

УДК 669.018.44:669.245

Е.А. Шеин¹

ТЕНДЕНЦИИ В ОБЛАСТИ ЛЕГИРОВАНИЯ И МИКРОЛЕГИРОВАНИЯ ЖАРОПРОЧНЫХ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ (обзор)

DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-3-2-2

Представлен обзор современных монокристаллических сплавов на никелевой основе, включая их химический состав, структуру и свойства. Показано влияние легирующих элементов на стабильность структуры, формирование нежелательных фаз и механизм упрочнения, а также редкоземельных элементов – на структуру и высокотемпературные свойства жаропрочных сплавов.

Ключевые слова: монокристаллические жаропрочные никелевые сплавы, химический состав, механизм упрочнения.

Review of modern single crystal Ni-based alloys is presented, including their chemical composition, structure and properties. The influence of addition agents on the structure stability, formation of undesired phases and toughening mechanism as well as rare earth metals influence on the structure and high temperature properties of superalloys are shown.

Keywords: superalloy, composition, reinforcement.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal state unitary enterprise «All-Russian scientific research institute of aviation materials» State research center of the Russian Federation] E-mail: admin@viam.ru

Введение

Жаропрочные никелевые сплавы (ЖНС) – сложнелегированные сплавы с гетерофазной структурой, главными структурными элементами которой являются сложнелегированный никелевый γ -твердый раствор и дисперсные частицы γ' -фазы на основе упорядоченного интерметаллидного соединения Ni_3Al (сверхструктура $L1_2$) [1]. Жаропрочные никелевые сплавы предназначены для изготовления ответственных тяжело нагруженных деталей горячего тракта, в том числе рабочих и сопловых лопаток газотурбинных двигателей (ГТД) и установок (ГТУ) [2].

Из жаропрочных сплавов на основе никеля с монокристаллической и направленной структурой наиболее известны следующие сплавы:

- CMSX-2, CMSX-4 и CMSX-10 компании Cannon Muskegon Corporation, США;
- PWA-1480 и PWA-1484 компании Pratt & Whitney, США;
- EPM-102, MX-4 и PWA1497, разработанные фирмами NASA, GE, Pratt & Whitney, США;
- RR-2000 и RR-2060 компании Rolls Royce, США;
- Rene N4, Rene N5 и Rene N6, разработанные фирмой General Electric, США;
- MC2, MC-NG, AM1 и AM3, разработанные компанией ONERA, Франция;
- TMS-75, TMS-138, TMS-162 и TMS-196, разработанные фирмой NIMS and IHI (National Institute for Materials Science), Япония.

В России ведущим разработчиком жаропрочных сплавов на никелевой основе является ФГУП «Всероссийский институт авиационных материалов» ГНЦ. В ВИАМ разработаны:

- оптимизированные по химическому составу сплавы ЖС32У, ЖС6УМ и ВЖЛ20;
- сплавы для монокристаллических лопаток ЖС36 и ЖС40 [3];
- высокорениевый монокристаллический сплав ЖС47 (9% Re), превосходящий по жаропрочности известные монокристаллические ЖНС третьего поколения [2];
- рений-рутенийсодержащие сплавы ВЖМ4 (6% Re, 4% Ru) [4] и ВЖМ6 (6% Re, 5% Ru) [5];
- сплав низкой плотности ВЖМ7 [6].

Из зарубежных сплавов низкой плотности можно выделить LEK94 (фирма MTU, Германия) и LDS-1101 (фирма NASA, США). Сплав N6 по длительной прочности при 1100°C превосходит зарубежные сплавы четвертого поколения (EPM-102, TMS-162) и не уступает сплавам пятого поколения [7].

Для крупногабаритных лопаток разработаны отечественные сплавы ЖСКС1 и ЖСКС2 с монокристаллической структурой [8, 9].

Ввиду высокой стоимости легирующих элементов, составляющих ЖНС, определенное внимание уделяется и разработке технологии производства сплавов с учетом переработки отходов [10, 11].

Процесс получения заготовок со столбчатой структурой обычно носит название технологии направленной кристаллизации, а получения монокристаллических заготовок – технологии монокристаллического литья. В обоих случаях используется метод направленной кристаллизации, разработанный в 1925 г. П. Бриджменом и усовершенствованный Д. Стокбаргером [12]. Монокристаллические сплавы получают либо путем отбора одного кристалла из множества столбчатых частиц, в которых вследствие конкурентного роста формируется аксиальная структура с КГО [001], либо с применением затравочных кристаллов. В качестве затравки служат монокристаллы, зарождающиеся в нижней части тигля при опускании его в более холодную зону печи. Морфология и механизм роста кристаллов с разной ориентацией на примере сплава АМ3 показаны в работе [13]. Процесс DWDS основан на вытягивании вверх затравки монокристалла из ванны с расплавом [14].

Способ получения сплава и условия кристаллизации оказывают существенное влияние на структуру и свойства сплава. Морфология поверхности «твердая фаза–жидкость» зависит главным образом от скорости кристаллизации и температурного градиента и определяет структуру кристаллизуемого сплава [15]. При значениях радиального градиента, близких к нулю, фронт кристаллизации макроскопически плоский, растущие дендриты имеют симметричную относительно оси первого порядка структуру «мальтийского креста» [16]. При отклонении от оптимальных режимов изготовления (кристаллизации) и неоптимальном легировании возможно появление дефектов типа струйной ликвации [14], поверхностного пригара [17], рекристаллизации с образованием у поверхности γ' - и $(\gamma+\gamma')$ -фаз [18]. В работе [19] описана разработанная исследователями феноменологическая термоупругопластичная модель прогнозирования участков локализации пластичности и термомеханического поведения в процессе кристаллизации монокристаллических сплавов. Для уменьшения глубины рекристаллизованного слоя предложена предварительная термоциклическая обработка, формирующая сетку дислокаций на поверхности (γ/γ') -фазы [20]. В работе [21] показано, что в сплавах CMSX-4 и CMSX-6 при кристаллизации методом DWDS наблюдается значительное измельчение частиц по сравнению с методом П. Бриджмена. Размер первичных дендритов при DWSX-процессе составляет ~250 мкм, по методу П. Бриджмена ~550 мкм.

