

УДК 669.293

Ю.А. Бондаренко<sup>1</sup>, О.А. Базылева<sup>1</sup>, А.Н. Раевских<sup>1</sup>, А.Р. Нарский<sup>1</sup>**ИССЛЕДОВАНИЯ ПО СОЗДАНИЮ НОВОЙ  
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ЖАРОСТОЙКОЙ МАТРИЦЫ  
НА ОСНОВЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ NiAl–Ni<sub>3</sub>Al**

DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-11-3-11

*В проведенной работе исследована возможность создания новой высокотемпературной жаростойкой матрицы на основе интерметаллидов NiAl и Ni<sub>3</sub>Al. Установлено, что сплавы на основе новой матрицы имеют хорошую жаростойкость и пониженную плотность. В условиях высокоградиентной направленной кристаллизации в образцах удалось сформировать направленную, ориентированную вдоль оси образцов, дендритную структуру, состоящую из интерметаллидов NiAl и Ni<sub>3</sub>Al. При оценке характеристик прочности образцов удалось получить достаточно высокие прочность и пластичность.*

**Ключевые слова:** высокоградиентная направленная кристаллизация, интерметаллидный жаропрочный сплав, структура, фазовый состав, кратковременная прочность, пластичность, жаропрочность.

Yu.A. Bondarenko<sup>1</sup>, O.A. Bazyleva<sup>1</sup>, A.N. Raevskikh<sup>1</sup>, A.R. Narskiy<sup>1</sup>**RESEARCH ON THE CREATION OF A NEW  
HIGH-TEMPERATURE HEAT-RESISTANT MATRIX BASED  
ON INTERMETALLIC COMPOUNDS NiAl–Ni<sub>3</sub>Al**

*In this work the possibility of creating a new high-temperature heat-resistant matrix based on intermetallic compounds NiAl and Ni<sub>3</sub>Al. It is found that the alloys based on the new matrix have good heat resistance and low density. Under the conditions of high-gradient directional crystallization in the samples it was possible to form a directed dendritic structure, oriented along the axis of the samples, consisting of intermetallic NiAl and Ni<sub>3</sub>Al. In assessing the strength of them managed to get a fairly high strength and ductility.*

**Keywords:** high-gradient directional crystallization, intermetallic heat-resistant alloy, structure, phase composition, short-term strength, plasticity, heat resistance.

<sup>1</sup>Федеральное 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**

Успехи в создании авиационных газотурбинных двигателей неразрывно связаны с прогрессом в области создания различных металлических материалов и сплавов на их основе, для реализации которых в последнее время активно используются экспериментальные исследования, вычислительные технологии и другие инновационные процессы.

Большой объем компонентов горячего тракта существующих авиационных газовых турбин изготавливают из никелевых жаропрочных сплавов и исходя из их назначения используют технологии деформации с последующей механической обработкой, прецизионного литья в керамические формы, а также различные способы, делающие возможным получение деталей сложной геометрической формы с предусмотренной ориентированной структурой [1–3].

В настоящее время задачу роста рабочих температур в газовых турбинах как у нас в стране, так и за рубежом решают путем создания и применения специальных никелевых жаростойких материалов со структурой, не имеющей границ зерен, дополнительно упрочненных тугоплавкими и дорогостоящими рением и рутением [4–9]. Благодаря использованию обладающих высокой температурой плавления элементов вольфрама, молибдена, рения, рутения удалось повысить характеристики термической и структурной стабильности основной обеспечивающей дисперсное упрочнение фазы –  $\gamma'$ -фазы на основе  $\text{Ni}_3\text{Al}$ . Обычно объем упрочняющей  $\gamma'$ -фазы в современных никелевых сплавах, предназначенных для работы при повышенных температурах, достигает 70%. Применение этих материалов обеспечило рост рабочих температур материала в лучших газотурбинных двигателях и газотурбинных установках до  $1100^\circ\text{C}$ . Для решения проблем значительного улучшения качества структуры, ее однородности, уменьшения дендритной ликвации, пористости во ФГУП «ВИАМ» разработаны процесс высокоградиентной направленной кристаллизации [10], а также литейные жаростойкие сплавы для эксплуатации при высоких температурах на основе интерметаллида  $\gamma'$ - $\text{Ni}_3\text{Al}$  – это хорошо известные материалы типа ВКНА (с эвтектикой  $\gamma'+\gamma$ ) [11–13], сохраняющие работоспособность до температур  $1150\text{--}1200^\circ\text{C}$ .

