

УДК 669.018.44:669.24

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ СОЗДАНИЯ ЖАРОПРОЧНЫХ СПЛАВОВ, СОДЕРЖАЩИХ РЕНИЙ

Е.Н. Каблов\*

(Федеральное государственное унитарное предприятие "Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов"; e-mail: admin@viam.ru)

Проведен анализ работ по созданию современных жаропрочных никелевых сплавов (ЖНС) для литья монокристаллических лопаток газовых турбин. Рассмотрены особенности легирования, фазовый состав и физико-химические факторы жаропрочности ЖНС, содержащих рений; принципы сбалансированного легирования и методы компьютерного конструирования монокристаллических ЖНС с повышенным содержанием Re (9–10%). Показана роль высокоградиентной направленной кристаллизации в производстве монокристаллических турбинных лопаток из высокореиновых ЖНС.

Одна из ключевых проблем современного авиационного двигателестроения – повышение рабочей температуры газа. За последние 50 лет развития реактивной авиации температура газа на входе в турбину возросла с 1200 К в двигателях второго поколения до 1800–1950 К в двигателях пятого поколения. Примерно 70% этого прироста было получено за счет совершенствования систем воздушного охлаждения лопаток *газовых турбин*, а 30% – в результате улучшения механических свойств жаропрочных никелевых сплавов (ЖНС), используемых для литья монокристаллических лопаток [1].

**Фазовый и химический состав.** ЖНС – сложнолегированные сплавы с гетерофазной структурой

(рис. 1), главные элементы которой – дисперсные (<0,5 мкм) частицы  $\gamma'$ -фазы на основе упорядоченного интерметаллического соединения  $Ni_3Al$  (сверхструктура  $L1_2$ ) и сложнолегированный никелевый  $\gamma$ -твердый раствор. В ЖНС, содержащих углерод и бор, образуются карбидные и боридные фазы различного типа. Кроме того, в зависимости от легирования, условий кристаллизации и термической обработки в ЖНС могут образовываться пластинчатые фазы (рис. 1, в), строение которых отличается от ГЦК решетки никеля (структура  $A1$ ) и  $\gamma'$ -фазы, например, так называемые топологически плотноупакованные (ТПУ) фазы [2].

Упрочнение в ЖНС происходит в основном за счет дисперсных частиц  $\gamma'$ -фазы. Эти частицы, имею-

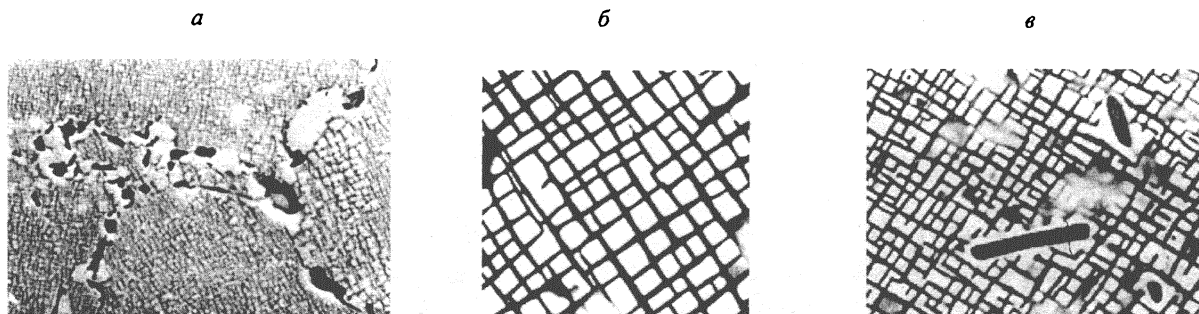


Рис. 1. Микроструктура жаропрочных никелевых сплавов: а – монокарбиды МС (М = Ti, Ta, Nb) на границах зерен в сплавах с равноосной структурой,  $\times 2000$ ; б, в – частицы  $\gamma'$ -фазы в  $\gamma$ -твердом растворе в сплавах с монокристаллической структурой,  $\times 10000$ ; в – пластинчатые выделения ТПУ-фазы в ренийсодержащем монокристаллическом сплаве

\*Каблов Евгений Николаевич, член-корреспондент РАН, Генеральный директор федерального государственного унитарного предприятия "Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов". Автор более 240 публикаций, в том числе пяти монографий; лауреат Государственной премии СССР, Государственной премии Российской Федерации, премии Правительства Российской Федерации, премии РАН в области металлургии им. П.П. Аносова.

щие кубовидную форму, образуются при распаде пересыщенного  $\gamma$ -твердого раствора в процессе охлаждения (когда температура становится ниже температуры  $\gamma'$ -солвус), их объемная доля в структуре сплавов достигает 60–70%. Обе фазовые составляющие имеют изоморфные ГЦК-решетки с незначительно (<0,3%) отличающимися периодами.

Поскольку в лопатках с монокристаллической структурой отсутствуют большеугловые границы зерен, то отпадает необходимость вводить в ЖНС легирующие элементы (С, В, Zr, Hf), упрочняющие границы зерен. И хотя в сплавах традиционного легирования содержание этих элементов невелико, исключение их из химического состава и оптимизация легирующего комплекса, включающего W, Mo, Ti, Cr, Co и др., приводят к значительному изменению свойств монокристаллических сплавов (фазовый состав, температура фазовых превращений и механические свойства) [3–5]. В частности, отсутствие углерода и бора существенно повышает температуру плавления (до 1360°C), сопротивление ползучести, а также механической и термической усталости, по-

скольку не образуются карбиды и бориды. Таким образом, фазовый состав монокристаллических ЖНС состоит из сложнелегированного  $\gamma$ -твердого раствора на основе никеля и интерметаллидной  $\gamma'$ -фазы.

Постоянное стремление повысить жаропрочные свойства за счет легирования привело в конце 80-х годов прошлого века к разработке монокристаллических сплавов, содержащих (до 3 мас.%) новый легирующий элемент – рений. Было установлено, что из всех легирующих элементов рений наиболее эффективно повышает длительную прочность никелевых сплавов (рис. 2).

Развитие этого направления в ФГУП «ВИАМ» привело к получению жаропрочных сплавов, в которых концентрация рения увеличена до 9–12% [6, 7]. Совершенствование легирования осуществляли путем одновременного улучшения физико-химических (температуры  $\gamma'$ -солвус и солидус) и структурно-фазовых (периоды кристаллических решеток  $\gamma$ - и  $\gamma'$ -фаз и их размерное несоответствие, объемная доля  $\gamma'$ -фазы) характеристик сплавов за счет добавок все большего количества рения, как основного твердорастворного

