

*А.В. Горюнов<sup>1</sup>, В.В. Сидоров<sup>1</sup>, В.Е. Ригин<sup>1</sup>, Д.В. Зайцев<sup>1</sup>*

## **ФОРМИРОВАНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ В ЛИТЕЙНОМ ЖАРОПРОЧНОМ СПЛАВЕ ВЖМ4-ВИ ПРИ МИКРОЛЕГИРОВАНИИ ЕГО ЛАНТАНОМ**

*Рассмотрен нанотехнологический процесс микролегирования сплава ВЖМ4-ВИ лантаном. Дополнительное повышение жаропрочных свойств при введении в сплав лантана получено путем выделения наноструктурированной  $\gamma'$ -фазы (размер частиц до 100 нм) на межфазных границах ( $\gamma/\gamma'$ )-фаз, при этом стабилизируется дислокационная структура и затрудняется движение межфазных дислокаций при высокотемпературной ползучести.*

**Ключевые слова:** структура, монокристалл, жаропрочность, лантан, электронный микроскоп, плавка.

*V.V. Sidorov<sup>1</sup>, V.E. Rigin<sup>1</sup>, D.V. Zaytsev<sup>1</sup>, A.V. Goryunov<sup>1</sup>*

## **CREATION OF NANOSTRUCTURE STATE IN CAST SUPPERALLOY DUE TO MICROALLOYING WITH LANTHANUM**

*A nanotechnology of microalloying of VZhM4-VI alloy with lanthanum was studied. An additional increase in high temperature properties was achieved due to alloying with lanthanum. It results in precipitation of nanostructured  $\gamma'$ -phase (particle sizes up to 100 nm) on ( $\gamma/\gamma'$ )-interphase boundaries. In this case, dislocation structure is stabilized and movement of interphase dislocations at high temperature creep is hindered.*

**Keywords:** structure, single crystal, high temperature strength, lanthanum, electron microscope, heat.

---

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

Редкоземельные металлы (РЗМ) нашли самое широкое применение при производстве жаропрочных никелевых сплавов, поскольку позволяют очищать металл от вредных примесных элементов и газов, а также дополнительно повышать механические свойства сплавов и их жаростойкость (сопротивление высокотемпературному окислению) [1–7].

Необходимо отметить двойную роль микролегирующих добавок РЗМ в литейных жаропрочных сплавах. С одной стороны, РЗМ являются эффективными рафинирующими добавками, поскольку, вследствие своей высокой химической активности, они нейтрализуют вредное влияние примесей кислорода, азота и серы, образуя с ними тугоплавкие химические соединения. С другой стороны, они как поверхностно-активные элементы располагаются на поверхностях раздела фаз (границы зерен, границы блоков, межфазные границы ( $\gamma/\gamma'$ )-фаз и др.), упрочняют эти поверхности и задерживают развитие на них диффузионных процессов. Поэтому РЗМ оказывают положительное влияние на структурную стабильность сплавов, уменьшают их ликвационную неоднородность, препятствуют образованию вредных структурных составляющих (ТПУ фазы,  $\mu$ -фазы и др.).

Существенное повышение свойств и эксплуатационных характеристик литейных жаропрочных сплавов достигается благодаря получению в них – при определенных условиях производства – наноструктурированного состояния материала.

Основу технологии получения наноструктурированных никелевых жаропрочных сплавов составляют два металлургических процесса: высокотемпературное вакуумное рафинирование расплава и микролегирование. Первый из них предназначен для максимальной очистки расплава от примесей кислорода, азота и серы, которые, взаимодействуя с основными легирующими элементами сплава, образуют при кристаллизации крупные (в десятки микрометров) неметаллические включения [8]. Присутствие этих включений в металле нарушает стабильность процесса наноструктуризации материала.