Оригинальность их химического состава связана с повышенным содержанием алюминия, что обеспечивает им пониженную плотность ( $7,9\text{--}8,2\text{ г/см}^3$ ) и меньшую стоимость. Изготовление деталей с монокристаллической структурой значительно увеличивает длительную и кратковременную прочность, а также обеспечивает рост характеристик сопротивления усталости этих материалов, что делает возможным их применение в качестве более стойкого к окислению конструкционного материала при изготовлении компонентов горячего тракта газотурбинных двигателей и газотурбинных установок, включая сопловые и рабочие лопатки, сегменты, проставки и другие конструктивные компоненты горячего тракта газотурбинных двигателей. Эти материалы по уровню основных рабочих параметров – соотношению жаропрочности и плотности – находятся на уровне лучших мировых аналогов. Особенности структуры интерметаллидных сплавов типа ВКНА после направленной кристаллизации связаны с образованием в литых деталях макроструктуры в виде дендритов, растущих в направлении отвода тепла. Сам дендрит состоит из матрицы на базе легированного никелевого твердого раствора с дополнительным упрочнением мелкодисперсными выделениями  $\gamma'$ -фазы, состоящей из интерметаллида  $\text{Ni}_3\text{Al}$ . В междендритном пространстве наблюдается незначительное количество избыточных выделений в виде эвтектики  $\gamma+\gamma'$ , а также карбидная фаза в сплаве, легированном углеродом. В разработанной во ФГУП «ВИАМ» технологии высокоградиентной направленной кристаллизации реализуется более высокая скорость охлаждения, что обеспечивает получение тонкодисперсной структуры по всей отливке, при этом объемное количество главной упрочняющей  $\gamma'$ -фазы на основе интерметаллида  $\text{Ni}_3\text{Al}$  в сплавах типа ВКНА более 90%, что намного выше, чем в используемых в настоящее время никелевых жаропрочных материалах. Поэтому элементы конструкции, изготовленные из этих сплавов, по уровню своих основных характеристик – соотношению высокотемпературных прочностных параметров, плотности и стойкости к окислению – находятся на уровне лучших мировых аналогов.

Последующий рост рабочих характеристик перспективных газотурбинных двигателей и газотурбинных установок инициирует разработку жаропрочных материалов с еще более превосходными температурными характеристиками. Поэтому весьма перспективным было бы создание материалов, где основной упрочняющей фазой являлся бы интерметаллид  $\beta\text{-NiAl}$ , обладающий высокой температурой плавления ( $1638^\circ\text{C}$ ) и малой

плотностью ( $5,7 \text{ г/см}^3$ ). Этот сплав мог бы послужить основой при создании высокотемпературного материала с повышенной длительной прочностью вплоть до температуры  $1300^\circ\text{C}$ . Главным недостатком интерметаллида NiAl является его хрупкость при низких температурах. Исходя из этого, для поиска выбрали сплавы системы  $(\beta\text{-NiAl})-(\gamma'\text{-Ni}_3\text{Al})$ , в которой фаза  $\beta\text{-NiAl}$  совместно с более пластичной фазой  $\gamma'\text{-Ni}_3\text{Al}$  могли бы обеспечить необходимый уровень свойств при высоких температурах (до  $1300^\circ\text{C}$ ).

Проведенный анализ тройных диаграмм состояния Ni–Al–Co [14, 15] и Ni–Al–Cr [16] (рис. 1) показал, что в них имеются достаточно широкие двухфазные области  $\beta+\gamma'$ , размеры которых увеличиваются с понижением температуры. Присутствие кобальта в тройных сплавах системы Ni–Al–Co уменьшает склонность к образованию трещин и отслоению защищающего от окисления покрытия в никелевых высокопрочных жаропрочных сплавах. Хром также является обязательным элементом всех никелевых жаропрочных конструкционных материалов. Наличие двухфазной области  $\beta+\gamma'$  дает возможность разрабатывать материалы, обладающие способностью работать при повышенных температурах, где может быть задействован механизм упрочнения мелкодисперсными частицами. Если регулировать скорость охлаждения, то можно управлять размером упрочняющих дисперсных частиц, что позволяет влиять на прочностные характеристики разрабатываемого материала.