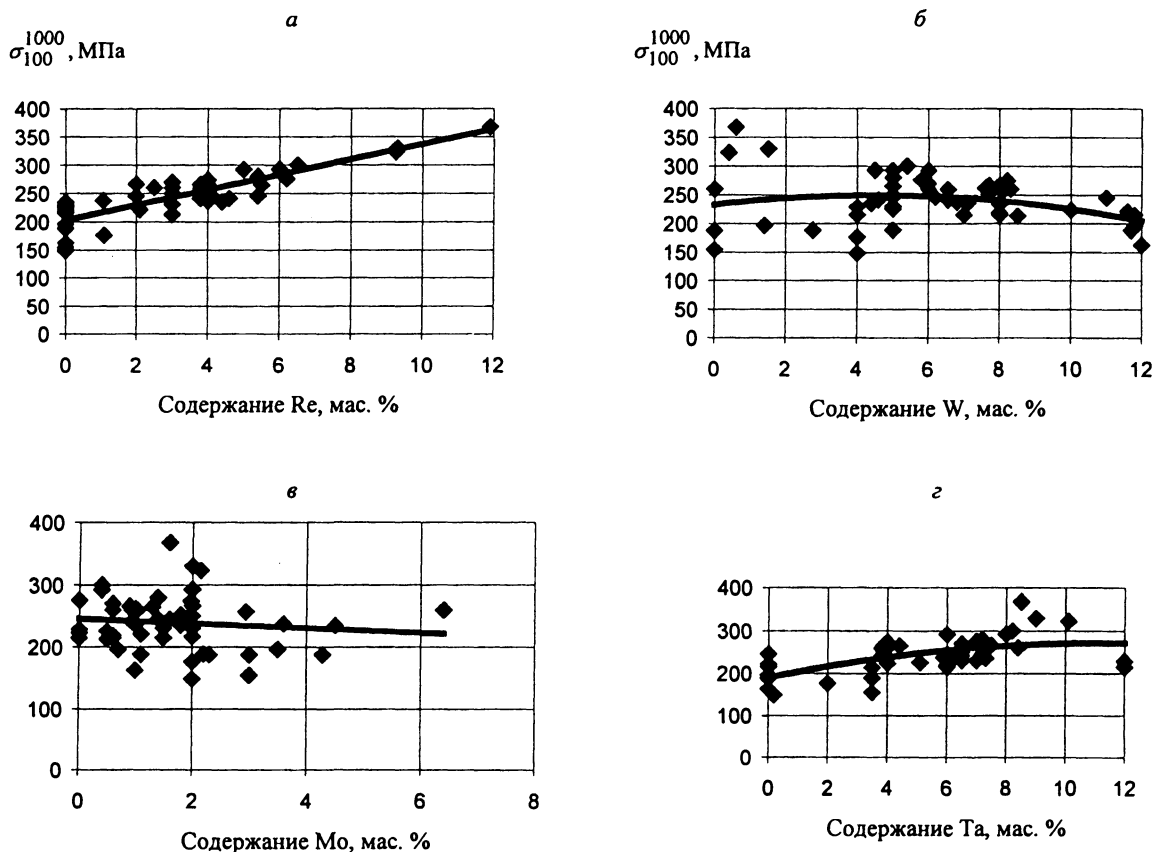


Рис. 2. Влияние легирования на длительную прочность при температуре 1000°C и базе 100 ч монокристаллов с ориентацией  $\langle 001 \rangle$  из жаропрочных никелевых сплавов

упрочнителя  $\gamma$ - и  $\gamma'$ -фаз, и сбалансированного увеличения суммарного содержания тугоплавких (Re, Mo, Ta, W) и  $\gamma'$ -образующих (Al, Ta) металлов, снижения концентраций Cr, Ti, Hf, а также исключения из систем легирования Nb и V. В результате были получены монокристаллические ренийсодержащие ЖНС с высоким уровнем оптимизируемых параметров. При этом была в основном решена проблема их фазовой нестабильности, проявляющаяся в образовании при длительном воздействии высоких ( $>1000^\circ\text{C}$ ) температур значительного количества ТПУ-фаз различного типа.

Для стабилизации фазового состава и снижения вероятности выделения ТПУ-фаз было предложено высокорениевые ЖНС легировать рутением [8–12], обладающим рядом несомненных преимуществ по сравнению с рением. Он имеет почти в два раза меньшую плотность, менее склонен к образованию ТПУ-фаз и практически не ликвирует в процессе кристаллизации. Недостатком рутения является его довольно высокая стоимость.

Реализовать преимущества высокорениевых монокристаллических ЖНС позволили прогрессивные методы металлургии выплавки сплавов, обеспечившие снижение содержания примесей газов  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$  (менее 0,001%) и S (менее 0,0005%) [16], а также высокоградиентные технологии монокристаллического литья лопаток [17] и специальные режимы их термической обработки.

В результате получены высокорениевые ЖНС, температурный уровень работоспособности\* которых примерно на  $50^\circ\text{C}$  выше, чем у традиционно легированных монокристаллических ЖНС первого поколения. Однако при этом возросла плотность сплавов и значительно увеличилась стоимость изделий из них. Поэтому промышленное освоение новых жаропрочных сплавов будет определяться в первую очередь экономической целесообразностью. Химические составы перспективных ЖНС для литья лопаток с монокристаллической структурой приведены в табл. 1 [3–15].

В настоящей статье обобщены экспериментальные результаты, полученные в ФГУП «ВИАМ», и опубликованные данные других исследователей, занимавшихся этой проблемой [4–32].

### Физико-химические параметры

**Коэффициенты ликвации.** При получении монокристаллов из жаропрочных никелевых сплавов мето-

дом направленной кристаллизации в отливке возникает химическая и структурная неоднородность, обусловленная микроликвацией легирующих элементов в пределах дендритной ячейки (рис. 3). Закономерности такого процесса определяются видом поверхностей солидус и ликвидус в диаграммах состояния. Легирующий элемент, повышающий температуру солидус, обогащает оси дендритов, в противном случае он концентрируется в междендритных областях, т. е. характер дендритной ликвации остается таким же, как и в бинарных сплавах на основе никеля [27]. Из всего легирующего комплекса ЖНС тугоплавкие металлы, а именно вольфрам, рений, рутений, иридий, платина и кобальт, повышают температуры солидус и ликвидус бинарных никелевых сплавов, все остальные легирующие элементы их понижают. Что касается температуры солидус жаропрочных никелевых сплавов, то в настоящее время экспериментально надежно установлен факт значительного повышения солидуса этих сплавов при легировании вольфрамом и рением (рис. 4), а кобальт и платина не оказывают существенного влияния на солидус ЖНС [4, 5].

Добавки рутения повышают температуру ликвидус ЖНС, относительно его влияния на солидус этих сплавов сведения отсутствуют. Остальные элементы легирующего комплекса в разной степени понижают солидус и ликвидус ЖНС.

Количественно ликвация легирующих элементов при кристаллизации характеризуется коэффициентами ликвации:

$$K_{li} = C_{m,di} / C_{o,di}, \quad (1)$$

где  $C_{o,di}$  и  $C_{m,di}$  – локальные массовые концентрации  $i$ -х легирующих элементов в осях дендритов и междендритных областях соответственно. Если легирующий элемент  $i$  понижает температуру солидус сплава, то он обогащает междендритные участки отливки. В этом случае считается, что ликвация прямая [27] и  $K_{li} > 1$ . Когда легирующий элемент  $i$  повышает температуру солидус сплава, т. е. обогащает оси дендритов, имеет место обратная ликвация и  $K_{li} < 1$  (ее характеризуют условной величиной, равной  $-1/K_{li}$ ).

На рис. 5 представлены значения коэффициентов прямой и обратной ликвации легирующих элементов при кристаллизации монокристаллов из высокорениевого ЖНС. Как видно, наиболее сильно ликвирующими элементами являются рений, вольфрам и тантал.

\*Температура, при которой достигается определенная продолжительность работы при заданном напряжении.