Принципиальное отличие высокотемпературного процесса рафинирования – «нанотехнологического процесса рафинирования» – от других процессов рафинирования заключается в том, что в первом случае технологический процесс должен обеспечить условия для последующего эффективного введения в расплав РЗМ с целью их стабильного распределения в расплаве. «Нанотехнологический процесс рафинирования» – это целый комплекс последовательных операций, включающих достижение и поддержание высокой температуры расплава, глубокого вакуума, многократное перемешивание расплава и другие приемы, которые позволяют получить перед присадкой РЗМ содержание кислорода, азота, серы  $<0,001\%$  каждого (фактически их содержание составляет  $0,0004\text{--}0,0007\%$  каждого). При введении РЗМ в такой чистый металл отсутствуют условия для образования оксидов, нитридов и сульфидов с РЗМ, и весь введенный РЗМ идет на образование наноструктурных составляющих. «Нанотехнологический процесс микролегирования» – это процесс введения тысячных-десятых долей процента РЗМ в заранее подготовленный расплав с целью формирования при последующей термической обработке наноструктурированного состояния сплава.

Процесс микролегирования решает две задачи: во-первых, РЗМ активно взаимодействуют с кислородом, азотом и серой с образованием легкоудаляемых из расплава (путем всплывания) соединений, что обеспечивает получение ультранизких значений этих примесей в металле; во-вторых, часть РЗМ остается в металле и в качестве поверхностно-активных элементов способствует наноструктуризации в процессе последующей термической обработки материала. Важнейшим условием обеспечения этого эффекта является оптимальное дозирование остаточного содержания РЗМ в металле, что достигается точным соблюдением температурных и временных параметров процесса микролегирования.

Для получения наноструктурированных литейных никелевых жаропрочных сплавов необходимо выполнение следующих условий:

- обеспечение температурных и временных параметров высокотемпературного вакуумного рафинирования с целью максимальной очистки расплава от вредных примесей (кислорода, азота, серы);
- получение содержания основных легирующих элементов в узких пределах легирования – не более  $\pm 0,3\%$ ;
- обеспечение точно дозированного количества микролегирующих добавок РЗМ с целью получения оптимального остаточного содержания их в металле;
- точное соблюдение температурных и временных параметров литья и термической обработки, окончательно формирующих наноструктурное состояние материала.

#### ***Методика проведения исследований***

Исследования проводили на образцах из сплава ВЖМ4-ВИ системы Ni–Cr–Mo–W–Re–Ru–Ta–Co–Al. В вакуумной индукционной печи ВИАМ-2002 были выплавлены плавки массой 20 кг с введением в каждую плавку различного количества наиболее широко применяемого РЗМ – лантана. Полученные слитки после механиче-

ской обработки переплавляли методом направленной кристаллизации на установке УВНК-9 для получения монокристаллических отливок с кристаллографической ориентацией  $\langle 001 \rangle$ . В полученных монокристаллах контролировали остаточное содержание лантана на атомно-эмиссионном спектрометре VARIAN 730-ES.

Проведены испытания полученных монокристаллов с различным остаточным содержанием лантана на длительную прочность по режимам:  $1000^{\circ}\text{C}$ ,  $\sigma=300$  МПа на базе испытаний 80 ч и  $1100^{\circ}\text{C}$ ,  $\sigma=137$  МПа на базе испытаний 500 ч.

Методами просвечивающей электронной микроскопии (электронный микроскоп JEM-200-CX) была исследована структура монокристаллов сплава с переменным остаточным содержанием лантана после полной термической обработки (ПТО) и после испытаний на длительную прочность (500 ч) по режиму:  $1100^{\circ}\text{C}$ ,  $\sigma=137$  МПа.

### **Результаты исследований и их обсуждение**

Полученные результаты испытаний монокристаллов на длительную прочность приведены в таблице, где для сравнения также приведены результаты испытаний плавок, полученных без присадки лантана (плавки 1 и 2).