Встречаются формирования (γ - γ')-эвтектики, средний размер которых составляет ~ 481 – 495 мкм² при DWDS-методе и 1377 – 1619 мкм² по методу П. Бриджмена.

В целом технология получения монокристаллических сплавов достаточно хорошо отработана, усилия исследователей направлены на разработку новых составов ЖНС с применением моделирования структуры.

Целью настоящей работы является обзор последних достижений зарубежных исследователей в области разработки составов монокристаллических сплавов на никелевой основе.

Химические элементы в жаропрочных никелевых сплавах и их влияние на структуру и свойства

Химические элементы, формирующие структуру и свойства жаропрочного сплава, по характеру упрочняющего влияния разделяют на следующие группы:

– легирующие элементы, такие как Co, Cr, Mo, Re, Ru, образующие широкие области γ -твердых растворов в бинарных сплавах на основе никеля и формирующие γ -фазу;

– легирующие элементы, такие как Al, Ta, Ti, образующие в двойных системах на основе никеля интерметаллидные соединения типа Ni₃M, когерентные с γ -матрицей и формирующие преимущественно γ' -фазу никелевых сплавов;

– легирующие элементы, формирующие карбидные и боридные фазы, располагающиеся преимущественно по границам частиц. Такие элементы, как Cr и Mo, образуют боридные фазы, а Ta, Ti и Hf – карбиды типа MC, переходящие в процессе эксплуатации в карбиды типа M₂₃C₆ и M₆C, обогащенные Cr, Mo, W. Распад карбидов проходит по реакции типа MC+ γ →M₂₃C₆+ γ' ;

– редкоземельные элементы, такие как La и Y, вводимые в сплав с целью повышения стойкости к окислению при высоких температурах.

Кроме того, в зависимости от легирования, условий кристаллизации и термической обработки, а также в процессе эксплуатации в ЖНС могут образовываться нежелательные пластинчатые так называемые топологически плотноупакованные (ТПУ) фазы: μ , σ , P, R.

Формированию ТПУ фаз способствует повышенное содержание таких элементов, как Cr, Mo, W и Re. Состав ТПУ фаз описывается химической формулой A_xB_y, где A и B переходные металлы:

– состав μ -фазы соответствует соединению A₆B₇ правильной стехиометрии, фаза имеет ромбоэдрическую ячейку, содержащую 13 атомов (например, W₆Co₇, Mo₆Co₇) [22];

– стехиометрический состав σ -фазы соответствует соединению A₂B, она имеет тетрагональную ячейку, содержащую 30 атомов (например, Cr₂Ru, Cr₆₁Co₃₉ и Re₆₇Mo₃₃) [22];

– P-фаза – соединение с примитивной орторомбической решеткой, состоящей из 56 атомов (например, Cr₁₈Mo₄₂Ni₄₀);

– R-фаза имеет ромбоэдрическую ячейку с 53 атомами (например, Fe₅₂Mn₁₆Mo₃₂).

Ввиду сложной системы легирования процесс конструирования ЖНС характеризуется множеством нюансов и тонкостей. Основные принципы легирования ЖНС сплавов сформулированы следующим образом [22]:

– содержание γ' -образующих элементов, таких как Al, Ti и Ta, должно быть высоким, чтобы γ' -фракция составляла $\sim 70\%$;

– состав сплава необходимо подобрать так, чтобы размерное несоответствие ((γ / γ')-мисфит) было небольшим с минимальной поверхностной энергией для предотвращения укрупнения γ' -фазы;

– содержание упрочняющих элементов, в частности Re, W, Ta, Mo и Ru, должно быть значительным, не допуская формирования ТПУ фаз;

- состав должен быть подобран таким образом, чтобы избежать деградации поверхности при высокой температуре и в среде рабочего газа;
- минимальное содержание вредных примесей: O_2 , N_2 <0,001% (по массе) и S <0,0005% (по массе) [1].

Ввиду сложности и взаимосвязанности процессов, протекающих в сплаве в условиях эксплуатации при высокой температуре, разработка новых составов и прогнозирование изменения структуры сплава и ресурса работы изделия являются крайне сложными, не решенными до конца задачами. Разработка составов сплавов проводится экспериментально и с применением методов компьютерного моделирования структуры [23]. Так, для прогнозирования термомеханического поведения монокристаллического сплава успешно применяется модель Cailletaud, использующая кристаллографический подход, включающий уравнения вязкопластичного состояния и переменные изотропного и динамического упрочнения материала [24]. Для прогнозирования долговечности сплава PWA 1484 с учетом ползучести и воздействия среды [25] используют модель Neu и Sehitoglu (N–S), оптимизированную для сплавов, полученных методом направленной кристаллизации. Испытания на распространение трещины проводят по ASTM E647 [26]. Для жаропрочных никелевых сплавов характерно разрушение по плоскости скольжения $\{111\}$ [27, 28]. В работе [29] учеными установлена значительная локализация деформации в виде полос, которая способствует рекристаллизации сплавов в процессе термомеханического усталостного разрушения. Окончательное разрушение сплава происходит вдоль этих рекристаллизованных полос и сопровождается образованием пор по границам частиц. Процесс разрушения усиливается вследствие окисления сплавов, так как рекристаллизация в обедненной γ' -частицами зоне под оксидным слоем протекает легче [29]. Выявлена локализация деформации в сплавах CMSX-4 (2,9% Re) в виде двойникования, SCA425 (без Re) – деформационных полос с рафтингом вдоль направления скольжения. Микропоры, двойники и трещины взаимодействуют между собой и также определяют сопротивление сплава термомеханической усталости [30]. Модель для прогнозирования скорости деформации при ползучести разрабатывается методом конечных элементов в среде ANSYS [31]. На основе вязкопластичной модели представления механического поведения монокристаллического материала предложена формулировка, определяющая единственную активную систему скольжения в каждый момент времени без применения дополнительных критериев и ограничений.