Таблица 1

## Химический состав (мас.%) и плотность монокристаллических жаропрочных никелевых сплавов

Сплав	Легирующие добавки											Плотность, г/см <sup>3</sup>
	Cr	Ti	Mo	W	Re	Ta	Al	Co	Nb	Hf	Другие	
Первое поколение												
ЖС40	6,1	–	4,0	6,9	–	7,0	5,6	0,5	0,2	–	0,02Y; 0,02Ce; 0,02La	8,80
PWA-1480	10,0	1,5	–	4,0	–	12,0	5,0	5,0	–	–	–	8,70
CMSX-2	8,0	1,0	0,6	8,0	–	6,0	5,6	5,0	–	–	–	8,56
CMSX-3	8,0	1,0	0,6	8,0	–	6,0	5,6	4,6	–	0,1	–	8,60
MC2	8,0	1,5	2,0	8,0	–	6,0	5,0	5,0	–	–	–	8,63
AM1	7,8	1,1	2,0	5,7	–	7,9	5,2	6,5	–	–	–	8,59
AM3	8,0	2,0	2,25	5,0	–	3,5	6,0	5,5	–	–	–	8,25
DD3	9,5	2,0	4,0	5,5	–	–	5,8	5,0	–	–	–	8,2
Второе поколение												
ЖС36	4,0	1,1	1,6	11,0	2,0	–	5,8	7,0	1,1	–	–	8,724
CMSX-4	6,5	1,0	0,6	6,0	3,0	6,5	5,6	9,0	–	0,1	–	8,70
René N5	7,0	–	2,0	5,0	3,0	7,0	6,2	8,0	–	0,2	0,05C 0,004B	8,63
SMP14	4,8	–	1,0	7,6	3,9	7,2	5,4	8,1	1,4	–	–	–
PWA-1484	5,0	–	2,0	6,0	3,0	8,7	5,6	10,0	–	0,1	–	8,95
TMS-71	6,0	–	6,4	–	2,5	8,4	5,7	6,0	–	–	–	–
TMS-82+	4,9	0,5	1,9	8,7	2,4	6,0	5,3	7,8	–	0,1	–	8,9
DD6	4,3	–	2,0	8,0	2,0	7,5	5,6	9,0	0,5	0,1	–	8,83
Третье поколение												
René N6	4,2	–	1,4	6,0	5,4	7,2	5,75	12,5	–	0,15	0,05C 0,004B 0,01Y	8,97
Alloy 5A	4,5	–	–	5,75	6,25	7,0	6,25	12,5	–	0,15	0,05C 0,004B 0,01Y	8,91
CMSX-10	2,0	0,2	0,4	5,0	6,0	8,0	5,7	3,0	0,1	0,03	–	9,05
TMS-75	3,0	–	2,0	6,0	5,0	6,0	6,0	12,0	–	0,1	–	–
ЖС47	2,5	–	2,0	1,3	9,3	8,8	5,75	11,0	–	–	0,02Y; 0,02Ce; 0,02La	9,09
Четвертое поколение												
MC-NG	4,0	0,5	1,0	5,0	4,0	5,0	6,0	–	–	0,1	4,0Ru 0,1Si	–
TMS-138	2,9	–	2,9	5,9	4,9	5,6	5,9	5,9	–	0,1	2,0Ru	<9,2
TMS-139	2,9	–	2,9	5,8	4,9	5,5	5,8	5,8	–	0,1	3,0Ir	–
TMS-162	2,9	–	3,9	5,8	4,9	5,6	5,8	5,8	–	0,1	6,0Ru	–
ЕРМ-102 (МХ-4, PWA 1497)	2,0	–	2,0	6,0	5,95	8,25	5,55	16,5	–	0,15	0,03C 3,0Ru	9,20

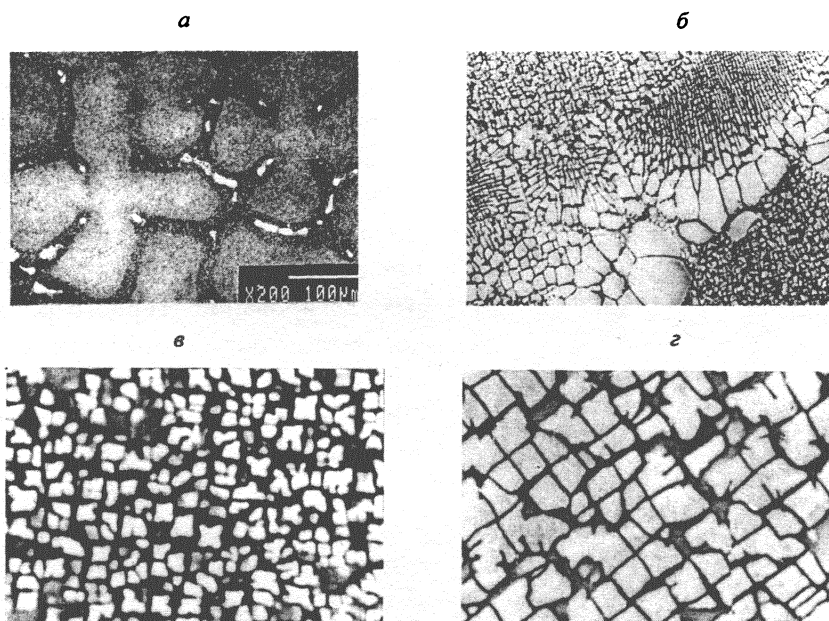


Рис. 3. Типичная структура литого монокристалла с ориентацией <001> из жаропрочного высокорениевого никелевого сплава (поперечное сечение): а – дендритно-ячеистая микроструктура,  $\times 200$ ; б – неравновесная эвтектика  $\gamma + \gamma'$ ,  $\times 200$ ; в, з – частицы  $\gamma'$ -фазы в  $\gamma$ -твердом растворе осей (в) и межосных участков (з) дендритов,  $\times 10000$

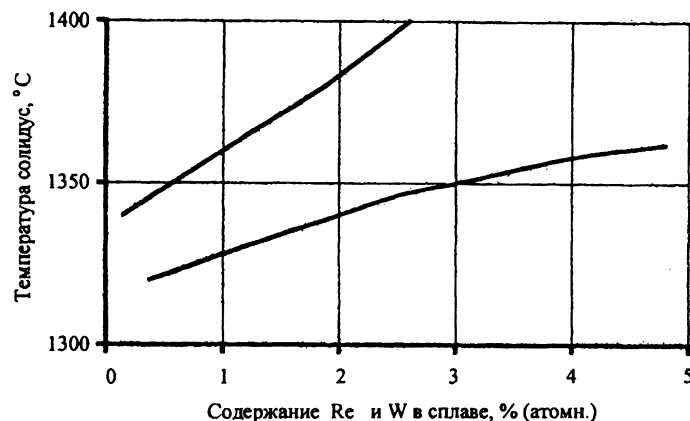


Рис. 4. Влияние Re и W на температуру солидус жаропрочных никелевых сплавов

### Легирующие элементы

Рений и вольфрам сегрегируют в оси дендритов, а тантал обогащает междендритные области в соответствии с рассмотренными выше соображениями. Высокая ликвационная способность рения и вольфрама, которая не устраняется полностью даже при длительной высокотемпературной гомогенизации [7], является одной из причин образования в монокристаллах никелевых сплавов ТПУ-фаз.