Установлено, что с увеличением остаточного содержания лантана в монокристалле с 0,0003 до 0,018% повышается длительная прочность сплава на базе испытаний 500–1000 ч. Поскольку содержание  $\text{La}_{\text{ост}}$  в количестве 0,0003 и 0,006% практически не влияет на характеристики длительной прочности, этими количествами лантана можно пренебречь. В сплаве без присадки лантана длительная прочность составляет 282 и 385 ч, при содержании 0,015%  $\text{La}_{\text{ост}}$  – до 739 ч, при 0,018%  $\text{La}_{\text{ост}}$  – до 944 ч.

Таким образом, полученные результаты показывают, что оптимальное остаточное содержание лантана в монокристалле данного сплава составляет 0,015–0,018%, которое обеспечит повышение паспортных характеристик на 500-часовой базе испытаний при температуре  $1100^{\circ}\text{C}$  не менее чем на 7 МПа (137 вместо 130 МПа по паспорту на данный сплав). На рис. 1 приведена зависимость долговечности сплава при испытании на длительную прочность при  $1100^{\circ}\text{C}$  и  $\sigma=137$  МПа от остаточного содержания лантана в сплаве. При испытании полученного металла на длительную прочность при  $1000^{\circ}\text{C}$  на базе 80 ч влияние остаточного содержания лантана на свойства не установлено (см. таблицу).

### **Влияние остаточного содержания лантана в монокристалле на долговечность сплава ВЖМ4-ВИ**

Условный номер плавки	Остаточное содержание лантана в монокристалле, %	Долговечность, ч, при испытании на длительную прочность	
		при $1100^{\circ}\text{C}$ , $\sigma=137$ МПа	при $1000^{\circ}\text{C}$ , $\sigma=300$ МПа
1	0,0003	282	–
2	0,0006	385	–
3	0,0012	264	84
		317	–
4	0,0028	533	86
5	0,0035	553	82
		574	–
6	0,0048	721*	89
7	0,0150	739	89
		689	–
8	0,0180	944	–

\* По режиму испытаний:  $1100^{\circ}\text{C}$ ,  $\sigma=127$  МПа.

Методом просвечивающей электронной микроскопии исследовали структуру образцов из сплава ВЖМ4-ВИ, не содержащих лантана, после ПТО и испытаний на длительную прочность (рис. 2, а, б). Структура образца после ПТО (см. рис. 2, а) со-

держит кубоиды основной  $\gamma'$ -фазы, размеры которых варьируются от 200 до 500 нм. На темнопольных снимках, полученных в сверхструктурных рефлексах, выявлены отдельные прослойки  $\gamma$ -матрицы, содержащие наноразмерные частицы  $\gamma'$ -фазы. Ширина таких прослоек в несколько раз превышает ширину типичных межфазных прослоек, в которых выделений наноразмерных частиц  $\gamma'$ -фазы не наблюдается.

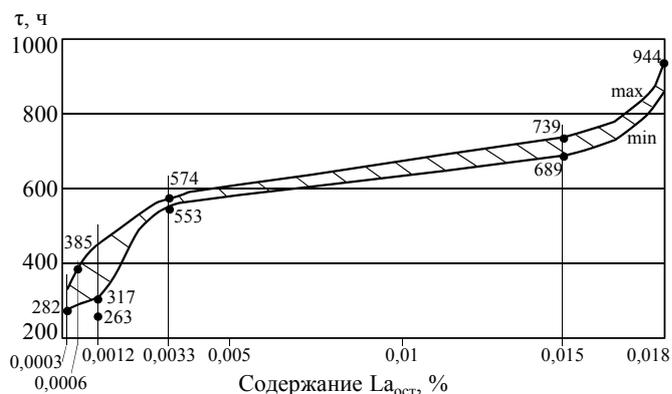


Рис. 1. Влияние остаточного содержания лантана на долговечность  $\tau$  сплава ВЖМ4-ВИ при испытании на длительную прочность при  $1100^{\circ}\text{C}$ ,  $\sigma=137$  МПа

В структуре рабочей части образца после испытаний на длительную прочность (см. рис. 2, б) присутствуют рафтированные пластины  $\gamma$ - и  $\gamma'$ -фаз. В объеме пластин  $\gamma'$ -фазы наблюдаются дислокации. Дополнительного распада твердого раствора с выделением частиц  $\gamma'$ -фазы по межфазным границам не обнаружено.

