影响较小。

### 参考文献：

- [1] CARON P, KHAN T. Evolution of Ni-based superalloys for single crystal gas turbine blade applications [J]. *Aerospace Science Technology*, 1999, 3: 513-523.
- [2] 刘吕果. DZ22B 高温合金与精铸陶瓷材料界面反应研究 [D]. 南昌: 南昌航空大学硕士论文, 2018: 1-2.
- [3] 姚建省, 唐定中, 刘晓光, 等. DD6单晶高温合金与陶瓷型壳的界面反应 [J]. *航空材料学报*, 2015, 35(6): 1-7.
- [4] 李飞, 陈晓燕, 赵彦杰, 等. DZ22B高温合金定向叶片粘砂形成机制与抑制措施 [J]. *航空材料学报*, 2018, 38(5): 80-87.
- [5] 李爱兰, 曹腊梅, 薛明, 等. 单晶高温合金/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>型壳界面行为研究 [J]. *热加工工艺*, 2007, 36(5): 48-50.
- [6] 王丽丽, 李嘉荣, 唐定中, 等. SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>陶瓷型芯与DZ125, DD5和DD6三种铸造高温合金的界面反应 [J]. *材料工程*, 2016, 44(3): 9-14.
- [7] 石振威, 郑伟, 卢玉章, 等. 镍基高温合金定向凝固用陶瓷型壳粘砂反应 [J]. *材料研究学报*, 2021, 35(4): 251-258.
- [8] 曾强, 张德堂, 马书伟, 等. 加Re新型单晶高温合金熔体与Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>型壳界面状况研究 [J]. *材料工程*, 2001, (5): 20-21.
- [9] 姚建省, 唐定中, 李鑫, 等. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>型壳与DZ22合金的界面反应研究 [J]. *特种铸造及有色合金*, 2014, 34(6): 630-633.
- [10] 郑亮, 肖程波, 张国庆, 等. 高Cr铸造镍基高温合金K4648与陶瓷型芯的界面反应研究 [J]. *航空材料学报*, 2012, 32(3): 10-24.
- [11] 陈晓燕, 金喆, 白雪峰, 等. C对一种镍基高温合金与陶瓷型壳界面反应及润湿性的影响 [J]. *金属学报*, 2015, 51(7): 853-858.
- [12] 尚根峰, 廖金发, 汪航. Y-La添加对镍基单晶高温合金界面反应及循环氧化行为的影响 [J]. *航空材料学报*, 2018, 38(6): 43-49.
- [13] 史振学, 刘世忠, 赵金乾, 等. DD15单晶高温合金900℃的热腐蚀性能 [J]. *铸造*, 2021, 70(7): 828-832.
- [14] 史振学, 刘世忠, 李嘉荣. 抽拉速率对DD15单晶高温合金组织和力学性能的影响 [J]. *铸造*, 2020, 69(8): 803-807.
- [15] SHI Z X, LIU S Z, YUE X D, et al. Anisotropic creep behavior of DD15 single crystal superalloy [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2022, 51(10): 3542-3546.
- [16] 龚荣昌. 借助差热分析研究镍基高温合金/陶瓷型壳界面反应 [J]. *铸造技术*, 2005, 26(6): 523-524.
- [17] 刘孝福, 郭伟杰, 姜延春, 等. 高温合金定向凝固用陶瓷型壳的铸型反应和导热性 [J]. *铸造*, 2010, 59(12): 1293-1297.
- [18] SHI Z X, LI J R, LIU S Z. Effect of Ru on microstructure and phase stability of a single crystal superalloy [J]. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 2012, 19(11): 1004-1009.
- [19] SHI Z X, LIU S Z, HAN M, et al. Influence of Yttrium addition on high temperature oxidation resistance of single crystal superalloy [J].

Journal of Rare earth, 2013, 31 ( 8 ) : 795–799.

- [20] ZI Y, MENG J, ZHANG C W, et al. Effect of Y content on interface reaction and wettability between a nickel-base single crystal superalloy melt and ceramic mould [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 789: 472–484.
- [21] WANG H, SHANG G F, LIAO J F, et al. Experimental investigations and thermodynamic calculations of the interface reactions between ceramic moulds and Ni-based single-crystal superalloys: role of solubility of Y in the LaAlO<sub>3</sub> phase [J]. Ceramics International, 2018, 44: 7667–7673.

---

## Effect of Ru and Y on the Interface Reaction Between Cast Superalloy and Ceramic Materials

SHI Zhen-xue, PAN Hong-tao, HAO Qi-zan, LIU Shi-zhong

(Science and Technology on Advanced High Temperature Structural Materials Laboratory, Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

### Abstract:

The four kinds of single crystal superalloy blades with different Ru and Y content were cast in a directionally solidified furnace using the same silica-based ceramic core, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mold shell, melting process and directional solidification process. Effect of enhancing microstructure stability element Ru and improving the oxidation resistance element Y on the interface reaction between cast superalloy and ceramic materials was studied. The results show that the alloy the interfacial reaction of the alloy and mold shell mainly is physical burning-on action and no obvious chemical reaction between alloying elements and mold shell when the alloy contains no Ru and Y element. A slight interfacial reaction occurred between the same alloy and the ceramic core. In addition to the physical interaction, the chemical reaction between Al and SiO<sub>2</sub> also occurred. Adding Ru in the alloy has no effect on the interfacial reaction between the alloy and the mold shell or ceramic core. When 0.01% Y is added to the alloy, the interfacial reaction between the alloy and the mold shell or ceramic core is slightly increased, but the effect is small because the small amount of Y added.

### Key words:

ceramic; superalloy; interface reaction; Ru; Y