

Научная статья

УДК 669.245

DOI: 10.18577/2307-6046-2025-0-5-3-24

РАЗВИТИЕ МЕТОДА НАПРАВЛЕННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ДЛЯ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ ФИЗИЧЕСКОГО МЕТАЛЛОВЕДЕНИЯ НИКЕЛЕВЫХ И КОБАЛЬТОВЫХ ЖАРОПРОЧНЫХ СПЛАВОВ. Часть 1*Н.В. Петрушин¹, И.Л. Светлов¹, А.И. Епишин², Е.С. Елютин¹*

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Москва, Россия; admin@viam.ru

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова» РАН, Черноголовка, Московская область, Россия; isman@ism.ac.ru

Аннотация. Рассмотрены закономерности распределения компонентов по высоте отливки при направленной кристаллизации с плоским фронтом. Показано практическое применение этой технологии для решения задач физического металловедения никелевых сплавов. К таким задачам относятся: уточнение температуры и состава продуктов перитектической и эвтектической реакций в никелевых сплавах двойной системы Ni–Al; определение растворимости W и Re в γ' - и β -фазах никелевых сплавов тройных систем Ni–Al–W и Ni–Al–Re, а также растворимости Re и Ru в γ' - и β -фазах четверной системы Ni–Al–Re–Ru; определение периодов кристаллической решетки и коэффициентов взаимной диффузии в γ -твердом растворе никеля в двойной системе Ni–Re.

Ключевые слова: направленная кристаллизация, плоский фронт, макросегрегация легирующих элементов, никелевые сплавы, вольфрам, рений, рутений, фазы γ' и β , температуры γ' -сольвус, солидус и ликвидус, растворимость элементов, диффузия, период кристаллической решетки γ -фазы

Для цитирования: Петрушин Н.В., Светлов И.Л., Епишин А.И., Елютин Е.С. Развитие метода направленной кристаллизации для решения задач физического металловедения никелевых и кобальтовых жаропрочных сплавов. Часть 1 // Труды ВИАМ. 2025. № 5 (147). Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2025-0-5-3-24.

Scientific article

DEVELOPMENT OF DIRECTIONAL SOLIDIFICATION METHOD TO SOLVE THE PROBLEMS OF PHYSICAL METALLURGY OF NICKEL- AND COBALT-BASED SUPERALLOYS. Part 1*N.V. Petrushin¹, I.L. Svetlov¹, A.I. Epishin², E.S. Elyutin¹*

¹Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute», Moscow, Russia; admin@viam.ru

²Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science RAS, Chernogolovka, Moscow region, Russia; isman@ism.ac.ru

Abstract. The review considers behavior of components during segregation along the casting height when directional solidification is performed with a flat front and shows practical application of this technique to solve problems of physical metallurgy of nickel-based alloys. Such problems include precise determination of temperature and composition of peritectic and eutectic reactions in nickel-based alloys of the binary system Ni–Al; determination of the solubility of W and Re in the γ' - and β -phases of nickel-based alloys of the ternary systems Ni–Al–W and Ni–Al–Re; the solubility of Re and Ru in the γ' - and β -phases in the quaternary system Ni–Al–Re–Ru, determination of the lattice spacing and interdiffusion coefficients in the γ -solid solution of nickel in the binary system Ni–Re.

Keywords: *directional solidification, flat growth front, macrosegregation of alloying elements, nickel-based alloys, wolfram, rhenium, ruthenium, phases γ' and β , γ' -solvus temperature, solidus temperature and liquidus temperature, solubility of elements, diffusion, γ -lattice spacing*

For citation: Petrushin N.V., Svetlov I.L., Epishin A.I., Elyutin E.S. Development of directional solidification method to solve the problems of physical metallurgy of nickel- and cobalt-based superalloys. Part 1. *Trudy VIAM*, 2025, no. 5 (147), paper no. 01. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2025-0-5-3-24.

Введение

Одним из наиболее эффективных технологических приемов достижения высокого уровня механических свойств изделий из никелевых и кобальтовых жаропрочных сплавов, например лопаток газотурбинных двигателей и установок, является направленная кристаллизация [1–4]. Ростовая структура сплавов в отливках, получаемых по технологиям направленной кристаллизации, во многом определяется температурным градиентом в расплаве на изотерме ликвидус G_L и скоростью кристаллизации сплава R . В зависимости от отношения этих величин G_L/R конфигурация формирующегося микроскопического фронта кристаллизации отливки может быть плоской, ячеистой, ячеисто-дендритной или дендритной. В России турбинные лопатки отливают в установках, в которых направленная кристаллизация реализована путем переноса керамической литейной формы с расплавом из зоны нагрева в жидкометаллический охладитель – алюминий (метод LMC – Liquid Metal Cooling) [1, 3]. В США и ЕС используют метод Бриджмена, в котором керамическая литейная форма с расплавом, стоящая на медном водоохлаждаемом холодильнике, вытягивается из горячей зоны установки [2]. Жаропрочные сплавы в отливках лопаток, полученных по этим промышленным технологиям, имеют ячеисто-дендритное строение, сформированное в результате разнонаправленной макросегрегации легирующих элементов сплава по дендритным ячейкам.

Однако имеются и другие важные варианты использования технологии направленной кристаллизации, когда реализуются режимы плоского либо ячеистого фронта (нормальная направленная кристаллизация (ННК)). В обоих случаях в процессе направленной кристаллизации в результате макросегрегации компонентов сплава формируются отливки с переменной по высоте (в зависимости от доли твердой фазы) концентрацией компонентов сплава (градиентные отливки с макросегрегацией) [5–7]. Так, например, ННК двухфазного никелевого эвтектического сплава γ/γ' -NbC при градиенте температуры на изотерме ликвидус $G_L = 15$ °C/мм и скорости кристаллизации $R = 6$ мм/ч приводит к формированию градиентной отливки с переменной по высоте концентрацией легирующих элементов (рис. 1) [7]. Направленная кристаллизация в режиме плоского фронта роста (ННК) оказалась полезной для решения некоторых задач физико-химического анализа металлических систем [8, 9].

Таким образом, из одной градиентной отливки можно изготовить значительное количество образцов сплавов различного состава. Выделив и проанализировав отдельные участки отливки вдоль ее продольной оси (высоты, длины), можно определить тип реакций кристаллизации, а также изучить концентрационную зависимость температур фазовых превращений и других свойств сплавов этой системы. При этом важно отметить, что по достижении в расплаве эвтектической (перитектической) концентрации компонентов сплава в отливке формируется однонаправленная структура эвтектического композита [10].

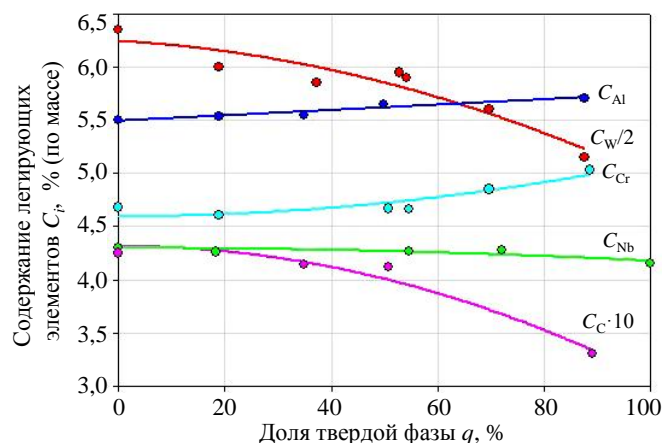


Рис. 1. Распределение концентраций i -х легирующих элементов (C_i) по высоте отливки в зависимости от доли твердой фазы q при нормальной направленной кристаллизации никелевого эвтектического сплава γ/γ' -NbC исходного состава (% (по массе)) Ni-5,9Al-4,9Cr-0,9Mo-12W-10Co-4,2Nb-0,43C

Существуют несколько технических способов ННК многокомпонентных сплавов. Один из них (метод Бриджмена [11]) реализован в НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ в экспериментальных установках УНК-1 [12] и УНК-2 [9], схемы тепловых узлов которых представлены на рис. 2 и 3.

Основная цель данной работы – продемонстрировать возможности технологии ННК с использованием установок УНК-1 и УНК-2 для подготовки образцов, необходимых для последующего изучения и решения некоторых актуальных задач физического металловедения высокотемпературных сплавов на основе никеля и кобальта. В первой части статьи проанализированы наиболее важные результаты исследований градиентных отливок, полученных методом ННК из никелевых сплавов двойных (Ni-Al, Ni-Re), тройных (Ni-Al-W, Ni-Al-Re) и четверной (Ni-Al-Re-Ru) систем.

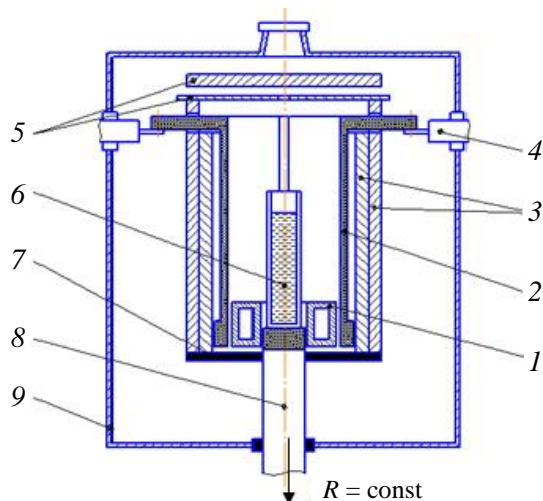


Рис. 2. Схема теплового узла установки УНК-1 для нормальной направленной кристаллизации: 1 – кольцевой водоохлаждаемый холодильник; 2 – графитовый нагреватель сопротивления; 3 – боковые тепловые экраны; 4 – токоподводы; 5 – верхние тепловые экраны; 6 – керамическая форма с расплавом; 7 – нижний тепловой экран; 8 – водоохлаждаемый подвижный шток; 9 – корпус вакуумной камеры; R – скорость кристаллизации (стрелка показывает направление вытягивания керамической формы с расплавом из горячей зоны установки)

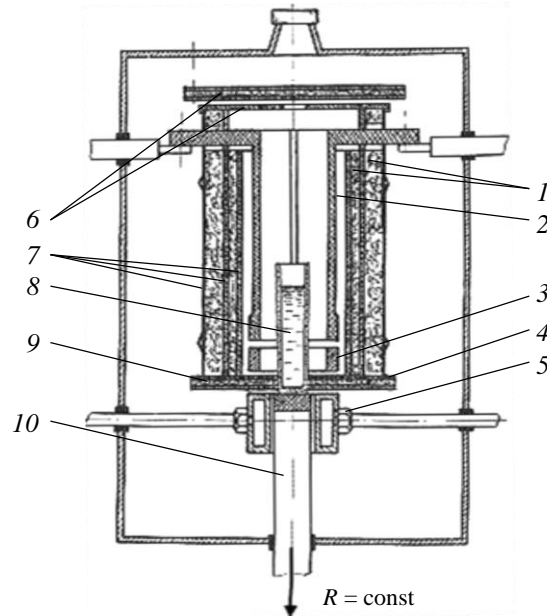


Рис. 3. Схема теплового узла установки УНК-2 для нормальной направленной кристаллизации: 1 – радиальные тепловые экраны; 2 – верхний графитовый нагреватель сопротивления; 3 – нижний графитовый нагреватель сопротивления; 4 – нижний торцевой тепловой экран; 5 – кольцевой водоохлаждаемый холодильник; 6 – верхние торцевые тепловые экраны; 7 – корпус радиальных тепловых экранов; 8 – керамическая форма с расплавом; 9 – графитовая проставка; 10 – водоохлаждаемый подвижный шток; R – скорость кристаллизации (стрелка показывает направление вытягивания керамической формы с расплавом из горячей зоны установки)

Работа выполнена при поддержке ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ.