**Коэффициенты распределения элементов между  $\gamma'$ - и  $\gamma$ -фазами.** Наиболее показательными параметра-

ми фазового состава ЖНС являются коэффициенты распределения легирующих элементов между  $\gamma'$ - и  $\gamma$ -фазами:

$$K_i = C_i^{\gamma'} / C_i^{\gamma} \quad (2)$$

где  $C_i^{\gamma'}$  и  $C_i^{\gamma}$  – концентрация (% атомн.)  $i$ -го элемента в  $\gamma'$ - и  $\gamma$ -фазах соответственно.

Легирующие элементы Al, Ti, Ta, Nb, образующие в двойных системах на основе никеля интерметаллические соединения типа  $Ni_3M$  ( $M \equiv Al, Ti, Ta, Nb$ ), преимущественно растворяются в  $\gamma'$ -фазе никелевых сплавов и имеют  $K_i > 1$ . Элементы V, Co, Cr, Mo,



Рис. 5. Коэффициенты ликвации легирующих элементов Ta (1), Al (2), Cr (3), Mo (4), Ru (5), Co (6), W (7), Re(8) при кристаллизации монокристаллов из высокоренивеного жаропрочного никелевого сплава

Re, Ru, образующие широкие области  $\gamma$ -твердых растворов в бинарных сплавах, на основе никеля растворяются главным образом в  $\gamma$ -фазе, имея  $K_i < 1$ . Из всех элементов легирующего комплекса ЖНС наибольшей растворимостью в  $\gamma$ -фазе и, следовательно, наименьшей в  $\gamma'$ -фазе обладает рений, имеющий коэффициент распределения  $K_{Re} \cong 0,1$  (рис. 6) [22].

Анализируя известные экспериментальные данные по коэффициентам распределения легирующих элементов между  $\gamma'$ - и  $\gamma$ -фазами ЖНС, содержащих рений и рутений, в порядке увеличения значений  $K_i$  для  $\gamma$ -стабилизирующих элементов, их можно расположить в следующий ряд:  $K_{Re} < K_{Cr} < K_{Mo} < K_{Ru} < K_{Co} < K_W$  [23]. Как видно, коэффициент распределения рутения попадает в одну группу с молибденом и

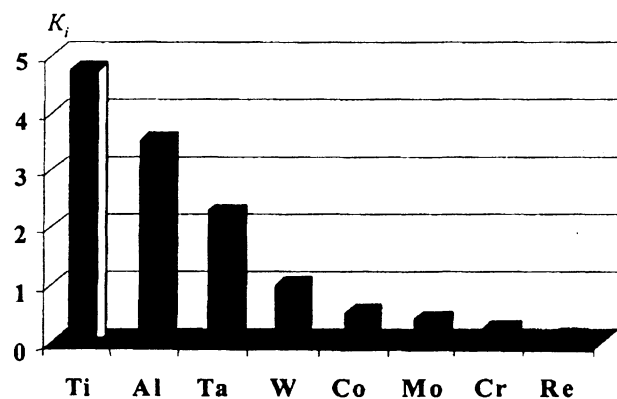


Рис. 6. Коэффициенты распределения легирующих элементов между  $\gamma'$ - и  $\gamma$ -фазами в монокристаллическом высокоренивеном жаропрочном никелевом сплаве после полного цикла термической обработки

кобальтом. Следует, однако, отметить некоторую условность такой ранжировки, поскольку численные значения коэффициента распределения  $i$ -го элемента в значительной степени зависят от состава сплавов, т.е. от его взаимодействия с другими легирующими элементами [22].

Преимущественное распределение Re и Ru в твердом растворе имеет два важных следствия. Во-первых, легирование твердого раствора тугоплавкими элементами понижает скорость диффузионных процессов, контролирующих процессы разупрочнения ЖНС в условиях высокотемпературной ползучести. Во-вторых, поскольку рений и рутений имеют атомные радиусы ( $r$ ) большие, чем никель ( $r_{Ru}/r_{Ni} = 1,063$  и  $r_{Re}/r_{Ni} = 1,103$ ), их присутствие увеличивает период кристаллической решетки твердого раствора. Следовательно, эти элементы положительно влияют на несоответствие периодов кристаллических решеток  $\gamma$ - и  $\gamma'$ -фаз (мисфит) – определяющий фактор длительной прочности монокристаллов ЖНС при высоких температурах.

В ЖНС легирующие элементы взаимодействуют друг с другом, что приводит к изменению таких параметров, как коэффициенты распределения, температуры ликвидус, солидус,  $\gamma'$ -солвус, а также к появлению новых, чаще всего нежелательных, фаз. Здесь уместно обратить внимание на изменение коэффициентов распределения тантала и кобальта (рис. 7) в зависимости от легирования ЖНС рением. Увеличение концентрации рения в сплаве, растворяющегося в  $\gamma$ -твердом растворе, приводит к дополнительному обогащению твердого раствора кобальтом и вытеснению тантала из последнего в  $\gamma'$ -фазу. В результате повышения концентрации тантала в  $\gamma'$ -фазе, а рения и кобальта – в твердом растворе изменяются в благоприятную сторону физико-химические, структурно-фазовые и механические характеристики обеих фаз и сплава в целом. Однако в этом случае необходимо иметь в виду, что при значительном растворении тантала в  $\gamma'$ -фазе и соответствующем уменьшении его концентрации в  $\gamma$ -растворе соотношение периодов решеток этих фаз может значительно измениться, причем так, что размерное несоответствие (мисфит) периодов решеток приблизится к нулевому значению или даже может достигнуть отрицательных значений, т.е. период решетки  $\gamma'$ -фазы может превысить таковой  $\gamma$ -фазы. Вследствие этого в сплавах с повышенными концентрациями рения и тантала создаются условия для образования частиц  $\gamma'$ -фазы в неблагоприятной форме. В результате чего ожидаемого увеличения

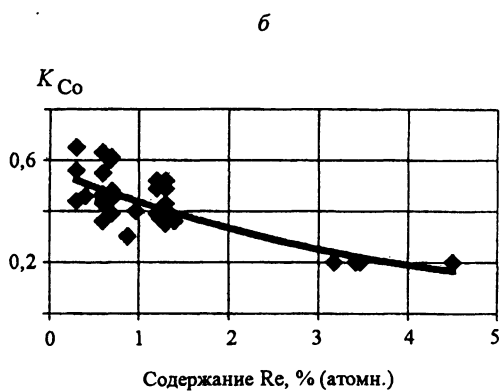
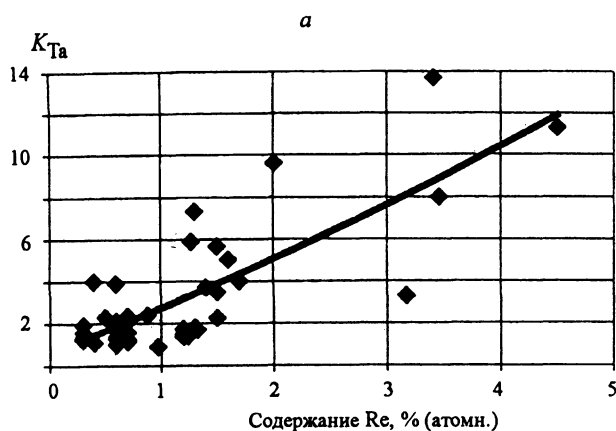


Рис. 7. Влияние рения на коэффициенты распределения тантала (а) и кобальта (б) между  $\gamma'$ - и  $\gamma$ - фазами в жаропрочных никелевых сплавах

жаропрочности монокристаллов таких сплавов достичь не удается [7].