При проведении исследований образцов с добавками лантана на просвечивающем электронном микроскопе установлено, что в структуре образцов после ПТО в прослойках между кубоидами основной  $\gamma'$ -фазы в  $\gamma$ -твердом растворе наблюдаются наноразмерные частицы  $\gamma'$ -фазы (см. рис. 2, в, г). Это, вероятно, связано с тем, что лантан как поверхностно-активный элемент распределяется на межфазных границах ( $\gamma/\gamma'$ )-фазы. Такой характер распределения лантана подтверждают результаты исследования, выполненные д.т.н. С.З. Бокштейном с сотрудниками [9].

Для установления характера локализации РЗМ в жаропрочных сплавах системы  $\gamma$ - $\gamma'$  в сплав ЖС6У вводили радиоактивный  $^{147}\text{Pm}$ . С помощью метода электронно-микроскопической автордиографии установлено, что прометий обогащает границы литых зерен и границы раздела ( $\gamma/\gamma'$ )-фаз. Следовательно, микролегирование РЗМ позволяет влиять на состояние не только границ зерен, но и границ раздела основной упрочняющей фазы и матрицы. Отмечено [9], что РЗМ способствуют образованию зародышей в расплаве, на которых могут зарождаться дополнительные фазы, и увеличению доли дисперсной  $\gamma'$ -фазы. Поскольку границы зерен в монокристалле отсутствуют, то все большую роль приобретают межфазные поверхности раздела, на которые оказывает влияние РЗМ.

Остаточное содержание лантана в образцах после ПТО влияет на размер наноструктурированных частиц  $\gamma'$ -фазы: 30–50 нм в структуре образцов с низким остаточным содержанием лантана ( $\sim 0,003\%$ ) и 50–80 нм в структуре образцов с высоким остаточным содержанием лантана ( $\sim 0,015\%$ ).

В отличие от металла без лантана, структура рабочих частей образцов после испытаний содержит наноразмерные выделения  $\gamma'$ -фазы (см. рис. 2, д, е). Во всех образцах с добавками La в объеме  $\gamma$ -прослоек наблюдаются наноразмерные частицы  $\gamma'$ -фазы. В объеме пластин  $\gamma'$ -фазы дислокации не обнаружены. Наиболее крупные частицы расположены на границах, параллельных оси деформации. В образцах с низким содержанием La размер выделений наноразмерной  $\gamma'$ -фазы заметно меньше по сравнению с образцами с высоким содержанием La. В  $\gamma$ -прослойках образцов с высоким содержанием

La частицы  $\gamma'$ -фазы относительно крупные и неравномерно распределены в объеме прослойки твердого раствора: наиболее крупные частицы (50–80 нм) расположены на межфазных границах, а в центре прослойки – мелкие частицы (20–30 нм).