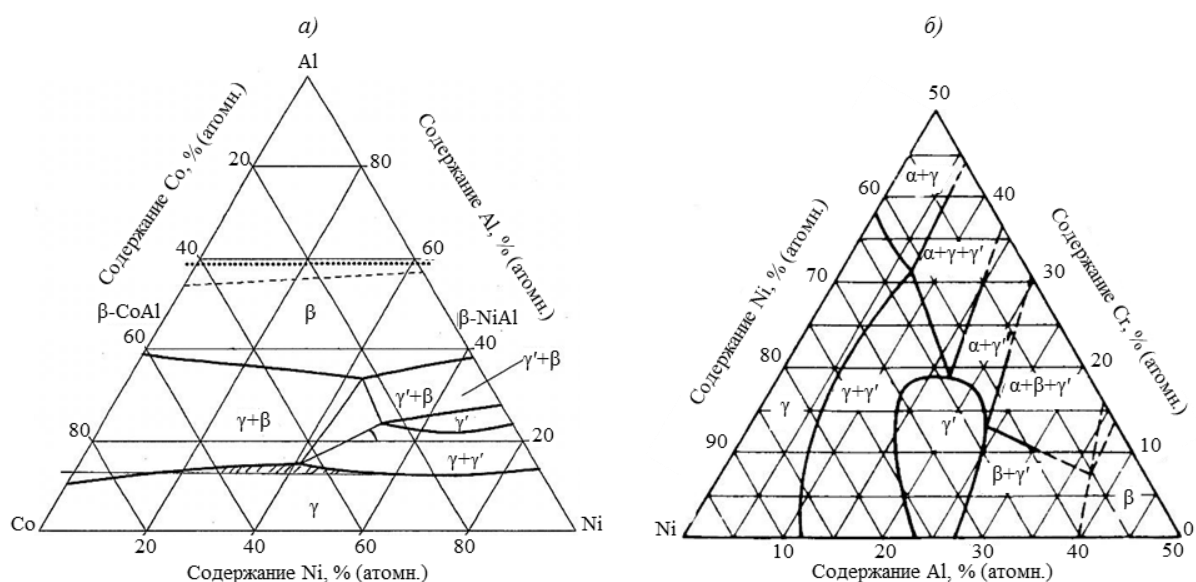


Рис. 1. Фазовые области изотермического сечения систем Ni–Co–Al (а) и Ni–Cr–Al (б) при температурах  $900^\circ\text{C}$  (а) и  $750^\circ\text{C}$  (б)

Основной задачей данной работы является исследование структуры и фазового состава опытных композиций сплавов системы  $(\gamma'\text{-Ni}_3\text{Al})-(\gamma\text{-NiAl})$ , полученных с ориентированными осями дендритов, для последующего поиска и разработки новой перспективной высокотемпературной матрицы – основы при разработке жаростойкого материала для работы при высоких температурах.

Работа выполнена в рамках реализации комплексной научной проблемы 9.5. «Направленная кристаллизация (с переменным управляемым градиентом) высокотемпературных жаропрочных сплавов» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [1].

### Материалы и методы

Наибольший интерес представляют сплавы, выбранные в результате анализа тройных диаграмм состояния Ni–Al–Co и Ni–Al–Cr, находящиеся в двухфазной области  $\gamma'+\beta$  соответствующих изотермических сечений (рис. 1). Комплекс исследований проводили на сплавах, выплавленных из чистых шихтовых материалов: Al (марки А99), Ni (Н1у), Co (Кo), Cr (ЭРХ-1) – в вакуумно-индукционной печи. На первом этапе структуру и свойства исследовали в равноосном состоянии на образцах диаметром 16 мм и длиной 150 мм, полученных методом литья по выплавляемым моделям в формы на основе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Механизм образования ориентированной структуры изучали на подобных по размеру образцах, полученных способом однонаправленной кристаллизации на установке УВНЭС-4 с охладителем из расплавленного олова. Данный метод выбран в связи с тем, что при проведении процесса однонаправленного роста по существующей в промышленности технологии в заготовках образцов не удастся сформировать ориентированную вдоль оси отливок структуру. В образцах для исследований реализуется структура с крупными зёрнами, ориентированными под большим углом к направлению отвода тепла. Границы зёрен обычно пересекают тело образца, а это резко снижает уровень прочностных характеристик. Микроструктурные исследования осуществляли на оптическом приборе Leica, растровом электронном аппарате JSM-6490LV. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре ДРОН-4. Удельную массу оценивали по известной методике с помощью гидростатического взвешивания.

### Результаты и обсуждение

Изучение структуры и свойств проводили на базовых композициях интерметаллидного Ni–Al сплава, химические составы которых приведены в таблице.

**Химический состав исследуемых интерметаллидных композиций**

Условный номер образца	Содержание элементов, % (по массе)			
	Al	Co	Cr	Ni
1	15,1	12,1	–	Основа
2	14,1	19,1	–	Основа
3	14,4	11,5	4,38	Основа

В начале работы выплавлены исследуемые композиции, и из них с использованием форм, изготовленных по удаляемым восковым моделям, изготовлены заготовки с равноосными зёрнами. Анализ макро- и микроструктуры показал наличие в образцах достаточно больших равноосных зёрен с дендритными ветвями, обладающими произвольной ориентацией по сечению отливки.

На изготовленных слитках с подобной структурой оценены характеристики кратковременной прочности и удлинения при комнатной температуре, а также дополнительно плотность и стойкость к окислению при температуре 1200°С в сравнении с интерметаллидным сплавом на основе Ni<sub>3</sub>Al (типа ВКНА). Плотность образцов выбранных композиций составила 7,15–7,25 г/см<sup>3</sup>, кратковременная прочность и пластичность соответственно:  $\sigma_B^{20} = 500\text{--}600$  МПа,  $\delta^{20} = 0,8\text{--}1,5\%$ . Образцы показали хорошие характеристики по окислению: рост массы при окислении на воздухе при температуре 1200°С составил 3,4–6,0 г/м<sup>2</sup> за 100 ч; при температуре 1300°С: 40–70 г/м<sup>2</sup> за 100 ч. В литом состоянии с равноосной структурой заготовки исследуемых составов, хотя и обладают малой плотностью и высокой жаростойкостью (при 1200°С), имеют невысокую пластичность (часть образцов разрушилась при их изготовлении). Для сравнения –

в равноосном состоянии сплав типа ВКНА имеет плотность  $8,0\text{--}8,3\text{ г/см}^3$ ,  $\sigma_B^{20^\circ} = 600\text{ МПа}$ ,  $\delta^{20^\circ} = 5\text{--}6\%$ , при  $1200^\circ\text{C}$  привес составляет  $\sim 20\text{ г/м}^2$  за  $100\text{ ч}$ . Положительным результатом явилось то, что выбранные сплавы имели пониженную плотность и хорошую жаростойкость, поэтому исследования были продолжены. Для этого изготовили керамические формы на основе оксида алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , имеющие более высокую термостойкость.