### Кинетические параметры

Скорость термически активируемых процессов, приводящих к изменению структуры и свойств сплавов, определяется кинетическими параметрами, в частности коэффициентом диффузии. При высокотемпературной эксплуатации в структуре жаропрочных сплавов происходит растворение и коагуляция частиц упрочняющей  $\gamma'$ -фазы, выделение ТПУ-фаз и т.д. Кинетика этих процессов контролируется диффузионным массопереносом в твердом растворе.

Известно, что коэффициент диффузии и температура плавления металлов связаны простым соотношением [28]:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{A}{T_{гом}}\right), \quad (3)$$

где  $T_{гом} = T/T_S$  – гомологическая температура,  $T_S$  – температура солидуса,  $A = \text{const}$ .

Из этого соотношения следует, что если легирующий элемент повышает солидус сплава, как это име-

ет место в случае легирования ЖНС вольфрамом и рением (рис. 4), то при прочих равных условиях гомологическая температура и, следовательно, диффузионная подвижность атомов в таком сплаве будут ниже. В работе [18, 19] экспериментально установлена корреляция между коэффициентом самодиффузии атомов никеля при температуре 900°C в монокристаллах ЖНС и их температурой солидуса, согласно которой с увеличением солидуса скорость диффузии снижается.

Низкие скорости диффузионных процессов являются одной из главных причин высокой термической стабильности ренийсодержащих жаропрочных сплавов. Структурно это проявляется в формировании высокодисперсных частиц  $\gamma'$ -фазы при распаде пересыщенного  $\gamma$ -твердого раствора в процессе охлаждения с температуры  $\gamma'$ -солвуса и в замедлении скорости коагуляции при длительных высокотемпературных испытаниях.

### Структурно-фазовые параметры

К структурно-фазовым параметрам ЖНС относятся периоды кристаллических решеток  $\gamma$ -твердого раствора ( $a_\gamma$ ),  $\gamma'$ -фазы ( $a_{\gamma'}$ ) и их размерное несоответствие (мисфит):

$$\Delta = (a_\gamma - a_{\gamma'}) / a_\gamma. \quad (4)$$

Величины периодов решеток  $\gamma$ -твердого раствора и  $\gamma'$ -фазы находятся в тесной корреляции со степенью концентрационного твердорастворного упрочнения этих фаз, а параметр несоответствия – со скоростью ползучести и другими высокотемпературными механическими свойствами монокристаллов никелевых сплавов [29, 30].

Наиболее жаропрочными оказываются никелевые сплавы с максимальными значениями периодов решеток фаз, причем период решетки твердого раствора должен быть значительно больше периода решетки  $\gamma'$ -фазы (рис. 8).

Экспериментально установлено, что при многокомпонентном легировании жаропрочных никелевых сплавов влияние легирующих элементов на период кристаллической решетки  $\gamma'$ -фазы слабее, чем  $\gamma$ -твердого раствора [20]. Таким образом, структурно-фазовые параметры концентрационного упрочнения определяют главным образом те легирующие элементы, которые в наибольшей степени изменяют период решетки  $\gamma$ -твердого раствора. К таковым относятся в первую очередь Ru, W, Re, Mo, Ta, причем влияние тантала превалирует. Однако необходимо отметить, что эффективность твердорастворного упрочнения

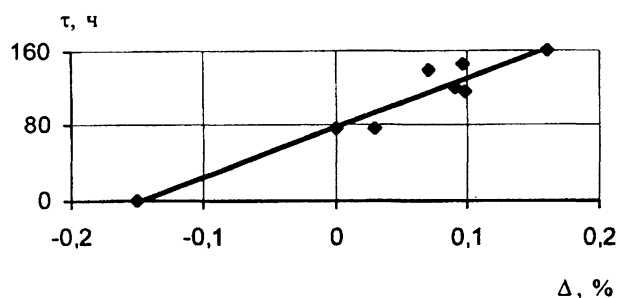


Рис. 8. Корреляция между долговечностью  $\tau$  (время до разрушения при температуре  $1000^\circ\text{C}$  и постоянном напряжении  $320\text{ МПа}$ ) ЖНС и мисфитом  $\Delta$  ( $20^\circ$ ) [30]

определяется не только величиной  $(da/dc)$ , где  $da$  – изменение периода решетки основы сплава при изменении концентрации легирующего элемента на величину  $dc$ , но зависит также от растворимости, разницы валентностей и упругих модулей легирующего элемента и основы сплава. Поэтому наибольший суммарный вклад в упрочнение никелевых твердых растворов вносит рений, имеющий самый высокий модуль упругости и максимальную концентрацию в  $\gamma$ -фазе ЖНС.

#### Фазовая стабильность

Фазовая стабильность ЖНС – один из важнейших факторов ресурса. Наиболее остро проблема фазовой стабильности стоит для ренийсодержащих жаропрочных сплавов, в которых при неблагоприятном сочетании легирующих элементов или из-за их ликвации могут образовываться ТПУ-фазы различного типа. Отрицательное влияние этих фаз на жаропрочные свойства сплавов проявляется в том, что они служат источником преждевременного зарождения и распространения микротрещин. Кроме того, ТПУ-фазы связывают значительное количество тугоплавких металлов и тем самым обедняют ими  $\gamma$ - и  $\gamma'$ -фазы, снижая эффективность концентрационного твердорастворного и дисперсионного упрочнения. При этом изменяются в неблагоприятную сторону важные структурно-фазовые параметры стабильности, такие, как скорость диффузии атомов, несоответствие периодов кристаллических решеток  $\gamma$ - и  $\gamma'$ -фаз и др.

Для оценки фазовой стабильности ЖНС используются различные расчетные методы [3]. К перспективным разработкам в этой области относится сформулированное в работе [24] эмпирическое уравнение, связывающее атомную массу сплава ( $\bar{A}_c$ ) со средней концентрацией валентных электронов ( $\bar{E}_c$ ) компонентов сплава ( $sp$ -электроны алюминия,  $ds$ -электроны переходных металлов):

$$\begin{cases} \Delta E = \bar{E}_c - E_0 = 0 \\ E_0 = 0,036 \bar{A}_c + 6,28 \end{cases}, \quad (5)$$

где  $\bar{E}_0 = \sum_{i=1}^n C_i E_i$ ,  $\bar{A}_c = \sum_{i=1}^n C_i A_i$ ;  $A_i$ ,  $C_i$  и  $E_i$  – соответственно атомная масса, концентрация и количество валентных электронов ( $sp$ -электрон алюминия,  $ds$ -электроны переходных металлов)  $i$ -го компонента сплава;  $n$  – число компонентов сплава, включая основу.

Сплавы, удовлетворяющие указанному уравнению, имеют максимальную фазовую стабильность.  $\Delta E$ -метод для оценки фазовой стабильности жаропрочных никелевых сплавов выгодно отличается от известных расчетных методов *Phacomp* ( $\bar{N}v$ ), *New Phacomp* ( $\bar{M}d$ ) и *Solubility index* (*SI*) отсутствием необходимости экспериментального определения критических значений параметров  $\bar{N}v$ ,  $\bar{M}d$  и *SI* для разных систем легирования [31].