При высоких температурах ползучесть способствует деградации (γ/γ')-структуры, выраженной в коалесценции γ' -фазы. Основными факторами, определяющими кинетику распада, являются исходная морфология γ' -фазы, снижение когерентных напряжений и накопление пластической деформации [32]. Накопленная пластическая деформация и приложенное напряжение ускоряют скорость распада γ' -фазы при температурах 1200 и 1250°C. Основным параметром, контролирующим увеличение скорости растворения γ' -фазы, является ослабление когерентной связи поверхности частиц вследствие образования дислокационной сетки. При достижении значения накопленной пластической деформации 0,3% кинетика растворения γ' -фазы становится невосприимчивой к приложенному напряжению, накопленной пластической деформации и температуре. Для описания процесса деформации при ползучести сплава CMSX-4 в работе [33] использована модель пластичности кристалла, учитывающая плотность дислокаций. В результате моделирования получена зависимость изменения деформации от приложенного напряжения для сплавов с разным объемом γ' -фазы в γ -матрице с учетом формы частиц γ' -фазы.

В сплаве DZ125, полученном методом направленной кристаллизации [34], не содержащем рения, на первой стадии ползучести наблюдается коагуляция γ' -частиц вдоль направления, вертикального к оси нагружения. Механизм деформации в процессе уста-

новившейся ползучести заключается в скольжении дислокации в γ -матрице с переползанием по поверхности γ' -частиц. На поздней стадии ползучести механизм деформации заключается в скольжении дислокации в γ -матрице и сдвиге супердислокаций в направлении $\langle 110 \rangle$ по поверхности γ' -частиц и скольжении по плоскости $\{111\}$. Образование и распространение трещин происходит по границе частиц. Введение гафния и углерода способствует образованию карбидов по границе частиц и сдерживанию скольжения дислокаций, повышая сопротивление ползучести. По данным из научнотехнической литературы [35] с повышением содержания углерода значительно увеличивается объемная доля и диаметр частиц карбидной фазы. Сопротивление ползучести сначала незначительно возрастает, затем снижается. В структуре сплава после испытания на ползучесть наблюдаются частицы вторичной фазы, в том числе $M_{23}C_6$, а также крупные частицы μ -фазы иглообразной формы.

Для повышения сопротивления высокотемпературному окислению ЖНС легированы алюминием, содержание которого в сплаве обычно не превышает 6% (по массе) [22]. Сера, неизбежно присутствующая в сплаве в качестве примеси, оказывает значительное влияние на сопротивление окислению сплавов благодаря ее растворимости в оксидных частицах и склонности к сегрегации на поверхности «металл–частица». Предположительно сера разрушает сильную химическую (межмолекулярную и межатомную) связь Ван-дер-Ваальса между частицей алюминия и металлом.

Для повышения стойкости к окислению в состав сплава вводят редкоземельные элементы [36]. Эти элементы увеличивают адгезионную прочность и сопротивление отслаиванию оксидных слоев, повышая стойкость к оксидной и сульфидной коррозии [37].

Иттрий способствует формированию соединения Al_2O_3 и снижает количество NiO , а также повышает когерентность между частицами оксидов и матрицей, уменьшая скалывание частиц оксидов [38]. Кроме того, уменьшается размер частиц оксидов и толщина оксидной пленки [39]. Установлено, что высокой стойкостью к окислению обладает сплав с содержанием иттрия 0,05% (по массе) [40]. При содержании иттрия от 0,05 до 0,43% (по массе) формируется $Ni_{17}Y_2$ -фаза. Дальнейшее повышение доли иттрия в сплаве способствует образованию грубых частиц Ni_3Y , окруженных M_6C и γ -фазой.

При легировании сплава системы $Ni-22Cr-14W-Mo$ лантаном сопротивление окислению значительно повышается [41]: лучшую стойкость при температурах 1000 и 1100°C имеют сплавы, содержащие до 0,087 и 0,026% (по массе) La соответственно. В исследуемых сплавах небольшое количество лантана растворено в матрице. Атомный радиус La (18,77 нм) больше, чем атомный радиус Ni , он первым сегрегирует на окисленную поверхность металла, а затем диффундирует в соответствии с градиентом химического потенциала через оксидную пленку. Результаты рентгеноструктурного анализа показывают, что лантан образует фазу перовскита ($LaCrO_3$) при 1000°C. Дисперсные частицы $LaCrO_3$ -фазы, располагающиеся по границам частиц, снижают скорость роста оксидов хрома, подавляя диффузию Cr^{3+} . При температуре 1100°C интерметаллидная фаза $LaNi$ становится нестабильной и превращается в LaO , который приводит к ускорению процесса диффузии (частиц $LaCrO_3$ не обнаружено). При совместном легировании иттрием и лантаном их суммарное содержание не должно превышать 0,005–0,08% (по массе) [42].

Наибольшее влияние на длительную прочность никелевых сплавов оказывает рений [43]. Содержание рения в современных жаропрочных сплавах достигает 9–12% (по массе). Изменение свойств сплава в этом случае обусловлено влиянием рения на температуры солидус и γ' -солвус сплава, а также изменением структурно-фазовых характеристик (период решетки γ - и γ' -фаз, мисфит, объемная доля γ' -фазы) [44].

По результатам исследований [45] повышение сопротивления ползучести при высоких температурах связано с формированием скоплений в γ -фазе, препятствующих движению дислокаций. В работе [46] путем моделирования установлено, что горизонтальное перемещение дислокаций зависит от внешней нагрузки, вертикальное – от степени искажения решетки (мисфита). Движение дислокаций проходит путем обмена в ней позиций вакансий. Скорость протекания данных процессов определяется температурой активации перемещения дислокаций по механизму перескока. Введение рения в сплав способствует снижению необходимого потока вакансий и развитию других механизмов диффузии на атомном уровне, требуемых для перескока дислокаций. Растворение рения в никелевой матрице способствует повышению отношения поверхностной энергии γ_s к энергии дефекта упаковки γ_{us} , снижая хрупкость и повышая пластичность сплава [47]. Согласно расчетным данным на γ_{us} влияние оказывает Re–Re взаимодействие, а не Re–Ni. Положительное влияние на эффект торможения дислокаций на поверхности (γ/γ')-фаз оказывает также сегрегация Re в γ -фазе, где движение дислокаций развивается преимущественно в области третьей стадии ползучести. Рений сегрегирован в γ -фазе, в которой активность большинства дислокаций ограничена при высоких температурах. Результаты моделирования показывают, что формирование скоплений рения в γ -Ni не характерно для системы Ni–Al–Re [48]. Вследствие большой объемной доли γ' -фазы, при введении 2–3% (по массе) Re в состав сплава, содержание Re в γ -фазе составляет 8–12 (по массе) или 2–4 % (атомн.).