Для того чтобы обеспечить рост служебных характеристик, в первую очередь пластичности и прочности, осуществлена однонаправленная кристаллизация исследуемых интерметаллидных композиций системы Ni–Al–Co–Cr. Одновременно оценены тепловые условия однонаправленного роста (включая температурный градиент на фронте роста), скорость кристаллизации, а также качество однонаправленной структуры. Экспериментально установлено, что для роста ориентированной структуры в заготовках образцов длиной  $\sim 160\text{ мм}$  и диаметром  $\sim 15\text{ мм}$  необходим достаточно высокий температурный градиент  $G \geq 120\text{--}150^\circ\text{C/см}$  при оптимальной скорости кристаллизации  $R = 4\text{--}5\text{ мм/мин}$ .

Вследствие этого применение способа направленной кристаллизации с повышенным температурным градиентом дает достаточно узкую по высоте жидко-твердую зону на фронте роста [17], в которой происходит образование ориентированной структуры, это и сделало возможным образование однонаправленной структуры при исследовании многофазных интерметаллидных сплавов.

Анализ макроструктуры полученных заготовок образцов после травления в растворе 50%-ной перекиси водорода и 50%-ной соляной кислоты показал наличие ориентированной структуры вдоль оси слитков. На рис. 2 приведен внешний вид слитков после травления, на которых хорошо видно, как элементы структуры в виде дендритов ориентированы вдоль оси слитка.

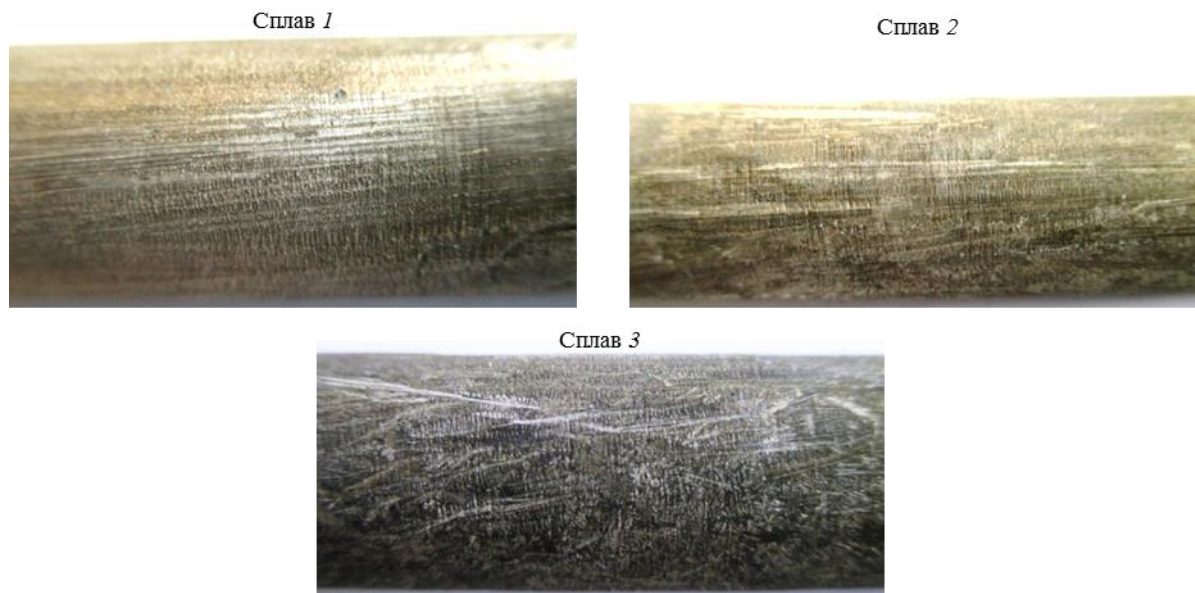


Рис. 2. Макроструктура ( $\times 2$ ) заготовок образцов из различных интерметаллидных сплавов после травления

Последующее исследование микроструктуры методами оптической и электронной микроскопии показало, что сформированные внутри образца вдоль направления кристаллизации дендриты в существенном объеме фрагментированы (рис. 3), видны выделения темной и светлой фаз, имеющих различную морфологию.