Эволюция структуры и фазового состава при нормальной направленной кристаллизации никелевых сплавов двойных (Ni–Al, Ni–Re), тройных (Ni–Al–W, Ni–Al–Re) и четверной (Ni–Al–Re–Ru) систем
Система Ni–Al

В бинарных никелевых сплавах системы Ni–Al, согласно работам [13, 14], интерметаллид Ni_3Al (γ' -фаза) образуется при кристаллизации расплава L по перитектической и эвтектической реакциям при температурах 1395 и 1385 °C соответственно (рис. 4, а):



Однако по Шраму [15] перитектическая и эвтектическая реакции кристаллизации интерметаллида Ni_3Al (γ' -фазы) протекают в иной последовательности взаимодействия фаз и при других температурах (рис. 4, б):



В работах [16–21] подтвержден вариант фазовой диаграммы двойной системы Ni–Al, предложенный в работе [15]. Уточненные значения температур перитектической и эвтектической реакций различаются незначительно и соответствуют интервалу 1369–1372 °C [17] или 1370–1374 °C [21].

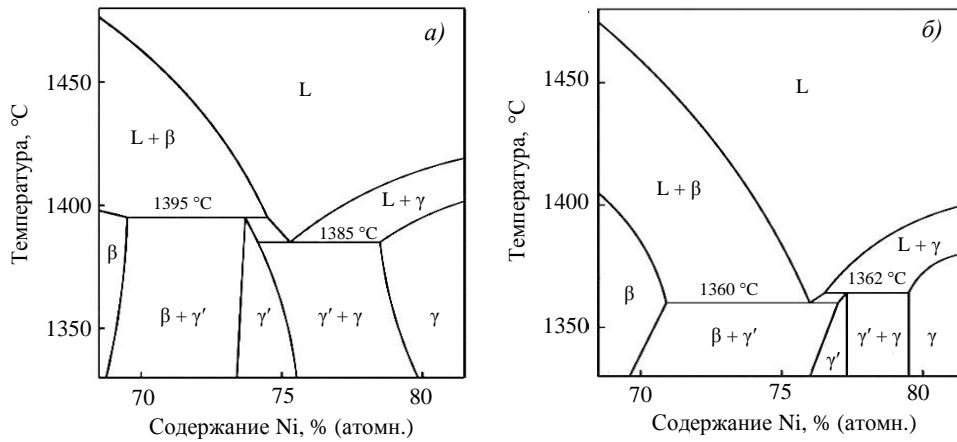


Рис. 4. Схема [16] фрагментов диаграммы состояния двойной системы Ni–Al согласно работам [13] (а) и [15] (б)

Рассмотрим подробнее результаты работы [21], поскольку они получены с помощью технологии ННК двух первичных бинарных никелевых сплавов составов (% (по массе)) Ni–9,67Al и Ni–13,04Al, или составов (% (атомн.)) Ni–18,9Al и Ni–24,6Al (рис. 5).

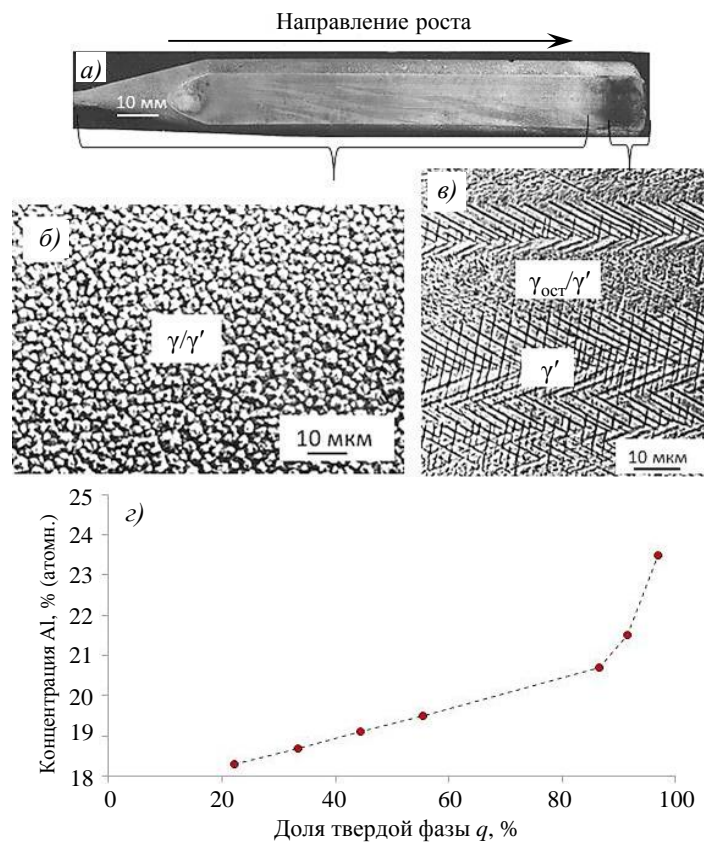


Рис. 5. Градиентная отливка из первичного сплава состава (% (атомн.)) Ni–18,9Al после нормальной направленной кристаллизации (ННК) (а); микроstructures (продольные сечения) сплавов в отливке (б, в): б – дисперсные выделения γ' -фазы в матричном γ -твердом растворе сплава после ННК ($q < 95\%$), в – ориентированная перитетическая микроstructure $\gamma' + \gamma_{ост}/\gamma'$ ($q > 95\%$) (закалка от температуры 1365 °C); распределение концентрации алюминия по высоте отливки после ННК в зависимости от доли твердой фазы q (г)

После ННК сплава состава (% (атомн.)) Ni–18,9Al содержание алюминия в полученной градиентной отливке (рис. 5, а) изменяется по высоте с ~18 % (атомн.) в нижней части до ~24 % (атомн.) в верхней части. Следовательно, в процессе ННК первичного сплава состава (% (атомн.)) Ni–18,9Al алюминий оттесняется в расплав (коэффициент распределения алюминия $K_{Al} < 1$) и концентрируется в верхней части отливки ($q > 95$ %). При этом его концентрация увеличивается практически скачкообразно после достижения определенного значения в жидкой фазе (рис. 5, з). Наблюдаемый скачок в распределении алюминия по высоте отливки можно трактовать, согласно работе [8], как фазовый переход от кристаллизации никелевого γ -твердого раствора с концентрацией Al, отвечающей его максимальной растворимости в никеле при температуре солидус и равной ~21 % (атомн.), к кристаллизации γ' -фазы с концентрацией Al, равной ~24 % (атомн.) и отвечающей невариантному фазовому равновесию $L + \gamma \rightleftharpoons \gamma'$.

Материал большей части ($q < 95$ %) отливки представляет собой монокристалл сплава γ/γ' с дисперсными выделениями γ' -фазы в матричном γ -твердом растворе (рис. 5, б). Верхняя (конечная) часть отливки ($q > 95$ %) состоит из многих ориентированных в осевом направлении и чередующихся между собой кристаллов γ' -фазы и двухфазного сплава γ/γ' (рис. 5, в). Эта часть отливки имела такое строение при подсолидусной температуре, которое зафиксировано закалкой от температуры 1365 °С, хотя после ННК она имела однофазную γ' -структуру со средней концентрацией алюминия 23,5 % (атомн.). При этом концентрация алюминия в γ' -фазе столбчатых кристаллов составила 23,4 % (атомн.).

Исходя из микроструктуры и химического состава верхнего участка градиентной отливки при подсолидусной температуре, можно заключить, что в этом случае расплав кристаллизуется по схеме перитектической реакции $L + \gamma \rightarrow \gamma' + \gamma_{ост}$. Перитектическая реакция, по которой кристаллизуется этот конечный участок отливки, в данных условиях протекает с остатком кристаллов γ -твердого раствора ($\gamma_{ост}$), который при последующем охлаждении распадается с образованием дисперсных γ' -частиц. Согласно данным микрозондового анализа, максимальная растворимость никеля в γ' -фазе составляет 76,6 % (атомн.), алюминия в γ -фазе: 20,8 % (атомн.).

В процессе ННК первичного сплава состава (% (атомн.)) Ni–24,6Al также наблюдается сегрегация алюминия и никеля по высоте отливки. Однако в этом случае алюминий концентрируется в нижней части отливки, т. е. оттесняется в процессе кристаллизации в твердую фазу ($K_{Al} > 1$), а никель – в жидкую фазу ($K_{Ni} < 1$), достигая концентраций 24,1 и 75,9 % (атомн.) соответственно. После ННК никелевый сплав в этой части отливки имел однофазную структуру интерметаллида Ni₃Al. Однако после закалки от температуры 1365 °С микроструктура сплава в продольном сечении (рис. 6) нижней части отливки имеет двухфазное строение $\gamma' + \beta$ такое же, как у эвтектических естественно-композиционных сплавов, полученных направленной кристаллизацией с плоским фронтом роста [22]. В этом интерметаллидном сплаве $\gamma' + \beta$ матрицей является γ' -фаза, а упрочнителем – фаза β (NiAl) в виде пластин (черные образования на рис. 6), ориентированных вдоль оси цилиндрической отливки. Фазы γ' и β в сплаве содержали Al в количествах 23,7 и 33,1 % (атомн.) соответственно.

Для образцов, отобранных из разных по высоте зон градиентных отливок из первичных сплавов составов (% (атомн.)) Ni–18,9Al и Ni–24,6Al, методом дифференциального термического анализа (ДТА) при нагреве определены значения температур фазовых превращений (с погрешностью ± 3 °С), показанные на рис. 7 в сопоставлении с данными научно-технической литературы.