На содержание рения в γ -фазе и мисфит влияет степень легирования сплава титаном [49]. Так, при повышении массовой доли титана с 0 до 1% коэффициент распределения рения (γ/γ') изменяется с 7,6 до 20,2 соответственно.

Легирование титаном влияет также на формирование ТПУ фазы. По данным исследований [50] в сплаве, не содержащем титан, после отжига при 1040°C в течение 4 ч образования ТПУ фаз не наблюдается, а при выдержке в течение 600 ч происходит формирование ТПУ фаз игловидной и зернистой формы. Основными элементами ТПУ фазы сплава являются рений и вольфрам. Содержание рения в ТПУ фазе после 800 ч отжига составляет ~20% (по массе), вольфрама 14,2% (по массе). С увеличением продолжительности отжига длительная прочность сплава при 1070°C и напряжении 140 МПа снижается с 520 до 370 ч. При длительном отжиге при 1093°C аналогичного сплава, легированного титаном, наблюдается формирование μ -фазы. Таким образом, дополнительное введение Re с одной стороны сильно замедляет процесс огрубления γ' -Ni₃Al фазы [51], с другой – легирование рением может влиять на сегрегацию, которая обычно увеличивает искажение решетки, препятствует свободному движению дислокаций в матрицу γ -Ni и способствует перемещению дислокаций путем комбинированного механизма «скольжение–поворот». Деформация становится более однородной, упрочнение γ' -фазы происходит более эффективно, время до разрушения увеличивается с повышением содержания Re.

Вместе с тем большое содержание рения в сплаве приводит к выделению в структуре хрупких ТПУ фаз [52]. Для стабилизации фазового состава и замедления процесса выделения ТПУ фаз жаропрочные никелевые сплавы дополнительно легируют рутением. Содержание рутения в сплавах составляет 2–6% (по массе). В работе [53] экспериментально установлено, что при высокой температуре выделение ТПУ фазы – ступенчатый процесс, заключающийся в формировании зародышей, обычно σ -фазы, когерентных или полукogerентных поверхностей. При дальнейшей выдержке первичная ТПУ фаза трансформируется во вторичную. Данное превращение сопровождается изменением химического состава и приводит к выделению из γ -матрицы γ' -фазы, окружающей ТПУ фазу. Введение Ru не меняет механизм превращения и влияет только на кинетику трансформации путем снижения скорости образования и роста ТПУ фазы.

Рений склонен к сегрегации в дендритной фазе вследствие низкой скорости диффузии в Ni матрице. Введение в сплав рутения усиливает сегрегацию рения. Сильная связь между Re и Ru, обусловленная орбитальной *d-d*-гибридизацией, способствует фиксации положения атомов Re вокруг атомов Ru в γ -фазе [52]. Коэффициент сегрегации Ni, Al и Ru после отжига при температуре 1330°C в течение 20 ч близок к 1. По данным работы [54] в сплаве с 0 и 5,1% (по массе) Ru коэффициент распределения рения составляет 5,5 и 6,71 в оси дендритов и 3,14 и 6,6 – в междендритной области соответственно. Мисфит отрицательный и составляет -0,22 и -0,54 соответственно. Долговечность (средние значения) сплавов при температуре 1100°C и напряжении 140 МПа составляет 73,0 и 176,4 ч. В работе [55] показано, что в сплаве направленной кристаллизации DMD4R4 (на основе DMD4 с добавкой 3,2% (по массе) Ru) рутений не оказывает влияния на сегрегацию рения и других элементов. Легирование Ru приводит к изменению морфологии и объемной доли γ' -фазы и к повышению долговечности сплава с 354 до 655 ч при температуре 1100°C и напряжении 90 МПа.

Расчетным путем установлено [56], что рений и рутений увеличивают период решетки и снижают модуль упругости, однако модуль сдвига при этом возрастает незначительно. Содержание хрома, молибдена и вольфрама, образующих ТПУ фазы, должно быть ограничено. Так, в работе [57] при исследовании влияния высокотемпературной (1100°C) обработки на структуру сплава установлено, что увеличение содержания Cr и Mo приводит к формированию ТПУ фаз. Содержание элементов в сплаве соответствовало верхнему и нижнему уровню и составляло (в % (по массе)): 7,0–15,0 Co; 3,5–6,0 Cr; 1,0–2,5 Mo; 2,5–4,0 Ru. При высокотемпературной выдержке в сплаве образуются σ -, P- и R-фазы различной морфологии и состава. На тип ТПУ фазы влияет содержание Co, Cr и Mo, влияние Ru – незначительное. Сплавы с высокой концентрацией кобальта склоны к формированию R-фазы. Формирование σ - и P-фаз наблюдается при низком содержании Co в сплаве, σ -фазы – при более высоком отношении Cr/Mo по сравнению с формированием P-фазы.

Вольфрам также является упрочняющим элементом, как и замедляющий диффузию твердорастворный атом в решетке никеля, и играет схожую с рением роль, растворяясь в γ -фазе никелевых суперсплавов. Однако ввиду более низкой сегрегации вольфрама его влияние по сравнению с рением менее значительно [58].