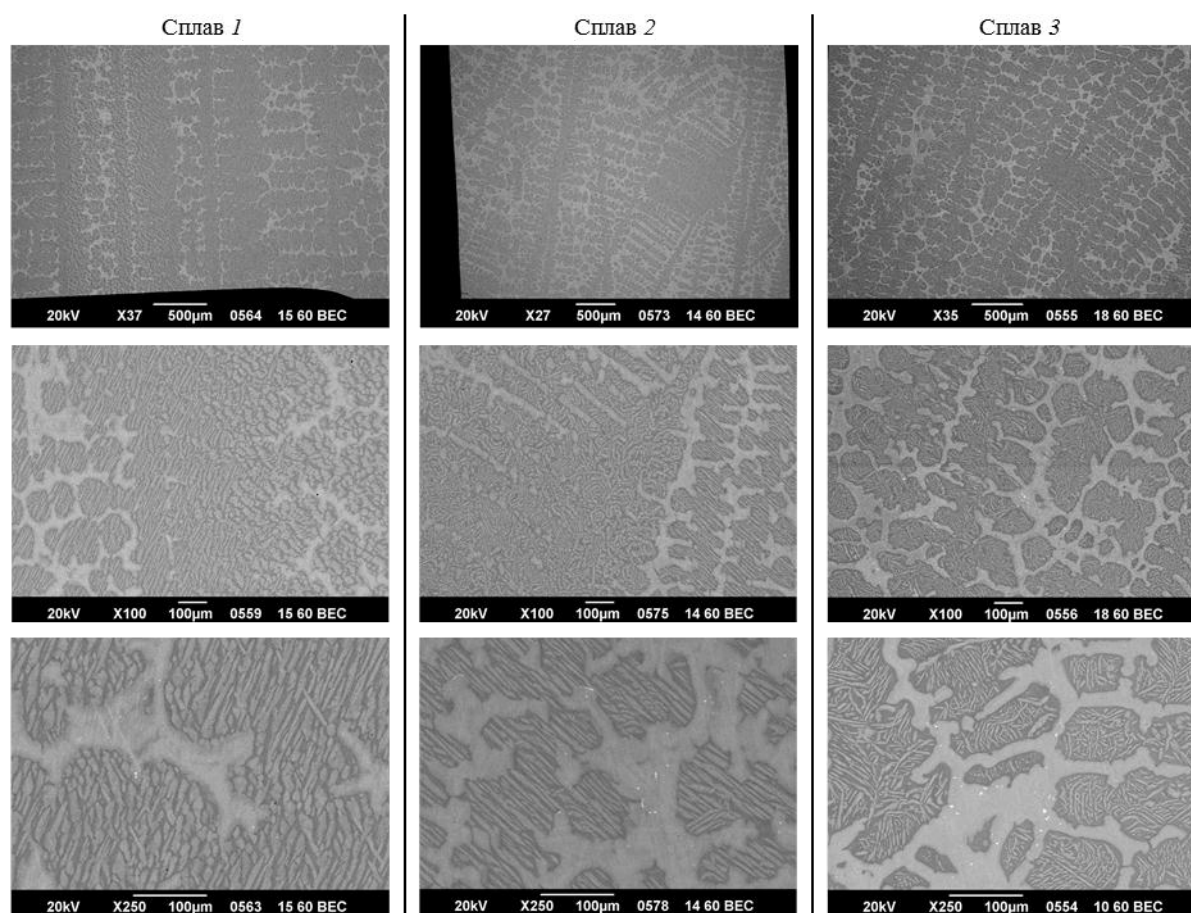


Рис. 3. Микроструктура исследуемых интерметаллидных образцов сплавов 1–3 после направленной кристаллизации

Наличие в образцах фрагментированной, гетерофазной структуры привело к необходимости проведения рентгенофазового анализа (РФА)\*. Исследования проводили на образцах после направленной кристаллизации методом полнопрофильного анализа Ритвельда путем сопоставления расчетных и экспериментальных значений интенсивности дифракционных отражений, полученных при шаговом сканировании образца. Рентгенограммы для фазового анализа получены методом порошковой дифракции с использованием микропроцессорной системы автоматизации при  $\text{Cu } K_{\alpha}$ -излучении. Интервал сканирования по углу  $2\theta$  составлял 41–78 градусов с шагом 0,02 градуса и экспозицией 1 с. Экспериментально полученные дифрактограммы исследуемых интерметаллидных образцов представлены на рис. 4.

При расшифровке дифрактограмм использовалось специальное программное обеспечение PDWiu и картотеки JCDD PDF-2. Расчеты осуществляли путем последовательного уточнения структурных параметров при постоянном графическом моделировании фона до стабилизации значений фактора соответствия. В качестве исходных данных для уточнения использованы координаты атомов кристаллических структур, взятые из базы данных JCSd. Результаты расчета теоретических дифрактограмм приведены на рис. 5. По результатам анализа видно, что в структуре полученных после направленной кристаллизации образцов присутствуют лишь интерметаллидные фазы  $\text{Ni}_3\text{Al}$  и  $\text{NiAl}$ .

\* Выполнен старшим научным сотрудником ФГУП «ВИАМ», к.г.-м.н. Н.А. Кузьминой.