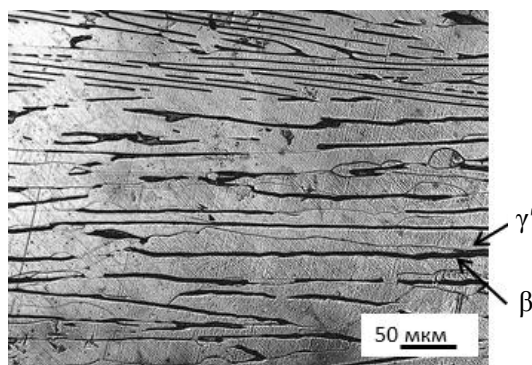


Рис. 6. Микроструктура нижней части градиентной отливки (продольное сечение) после нормальной направленной кристаллизации первичного никелевого сплава (% (атомн.)) Ni–24,6Al: ориентированная эвтектика γ' (Ni₃Al) + β (NiAl). Закалка от температуры 1365 °С

Согласно данным рис. 7, невариантные реакции с участием фаз γ , γ' и β на никелевой стороне диаграммы состояния бинарной системы Ni–Al протекают в интервале температур 1370–1374 °С, а фазовая граница $\gamma/(\gamma+\gamma')$, расположенная при подсолидусных температурах в интервале 1300–1374 °С, в отличие от диаграммы состояния, представленной в работе [14], имеет ретроградный характер.

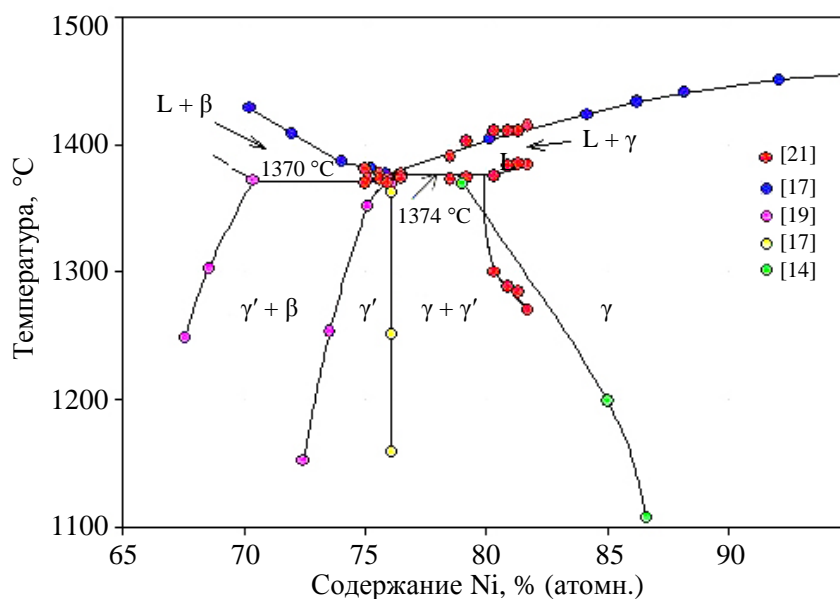


Рис. 7. Фрагмент диаграммы состояния сплавов системы Ni–Al по данным различных источников научно-технической литературы

Таким образом, авторы работы [21], сопоставляя данные рис. 5–7 с новыми версиями диаграммы состояния двойной системы Ni–Al в области состава γ' -фазы [16–20], сделали вывод, что никелевый сплав конечной части отливки из первичного сплава состава (% (атомн.)) Ni–24,6Al кристаллизуется по эвтектической реакции $L \rightleftharpoons \gamma' + \beta$ при температуре 1370 °С, а концентрации компонентов в сплаве приближаются к эвтектическому составу (% (атомн.)) Ni–24,1Al. При дальнейшем охлаждении затвердевшей отливки в этом никелевом эвтектическом сплаве при температуре ~1365 °С протекает твердофазная реакция перехода сплава из двухфазной ($\gamma' + \beta$)-области в однофазную γ' (Ni₃Al).

Система Ni–Al–W [22]

После НК первичного сплава состава (% (по массе)) Ni–14,2Al–6W в отливке в осевом направлении сформировались столбчатые зерна сплава переменного химического состава, состоящего из матричных кристаллов фазы β (NiAl) и пластинчатых кристаллов γ' (Ni₃Al)-фазы (рис. 8). Методом ДТА измерены температуры солидус и ликвидус сплава $\beta + \gamma'$ в нижней ($q = 28\%$) и верхней ($q = 70\%$) частях отливки, составляющие соответственно 1382 и 1402 °С и 1388 и 1401 °С. Выявлено, что вдоль высоты отливки концентрация Al в γ' - и β -фазах сплава $\beta + \gamma'$ уменьшается. Следовательно, в процессе НК алюминий оттесняется в твердую фазу ($K_{Al} > 1$). Напротив, концентрация W в этих фазах практически не изменяется, составляя в γ' -фазе ~2,5 % (атомн.), что значительно превышает его содержание в β -фазе (~0,1 % (атомн.)).

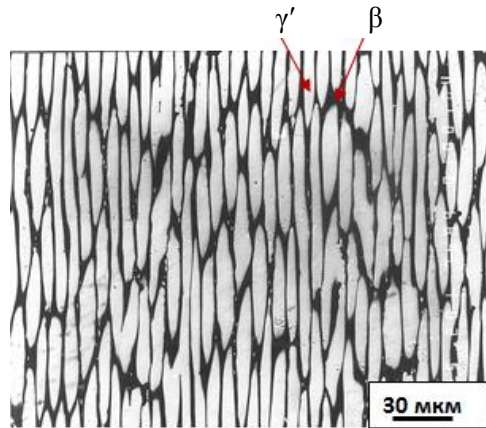


Рис. 8. Структура градиентной отливки (продольное сечение) после нормальной направленной кристаллизации первичного никелевого сплава состава (% (по массе)) Ni–14,2Al–6W

Система Ni–Al–Re [21, 22]

После НК первичных сплавов составов (% (по массе)) Ni–11,9Al–5,5Re и Ni–11,5Al–9Re в градиентных отливках сформировались столбчатые кристаллы (зерна) никелевого сплава с переменным по высоте химическим составом. Структура каждого зерна образована матричной γ' -фазой и дискретными выделениями фазы на основе рения δ (Re). Частицы фазы δ (Re) располагаются в γ' -матрице не хаотически, а в виде ориентированных рядов (рис. 9).

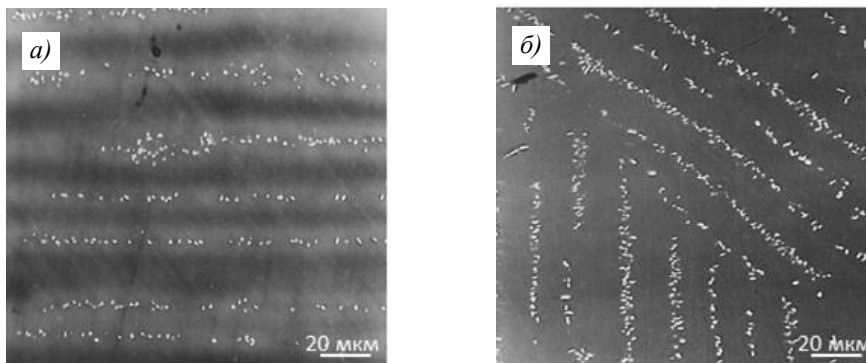


Рис. 9. Микроструктуры сплавов $\gamma' + \delta$ (Re) в градиентных отливках после нормальной направленной кристаллизации первичных никелевых сплавов составов (% (по массе)) Ni–11,9Al–5,5Re (a) и Ni–11,5Al–9Re (б) в продольном (a) и поперечном (б) сечениях (светлые частицы – кристаллы δ (Re)-фазы в темной γ' -матрице)

В табл. 1 приведены данные по распределению концентраций Al и Re вдоль высоты отливки (в зависимости от доли твердой фазы q) из первичного сплава состава (% (по массе)) Ni–11,9Al–5,5Re. Содержание Re уменьшается с 14,8 % (по массе) в стартовой зоне отливки ($q = 10$ %) до 4,2–3,5 % (по массе) в зоне ориентированного двухфазного ($\gamma' + \delta(\text{Re})$) роста ($q = 24$ –50 %) и до 2,4–1,6 % (по массе) в зоне однофазного γ' -роста ($q = 55$ –81 %), а содержание Al соответственно возрастает с 10,5 до 13,3 % (по массе) ($q = 10$ –81 %). При приближении фронта кристаллизации к конечной зоне отливки, начиная с некоторого сечения ($q > 55$ %) (рис. 10), доля кристаллов $\delta(\text{Re})$ -фазы в γ' -матрице уменьшается настолько, что отливка далее кристаллизуется как однофазное трехкомпонентное соединение $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Re})$.

Таблица 1

Изменение химического и фазового состава и температуры солидус сплавов по высоте градиентной отливки после нормальной направленной кристаллизации первичного никелевого сплава состава (% (по массе)) Ni–11,9Al–5,5Re

Доля твердой фазы q , %	Концентрации элементов в сплаве, % (по массе)			Фазовый состав сплава	Температура солидус T_s , °C	Содержание элементов в γ' -фазе, % (по массе)/% (атомн.)		
	Ni	Al	Re			Ni	Al	Re
Стартовая зона								
10	74,7	10,5	14,8	$\gamma' + \delta(\text{Re})$	1384	84,9/76,07	11,8/23,0	3,3/0,93
Зона ориентированного роста								
24	84,4	11,4	4,2	$\gamma' + \delta(\text{Re})$	1384	84,9/75,81	12,0/23,32	3,1/0,87
50	84,9	11,6	3,5	$\gamma' + \delta(\text{Re})$	1386	84,8/75,52	12,2/23,64	3,0/0,84
55	85,5	12,1	2,4	γ'	1380	85,5/75,94	12,1/23,39	2,4/0,67
60	84,5	13,2	2,3	γ'	1386	84,5/74,15	13,2/25,21	2,3/0,64
71	85,4	13,1	1,5	γ'	1386	85,4/74,67	13,1/24,92	1,5/0,41
81	85,1	13,3	1,6	γ'	1380	85,1/74,29	13,3/25,27	1,6/0,44

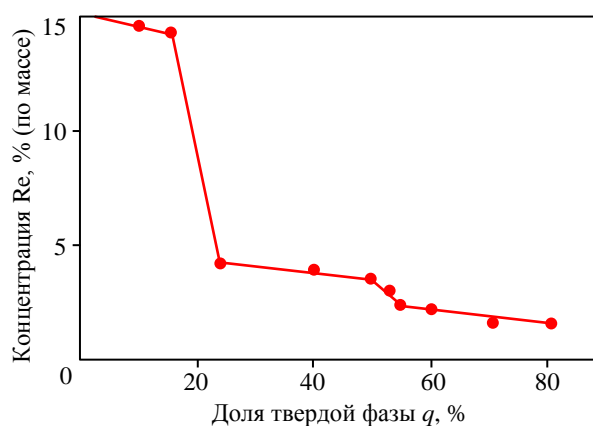


Рис. 10. Распределение концентрации рения в сплавах градиентной отливки вдоль продольной оси после нормальной направленной кристаллизации первичного никелевого сплава состава (% (по массе)) Ni–11,9Al–5,5Re в зависимости от доли твердой фазы

Как показано на рис. 10, кривая распределения Re по высоте отливки в сплавах зоны ориентированного роста характеризуется скачкообразным изломом при концентрации

$C_{\text{Re}} \approx 3 \%$ (по массе), который, по-видимому, обусловлен фазовым превращением перитектического типа $\gamma' + \delta(\text{Re}) \rightarrow \gamma'$. По результатам ДТА температура этого превращения составляет 1380–1386 °С. Из данных табл. 1 следует, что максимальная растворимость Re в γ' -фазе составляет ~0,7 % (атомн.), температура образования γ' -фазы в тройной системе Ni–Al–Re (~1385 °С) более высокая, чем в двухкомпонентной системе Ni–Al (1374 °С).