Сплавы с пониженным содержанием рения

В настоящее время наметилась тенденция к разработке составов жаропрочных никелевых сплавов, не содержащих рений или легированных им в малом количестве. Массовая доля Re в зарубежных ЖНС, разрабатываемых в последнее время, в основном не превышает 3% (см. таблицу). Это объясняется стремлением к снижению стоимости сплавов и ограниченной доступностью рения. Сохранение высокого значения сопротивления ползучести и окислению при высоких температурах пытаются обеспечить путем оптимизации состава и режимов термической обработки сплава. Так, в работе [59] предлагается монокристаллический сплав LSC-15, не содержащий рений. Завявлено, что высокое значение сопротивления ползучести достигается даже при отсутствии в составе рения вследствие высокого значения искажения решетки сплава (γ/γ' -мисфит). Исследования ползучести при 1000 и 1050°C показали, что деформация при указанных температурах неодинакова и связано это с различием формирования дислокационной сетки. С повышением температуры формирование сетки дислокаций зависит от уровня напряжений. Наличие межфазных напряжений оказывает влияния на величину мисфита [60].

Химический состав сплавов с пониженным содержанием рения

| Содержание элементов, % (по массе) | | | | | | | | | | Литературный источник |
|------------------------------------|---------|---------|---------|----------|---------|-----------|--------------------|----------|---------|-----------------------|
| Cr | Mo | W | Ti | Al | Co | Hf | Ta | Nb | Re | |
| 7 | 1,5 | 10 | – | 6 | 6 | 0,1 | 5,5 | – | – | [59] |
| 3,8–4,8 | 1,5–2,5 | 7–9 | 0,1 | 5,2–6,2 | 8,5–9,5 | 0,05–0,15 | 6–8,5 | 1,2 | 1,6–2,4 | [61] |
| 6–12 | 0,1–2 | 0,1–3 | 0,1–3,5 | 11–13 | 4–14 | – | 0,1–3,5 | – | – | [62] |
| 5,4 | 0,6 | 8 | 0,7 | 5,7 | 10 | 0,1 | 8 | – | 1,5 | [63] |
| 6 | 0,6 | 9 | 0,8 | 5,7 | 10 | 0,2 | 9 | – | – | [63] |
| 6,5–10 | 1–4 | 8,1–11 | 0,1–2 | 5,2–7 | 6–9,9 | 0,05–0,3 | 4–9 | 1 | 0,8 | [64] |
| 11–15 | 0,1–0,5 | 10,1–15 | 0,5–2,1 | 4,5–7 | 9,5–20 | 0,5 | – | 0,01–0,6 | – | [65] [*] |
| 7–11 | – | 6–10 | – | 4,5–6,5 | – | – | 6–11 ^{**} | 0,2–5 | 0,1–2,5 | [66] |
| 4,9–5,5 | 0,5–0,7 | 7,6–8 | 0,6–0,8 | 5,6–5,8 | 9,4–9,9 | 0,08–0,35 | 8,1–8,5 | – | 1,4–1,6 | [67] |
| 5–6 | 0,5–0,7 | 8,5–9,8 | 0,6–0,9 | 5,6–5,85 | 9,4–9,9 | 0,08–0,35 | 8–9 | – | – | [68] |
| 2,5–8,5 | 1,1–4,5 | 4–10 | – | 5–7 | До 9 | До 2 | 4–10 | До 4 | 3,1–8 | [69] ^{***} |
| 12,2 | 0,5 | 7,8 | 1,2 | 5 | – | – | 5,8 | – | – | [70] |

* Содержание W и C: 0,02 и 0,2% (по массе) соответственно.

** Суммарное количество (Nb+Ta) при содержании кремния в сплаве 0,03–1% (по массе).

*** Содержание Ru в сплаве 1–14% (по массе).

Влияние различной морфологии γ' -фазы низкорениевого сплава, сформированной в процессе старения по разным режимам, также показало, что механизм ползучести зависит от структуры сплава и температуры испытания [61]. При температуре 1100°C и напряжении 137 МПа сетка дислокаций на поверхности γ/γ' -фазы играет ключевую роль в увеличении стойкости против ползучести. Наибольшее время до разрушения имеют образцы с большим размером частиц γ' -фазы. При температуре 850°C и напряжении 660 МПа деформационное поведение сплава определяется морфологией γ' -фазы и шириной каналов γ -фазы. Образцы с малыми частицами γ' -фазы и узкими каналами γ -фазы показывают большую стойкость. Повышение долговечности сплава, легированного рением, по сравнению с безрениевым может наблюдаться при более низких значениях напряжения [70]. Так, установлено, что при напряжении выше 160 МПа долговечность нового безрениевого сплава НКН71 ниже, чем классического ренийсодержащего сплава CMSX-4. Однако при снижении напряжения (<160 МПа) долговечность сплава НКН71 несколько превышает долговечность сплава CMSX-4. Это преимущество может быть использовано в случае применения сплава НКН71 в качестве материала деталей стационарных газовых турбин. При низком напряжении наблюдается изменение рафт-структуры γ/γ' -сплава CMSX-4 и образование структуры более сложной морфологии, в то время как структура НКН71 остается без изменений.

В сплавах, не содержащих рений, функцию твердорастворного упрочнения γ -матрицы выполняют другие элементы. Так, в безрениевом сплаве, разработанном на основе сплава CMSX-4, данную функцию выполняет вольфрам [62], растворенный не только в γ -матрице, но и в γ' -фазе. Состав сплава подобран таким образом, что содержание вольфрама в γ -матрице значительно выше, чем в γ' -фазе. Низкорениевый CMSX-8 и безрениевый CMSX-7 сплавы также показывают хорошие результаты при испытании на ползучесть и малоцикловую усталость [63]. Сплав CMSX-8 по характеристикам прочности и ползучести при 1100°C аналогичен сплаву CMSX-4 и обладает хорошей по результатам испытаний малоцикловой усталостью. Сплав CMSX-7 имеет лучшие характеристики по сравнению со свойствами сплавов первого поколения Rene N5 (3% (по массе) Re) и Rene N515 (1,5% (по массе) Re).

Влияние элементов на структуру, свойства и пределы легирования сплава при пониженном содержании в нем рения описывается в патенте японской компании IHI Corporation [64]. Данные соотношения компонентов характерны и для сплавов компании Cannon-muskegon corporation (США) [68, 69]. Максимальное содержание элементов подбирается таким образом, чтобы предотвратить выделение нежелательных фаз.

Сплав подвергают термической обработке на твердый раствор с последующим старением [64]:

– термообработка на твердый раствор при температурах 1300–1340°C с выдержкой до 10 ч;

– старение двухстадийное: при 1000–1150°C в течение 3–5 ч и 800–950°C, 15–20 ч.