Результаты анализа с помощью  $\Delta E$ -метода группы известных монокристаллических никелевых жаропрочных сплавов показали [20], что сбалансированность химического состава большинства из них низка или практически отсутствует (рис. 9)

#### Компьютерное конструирование жаропрочных сплавов

В течение длительного времени эмпирический метод «проб и ошибок» был основным при разработке конструкционных материалов. Однако совершенно очевидно, что если для легирования ЖНС используют свыше 15 элементов, найти оптимальный состав для получения желаемого комплекса свойств довольно сложно, поскольку требуются большие затраты

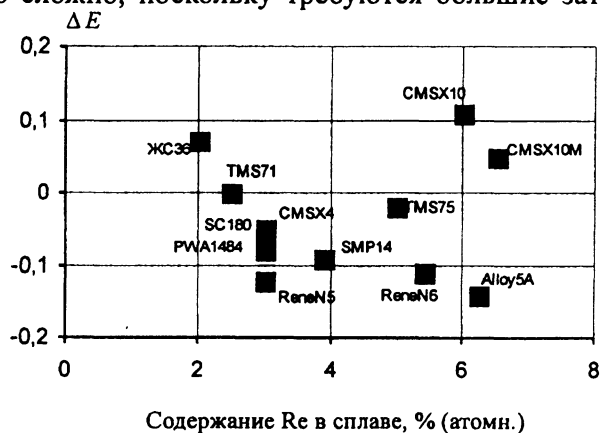


Рис. 9. Значения параметра  $\Delta E$ , прогнозирующие вероятность появления нежелательных фаз в структуре жаропрочных никелевых сплавов



времени и средств. Особенно это касается сплавов, легированных дорогостоящими элементами – рением, рутением и др.

В связи с этим становятся перспективными методы компьютерного проектирования современных жаропрочных сплавов. По существу, традиционный метод «проб и ошибок» заменяется экспрессным и экономичным методом «делай правильно с первого раза», позволяющим не только оптимизировать химические составы уже имеющихся промышленных сплавов, но и разрабатывать новые сплавы.

Обобщение и анализ многочисленных экспериментальных данных, полученных в ФГУП «ВМAM», позволили установить влияние различных легирующих элементов на параметры фазового состава, физико-химические, структурно-фазовые, жаропрочные и теплофизические характеристики ЖНС. Путем статистической обработки большого массива экспериментальных данных были созданы регрессионные уравнения (модели), позволившие не только рассчитать указанные характеристики для любых новых разрабатываемых сплавов, но и сформулировать в аналитическом виде основные принципы их сбалансированного легирования. Этот подход был реализован при создании метода компьютерного конструирования ЖНС, включающий расчет фазового состава, физико-химических, структурно-фазовых, жаропрочных и теплофизических характеристик в широком интервале температур и концентраций легирующих элементов [25]. Выбор оптимального химического состава ЖНС осуществлялся на основе принципов сбалансированного легирования. К ним относятся:

1) объемное содержание (60–70%) высокодисперсных (0,3–0,5 мкм) частиц  $\gamma'$ -фазы кубовидной формы для упрочнения матричного  $\gamma$ -твердого раствора;

2) объемное содержание неравновесных фаз эвтектического происхождения (для уменьшения микропористости оно должно быть минимальным);

3) температура полного растворения  $\gamma'$ -фазы в  $\gamma$ -твердом растворе ( $\gamma'$ -солвус), которая является не только характеристикой термической стабильности гетерофазной  $\gamma/\gamma'$ -структуры, но и определяет в первом приближении жаропрочные свойства сплавов (с повышением  $\gamma'$ -солвус возрастает высокотемпературная длительная прочность ЖНС);

4) температура солидуса (если легирование повышает солидус, то диффузионная подвижность атомов в таком сплаве будет ниже);

5) периоды кристаллических решеток  $\gamma$ -твердого раствора и  $\gamma'$ -фазы и их размерное несоответствие

(мисфит), поскольку для достижения высокого сопротивления ползучести величины периодов кристаллических решеток фаз должны быть максимальными, а период решетки  $\gamma$ -твердого раствора должен быть больше, чем  $\gamma'$ -фазы;

6) температура плавления неравновесных фаз эвтектического происхождения (для увеличения «окна» термообработки она должна быть максимальной, в противном случае не удастся полностью растворить  $\gamma'$ -фазу и провести полную гомогенизацию  $\gamma$ -твердого раствора без риска плавления междендритных областей);

7) температурный интервал кристаллизации (для увеличения склонности сплавов к формированию столбчатой и монокристаллической структур и уменьшения объемной доли микропористости при направленной кристаллизации он должен быть минимальным);

8) плотность сплава в межосных участках дендритов отливки (для устранения при направленной кристаллизации ростовых дефектов типа «струйная ликвация» (“freckles”) она должна быть примерно равной плотности сплава).

С помощью созданного компьютерного метода конструирования ЖНС были усовершенствованы широко применяемые в промышленности литейные жаропрочные сплавы марок ЖС32, ЖС6У, ВЖЛ12Э. Оптимизированные по химическому составу жаропрочные сплавы ЖС32У, ЖС6УМ и ВЖЛ20 имеют ряд существенных преимуществ перед своими серийными аналогами, прежде всего по термической стабильности структуры, характеристикам кратковременной прочности, пластичности и ресурсу при рабочих температурах. Методом компьютерного конструирования были также разработаны жаропрочные сплавы для монокристаллического литья ЖС40 и ЖС47.

Высокорениевый монокристаллический жаропрочный сплав ЖС47 по своим характеристикам жаропрочности ( $\sigma_{1000}^{900} = 450$  МПа,  $\sigma_{1000}^{1000} = 215$  МПа,  $\sigma_{1000}^{1100} = 100$  МПа) в интервале температур 900–1100°C и долговечности до 1000 ч существенно превосходит известные монокристаллические ЖНС третьего поколения (табл. 1).

Более высокий уровень жаропрочности сплава ЖС47 по сравнению с указанными сплавами обусловлен, по крайней мере, двумя факторами. Во-первых, в  $\gamma$ -твердом растворе и  $\gamma'$ -фазе сплава ЖС47 увеличено суммарное содержание тугоплавких леги-

рующих металлов (Re, Mo, W, Ta) при сохранении оптимальных параметров структурной и фазовой стабильности  $\gamma$ -матрицы. Во-вторых, длительные высокотемпературные испытания показали, что  $\gamma$ -матрица, содержащая ~25 мас.% Re, достаточно устойчива по отношению к выделению ТПУ-фаз.

Создание высокожаропрочных материалов было бы невозможно без результатов, полученных ФГУП "ВИАМ" в области специальных технологий металлургической выплавки и монокристаллического литья. Так, разработанная технология выплавки жаропрочных сплавов для монокристаллического литья лопаток газовых турбин обеспечивает ультравысокую чистоту металлического слитка по газовым примесям кислорода, азота, серы (< 0,001% каждой) и по примеси углерода (< 0,005%) [16].

В настоящее время ФГУП "ВИАМ" является единственным в мире предприятием, разработавшим и применяющим высокоградиентную технологию и специальное оборудование для производства монокристаллических турбинных лопаток методом направленной кристаллизации [1, 17]. Суть процесса заключается в следующем. В условиях дендритного роста при направленной кристаллизации жаропрочного сплава существует твердожидкая область, в которой формируются растущие дендриты (рис. 10). Эта область состоит из закристаллизовавшихся однонаправленных дендритов и расплава, сосредоточенного в междендритном пространстве.