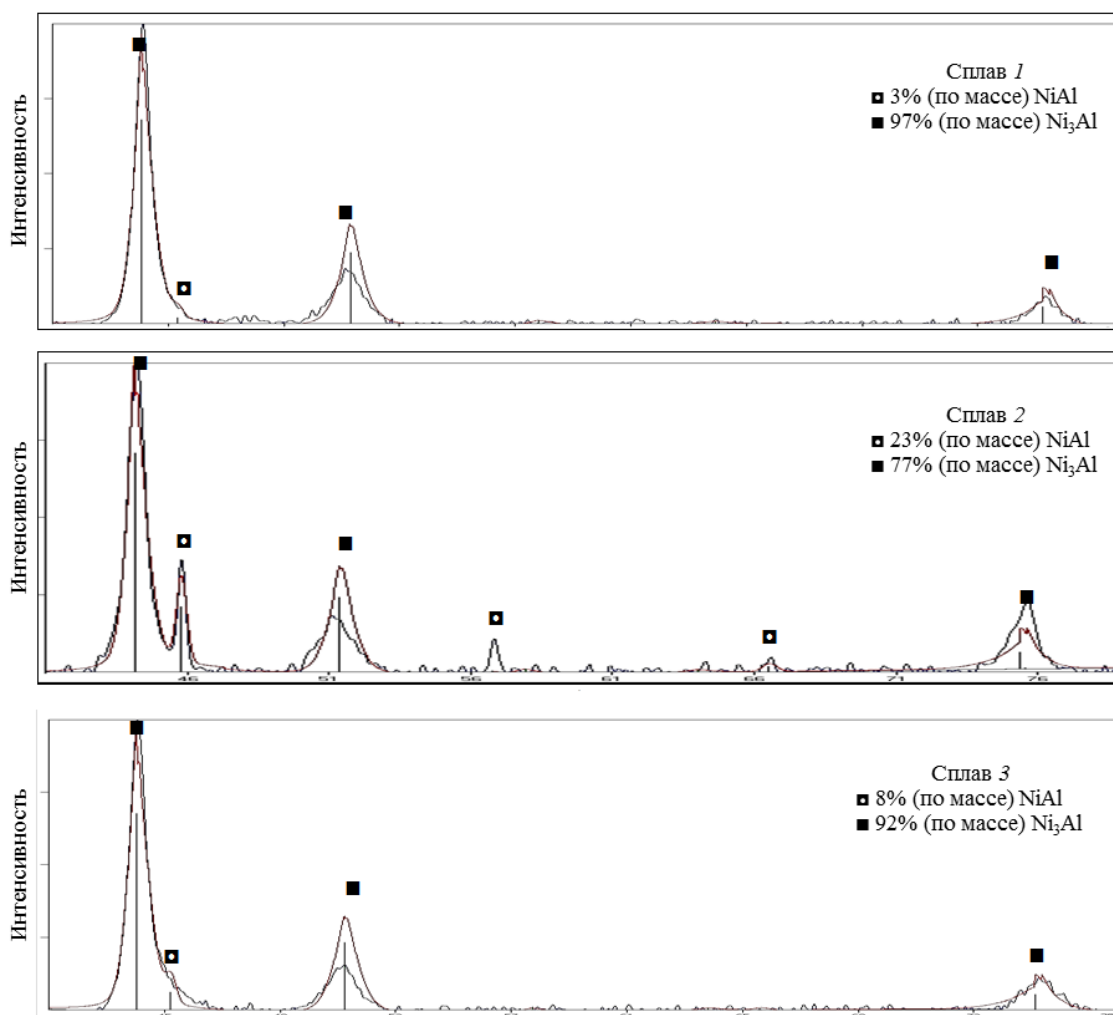


Рис. 4. Дифрактограммы образцов исследуемых интерметаллидных сплавов 1–3

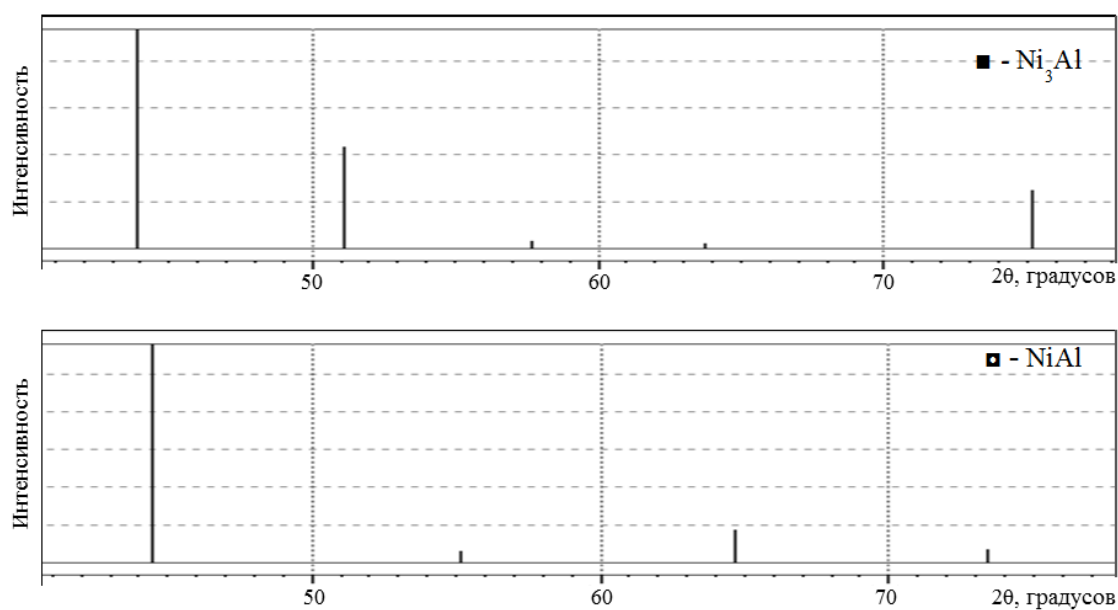


Рис. 5. Теоретические дифрактограммы для бинарных соединений Ni<sub>3</sub>Al и NiAl

Следует также отметить, что незначительные различия в составах исследуемых опытных композиций приводят к значительным изменениям количества интерметаллидных фаз. Так, в сплаве с большим содержанием кобальта обнаружено наибольшее количество интерметаллида NiAl.

Видимые на фотографиях микроструктур изучаемых в работе сплавов (рис. 3) темные и светлые фазы исследовали с применением микрорентгеноспектрального анализа (МРСА) (рис. 6). Результаты исследований свидетельствуют, что темная фаза в большом количестве обогащена алюминием – это NiAl, светлая фаза – это Ni<sub>3</sub>Al.