Градиентная отливка из никелевого сплава исходного состава (% (по массе)) Ni–25,7Al–10,5Re в зоне ориентированного роста состоит из столбчатых зерен двухфазного никелевого сплава $\beta + \delta(\text{Re})$ с микроструктурой композиционного типа (рис. 11) [22]. Она представлена матричной фазой $\beta(\text{Ni}(\text{Al}, \text{Re}))$ и стержнями фазы на основе рения $\delta(\text{Re})$. Стержни фазы $\delta(\text{Re})$ регулярно расположены в β -матрице, ориентированы вдоль оси отливки и имеют в поперечном направлении прямоугольное сечение. Объемная доля $\delta(\text{Re})$ -фазы составляет 3,2 %. Композит $\beta + \delta(\text{Re})$ имеет химический состав (% (по массе)) Ni–27,6Al–5,4Re, или состав (% (атомн.)) Ni–46,6Al–1,2Re, что соответствует данным работы [23]. Концентрация Al и Re в β -матрице составляет 28,5 % (по массе), или 46,8 % (атомн.), и 0,9 % (по массе), или 0,2 % (атомн.), соответственно. Таким образом, рений (подобно вольфраму) имеет низкую растворимость в $\beta(\text{NiAl})$ -фазе. Значения температур солидус и ликвидус сплава $\beta + \delta(\text{Re})$ составляют 1654 и 1665 °С соответственно, что больше, чем температура плавления β -фазы стехиометрического состава двухкомпонентной системы Ni–Al (1638 °С) [14].

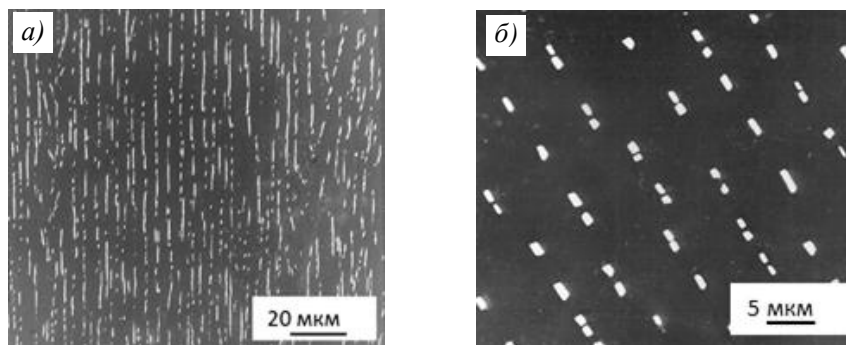


Рис. 11. Микроструктуры материала градиентной отливки после нормальной направленной кристаллизации первичного никелевого сплава состава (% (по массе)) Ni–25,7Al–10,5Re в продольном (а) и поперечном (б) сечениях (светлые стержневые кристаллы фазы $\delta(\text{Re})$ в темной β -матрице)

Система Ni–Al–Re–Ru

В работе [24] из первичного четырехкомпонентного сплава состава (% (по массе)) Ni–11Al–3Re–3Ru, или состава (% (атомн.)) Ni–21,8Al–0,9Re–1,6Ru, по технологии ННК получили градиентные отливки с макроскопической сегрегацией Al, Re и Ru (рис. 12). Вдоль высоты отливки концентрация алюминия (C_{Al}) возрастает с ~10 до ~12 % (по массе). На зависимости $C_{\text{Al}} = f(q)$ при значении $q \approx 50 \%$ (при $C_{\text{Al}} \approx 11 \%$ (по массе)) наблюдается практически скачкообразное увеличение C_{Al} , что, по-видимому, обусловлено изменением вида фазового превращения при кристаллизации расплава данного состава. В процессе ННК происходит оттеснение Re в твердую фазу, концентрация которого по высоте отливки уменьшается с 3,7 до 1,8 % (по массе), при этом Ru почти не сегрегирует, что хорошо согласуется с результатами работы [25], полученными для жаропрочных никелевых сплавов.

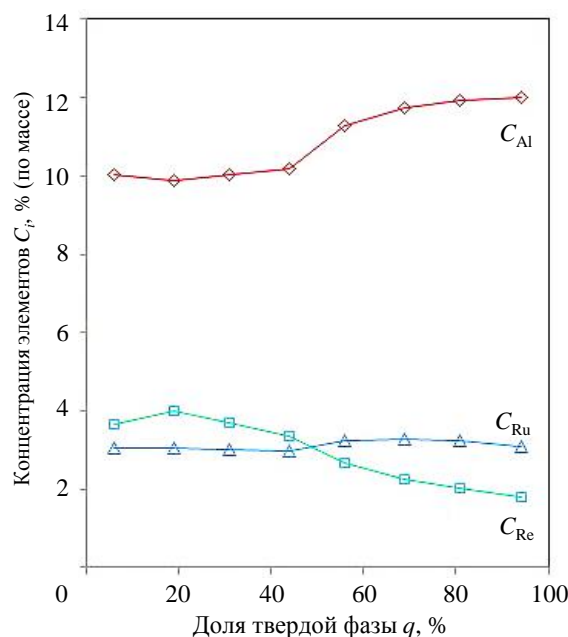


Рис. 12. Распределение концентраций рения, рутения и алюминия в сплавах по высоте градиентной отливки после нормальной направленной кристаллизации первичного никелевого сплава состава (% (по массе)) Ni–11Al–3Re–3Ru в зависимости от доли твердой фазы q

На рис. 13 приведены характерные структуры сплавов градиентной отливки из первичного сплава состава (% (по массе)) Ni–11Al–3Re–3Ru. Нижняя часть отливки состоит из никелевого двухфазного γ/γ' -сплава с изменяющимся содержанием Al, Re и Ru (рис. 13, *a*; табл. 2). Коэффициенты распределения алюминия и рутения ($K_i = C_i^{\gamma'}/C_i^{\gamma}$, где $C_i^{\gamma'}$ и C_i^{γ} — концентрации i -го элемента в фазах γ' - и γ соответственно, % (атомн.)) для γ/γ' -сплавов близки ($\sim 1,6$ и $0,4$ соответственно), а коэффициент распределения рения ($K_{Re} = 0,6$) значительно больше таковых в многокомпонентных жаропрочных сплавах на основе никеля [26, 27]. Из данных табл. 2 следует, что растворимость Re и Ru в γ' -фазе четырехкомпонентного сплава системы Ni–Al–Re–Ru составляет 1,1 и 1,5 % (атомн.) соответственно.

В сплавах средней части градиентной отливки ($q = 60\text{--}70\%$) выявлена лишь одна фаза (рис. 13, *б*) с концентрацией Al (табл. 2), близкой к его концентрации в γ' -фазе тройной системы Ni–Al–X (где X: Mo, W, Ta) [28–30]. Поэтому данную фазу авторы работы [24] отнесли к γ' -фазе, растворимость Re и Ru в которой составляет 0,5 и 1,9 % (атомн.) соответственно.

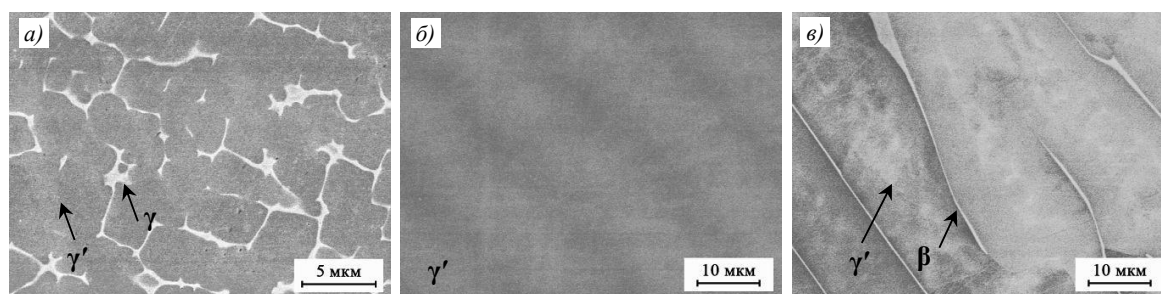


Рис. 13. Микроструктуры сплавов (поперечные сечения) градиентной отливки из первичного сплава состава (% (по массе)) Ni–11Al–3Re–3Ru: *a* – двухфазный γ/γ' -сплав ($q = 11\%$); *б* – однофазный γ' -сплав ($q = 60\%$); *в* – двухфазный сплав $\gamma' + \beta$ ($q = 98\%$)

Таблица 2

Химический состав сплавов и их фаз в различных сечениях градиентной отливки из первичного никелевого сплава состава (% (атомн.)) Ni–21,8Al–0,9Re–1,6Ru

Параметр	Доля твердой фазы q , %	Концентрация элемента, % (атомн.)		
		Al	Re	Ru
C_i	11	19,9	1,2	1,7
$C_i^{\gamma'}$		20,3	1,1	1,5
C_i^{γ}		12,0	1,7	3,5
C_i	48	20,6	1,0	1,6
$C_i^{\gamma'}$		21,1	0,9	1,5
C_i^{γ}		13,7	1,5	3,5
C_i	63	22,7	0,7	1,7
$C_i^{\gamma'}$		22,9	0,5	1,9
C_i^{β}		34,2	0	7,1

Примечание. C_i – состав сплава; $C_i^{\gamma'}$ – состав γ' -фазы; C_i^{γ} – состав никелевого твердого раствора; C_i^{β} – состав β -фазы.

Микроструктура сплава конечной части градиентной отливки ($q > 70$ %) (рис. 13, в) состоит из матричной γ' -фазы, содержащей 23,6 % (атомн.) Al, и ламеллярных выделений алюминида NiAl (β -фаза) состава (% (атомн.)) Ni–34,2Al–7,1Ru (табл. 2). При этом растворимость Re и Ru в γ' -фазе двухфазного сплава $\gamma' + \beta$ составляет 0,5 и 1,4 % (атомн.) соответственно. В β -фазе рений не обнаружен.

В γ/γ' -сплавах системы Ni–Al–Re–Ru температура полного растворения γ' -фазы в γ -твердом растворе (γ' -сольвус) увеличивается с 1327 °С при $C_{Al} = 19,8$ % (атомн.) до 1342 °С при $C_{Al} = 20,5$ % (атомн.), температура солидус составляет ~1383 °С (табл. 3).