Протяженность ( $L$ ) твердожидкой области зависит как от температурного интервала кристаллизации  $\Delta T$  ( $\Delta T = T_L - T_S$ ) жаропрочного сплава, так и от

осевого градиента температуры на фронте кристаллизации  $G$ :

$$L = \Delta T/G. \quad (6)$$

Расстояние между осями дендритов ( $\lambda$ ) определяется скоростью охлаждения расплава, т.е. скоростью движения фронта кристаллизации ( $R$ ) и температурным градиентом на фронте кристаллизации ( $G$ ). Соотношение между этими параметрами для монокристаллов с ориентацией <001> имеет вид [3]:

$$\lambda = 680(G \cdot R)^{-0.32}. \quad (7)$$

При получении монокристаллических лопаток из жаропрочных сплавов по существующим промышленным технологиям направленной кристаллизации с невысоким (10–40°C/см) температурным градиентом размер твердожидкой зоны в кристаллизующейся отливке достигает десятков миллиметров. Следовательно, из-за перекрытия ветвями дендритов второго порядка междендритных каналов течение расплава в них затруднено. В результате при затвердевании междендритной жидкости вследствие различия молярных объемов жидкой и твердой фаз образуются междендритные поры. Кроме того, отливка, полученная по низкоградиентной технологии, характеризуется крупной дендритной структурой ( $\lambda = 400\text{--}800$  мкм) с развитыми осями второго порядка. При этом имеет место повышенная ликвация легирующих элементов, вследствие чего в междендритных пространствах образуются крупные выделения неравновесных фаз эвтектического происхождения, что было экспериментально установлено при

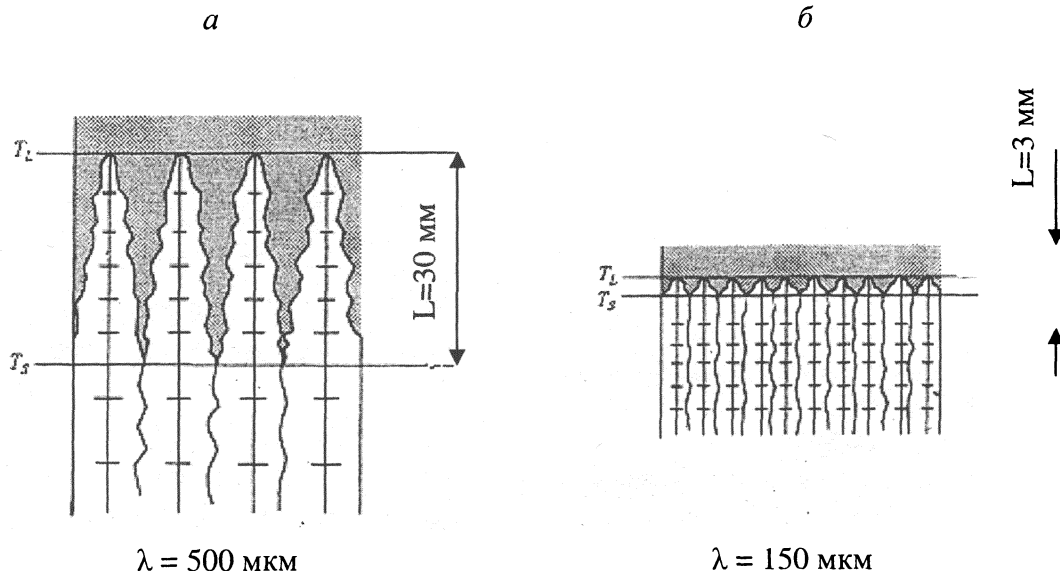


Рис. 10. Схема фронта роста при направленной кристаллизации монокристаллов из жаропрочного никелевого сплава

исследовании характеристик ликвации легирующих элементов при выращивании монокристаллов из жаропрочного высокорениевого никелевого сплава ЖС47 (табл. 2) [7, 17, 32].

Отметим, что при получении лопаток из ренийсодержащих жаропрочных сплавов по низкоградиентной технологии не удается полностью исключить образование ростовых дефектов типа «струйной ликвации» в виде цепочки равноосных зерен (*freckles*), нарушающих монокристаллическую структуру лопаток.

При высокоградиентном способе направленной кристаллизации с температурным градиентом 200–220°C/см размер твердожидкой зоны уменьшается. В результате существенно уменьшается дендритная ликвация, что содействует снижению размера и объемной доли микропор. В этом случае в монокристаллической отливке формируется более однородная структура жаропрочного сплава со значительно (в 2–3 раза) меньшими расстояниями между осями дендритов, подавляется образование легкоплавких неравновесных фаз эвтектического происхождения и полностью исключается образование дефектов типа

“*freckles*”. Процесс высокоградиентной направленной кристаллизации позволяет получать лопатки из жаропрочных высокорениевых никелевых сплавов с существенно более совершенной монокристаллической структурой и делает более экономичной их термическую обработку.

Хорошо известно, что время гомогенизации при термической обработке жаропрочных сплавов выбирается в зависимости от расстояния между осями дендритов первого порядка. Отсюда следует, что меньшие времена гомогенизации требуются для монокристаллов с меньшими междендритными расстояниями, т.е. закристаллизованных с высокими температурными градиентами. Это обстоятельство имеет большое значение для гомогенизации лопаток из высокорениевых жаропрочных сплавов, в которых диффузионные потоки в  $\gamma$ -твердом растворе дендритов и междендритных пространствах контролируются диффузией атомов тяжелых металлов рения, вольфрама и тантала, так как они имеют низкие коэффициенты диффузии. Так, время гомогенизации известного зарубежного ренийсодержащего (6% Re) жаропрочного никелевого сплава CMSX-10 в интер-

Таблица 2

Влияние температурного градиента на характеристики ликвации легирующих элементов при кристаллизации монокристаллов из жаропрочного высокорениевого никелевого сплава ЖС47

G, °C/см	Место анализа	Легирующая добавка							
		Al	Cr	Mo	W	Ta	Co	Re	Ni
40	ось дендрита	3,9	2,7	1,7	1,5	5,3	11,5	17,0	57,7
	междендритная область	5,4	2,2	1,4	0,7	10,5	10,0	5,0	65,0
	$K_{ли}$	1,4	0,8	0,8	-2,1	2,0	-1,2	-3,4	1,1
80	ось дендрита	4,0	2,5	1,9	–	7,4	10,5	16,3	57,7
	междендритная область	5,6	1,6	1,3	–	12,8	9,5	6,1	62,5
	$K_{ли}$	1,4	0,6	0,7	–	1,7	-1,1	-2,7	1,1
200	ось дендрита	4,0	2,5	0,5	0,3	5,9	11,6	16,4	58,7
	междендритная область	5,4	2,6	0,6	0,2	10,4	10,5	6,6	64,5
	$K_{ли}$	1,3	1,0	1,2	-1,5	1,8	-1,1	-2,5	1,1

вале температур 1316–1365 °С составляет 45 ч [26]. В то же время для монокристаллов из жаропрочного сплава ЖС47, полученных по высокоградиентной технологии, время гомогенизации в интервале температур 1285–1340 °С удалось уменьшить до 26 ч [32].