Сплав заявленного состава обладает более высокой прочностью при ползучести по сравнению с прочностью сплавов CMSX-4, Rene N5 и PWA1484, содержащих 3% (по массе) Re.

Кобальт входит в состав твердого раствора и частично в состав γ' -фазы, снижает растворимость алюминия в сплавах, повышая количество γ' -фазы, способствует выделению тонкодисперсной γ' -фазы при термообработке. Для исключения вероятности выделения вредных фаз содержание кобальта в сплаве не должно превышать 9,9% (по массе). В сплавах, используемых для изготовления деталей газовых турбин, с целью повышения их коррозионной стойкости и предела ползучести [65] содержание хрома может быть повышено до 20% (по массе). Кобальт можно исключить из состава сплава при повышении содержания тантала и ниобия в сплаве [66]. Стойкость к окислению обеспечивается при строгом соблюдении значения параметра окисления ($OP \geq 130$), который зависит от химического состава и определяется по формуле: $OP = 5,5(Cr) + 15,0(1 + 2,0(Si))(Al)$. В сплавах с высоким содержанием Re и Ru [69] параметр окисления ($OP \geq 108$) рассчитывается по формуле: $OP = 5,5(Cr) + 15,0(Al) + 9,5(Hf)$.

Хром наряду с гафнием и алюминием повышает стойкость сплава к окислению и коррозии при высоких температурах. При содержании хрома в сплаве $>10\%$ (по массе) выделение γ' -фазы подавляется и возможно формирование σ - и μ -фаз. Для предотвращения локального плавления, содержание гафния, сегрегирующегося на границе частиц, не должно превышать 0,3% (по массе). Предпочтительное содержание алюминия в сплаве 5,2–7,0% (по массе). При увеличении массовой доли Al образуется большое количество грубой эвтектической γ' -фазы.

Содержание молибдена в сплаве не должно превышать 4% (по массе), а вольфрама и тантала – не более 11 и 9% (по массе) соответственно.

Выводы

В настоящее время наблюдается тенденция к разработке сплавов, содержащих небольшое количество рения. При этом поддержание жаропрочности сплава на том же уровне или незначительное ее снижение обеспечивают путем оптимизации состава сплава, варьируя содержание вольфрама, тантала, молибдена и других элементов.

Введение в состав сплава редкоземельных элементов способствует повышению стойкости сплава к высокотемпературной окислительной коррозии. Содержание редкоземельных элементов обычно не превышает 0,08% (по массе). Образование интерметаллидных соединений РЗМ с никелем не желательно.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Физико-химические и технологические особенности создания жаропрочных сплавов, содержащих рений // Вестник Московского университета. Сер. 2.: Химия. 2005. №3. С. 155–167.
2. Каблов Е.Н. Жаропрочные конструкционные материалы // Литейное производство. 2005. №7. С. 2–7.
3. Петрушин Н.В., Светлов И.Л., Оспенникова О.Г. Литейные жаропрочные никелевые сплавы // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2012. №5. С. 15–19.
4. Кузнецов В.П., Лесников В.П., Конакова И.П., Петрушин Н.В., Мубояджян С.А. Структура и фазовый состав монокристаллического сплава ВЖМ4 с газоциркуляционным защитным покрытием // МиТОМ. 2011. №3. С. 28–32.

5. Kablov E.N., Demonis I.M., Petrushin N.V. Materials and Technologies for New Generation Aeroengines / In: 4th European Conference for Aerospace Sciences. Saint Petersburg. 2011.
6. Петрушин Н.В., Оспенникова О.Г., Висик Е.М., Рассохина Л.И., Тимофеева О.Б. Жаропрочные никелевые сплавы низкой плотности // Литейное производство. 2012. №6. С. 5–11.
7. Каблов Е.Н., Петрушин Н.В., Елютин Е.С. Монокристаллические жаропрочные сплавы для газотурбинных двигателей // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. «Машиностроение». 2011. №SP2. С. 38–52.
8. Толорайя В.Н., Орехов Н.Г., Ломберг Б.С. Коррозионностойкие жаропрочные сплавы для крупногабаритных монокристаллических турбинных лопаток // МиТОМ. 2003. №1. С. 30–32.
9. Герасимов В.В., Висик Е.М., Колядов Е.В. Об освоении технологии получения крупногабаритных литых лопаток с монокристаллической структурой // Литейное производство. 2014. №3. С. 29–32.
10. Сидоров В.В., Ригин В.Е., Горюнов А.В., Мин П.Г. Инновационная технология производства жаропрочного сплава ЖС32-ВИ с учетом переработки всех видов отходов в условиях сертифицированного серийного производства ФГУП «ВИАМ» // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2014. №6. Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 15.02.2015). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-6-1-1.
11. Мин П.Г., Сидоров В.В. Рафинирование отходов жаропрочного никелевого сплава ЖС32-ВИ от примеси кремния в условиях вакуумной индукционной плавки // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2014. №9. Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 15.02.2015). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-9-1-1.
12. Каблов Е.Н., Толорайя В.Н., Демонис И.М., Орехов Н.Г. Направленная кристаллизация жаропрочных никелевых сплавов // Технология легких сплавов. 2007. №2. С. 60–70.
13. Chubin Yang, Lin Liu, Xinbao Zhao, Yafeng Li, Jun Zhang, Hengzhi Fu. Dendrite morphology and evolution mechanism of nickel-based single crystal super alloys grown along the <001> and <011> orientations // Progress in Natural Science: Materials International. 2012. №22. P. 407–413.
14. Fu Wang, Dexin Ma, Jun Zhang, Andreas Bührig-Polaczek. Investigation of segregation and density profiles in the mushy zone of CMSX-4 superalloys solidified during downward and upward directional solidification processes // Journal of Alloys and Compounds. 2015. №620. P. 24–30.
15. Lee J.S., Gu J.H., Jung H.M., Kim E.H., Jung Y.G., Lee J.H. Directional Solidification Microstructure Control in CM247LC Superalloy // Materials Today: Proceedings. 2014. №1. P. 3–10.
16. Герасимов В.В., Висик Е.М., Колядов Е.В. Взаимосвязь формы фронта кристаллизации со структурой жаропрочных сплавов в процессе направленной кристаллизации // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2014. №6. Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 15.02.2015). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-6-2-2.
17. Simmonds S., D'Souza N., Ryder K.S., Dong H. Analysis of surface scale on the Ni-based superalloy CMSX-10N and proposed mechanism of formation // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 2011. №27.
18. Xiong Jichun, Li Jiarong, Liu Shizhong. Surface Recrystallization in Nickel Base Single Crystal Superalloy DD6 // Chinese Journal of Aeronautics. 2010. №23. P. 478–485.
19. Li Zhonglin, Xiong Jichun, Xu Qingyan, Li Jiarong, Liu Baicheng. Deformation and recrystallization of single crystal nickel-based superalloys during investment casting // Journal of Materials Processing Technology. 2015. №217. P. 1–12.
20. Guang Xie, Jian Zhang, Lang-hong Lou. Effect of cyclic recovery heat treatment on surface recrystallization of a directionally solidified superalloy // Progress in Natural Science: Materials International. 2011. №21. P. 491–495.
21. F. Wang, D.X. Ma, J. Zhang, S. Bogner, A. Bührig-Polaczek. A high thermal gradient directional solidification method for growing superalloy single crystals // Journal of Materials Processing Technology. 2014. V. 214. P. 3112–3121.
22. Reed R.C. The Superalloys Fundamentals and Applications. Cambridge University Press. 2006. 390 p.
23. Kupkovits R.A., Smith D.J., Neu R.W. Influence of minimum temperature on the thermomechanical fatigue of a directionally-solidified Ni-base superalloy // Procedia Engineering. 2010. №2. P. 687–696.