Таблица 3

Температуры фазовых превращений в никелевых сплавах различных сечений градиентной отливки из первичного сплава состава (%(по массе)) Ni–11Al–3Re–3Ru

Доля твердой фазы q , %	Концентрация элемента в сплаве, % (атомн.)			Фазовый состав сплава	T_{solv}	T_S
	Al	Re	Ru		°С	
14	19,8	1,1	1,7	γ/γ'	1327	1387
26	20,1	1,1	1,6		1334	1383
40	20,5	0,9	1,6		1342	1380
63	22,7	0,7	1,7	γ'	–	1374
75	23,1	0,6	1,7	$\gamma' + \beta$	–	1372
88	23,3	0,5	1,6		–	1372

Примечание. T_{solv} – температура полного растворения γ' -фазы в γ -твердом растворе (γ' -сольвус); T_S – температура солидус.

Более низкое значение температуры солидус γ' -сплава в системе Ni–Al–Re–Ru (1374 °С, табл. 3) по сравнению с температурой солидус γ' -сплава в системе Ni–Al–Re (~1384 °С, табл. 1) можно объяснить противоположным влиянием Re и Ru на температуру солидус интерметаллида Ni₃Al.

Взаимная диффузия в γ -твердых растворах системы Ni–Re

В монокристаллических жаропрочных никелевых сплавах II–V поколений ключевым легирующим элементом является Re, содержание которого может достигать до 9 % (по массе), или 3 % (атомн.) [31]. Легирование Re значительно повышает сопротивление ползучести сплавов и термическую стабильность их γ/γ' -микроструктуры [32]. Этот эффект связан с низкой диффузионной подвижностью атомов Re в γ -твердом растворе на основе никеля, и поэтому сведения о диффузионных параметрах для системы Ni–Re имеют фундаментальное значение для металловедения современных жаропрочных сплавов на никелевой основе.

Имеющиеся в научно-технической литературе [33–38] данные о диффузии элементов в системе Ni–Re весьма противоречивы. Так, энергия активации Q диффузии рения изменяется с 196 [33] до 412 кДж/моль [38], т. е. более чем в 2 раза. На 6 порядков различается предэкспоненциальный множитель D_0 . Значения $D_0 \approx 10^{-6}–10^{-7}$ м²/с, полученные в работах [34, 35], на 2–3 порядка меньше типичных значений для элементов замещения в металлах с гранцентрированной кубической решеткой [39]. Наоборот, значение $D_0 \approx 10^{-1}$ м²/с, указанное в работе [38], представляется слишком большим.

Для уточнения диффузионной подвижности рения в никеле в работе [40] провели диффузионные эксперименты, при этом образцы с различным содержанием Re получили из различных частей градиентной отливки из первичного сплава состава (% (по массе)) Ni–7Re, или состава (% (атомн.)) Ni–2,3Re, методом ННК (рис. 14, а). Градиентная отливка имела монокристаллическую ячеистую структуру с поперечной микросегрегацией Re в пределах каждой ячейки и продольной макросегрегацией Re вдоль оси отливки (рис. 14, б). Содержание Re монотонно снижается вдоль оси отливки с ~3,4 % (атомн.) в нижней части до ~2,1 % (атомн.) в верхней части. Для снижения ячеистой микросегрегации Re отливку подвергали двухступенчатой гомогенизации. После гомогенизации на различных высотах градиентной отливки вырезали поперечные диски с разной концентрацией Re (~1,4, ~2,3 и ~3,0 % (атомн.)), которые затем методом вакуумной диффузионной сварки сваривали как с дисками из чистого никеля, так и между собой. В итоге приготовлены четыре типа диффузионных пар: Ni/Ni–1,4Re, Ni/Ni–2,3Re, Ni/Ni–3Re и Ni–1,4Re/Ni–3Re. Диффузионные пары отжигали в вакууме по следующим режимам: при 1050 °С в течение 3072 ч, при 1150 °С в течение 728 ч, при 1250 °С в течение 192 ч и при 1350 °С в течение 48 ч.

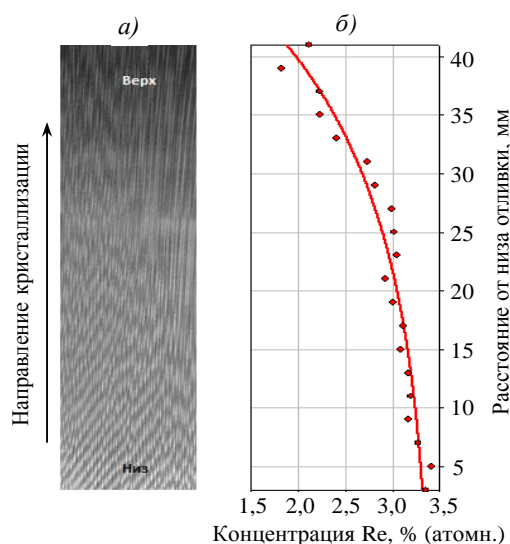


Рис. 14. Макроструктура материала градиентной отливки (продольное сечение) из первичного сплава состава (% (атомн.)) Ni–2,3Re в линии ReL характеристического рентгеновского излучения (а) и распределение концентрации Re вдоль оси отливки (б) после нормальной направленной кристаллизации

Пример концентрационного профиля, измеренного после отжига в течение 192 ч при температуре 1250 °С, в диффузионной паре Ni/Ni–3Re представлен на рис. 15.

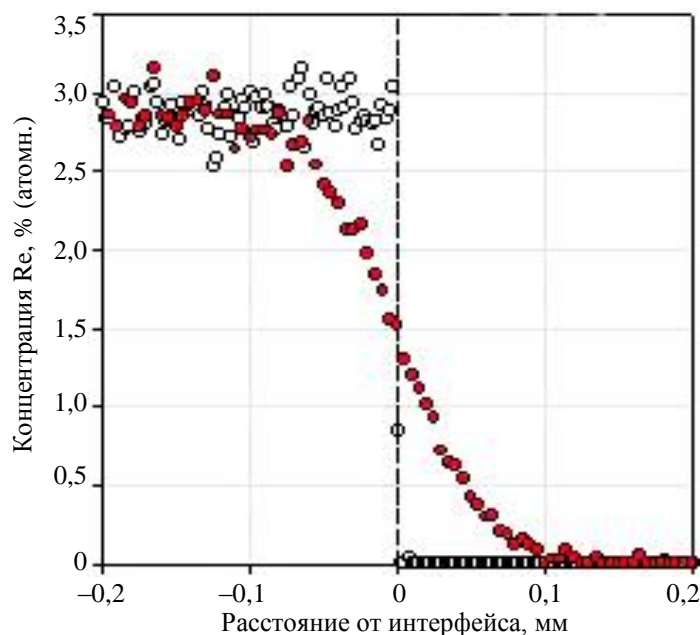


Рис. 15. Профиль распределения концентраций Re в диффузионной паре Ni/Ni–3Re после диффузионной сварки (○) и последующего отжига при температуре 1250 °С в течение 192 ч (●)

В результате аппроксимации измеренных концентрационных профилей по Больцману получены значения коэффициентов взаимной диффузии \tilde{D} при температурах от 1050 до 1350 °С (табл. 4).

Таблица 4

Коэффициенты взаимной диффузии для диффузионных пар при различных температурах

Температура, °С	Коэффициенты взаимной диффузии \tilde{D} , м ² /с, для диффузионных пар			
	Ni/Ni–1,4Re	Ni/Ni–2,3Re	Ni/Ni–3Re	Ni–1,4Re/Ni–3Re
1050	$2,77 \cdot 10^{-17}$	$3,33 \cdot 10^{-17}$	$3,55 \cdot 10^{-17}$	$4,42 \cdot 10^{-17}$
1150	$3,27 \cdot 10^{-16}$	$2,65 \cdot 10^{-16}$	$2,60 \cdot 10^{-16}$	$2,25 \cdot 10^{-16}$
1250	$1,16 \cdot 10^{-15}$	$1,43 \cdot 10^{-15}$	$1,77 \cdot 10^{-15}$	$1,29 \cdot 10^{-15}$
1350	$0,53 \cdot 10^{-14}$	$1,17 \cdot 10^{-14}$	$0,42 \cdot 10^{-14}$	$1,20 \cdot 10^{-14}$

Авторы работы [40] предположили, что \tilde{D} не зависит от концентрации рения в никеле (в исследуемом интервале 1,4–3,0 % (атомн.)). Значения \tilde{D} для всех диффузионных пар объединены в один массив. Температурная зависимость $\tilde{D} = f(T)$ аппроксимирована уравнением Аррениуса $\tilde{D} = D_0 \exp(-Q/RT)$, R – газовая постоянная, равная 8,314 Дж/(моль · К) [39] (сплошная прямая линия на рис. 16).

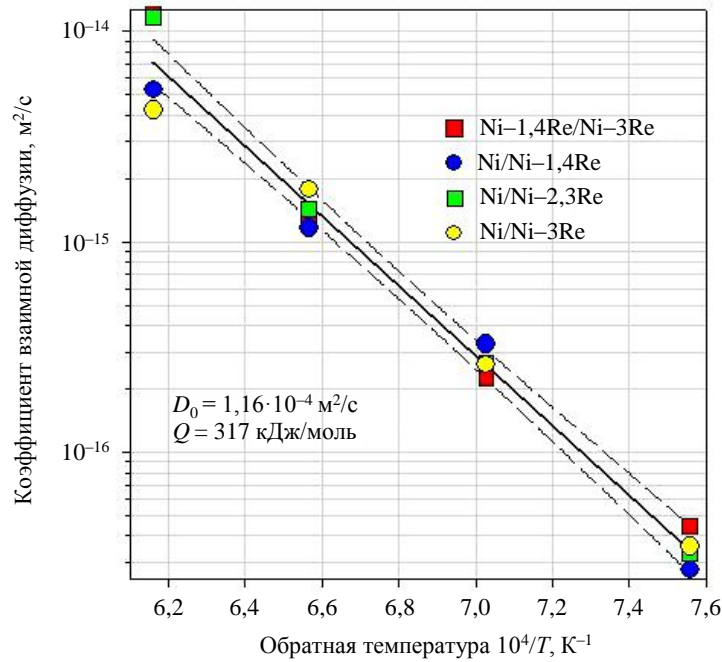


Рис. 16. Общая температурная зависимость коэффициента взаимной диффузии \tilde{D} для исследованных диффузионных пар: регрессия по уравнению Аррениуса (—) и 95%-ный доверительный интервал (---)

Полученные значения предэкспоненциального множителя и энергии активации взаимной диффузии составили $D_0 = 1,16 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}$ и $Q = 317 \text{ кДж/моль}$. Данные значения D_0 и Q представляются обоснованными по следующим причинам. Значение предэкспоненциального множителя $D_0 \approx 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}$ является типичным для диффузии атомов замещения в металлах с гранцентрированной кубической решеткой [39], а энергия активации $Q = 317 \text{ кДж/моль}$ близка к энергии активации W (312 кДж/моль) [41], который подобен Re по физическим свойствам и занимает соседнее место в Периодической системе элементов Д.И. Менделеева. Полученный результат является ожидаемым, исходя из результатов теоретического расчета из первых принципов [42].