Таким образом, проведенный анализ разработок в области литейных жаропрочных сплавов позволяет определить основные направления современного развития ЖНС для монокристаллических лопаток газовых турбин:

1) разработка специально легированных монокристаллических сплавов повышенной фазовой стабильности;

2) легирование монокристаллических сплавов Re и Ru с целью повышения уровня рабочих температур и ресурса;

3) микролегирования монокристаллических сплавов La, Ce, Y для упрочнения субструктурных дефектов и повышения сопротивления газовой коррозии;

4) применение при разработке новых сплавов методов компьютерного конструирования, позволяющих быстро, надежно и экономично находить оптимальные составы сплавов с заданным уровнем служебных свойств;

5) снижение содержания газов кислорода и азота до уровней менее 0,001% каждого;

6) снижение содержания серы до уровня менее 0,0005%;

7) получение монокристаллических лопаток методом высокоградиентной направленной кристаллизации с температурным градиентом на фронте роста 200–220 °С/см вместо 20–30 °С/см.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каблов Е.Н. Литейные лопатки газотурбинных двигателей: сплавы, технология, покрытия. М., 2001.
2. Dorolia R., Lahrman D.F., Field R.D. // *Superalloys 1988* / Eds. S. Reichman et al. Publ. Metallurgical Society, Seven Springs, Mountain Resort. USA. 1888. P. 255.
3. Шалин Р.Е., Светлов И.Л., Качанов Е.Б. и др. Монокристаллы никелевых жаропрочных сплавов. М., 1997.
4. Каблов Е.Н., Светлов И.Л., Петрушин Н.В. // *Материаловедение*. 1997. № 4. С. 32.
5. Каблов Е.Н., Светлов И.Л., Петрушин Н.В. // *Материаловедение*. 1997. № 5. С. 14.
6. Каблов Е.Н., Петрушин Н.В., Демонис И.М. и др. Пат. 2153021 (РФ) // Бюл. № 20, 20.07.2000.
7. Каблов Е.Н., Петрушин Н.В., Сидоров В.В., Демонис И.М. // *Авиационные материалы и технологии*. Вып. Высокорениевые жаропрочные сплавы, технология и оборудование для производства сплавов и литья монокристаллических турбинных лопаток ГТД. М., 2004. С. 22.
8. O'Hara K.S., Walston W.S., Ross E.W., Darolia R. US Patent № 5482789. 09.01.1996.
9. Caron P. // *Superalloys 2000* / Eds. T.M. Pollock, R.D. Kissinger, R.R. Bowman et al. Champion (Pennsylvania), 2000. P. 737.
10. Argence D., Vernault C., Desvallees Y., Fournier D. // *Superalloys 2000* / Eds. T.M. Pollock, R.D. Kissinger, R.R. Bowman et al. Champion (Pennsylvania), 2000. P. 829.
11. Walston S., Cetel A., MacKay R. et al. // *Superalloys 2004* / Eds. K.A. Green et al. Champion (Pennsylvania), 2004. P. 15.
12. Kouzumi Y., Kobayashi T., and Yokokawa T. et al. // *Superalloys 2004* / Eds. by K.A. Green et al. Champion (Pennsylvania), 2004. P. 35.
13. Caron P., Khan T. // *High Temperature Materials for Power Engineering: Proc. Conf. Part II* / Eds. J. Lecomte-Becers et al. Liege (Belgium), 1998. P. 897.
14. Hino T., Kobayashi T., Koizumi Y. et al. // *Superalloys 2000* / Eds. T.M. Pollock et al. Champion (Pennsylvania), 2000. P. 729.
15. Li J.R., Zhong Z.G., Liu S.Z. et al. // *Superalloys 2000* / Eds. T.M. Pollock et al. Champion (Pennsylvania), 2000. P. 777.
16. Сидоров В.В., Ругин В.Е., Бурцев В.Т. // *Сб. Авиационные материалы и технологии*. Вып. Высокорениевые жаропрочные сплавы, технология и оборудование для производства сплавов и литья монокристаллических турбинных лопаток ГТД. М., 2004. С. 72.
17. Каблов Е.Н., Бондаренко Ю.А., Сурова В.А. // *Сб. Авиационные материалы и технологии*. Вып. Высокорениевые жаропрочные сплавы, технология и оборудование для производства сплавов и литья монокристаллических турбинных лопаток ГТД. М., 2004. С. 90.
18. Каблов Е.Н., Петрушин Н.В., Василенок Л.Б., Морозова Г.И. // *Материаловедение*. 2000. № 2. С. 23.
19. Каблов Е.Н., Петрушин Н.В., Василенок Л.Б., Морозова Г.И. // *Материаловедение*. 2000. № 3. С. 38.
20. Петрушин Н.В., Светлов И.Л. // *Металлы*. 2001. № 2. С. 63.
21. Kablov E.N., Petrushin N.V. // *Pure Appl. Chem*. 2004. 76. № 9. P. 1679.
22. Каблов Е.Н., Петрушин Н.В., Морозова Г.И., Светлов И.Л. // *Сб. Авиационные материалы и технологии*. Вып. Высокорениевые жаропрочные сплавы, технология и оборудование для производства сплавов и литья монокристаллических турбинных лопаток ГТД. М., 2004. С. 37.
23. Каблов Е.Н., Светлов И.Л., Петрушин Н.В. // *Сб. Авиационные материалы и технологии*. Вып. Высокорениевые жаропрочные сплавы, технология и оборудование для производства сплавов и литья монокристаллических турбинных лопаток ГТД. М., 2004. С. 80.
24. Морозова Г.И. // *ДАН СССР*. 1991. 320. № 6. С. 1413.
25. Каблов Е.Н., Петрушин Н.В. // *Сб. Авиационные материалы и технологии*. Вып. Высокорениевые жаропрочные сплавы, технология и оборудование для производства сплавов и литья монокристаллических турбинных лопаток ГТД. М., 2004. С. 3.
26. Erickson G.L. // *J. Metals*. 1995. 47. № 4. P. 36.
27. Голиков И.Н., Масленков С.Б. Дендритная ликвация в сталях и сплавах. М., 1977.
28. Бокштейн Б.С., Бокштейн С.З., Жуховицкий А.А. Термодинамика и кинетика диффузии в твердых телах. М., 1974.

29. Петрушин Н.В., Игнатова И.А., Логунов А.В. и др. //Изв. АН СССР. Металлы. 1981. № 6. С. 153.
30. Самойлов А.И., Каблов Е.Н., Петрушин Н.В., Рощина И.Н. // Сб. Авиационные материалы и технологии. Вып. Высокотемпературные жаропрочные сплавы, технология и оборудование для производства сплавов и литья монокристаллических турбинных лопаток ГТД. М., 2004. С. 48.
31. Самойлов А.И., Морозова Г.И., Афоничева О.С. // Материаловедение. 2000. № 2. С. 14.
32. Петрушин Н.В., Бронфин М.Б., Каблов Е.Н. и др. // Сб. Авиационные материалы и технологии. Вып. Высокотемпературные жаропрочные сплавы, технология и оборудование для производства сплавов и литья монокристаллических турбинных лопаток ГТД. М., 2004. С. 57.

Поступила в редакцию 17.03.05

## PHYSICO-CHEMICAL AND TECHNOLOGICAL PECULIARITIES OF PRODUCING THE THERMALLY STABLE ALLOYS CONTAINING RHENIUM

Ye.N. Kablov

The analysis of works on the creation of modern nickel-base superalloys for casting the gas turbine single crystal blades was performed. The alloying features, the phase composition and physicochemical factors of high-temperature strength of nickel-base superalloys with rhenium content are considered. The principles of balanced alloying and the computerized designing methods of single crystal nickel-base superalloys with increased content of Re (9-10%) are also considered. The role of the high-gradient directional solidification in the manufacture of single crystal turbine blades from high-rhenium nickel-base superalloys is discussed.