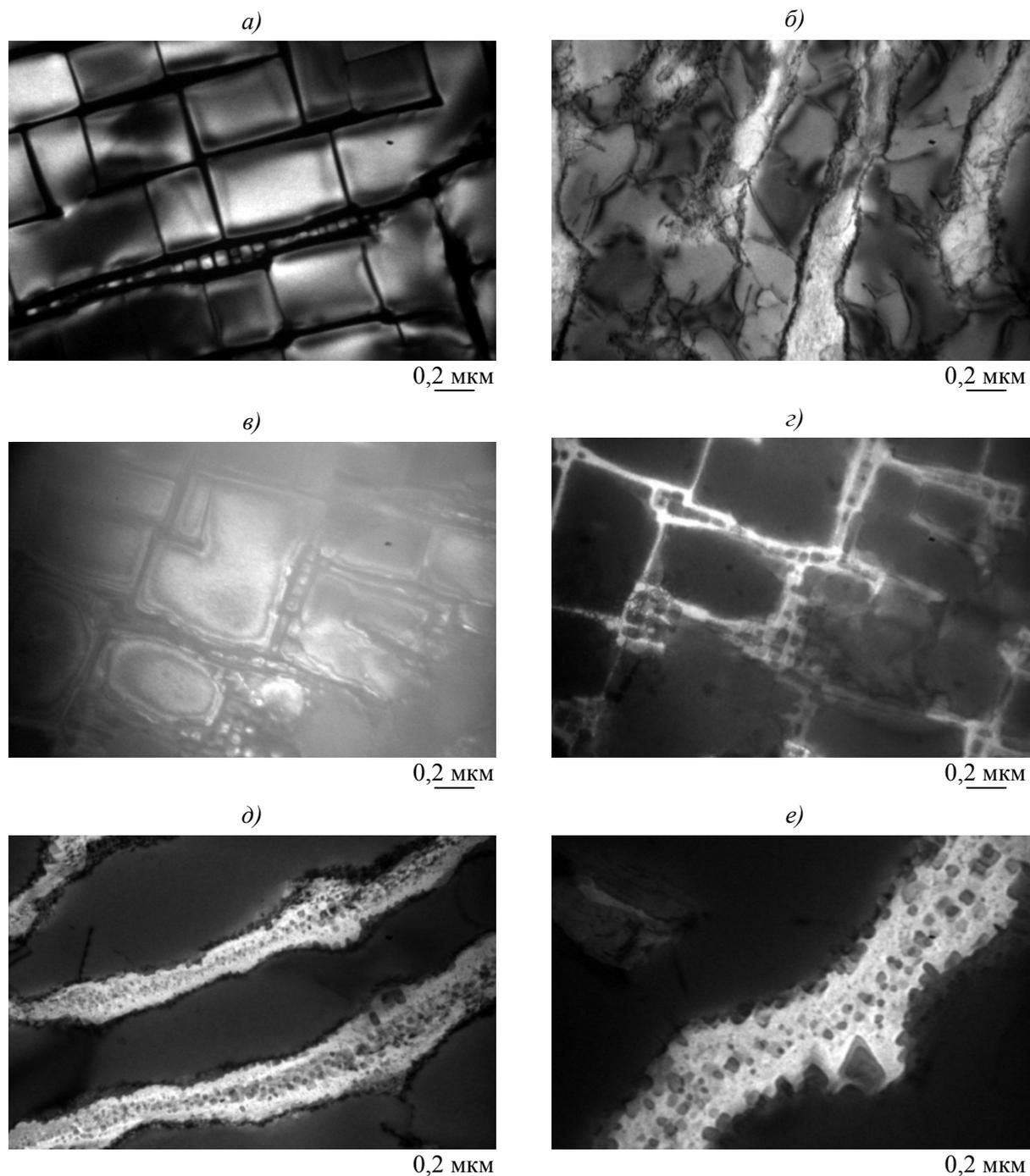


Рис. 2. Микроструктуры монокристалла (исследование на просвечивающем электронном микроскопе) из сплава ВЖМ4-ВИ без лантана (*a, б*) и с 0,015%  $\text{La}_{\text{ост}}$  (*в–е*) после полной термической обработки (*a, в, г*) и испытаний на длительную прочность при 1100°C,  $\sigma=137$  МПа в течение 282 (*б*) и 739 ч (*д, е*)

За счет дополнительного выделения наноструктурированной  $\gamma'$ -фазы на межфазной границе  $\gamma/\gamma'$  затрудняется движение межфазных дислокаций при высокотемпературной ползучести, что способствует повышению жаропрочных свойств сплава ВЖМ4-ВИ (см. рис. 1).