24. Filippini M. Notched fatigue strength of single crystals at high temperature // *Procedia Engineering*. 2011. №10. P. 3787–3792.
25. Amaro R.L., Antolovich S.D., Neu R.W., Staroselsky A. On thermo-mechanical fatigue in single crystal Ni-base superalloys // *Procedia Engineering*. 2010. №2. P. 815–824.
26. Okazaki M., Sakaguchi M., Yamagishi S. Subcritical Crack Growth on Crystallographic Planes in a Ni-base Superalloy: Relevance to Orientations // *Procedia Engineering*. 2013. №55. P. 677–684.
27. Xianfeng Ma, Huiji Shi, Jialin Gu, Guofeng Chen, Oliver Luesebrink, Harald Harders In-situ observations of the effects of orientation and carbide on low cycle fatigue crack propagation in a single crystal superalloy // *Procedia Engineering*. 2010. №2. P. 2287–2295.
28. Leidermark D., Moverare J., Segersäll M., Simonsson K., Sjöström S., Johansson S. Evaluation of fatigue crack initiation in a notched singlecrystal superalloy component // *Procedia Engineering*. 2011. №10. P. 619–624.
29. Johansson S., Moverare J., Leidermark D., Simonsson K., Kanesund J. Investigation of localized damage in single crystals subjected to thermalmechanical fatigue (TMF) // *Procedia Engineering*. 2010. №2. P. 657–666.
30. Fu B., Zhang J., Harada H. Interaction between crack and twins in TMS-82 superalloy during thermomechanical fatigue process // *Progress in Natural Science: Materials International*. 2013. №23. P. 508–513.
31. Staroselsky A., Cassenti Brice N. Creep, plasticity, and fatigue of single crystal superalloy // *International Journal of Solids and Structures*. 2011. №48. P. 2060–2075.
32. Giraud R., Hervier Z., Cormier J., Gilles Saint-martin, Hamon F., Milhet X., Mendez J. Strain Effect on the γ' Dissolution at High Temperatures of a Nickel-Based Single Crystal Superalloy // *Metallurgical and materials transactions A*. 2013. №44A. P. 131–146.
33. Samal M.K., Ghosh S. Evaluation of Creep Deformation and Mechanical Properties of Nickel-based Superalloys through FE Analysis Based on Crystal Plasticity Models // *Procedia Engineering*. 2013. №55. P. 342–347.
34. Haofang Sun, SuguiTian, NingTian, HuichenYu, Xianlin Meng Microstructure heterogeneity and creep damage of DZ125 nickel-based superalloy // *Progress in Natural Science: Materials International*. 2014. №24. P. 266–273.
35. Wang L., Wang D., Liu T., Li X.W., Jiang W.G., Zhang G. Effect of minor carbon additions on the high-temperature creep behavior of a single-crystal nickel-based superalloy // *Materials Characterization*. 2015. №104. P. 81–85.
36. Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Вершков А.В. Редкие металлы и редкоземельные элементы – материалы современных и будущих высоких технологий // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн*. 2013. №2. Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 15.02.2015).
37. Davis J.R. ASM specialty handbook: nickel, cobalt, and their alloys // *ASM International*. 2000. 421 p.
38. Yu P., Wang W., Wang F. Influence of cyclic frequency on oxidation behavior of K38 superalloy with yttrium additions at 1273 K // *Journal of Rare Earths*. 2011. №2. P. 119–123.
39. Shi Z., Liu S., Han M., Li J. Influence of yttrium addition on high temperature oxidation resistance of single crystal superalloy // *Journal of Rare Earths*. 2013. V. 31. №8. P. 795–799.
40. Lia X.L., Heb S.M., Zhoua X.T., Zoua Y., Lia Z.J., Lib A.G., Yua X.H. Effects of rare earth yttrium on microstructure and properties of Ni–16Mo–7Cr–4Fe nickel-based superalloy // *Materials Characterization*. 2014. №95. P. 171–179.
41. Song X., Wang L., Liu Y., Hui-ping M.A. Effects of temperature and rare earth content on oxidation resistance of Ni-based superalloy // *Progress in Natural Science: Materials International*. 2011. V. 21. №3. P. 227–235.
42. Improved low sulfur nickel-base single crystal superalloy with ppm addition of lanthanum and yttrium: pat 2012036494 JP; publ. 23.02.12.
43. Каблов Е.Н., Петрушин Н.В., Василенок Л.Б., Морозова Г.И. Рений в жаропрочных никелевых сплавах для лопаток газовых турбин (Продолжение) // *Материаловедение*. 2000. №3. С. 38–43.
44. Шишкарёва Л.М., Кузьмина Н.А. Обзор методик определения качества структуры монокристаллических отливок жаропрочных сплавов // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн*.