Период кристаллической решетки никелевого твердого раствора двойной системы Ni–Re

Важным параметром, который влияет на эффективность дисперсионного упрочнения и термическую стабильность микроструктуры жаропрочных сплавов на никелевой основе, является γ/γ' -мисфит, определяемый по формуле

$$\delta = 2 \frac{a_{\gamma'} - a_{\gamma}}{a_{\gamma'} + a_{\gamma}} \quad (5)$$

либо

$$\delta = \frac{a_{\gamma} - a_{\gamma'}}{a_{\gamma}}, \quad (6)$$

где $a_{\gamma'}$ и a_{γ} – периоды кристаллических решеток γ' -фазы и γ -твердого раствора соответственно.

В дальнейшем для определения мисфита использовали формулу (5).

Рений – легирующий элемент, который, повышая период решетки γ -твердого раствора и смещая величину γ/γ' -мисфита в отрицательную сторону, значительно

увеличивает его абсолютное значение $|\delta|$. Связано это с тем, что атом Re имеет большой размер и элемент практически полностью концентрируется в никелевой γ -матрице [31]. Для численной оценки влияния рения на δ требуются коэффициенты Вегарда da_γ/dC_{Re} , где da_γ – изменение периода кристаллической решетки γ -твердого раствора Ni при повышении в нем концентрации Re на величину dC_{Re} (% (атомн.)).

Авторы работы [43], используя градиентную отливку состава (% (атомн.)) Ni–2,3Re (рис. 14), методом локального рентгеноструктурного анализа определили коэффициент Вегарда da_γ/dC_{Re} для γ -раствора системы Ni–Re с концентрацией Re до 3 % (атомн.). На рис. 17 (красные точки) представлен график зависимости $a_\gamma = f(C_{Re})$.

В результате аппроксимации экспериментальных точек линейной зависимостью (красная линия на рис. 17) получена величина коэффициента Вегарда $da_\gamma/dC_{Re} = (3,90 \pm 0,15) \cdot 10^{-4}$ нм/% (атомн.), хорошо согласующаяся с рассчитанными в работах [44] и [45] значениями коэффициента Вегарда для γ -твердого раствора жаропрочных никелевых сплавов, равными $4,44 \cdot 10^{-4}$ и $3,82 \cdot 10^{-4}$ нм/% (атомн.) соответственно.

В результате линейной экстраполяции зависимости $a_\gamma = f(C_{Re})$ (рис. 17) на ось a_γ при $C_{Re} = 0$ получено значение периода кристаллической решетки чистого никеля $a_{Ni} = 0,35234$ нм, что соответствует справочным данным: 0,352387 нм [46] или 0,35236 нм [47]. Линейный наклон зависимости $a_\gamma = f(C_{Re})$ для рения (красная линия) близок к таковому для вольфрама $a_0 = f(C_w)$ (черные линии по данным работ [48–50]).

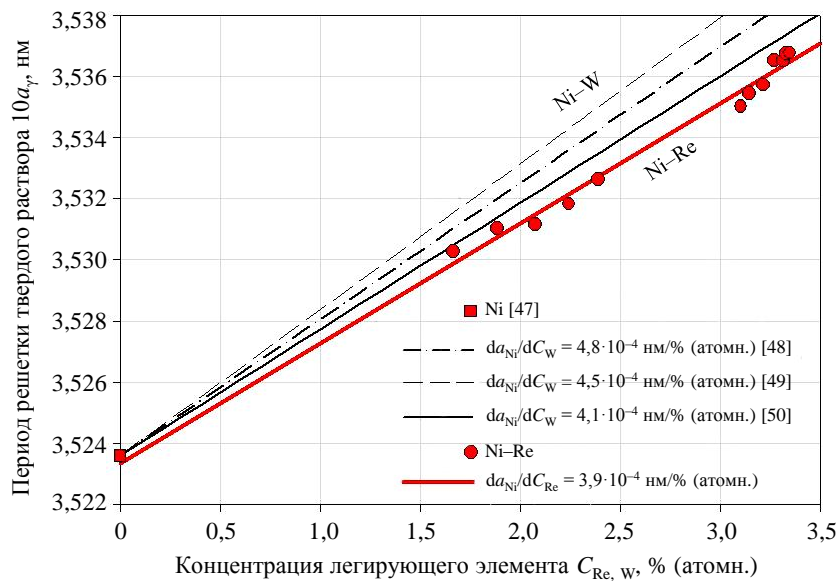


Рис. 17. Влияние концентраций рения C_{Re} (● и —) и вольфрама C_w (—, — — — и — — —) на период кристаллической решетки твердого раствора никеля (■ – период кристаллической решетки чистого никеля)

Заключения

Метод направленной кристаллизации с плоским фронтом (ННК) применяется для получения отливок с переменным по высоте химическим составом (градиентные отливки с макросегрегацией компонентов) из высокотемпературных никелевых сплавов систем Ni–Al, Ni–Re, Ni–Al–W, Ni–Al–Re и Ni–Al–Re–Ru. Полученные в результате исследований данные важны для физического металловедения жаропрочных сплавов на основе никеля.

Подтверждено существование в двойной никелевой системе Ni–Al эвтектической ($L \rightleftharpoons \gamma' + \beta$ при температуре 1370 °С) и перитектической ($L + \gamma \rightleftharpoons \gamma'$ при температуре 1374 °С) реакций.

Показано, что в градиентной отливке из первичного сплава состава (% (по массе)) Ni–14,2Al–6W формируется однонаправленная эвтектика $\beta + \gamma'$ с температурой плавления 1382–1388 °С. Эвтектика состоит из матрицы – столбчатых кристаллов β -фазы и пластинчатых кристаллов γ' -фазы. Растворимость W в γ' -фазе (~2,5 % (атомн.)) существенно больше, чем в β -фазе (~0,1 % (атомн.)).

Установлено, что в градиентной отливке из первичного сплава состава (% (по массе)) Ni–11,9Al–5,5Re формируется отливка из γ' -матрицы Ni₃(Al, Re) и распределенных в ней дискретных кристаллов рениевой фазы δ (Re). Доля фазы δ (Re) и содержание Re в материале уменьшаются по высоте отливки. По достижении концентрации Re < 3 % (по массе) она состоит из γ' -фазы Ni₃(Al, Re). Растворимость Re в γ' -фазе составляет ~0,7 % (атомн.), температура ее образования больше (~1385 °С), чем γ' -фазы в системе Ni–Al (1374 °С).

В градиентной отливке из первичного сплава состава (% (по массе)) Ni–27,6Al–5,4Re формируется β -матрица Ni(Al, Re), армированная стержнями рениевой фазы δ (Re) с объемной долей 3,2 %, с температурой солидус 1654 °С. Растворимость Re в β -фазе такая же небольшая (~0,2 % (атомн.)), как и W (~0,1 % (атомн.)).

Установлено, что в градиентной отливке из первичного сплава состава (% (атомн.)) Ni–11Al–3Re–3Ru последовательно формируются структуры γ/γ' , γ' и $\gamma' + \beta$. Растворимость Re и Ru в γ' -фазе составляет 0,5–1,1 и 1,4–1,9 % (атомн.) соответственно. В β -фазе растворимость Ru достигает 7,1 % (атомн.), Re в β -фазе не обнаружен.

Для образцов, вырезанных из градиентной отливки из первичного сплава состава (% (атомн.)) Ni–2,3Re с переменным по высоте содержанием Re, измерены коэффициенты взаимной диффузии в γ -твердых растворах Ni–(1,4–3,0)Re в интервале температур 1050–1350 °С. Определены предэкспоненциальный множитель ($1,16 \cdot 10^{-4}$ м²/с) в уравнении Аррениуса и энергия активации (317 кДж/моль) взаимной диффузии. Вычислен коэффициент Вегарда ($da_{\gamma}/dC_{Re} = (3,90 \pm 0,15) \cdot 10^{-4}$ нм/% (атомн.)) для γ -твердых растворов системы Ni–Re.

Продемонстрировано, что метод направленной кристаллизации с плоским фронтом роста может эффективно применяться для исследования фазовых превращений, структурно-фазовых характеристик и физических свойств никелевых сплавов.

Список источников

1. Литые лопатки газотурбинных двигателей. Сплавы, технологии, покрытия / под ред. Е.Н. Каблова. 2-е изд. М.: Наука, 2006. 632 с.
2. Reed R.C. The Superalloys. Fundamentals and Applications. Cambridge: University Press, 2006. 372 p. DOI: 10.1017/CBO9780511541285.
3. Шалин Р.Е., Светлов И.Л., Качанов Е.Б. и др. Монокристаллы никелевых жаропрочных сплавов. М.: Машиностроение, 1997. 336 с.
4. Каблов Е.Н., Ечин А.Б., Бондаренко Ю.А. История развития технологии направленной кристаллизации и оборудования для литья лопаток газотурбинных двигателей // Труды ВИАМ. 2020. № 3 (87). Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 15.07.2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-3-3-12.
5. Флемингс М. Процессы затвердевания. Пер. с англ. М.: Мир, 1977. 423 с.
6. Gigliotte M.F.X., Henry M.F. Segregation in a plane front solidified γ/γ' -TaC alloy // Proceedings of Conference on in Situ Composites II. Lexington, 1976. P. 253–265.