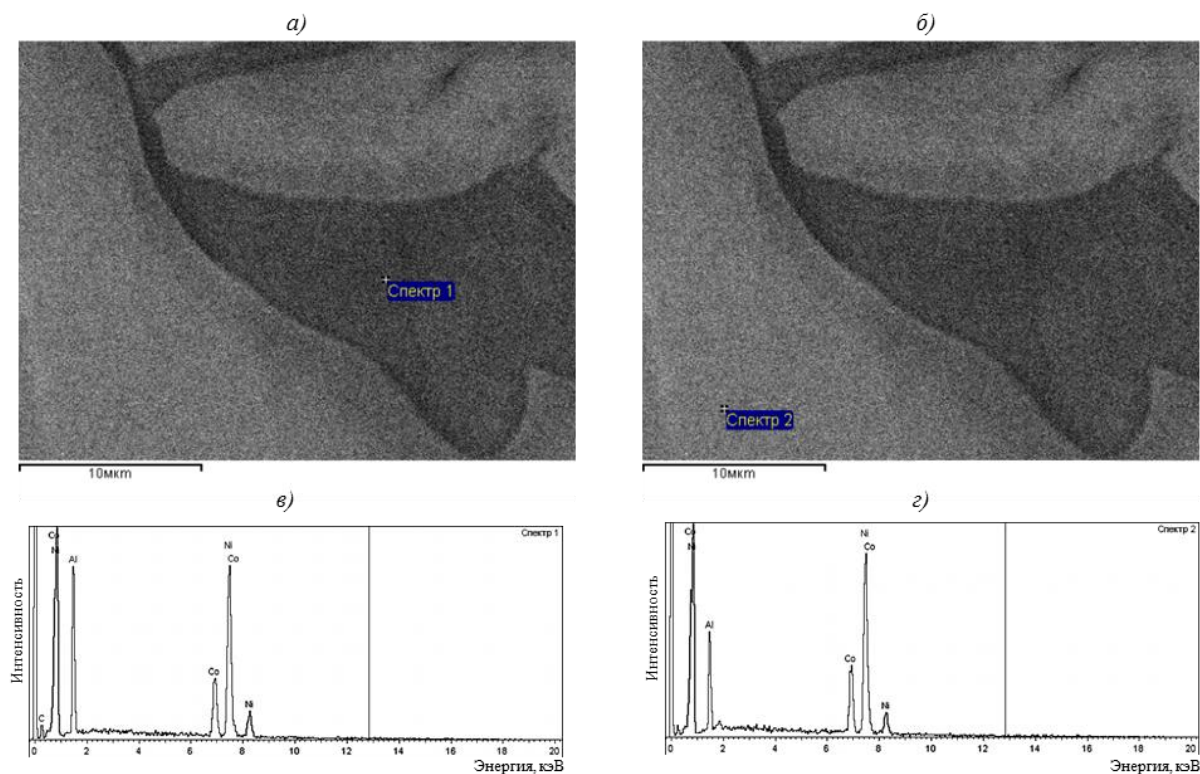


Рис. 6. Результаты исследования состава основных фаз методом МРСА:

*а, б* – микроструктура исследуемых частиц интерметаллидных сплавов; *в, г* – энергодисперсные спектры темных и светлых частиц структуры интерметаллидных сплавов

Оценка прочностных характеристик, сделанная на образцах по стандартной методике, свидетельствует, что направленная структура обеспечивает рост прочности ( $\sigma_B^{20} \approx 700$  МПа) и пластичности ( $\delta^{20} \approx 3-4\%$ ). Заготовки образцов, закристаллизованные по разработанной технологии, показали хорошую жаростойкость. Так, прибавка массы при окислении на воздухе при 1200°C составила 3,4–6,0 г/см<sup>2</sup> за 100 ч (для промышленного сплава ВКНА: 20 г/см<sup>2</sup> за 100 ч).