Такой же эффект был обнаружен ранее к.т.н. Л.П. Сорокиной при исследовании на просвечивающем электронном микроскопе образцов из сплава ЖС6У-ВИ с добавками иттрия и лантана [10]. В твердом растворе наряду с частицами  $\gamma'$ -фазы обычного размера  $\sim 250$  нм, наблюдались выделения наноразмерных дисперсных частиц  $\gamma'$ -фазы размером 5–10 нм.

В тех участках твердого раствора, где имелись наноразмерные дисперсные частицы  $\gamma'$ -фазы, дислокации не образовывали сетку и перемещение их затруднялось: они медленнее достигали границ зерен, плотность дислокаций на границах зерен уменьшалась, что позволило повысить долговечность сплава ЖС6У при испытании на длительную прочность. Таким образом, дополнительное образование в  $\gamma$ -твердом растворе наноразмерных дисперсных частиц  $\gamma'$ -фазы привело к стабилизации дислокационной структуры.

Проведенное исследование показало, что формирование наноструктурированного состояния в литейных жаропрочных сплавах является одним из перспективных направлений дополнительного повышения свойств этих сплавов.

Таким образом, установлена зависимость между остаточным содержанием лантана и жаропрочными свойствами сплава ВЖМ4-ВИ: с увеличением остаточного содержания лантана в сплаве его долговечность повышается и достигает максимальных значений при содержании 0,015–0,018% La.

Методами просвечивающей электронной микроскопии установлено, что лантан способствует дополнительному выделению наноструктурированной дисперсной  $\gamma'$ -фазы на межфазных границах ( $\gamma/\gamma'$ )-фаз, тем самым стабилизирует дислокационную структуру и способствует повышению жаропрочных свойств сплава ВЖМ4-ВИ.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 г. //Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 7–17.
2. Каблов Е.Н., Сидоров В.В. Микролегирование РЗМ – современная технология повышения свойств литейных жаропрочных никелевых сплавов //Перспективные материалы. 2001. №1. С. 23–34.
3. Сидоров В.В., Горюнов А.В., Колмыкова Н.А. Влияние лантана на жаростойкость монокристаллов из высокожаропрочного сплава ВЖМ4-ВИ, содержащего рений и рутений //МиТОМ. 2012. №3. С. 23–27.
4. Сидоров В.В., Тимофеева О.Б., Калицев В.А., Горюнов А.В. Влияние микролегирования РЗМ на свойства и структурно-фазовые превращения в интерметаллидном сплаве ВКНА-25-ВИ //Авиационные материалы и технологии. 2012. №4. С. 8–13.
5. Каблов Е.Н., Сидоров В.В., Каблов Д.Е., Ригин В.Е., Горюнов А.В. Современные технологии получения прутковых заготовок из литейных жаропрочных сплавов нового поколения //Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 97–105.
6. Сидоров В.В., Петрушин Н.В., Макеев А.В., Чабина Е.Б., Колмыкова Н.А. Влияние лантана и иттрия на жаростойкость монокристаллов из жаропрочных высокорениевых никелевых сплавов /В сб. Авиационные материалы и технологии. 2005. №1. С. 7–15.
7. Harris K., Wahl J.B. Development in superalloy castability and new applications for advanced superalloys //Materials Science and Technology. 2009. V. 25. №2. P. 147–153.
8. Каблов Д.Е., Сидоров В.В., Мин П.Г. Влияние примеси азота на структуру монокристаллов жаропрочного никелевого сплава ЖС30-ВИ и разработка эффективных способов его рафинирования //Авиационные материалы и технологии. 2012. №2. С. 32–36.
9. Бокштейн С.З., Гинзбург С.С., Кишкин С.Т., Разумовский И.М., Строганов Г.Б. Авторадиография поверхностей раздела и структурная стабильность сплавов. М.: Металлургия. 1987. С. 240–242.
10. Сорокина Л.П. Изменение тонкой структуры никель-хромовых жаропрочных сплавов в процессе ползучести: Автореф. на соиск. ученой степени канд. техн. наук. 1972. 25 с.