7. Светлов И.Л., Петрушин Н.В., Федоров В.А., Абалакин Н.П. Сегрегация легирующих элементов в процессе направленной кристаллизации эвтектических сплавов // *Физика металлов и металловедение*. 1984. Т. 52. Вып. 2. С. 342–348.
8. Вигдорович В.Н., Вольпян А.Е., Курдюмов Г.М. Направленная кристаллизация и физико-химический анализ. М.: Химия, 1976. 200 с.
9. Петрушин Н.В., Монастырская Е.В. Применение направленной кристаллизации к решению проблем разработки и оптимизации жаропрочных материалов // *Материаловедение*. 1998. № 5. С. 2–10.
10. Сомов А.И., Тихоновский М.А. Эвтектические композиции. М.: Металлургия, 1975. 304 с.
11. Bridgman P.W. Certain physical properties of single crystals of tungsten, antimony, bismuth, tellurium, cadmium, zinc, and tin // *Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences*. 1925. Vol. 60. P. 305–383. DOI: 10.2307/25130058.
12. Петрушин Н.В., Елютин Е.С., Джюева Е.С., Назаркин Р.М. Структурно-фазовые характеристики жаропрочных эвтектических композитов γ/γ' -NbC, содержащих рений и рутений // *Перспективные материалы*. 2015. № 3. С. 22–33.
13. Alexander W.O., Vaughan N.B. Investigation of phase equilibria in Al–Ni system // *Journal Institute Metals*. 1937. Vol. 61. P. 247–263.
14. Хансен М., Андерко К. Структура двойных сплавов: в 2 т. Пер. с англ. М.: Металлургиздат, 1962. Т. 1. 608 с.
15. Schramm J. Das binare Teilssystem Nickel–NiAl // *Zeitschrift Metallkunde*. 1941. В. 33. Nu. 10. S. 347–355.
16. Bremer F.J., Beyss M., Karthaus E. et al. Experimental analysis of the Ni–Al phase diagram // *Journal Crystal Growth*. 1988. Vol. 87. No. 2–3. P. 185–192. DOI: 10.1016/0022-0248(88)90163-7.
17. Hilpert K., Kobertz D., Venugopal V. et al. Phase diagram studies on the Al–Ni system // *Zeitschrift Naturforschung*. 1987. Vol. 42a. P. 1327–1332. DOI: 10.1515/zna-1987-1117.
18. Verhoeven J.D., Lee J.H., Laabs F.C., Jones L.L. The phase equilibria of Ni₃Al evaluated by directional solidification and diffusion couple experiment // *Journal Phase Equilibria*. 1991. Vol. 12. No. 1. P. 15–23. DOI: 10.1007/BF02663666.
19. Удовский А.Л., Олдаковский И.В., Молдавский В.Г. О ревизии диаграммы состояния системы никель–алюминий // *Доклады АН СССР*. 1991. Т. 317. № 1. С. 161–165.
20. Акшенцев Ю.Н., Степанова Н.Н., Сазонова В.А., Родионов Д.П. Ростовая структура монокристаллов Ni₃Al, легированных третьим элементом // *Физика металлов и металловедение*. 1997. Т. 84. Вып. 3. С. 130–137.
21. Петрушин Н.В., Бронфин М.Б., Чабина Е.Б., Дьячкова Л.А. Фазовые превращения и структура направленно закристаллизованных интерметаллидных сплавов Ni–Al–Re // *Металлы*. 1994. № 3. С. 85–93.
22. Петрушин Н.В., Елютин Е.С., Чабина Е.Б. Фазовые и структурные превращения при направленной кристаллизации с плоским фронтом интерметаллидных эвтектических сплавов на основе никеля // *Труды ВИАМ*. 2020. № 3 (87). Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 15.08.2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-3-13-29.
23. Webber J.G., Van Aken D.C. Studies of a quasi-binary β -NiAl and α -Re eutectic // *Scripta Metallurgica*. 1989. Vol. 23. No. 2. P. 193–196. DOI: 10.1016/0036-9748(89)90409-2.
24. Елютин Е.С., Петрушин Н.В., Карачевцев Ф.Н., Чабина Е.Б. Растворимость рения и рутения в γ' -фазе и физико-химические свойства никелевых сплавов системы Ni–Al–Re–Ru // *Труды ВИАМ*. 2023. № 6 (124). Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 15.08.2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-6-3-14.
25. Петрушин Н.В., Елютин Е.С., Висик Е.М., Голынец С.А. Разработка монокристаллического жаропрочного никелевого сплава V поколения // *Металлы*. 2017. № 6. С. 38–51.
26. Sluytman J.V., Fontaine A.L., Cairney J.M., Pollock T.M. Elemental partitioning of platinum metal containing Ni-base superalloys using electron microprobe analysis and atom probe tomography // *Acta Materialia*. 2010. Vol. 58. P. 1952–1962. DOI: 10.1016/J.ACTAMAT.2009.11.038.

27. Reed R.C., Yeh A.C., Tin S. et al. Identification of the partitioning characteristics of ruthenium in single crystal superalloys using atom probe tomography // *Scripta Materialia*. 2004. Vol. 51. P. 327–333. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2004.04.019.
28. Miracle D.B., Lark K.A., Srinivasan V., Lipsitt H.A. Nickel-Aluminium-Molybdenum phase equilibria // *Metallurgical Transactions A*. 1984. Vol. 15A. No. 3. P. 481–486. DOI: 10.1007/BF02644971.
29. Удовский А.Л., Олдаковский И.В., Молдавский В.Г. Теоретические и экспериментальные исследования фазовых равновесий системы Ni–NiAl–W в интервале 900–1500 °C // *Металлы*. 1991. № 4. С. 112–123.
30. Willemin P., Duque O., Durand-Charre M., Davidson J.H. Experimental determination of nickel-rich corner of Ni–Al–Ta phase diagram // *Materials Science and Technology*. 1986. Vol. 2. No. 4. P. 344–348. DOI: 10.1179/mst.1986.2.4.344.
31. Светлов И.Л., Петрушин Н.В., Епишин А.И., Карашаев М.М., Елютин Е.С. Монокристаллы жаропрочных никелевых сплавов, легированных рением и рутением (обзор). Часть 2 // *Авиационные материалы и технологии*. 2023. № 2 (71). Ст. 01. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 15.07.2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2023-0-2-3-22.
32. Huang M., Zhu J. An overview of rhenium effect in single-crystal superalloys // *Rare Metals*. 2016. Vol. 35. No. 2. P. 127–139. DOI: 10.1007/s12598-015-0597-z.
33. Neubauer C.M., Mari D., Dunand D.C. Diffusion in nickel-rhenium system // *Scripta Metallurgica at Materialia*. 1994. Vol. 31. No. 1. P. 99–104. DOI: 10.1016/0956-716X(94)90102-3.
34. Karunaratne M.S.A., Carter P., Reed R.C. Interdiffusion in the face-centred cubic phase of the Ni–Re, Ni–Ta and Ni–W systems between 900 and 1300 °C // *Materials Science and Engineering A*. 2000. Vol. A281. P. 229–233. DOI: 10.1016/S0921-5093(99)00705-4.
35. Campbell C.E., Boettinger W., Kattner U.R. Development of a diffusion mobility database for Ni-base superalloys // *Acta Materialia*. 2002. Vol. 50. P. 775–792. DOI: 10.1016/S1359-6454(01)00383-4.
36. Murata Y., Sakurai S., Mabururi E., Koyama T. Cross interdiffusion coefficients in Nickel- and Iron-based ternary alloys // *Defect and Diffusion Forum*. 2008. Vol. 273–276. P. 419–424. DOI: 10.4028/www.scientific.net/DDF.273-276.419.
37. Sakurai S., Mabururi E., Murata Y., Koyama T. Diffusion of refractory elements in Ni–X–Y (X, Y: Co, Re, Ru, W) ternary alloys // *Defect and Diffusion Forum*. 2008. Vol. 273–276. P. 572–576. DOI: 10.4028/www.scientific.net/DDF.273-276.572.
38. Zeng Q., Ma S.W., Zheng Y.R., Liu S.Z. A study of Re and Al diffusion in Ni // *Journal of Alloys and Compounds*. 2009. Vol. 480. P. 987–990. DOI: 10.1016/j.jallcom.2009.02.115.
39. Бокштейн Б.С. Диффузия в металлах. М.: Металлургия, 1978. 248 с.
40. Епишин А.И., Родин А.О., Бокштейн Б.С., Светлов И.Л. Взаимная диффузия в бинарных сплавах системы Ni–Re // *Физика металлов и металловедение*. 2015. Т. 116. № 2. С. 184–190. DOI: 10.7868/S0015323015020138.
41. Karunaratne M.S.A., Cox D.C., Carter P., Reed R.C. Modelling of the microsegregation in CMSX-4 superalloy and its homogenisation during heat treatment // *Superalloys 2000*. TMS, 2000. P. 263–272.
42. Janotti A., Krčmar M., Fu C.L., Reed R.C. Solute diffusion in metals: larger atoms can move faster // *Physical Review Letters*. 2004. Vol. 92. No. 8. P. 085901. DOI: 10.1103/PhysRevLett.92.085901.
43. Epishin A., Brückner U., Portella P.D., Link T. Influence of small rhenium additions on the lattice spacing of nickel solid solution // *Scripta Materialia*. 2003. Vol. 48. No. 4. P. 455–459. DOI: 10.1016/S1359-6462(02)00436-0.
44. Caron P. High γ' solvus new generation nickel-based superalloys for single crystal turbine blade applications // *Superalloys 2000*. TMS, 2000. P. 737–746.
45. Petrushin N.V., Svetlov I.L., Samoylov A.I., Morozova G.N. Physicochemical properties and creep strength of a single crystal of nickel-base superalloy containing rhenium and ruthenium // *International Journal of Materials Research (formerly Zeitschrift Metallkunde)*. 2010. Vol. 101. No. 5. P. 594–600. DOI: 10.3139/146.110313.

46. Свойства элементов: справочник в 2 ч. 2-е изд. М.: Металлургия, 1976. Ч. 1: Физические свойства. 600 с.
47. Villars P., Calvert L.D. Pearson's Handbook of crystallographic data for intermetallic phases. Ohio: ASM International, 1991. Vol. 4. 5366 p.
48. Epremian E., Harker D. The crystal structure of Ni₄W // *Journal of Metals*. 1949. Vol. 1. No. 4. P. 267–273.
49. Ochiai S., Mishima Y., Suzuki T. Lattice parameter data of Ni (γ), Ni₃Al (γ') and Ni₃Ga (γ') solid solutions // *Bulletin of Research Laboratory of Precision Machinery and Electronics*. 1984. Vol. 53. P. 15–28.
50. Корнилов Н.И., Снетков А.Я. Периоды решеток ограниченных твердых растворов некоторых элементов в никеле // *Исследования по жаропрочным сплавам: в 10 т. М.: АН СССР, 1961. Т. 7. С.106–111.*

References

1. *Cast blades of gas turbine engines. Alloys, technologies, coatings*. Ed. E.N. Kablov. 2nd ed. Moscow: Nauka, 2006, 632 p.
2. Reed R.C. *The Superalloys. Fundamentals and Applications*. Cambridge: University Press, 2006, 372 p. DOI: 10.1017/CBO9780511541285.
3. Shalin R.E., Svetlov I.L., Kachanov E.B. et al. *Single crystals of nickel heat-resistant alloys*. Moscow: Mashinostroenie, 1997, 336 p.
4. Kablov E.N., Echin A.B., Bondarenko Yu.A. History of development of directional crystallization technology and equipment for casting blades of gas turbine engines. *Trudy VIAM*, 2020, no. 3 (87), paper no. 01. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: 15.07.2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-3-3-12.
5. Flemings M. *Solidification processes*. Trans. from Engl. Moscow: Mir, 1977, 423 p.
6. Gigliotte M.F.X., Henry M.F. Segregation in a plane front solidified γ/γ' -TaC alloy. *Proceedings of Conference on in Situ Composites II*. Lexington, 1976, pp. 253–265.
7. Svetlov I.L., Petrushin N.V., Fedorov V.A., Abalakin N.P. Segregation of alloying elements in the process of directional solidification of eutectic alloys. *Fizika metallov i metallovedenie*, 1984, vol. 52, is. 2, pp. 342–348.
8. Vigdorovich V.N., Volpyan A.E., Kurdyumov G.M. *Directional crystallization and physicochemical analysis*. Moscow: Khimiya, 1976, 200 p.
9. Petrushin N.V., Monastyrskaya E.V. Application of directional solidification to solving problems of development and optimization of heat-resistant materials. *Materialovedenie*, 1998, no. 5, pp. 2–10.
10. Somov A.I., Tikhonovsky M.A. *Eutectic compositions*. Moscow: Metallurgiya, 1975, 304 p.
11. Bridgman P.W. Certain physical properties of single crystals of tungsten, antimony, bismuth, tellurium, cadmium, zinc, and tin. *Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences*, 1925, vol. 60, pp. 305–383. DOI: 10.2307/25130058.
12. Petrushin N.V., Elyutin E.S., Dzhioeva E.S., Nazarkin R.M. Structural and phase characteristics of heat-resistant eutectic composites γ/γ' -NbC containing rhenium and ruthenium. *Perspektivnye materialy*, 2015, no. 03, pp. 22–33.
13. Alexander W.O., Vaughan N.B. Investigation of phase equilibria in Al–Ni system. *Journal Institute Metals*, 1937, vol. 61, pp. 247–263.
14. Hansen M., Anderko K. *Structure of binary alloys: in 2 vols*. Trans. from Engl. Moscow: Metallurgizdat, 1962, vol. 1, 608 p.
15. Schramm J. Das binare Teilssystem Nickel–NiAl. *Zeitschrift Metallkunde*, 1941, b. 33, nu. 10, s. 347–355.
16. Bremer F.J., Beyss M., Karthaus E. et al. Experimental analysis of the Ni–Al phase diagram. *Journal Crystal Growth*, 1988, vol. 87, no. 2–3, pp. 185–192. DOI: 10.1016/0022-0248(88)90163-7.
17. Hilpert K., Kobertz D., Venugopal V. et al. Phase diagram studies on the Al–Ni system. *Zeitschrift Naturforschung*, 1987, vol. 42a, pp. 1327–1332. DOI: 10.1515/zna-1987-1117.