Анализ структуры поверхностного слоя образцов после нагрева на воздухе показал, что в процессе окисления поверхности образуется сплошной слой сложного состава – электрокорунд Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и шпинель (NiCo) Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub> переменного состава – прочно связанный с металлической матрицей.

Положительный вклад в повышенную жаростойкость этих сплавов, возможно, вносит известный эффект улучшения пластичности окалины, что предотвращает ее отслаивание.

### Заключения

Результаты проведенных исследований показывают, что в условиях высокоградиентной направленной кристаллизации на образцах, состав которых находится в двухфазной области  $\gamma'+\beta$  системы  $\text{Ni}_3\text{Al}-\text{NiAl}$ , легированной такими металлами, как кобальт и хром, удалось сформировать структуру, представляющую собой ориентированные вдоль направления кристаллизации дендритные составляющие. Это позволило несколько повысить как кратковременную, так и длительную прочность исследуемых сплавов, т. е. подобные сплавы могут послужить базой при создании нового высокотемпературного материала, обладающего меньшей плотностью и повышенной жаростойкостью, пригодного для производства в промышленных масштабах деталей газотурбинных двигателей и газотурбинных установок, эксплуатирующихся при высоких температурах.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. Литые лопатки газотурбинных двигателей: сплавы, технологии, покрытия / под общ. ред. Е.Н. Каблова. 2-е изд. М.: Наука, 2006. 632 с.
3. Каблов Е.Н. Без новых материалов – нет будущего // *Металлург*. 2013. №12. С. 4–8.
4. Каблов Е.Н., Петрушин Н.В., Светлов И.Л., Демонис И.М. Литейные жаропрочные никелевые сплавы для перспективных авиационных ГТД // *Технология легких сплавов*. 2007. №2. С. 6–16.
5. Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Петрушин Н.В. Новый монокристаллический интерметаллидный жаропрочный сплав на основе  $\gamma'$ -фазы для лопаток ГТД // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №1 (34). С. 34–40. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-34-40.
6. Оспенникова О.Г. Тенденции создания жаропрочных никелевых сплавов низкой плотности с поликристаллической и монокристаллической структурой (обзор) // *Авиационные материалы и технологии*. 2016. №1 (40). С. 3–19. DOI: 10.18577/2071-9140-2016-0-1-13-19.
7. Walston S., Cetel A., MacKay R. et al. Dreshfield R. Joint development of a fourth generation single crystal superalloys // *Superalloys-2004*. Minerals, Metals & Materials Society, 2004. P. 15–24.
8. Koizumi Y., Kobayashi T., Yokokawa T. et al. Development of next-generation Ni-base single crystal superalloys // *Superalloys-2004*. Minerals, Metals & Materials Society, 2004. P. 35–43.
9. Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Светлов И.Л. Высокоэффективное охлаждение лопаток горячего тракта ГТД // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. №2 (47). С. 3–14. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-2-3-14.
10. Каблов Е.Н., Бондаренко Ю.А., Каблов Д.Е. Особенности структуры и жаропрочных свойств монокристаллов  $\langle 001 \rangle$  высокорениевого никелевого жаропрочного сплава, полученного в условиях высокоградиентной направленной кристаллизации // *Авиационные материалы и технологии*. 2011. №4. С. 25–31.
11. Каблов Е.Н., Бунтушкин В.А., Базылева О.А. Малолегированные легкие жаропрочные литейные сплавы на основе интерметаллида  $\text{Ni}_3\text{Al}$  // *Металлы*. РАН. 1999. №1. С. 56–65.
12. Базылева О.А., Оспенникова О.Г., Аргинбаева Э.Г., Летникова Е.Ю., Шестаков А.В. Тенденции развития интерметаллидных сплавов на основе никеля // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. №S. С. 104–115. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-104-115.
13. Петрушин Н.В., Оспенникова О.Г., Светлов И.Л. Монокристаллические жаропрочные никелевые сплавы для турбинных лопаток перспективных ГТД // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. №S. С. 72–103. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-72-103.
14. Hubert-Protopopescu M., Hubert H. Aluminium-cobalt-nickel // *Ternary alloys: a comprehensive compendium of evaluated constitutional data and phase diagrams*. Weinheim – N.Y.: VCH Corp., 1991. P. 234–244.
15. Корнилов И.И. Физико-химические основы жаропрочности сплавов. М.: Изд-во АН СССР, 1961. 516 с.
16. Корнилов И.И., Минц Р.С. Исследование системы  $\text{Ni}-\text{Cr}-\text{NiAl}$  // *Неорганическая химия* 1958. Т. III. Вып. 5. С. 699–707.
17. Бондаренко Ю.А., Каблов Е.Н. Направленная кристаллизация жаропрочных сплавов с повышенным температурным градиентом // *МиТОМ*. 2002. №7. С. 20–23.