## REFERENS LIST

1. Kablov E.N. Strategicheskie napravlenija razvitija materialov i tehnologij ih pererabotki na period do 2030 g. [The strategic directions of development of materials and technologies of their processing for the period till 2030] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2012. №S. S. 7–17.
2. Kablov E.N., Sidorov V.V. Mikrolegirovanie RZM – sovremennaja tehnologija povyshenija svojstv litejnyh zharoprochnyh nikel'nyh splavov [Microalloying with REM (rare earth metals)– modern technology of increase of properties of foundry heat resisting nickel alloys] //Perspektivnye materialy. 2001. №1. S. 23–34.
3. Sidorov V.V., Gorjunov A.V., Kolmykova N.A. Vlijanie lantana na zharostojkost' monokristallov iz vysokozharoprochnogo splava VZhM4-VI, sodержashhego renij i rutenij [Influence of lanthanum on the heat resistance of monocrystals from a high-heat resisting alloy of VZhM4-VI containing rhenium and ruthenium] //MiTOM. 2012. №3. S. 23–27.
4. Sidorov V.V., Timofeeva O.B., Kalicev V.A., Gorjunov A.V. Vlijanie mikrolegirovanija RZM na svojstva i strukturno-fazovye prevrashhenija v intermetallidnom splave VKNA-25-VI [Influence of a microalloying of REM on properties and structural and phase transformations in an intermetallic alloy of VKNA-25-VI] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2012. №4. S. 8–13.
5. Kablov E.N., Sidorov V.V., Kablov D.E., Rigin V.E., Gorjunov A.V. Sovremennye tehnologii poluchenija prutkovykh zagotovok iz litejnyh zharoprochnyh splavov novogo pokolenija [Modern technologies of receiving the bar stock from foundry heat resisting alloys of new generation] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2012. №S. S. 97–105.
6. Sidorov V.V., Petrushin N.V., Makeev A.V., Chabina E.B., Kolmykova N.A. Vlijanie lantana i itrija na zharostojkost' monokristallov iz zharoprochnyh vysokorenievnyh nikel'nyh splavov [Influence of lanthanum and yttrium on the heat resistance of monocrystals from heat resisting high-rhenium nickel alloys] //V sb. Aviacionnye materialy i tehnologii. 2005. №1. S. 7–15.
7. Harris K., Wahl J.B. Development in superalloy castability and new applications for advanced superalloys //Materials Science and Technology. 2009. V. 25. №2. P. 147–153.
8. Kablov D.E., Sidorov V.V., Min P.G. Vlijanie primesi azota na strukturu monokristallov zharoprochnogo nikel'evogo splava ZhS30-VI i razrabotka jeffektivnyh sposobov ego rafinirovanija [Influence of impurity of nitrogen on structure of monocrystals of a heat resisting nickel alloy of ZhS30-VI and development of effective ways of its refinement] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2012. №2. S. 32–36.
9. Bokshtejn S.Z., Ginzburg S.S., Kishkin S.T., Razumovskij I.M., Stroganov G.B. Avtoradiografija poverhnostej razdela i strukturnaja stabil'nost' splavov [Autoradiography of interfaces and structural stability of alloys]. M.: Metallurgija. 1987. S. 240–242.
10. Sorokina L.P. Izmenenie tonkoj struktury nikel'-hromovyh zharoprochnyh splavov v processe polzuchesti [Change of thin structure nickel – chrome heat resisting alloys in the course of creep]: Avtoref. na soisk. uchenoj stepeni kand. tehn. nauk. 1972. 25 s.