18. Verhoeven J.D., Lee J.H., Laabs F.C., Jones L.L. The phase equilibria of Ni₃Al evaluated by directional solidification and diffusion couple experiment. *Journal Phase Equilibria*, 1991, vol. 12, no. 1, pp. 15–23. DOI: 10.1007/BF02663666.
19. Udovsky A.L., Oldakovskii I.V., Moldavskii V.G. On the revision of the phase diagram of the nickel-aluminum system. *Doklady AN SSSR*, 1991, vol. 317, no. 1, pp. 161–165.
20. Akshentsev Yu.N., Stepanova N.N., Sazonova V.A., Rodionov D.P. Growth structure of Ni₃Al single crystals alloyed with a third element. *Fizika metallov i metallovedenie*, 1997, vol. 84, is. 3, pp. 130–137.
21. Petrushin N.V., Bronfin M.B., Chabina E.B., Dyachkova L.A. Phase transformations and structure of directionally crystallized intermetallic alloys Ni–Al–Re. *Metally*, 1994, no. 3, pp. 85–93.
22. Petrushin N.V., Elyutin E.S., Chabina E.B. Phase and structural transformations in directionally solidified with plant front intermetallic eutectic Ni-based alloys. *Trudy VIAM*, 2020, no. 3 (87), paper no. 02. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: August 15, 2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-3-13-29.
23. Webber J.G., Van Aken D.C. Studies of a quasi-binary β -NiAl and α -Re eutectic. *Scripta Metallurgica*, 1989, vol. 23, no. 2, pp. 193–196. DOI: 10.1016/0036-9748(89)90409-2.
24. Elyutin E.S., Petrushin N.V., Karachevtsev F.N., Chabina E.B. Solubility of rhenium and ruthenium in the γ' -phase and physicochemical properties of nickel alloys of the Ni–Al–Re–Ru system. *Trudy VIAM*, 2023, no. 6 (124), paper no. 01. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: August 15, 2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-6-3-14.
25. Petrushin N.V., Elyutin E.S., Visik E.M., Golynets S.A. Development of a single-crystal heat-resistant nickel alloy of the 5th generation. *Metally*, 2017, no. 6, pp. 38–51.
26. Sluytman J.V., Fontaine A.L., Cairney J.M., Pollock T.M. Elemental partitioning of platinum metal containing Ni-base superalloys using electron microprobe analysis and atom probe tomography. *Acta Materialia*, 2010, vol. 58, pp. 1952–1962. DOI: 10.1016/j.actamat.2009.11.038.
27. Reed R.C., Yeh A.C., Tin S. et al. Identification of the partitioning characteristics of ruthenium in single crystal superalloys using atom probe tomography. *Scripta Materialia*, 2004, vol. 51, pp. 327–333. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2004.04.019.
28. Miracle D.B., Lark K.A., Srinivasan V., Lipsitt H.A. Nickel-Aluminium-Molybdenum phase equilibria. *Metallurgical Transactions A*, 1984, vol. 15A, no. 3, pp. 481–486. DOI: 10.1007/BF02644971.
29. Udovsky A.L., Oldakovskiy I.V., Moldavskiy V.G. Theoretical and experimental studies of phase equilibria of the Ni–NiAl–W system in the range of 900–1500 °C. *Metally*, 1991, no. 4, pp. 112–123.
30. Willemin P., Duque O., Durand-Charre M., Davidson J.H. Experimental determination of nickel-rich corner of Ni–Al–Ta phase diagram. *Materials Science and Technology*, 1986, vol. 2, no. 4, pp. 344–348. DOI: 10.1179/mst.1986.2.4.344.
31. Svetlov I.L., Petrushin N.V., Epishin A.I., Karashaev M.M., Elyutin E.S. Single crystals of nickel-based superalloys alloyed with rhenium and ruthenium (review). Part 2. *Aviation materials and technologies*, 2023, no. 2 (71), paper no. 01. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: July 15, 2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2023-0-2-3-22.
32. Huang M., Zhu J. An overview of rhenium effect in single-crystal superalloys. *Rare Metals*, 2016, vol. 35, no. 2, pp. 127–139. DOI: 10.1007/s12598-015-0597-z.
33. Neubauer C.M., Mari D., Dunand D.C. Diffusion in nickel-rhenium system. *Scripta Metallurgica at Materialia*, 1994, vol. 31, no. 1, pp. 99–104. DOI: 10.1016/0956-716X(94)90102-3.
34. Karunaratne M.S.A., Carter P., Reed R.C. Interdiffusion in the face-centred cubic phase of the Ni–Re, Ni–Ta and Ni–W systems between 900 and 1300 °C. *Materials Science and Engineering A*, 2000, vol. A281, pp. 229–233. DOI: 10.1016/S0921-5093(99)00705-4.
35. Campbell C.E., Boettinger W., Kattner U.R. Development of a diffusion mobility database for Ni-base superalloys. *Acta Materialia*, 2002, vol. 50, pp. 775–792. DOI: 10.1016/S1359-6454(01)00383-4.
36. Murata Y., Sakurai S., Maburi E., Koyama T. Cross interdiffusion coefficients in Nickel- and Iron-based ternary alloys. *Defect and Diffusion Forum*, 2008, vol. 273–276, pp. 419–424. DOI: 10.4028/www.scientific.net/DDF.273-276.419.

37. Sakurai S., Maburri E., Murata Y., Koyama T. Diffusion of refractory elements in Ni–X–Y (X, Y: Co, Re, Ru, W) ternary alloys. *Defect and Diffusion Forum*, 2008, vol. 273–276, pp. 572–576. DOI: 10.4028/www.scientific.net/DDF.273-276.572.
38. Zeng Q., Ma S.W., Zheng Y.R., Liu S.Z. A study of Re and Al diffusion in Ni. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, vol. 480, pp. 987–990. DOI: 10.1016/j.jallcom.2009.02115.
39. Bokshiteyn B.S. *Diffusion in metals*. Moscow: Metallurgiya, 1978, 248 p.
40. Epishin A.I., Rodin A.O., Bokshiteyn B.S., Svetlov I.L. Mutual diffusion in binary alloys of the Ni–Re system. *Fizika metallov i metallovedenie*, 2015, vol. 116, no. 2, pp. 184–190. DOI: 10.7868/S0015323015020138.
41. Karunaratne M.S.A., Cox D.C., Carter P., Reed R.C. Modelling of the microsegregation in CMSX-4 superalloy and its homogenisation during heat treatment. *Superalloys 2000*. TMS, 2000, pp. 263–272.
42. Janotti A., Krčmar M., Fu C.L., Reed R.C. Solute diffusion in metals: larger atoms can move faster. *Physical Review Letters*, 2004, vol. 92, no. 8, p. 085901. DOI: 10.1103/PhysRevLett.92.085901.
43. Epishin A., Brückner U., Portella P.D., Link T. Influence of small rhenium additions on the lattice spacing of nickel solid solution. *Scripta Materialia*, 2003, vol. 48, no. 4, pp. 455–459. DOI: 10.1016/S1359-6462(02)00436-0.
44. Caron P. High γ' solvus new generation nickel-based superalloys for single crystal turbine blade applications. *Superalloys 2000*, TMS, 2000, pp. 737–746.
45. Petrushin N.V., Svetlov I.L., Samoylov A.I., Morozova G.N. Physicochemical properties and creep strength of a single crystal of nickel-base superalloy containing rhenium and ruthenium. *International Journal of Materials Research (formerly Zeitschrift Metallkunde)*, 2010, vol. 101, no. 5, pp. 594–600. DOI: 10.3139/146.110313.
46. *Properties of elements: a reference book in 2 parts*. 2nd ed. Moscow: Metallurgiya, 1976, part 1: Physical properties, 600 p.
47. Villars P., Calvert L.D. *Pearson's Handbook of crystallographic data for intermetallic phases*. Ohio: ASM International, 1991, vol. 4, 5366 p.
48. Epremian E., Harker D. The crystal structure of Ni₄W. *Journal of Metals*, 1949, vol. 1, no. 4, pp. 267–273.
49. Ochiai S., Mishima Y., Suzuki T. Lattice parameter data of Ni (γ), Ni₃Al (γ') and Ni₃Ga (γ'') solid solutions. *Bulletin of Research Laboratory of Precision Machinery and Electronics*, 1984, vol. 53, pp. 15–28.
50. Kornilov N.I., Snetkov A.Ya. Lattice periods of limited solid solutions of some elements in nickel. *Research on heat-resistant alloys: in 10 vols*. Moscow: USSR Academy of Sciences, 1961, vol. 7, pp. 106–111.

Информация об авторах

Петрушин Николай Васильевич, главный научный сотрудник, д.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Светлов Игорь Леонидович, главный научный сотрудник, д.т.н., профессор, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Епишин Александр Игоревич, ведущий научный сотрудник, д.ф.-м.н., ФГБУН «Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова» РАН, isman@ism.ac.ru

Елютин Евгений Сергеевич, ведущий инженер, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Nikolay V. Petrushin, Chief Researcher, Doctor of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Igor L. Svetlov, Chief Researcher, Doctor of Sciences (Tech.), Professor, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Alexander I. Epishin, Leading Researcher, Doctor of Sciences (Phys. & Math.), Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science RAS, isman@ism.ac.ru

Evgeniy S. Elyutin, Leading Engineer, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 26.12.2024; одобрена и принята к публикации после рецензирования 16.01.2025.
The article was submitted 26.12.2024; approved and accepted for publication after reviewing 16.01.2025.