2014. №1. Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 15.02.2015). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-1-6-6.
45. Mottura A., Reed R.C. What is the role of rhenium in single crystal superalloys? /In: MATEC Web of Conferences. 2014. V. 14. №01001. DOI: 10.1051/mateconf/20141401001.
46. Liu B., Raabe D., Roters F., Arsenlis A. Interfacial dislocation motion and interactions in single-crystal superalloys // *Acta Materialia*. 2014. №79. P. 216–233.
47. Zheng-Guang Liu, Chong-Yu Wang, Tao Yu G. Influence of Re on the propagation of a Ni/Ni₃Al interface crack by molecular dynamics simulation // *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*. 2013. V. 21. №4. DOI: 10.1088/0965-0393/21/4/045009.
48. Du J.P., Wang C.Y., Yu T. Construction and application of multi-element EAM potential (Ni–Al–Re) in γ/γ' Ni-based single crystal superalloys // *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*. 2013. V. 21. №1. DOI: 10.1088/0965-0393/21/1/015007.
49. Guoqing Zu, Lirong Liu, Tao Jin, Zhuangqi Hu. Effect of Ti on microstructural evolution of Re containing single crystal superalloys // *Procedia Engineering*. 2012. №27. P. 969–975.
50. Zhenxue Shi, Jiarong Li, Shizhong Liu. Effect of long term aging on microstructure and stress rupture properties of a nickel-based single crystal superalloy // *Progress in Natural Science: Materials International*. 2012. №22. P. 426–432.
51. Li P., Li Q.Q., Jin T., Zhou Y.Z., Li J.G., Sun X.F., Zhang Z.F. Effect of Re on low-cycle fatigue behaviors of Ni-based single-crystal superalloys at 900°C // *Materials Science & Engineering A*. 2014. V. 603. P. 84–92.
52. Yu X.X., Wang C.Y., Zhang X.N., Yan P., Zhang Z. Synergistic effect of rhenium and ruthenium in nickel-based single-crystal superalloys // *Journal of Alloys and Compounds*. 2014. №582. P. 299–304.
53. Matuszewski K., Rettig R., Singer R.F. The effect of Ru on precipitation of topologically close packed phases in Re – containing Ni-base superalloys: Quantitative FIB-SEM investigation and 3D image modeling / In: MATEC Web of Conferences. 2014. V. 14. №09001. DOI: 10.1051/mateconf/20141409001.
54. Jing-yang Chen, Qiang Feng, La-mei Cao, Zu-qing Sun. Influence of Ru addition on microstructure and stress-rupture property of Ni-based single crystal superalloys // *Progress in Natural Science: Materials International*. 2010. №20. P. 61–69.
55. Chatterjee D., Hazari N., Das N. Influence of Ru Addition on Microstructure, Creep and Rupture Properties of Nickel-based DS Superalloy // *Procedia Engineering*. 2013. №55. P. 51–57.
56. Medvedeva N.I., Ivanovskii A.L. Ab-initio study of Re and Ru effect on stability of TCP nanoparticles in Ni-based superalloys // *Nanosystems: physics, chemistry, mathematics*. 2014. №5. P. 486–493.
57. Shi Q., Huo J., Cao L., Li J., Ding X., Zheng Y., Feng Q. Compositional effect on TCP phase formation in Ru-containing Ni-based single crystal superalloys / In: MATEC Web of Conferences. 2014. V. 14. №01002. DOI: 10.1051/mateconf/20141401002.
58. Kamal Nayan Goswami, Mottura A. Can slow-diffusing solute atoms reduce vacancy diffusion in advanced high-temperature alloys? // *Materials Science & Engineering A*. 2014. №617. P. 194–199.
59. Nobuyasu Tsuno, Satoshi Takahashi. Creep deformation behaviour of Rhenium free Ni-based single crystal superalloys LSC-15 / In: MATEC Web of Conferences. 2014. V. 14. №20002. DOI: 10.1051/mateconf/20141420002.
60. Самойлов А.И., Назаркин Р.М., Моисеева Н.С. Нестесненный мисфит в жаропрочных монокристаллических никелевых сплавах // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2011. Т. 77. №11. С. 36–38.
61. Nairong Sun, Lanting Zhang, Zhigang Li, Aidang Shan. The effect of microstructure on the creep behavior of a low rhenium-containing single crystal nickel-based superalloy // *Materials Science and Engineering. A*. 2014. №606. P. 175–186.
62. Creep-resistant, Rhenium-free nickel base superalloy: pat. 20140119941 US; publ. 05.01.14.
63. Jacqueline Wahl, Harris K. New single crystal superalloys – overview and update /MATEC Web of Conferences. 2014. V. 14. №17002. DOI: 10.1051/mateconf/20141417002.

-
64. Монокристаллический сплав на основе Ni для лопаток турбин: пат. 2518838 Рос. Федерация; опубл. 10.06.14.
 65. High strength Ni-based superalloy, and gas turbine using the same: pat. 2014074208 JP; publ. 04.24.14.
 66. Ni-based superalloy: pat. 2013053327 JP; publ. 03.21.13.
 67. Low rhenium single crystal superalloy for turbine blade and vane: pat. 2013119668 JP; publ. 06.17.13.
 68. Rhenium-free single crystal superalloy for turbine blade and vane application: pat. 2013108166 JP; publ. 06.06.13.
 69. Ni-based single crystal superalloy: pat. 8771440 US; publ. 07.08.14.
 70. Yoshihiro Kondo, Yuusuke Kubo, Nobuhiro Miura, Yoshinori Murata, and Akira Yoshinari. Creep properties of a new Re free single crystal Ni-based superalloy, NKH71 / In: MATEC Web of Conferences. 2014. 14. №20003. DOI: 10.1051/mateconf/20141420003.