

УДК 669:018.44:669.24

DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-S5-5-16

Н.В. Петрушин¹, О.Г. Оспенникова¹, Е.С. Елютин¹**РЕНИЙ В МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ЖАРОПРОЧНЫХ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВАХ ДЛЯ ЛОПАТОК ГАЗОТУРБИННЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ**

Разработка новых материалов для деталей горячего тракта, в том числе газотурбинного двигателя VI поколения, имеет особую актуальность. Созданные в ВИАМ монокристаллические жаропрочные никелевые сплавы для рабочих лопаток ГТД и технология направленной кристаллизации позволяют решить задачу повышения температуры рабочего газа на входе в турбину и, следовательно, повысить удельную мощность, экономичность и ресурс ГТД. Приведены экспериментальные результаты по влиянию легирующих элементов, в особенности рения, на физико-химические и структурные параметры монокристаллических жаропрочных никелевых сплавов. Показано, что рений более эффективно, чем вольфрам, молибден и другие легирующие элементы, повышает длительную прочность монокристаллических жаропрочных никелевых сплавов.

Ключевые слова: монокристаллические жаропрочные никелевые сплавы, сегрегация элементов, микроструктура, фазовая стабильность, рений.

Development of new materials for hot duct components, including those for the gas turbine engines of the VI generation, is a high priority task. Single crystal nickel-based superalloys for gas turbine engine blades and directional solidification technology created by VIAM allow to increase the gas temperature at the turbine inlet and therefore to improve power density, efficiency and service life of gas turbine engines. Experimental results concerning an effect of alloying elements, particularly rhenium, on the physical, chemical and structural parameters of single crystal nickel-based superalloys are given. It was shown that rhenium is more efficient than tungsten, molybdenum and other alloying elements to increase rupture strength of single crystal nickel-based superalloys.

Keywords: single crystal nickel-based superalloys, segregation of elements, microstructure, phase stability, rhenium.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации

[Federal state unitary enterprise «All-Russian scientific research institute of aviation materials» State research center of the Russian Federation] E-mail: admin@viam.ru

Введение

Разработка высокоэффективных материалов, новейших технологий их получения и применения является важнейшим фактором развития конкурентоспособных авиационных газотурбинных двигателей (ГТД) [1]. Одними из наиболее ответственных деталей ГТД являются рабочие лопатки газовой турбины. Именно они определяют максимальную температуру рабочего газа на входе в турбину и, следовательно – удельную мощность, экономичность и ресурс ГТД. В современных газовых турбинах широко используются монокристаллические лопатки из жаропрочных никелевых сплавов (ЖНС), которые получают методом направленной кристаллизации [2–7]. Основным преимуществом таких лопаток является повышенное сопротивление высокотемпературной ползучести и малоциклового усталости благодаря монокристаллическому строению (отсутствие межзеренных границ) и, вследствие этого, более низкому по сравнению с поликристаллическими лопатками равноосной кристаллизации модулю упругости в кристаллографическом направлении $\langle 001 \rangle$ [8, 9].

В настоящее время идет конструкторская, технологическая и материаловедческая проработка

газотурбинного двигателя VI поколения [10]. Необходимое для решения этой задачи повышение рабочей температуры газа до 2000–2200 К может быть достигнуто путем применения в газовой турбине монокристаллических лопаток из ЖНС, легированных рением и рутением. Эти сплавы имеют рекордные показатели длительной прочности и высокую технологичность при направленной кристаллизации, что позволяет использовать их для получения монокристаллических лопаток высокотемпературных газовых турбин. При этом долговечность таких лопаток может быть повышена благодаря применению специально разработанных защитных покрытий [11].

Современные ЖНС монокристаллического строения имеют многокомпонентное легирование и гетерофазную (γ/γ')-структуру, представляющую собой высокодисперсные частицы γ' -фазы (формирующейся на основе интерметаллического соединения Ni_3Al), равномерно рассеянные в матрице из твердого γ -раствора легирующих элементов в никеле. После термической обработки объемная доля частиц γ' -фазы в структуре сплавов достигает 60–70%, частицы фазы размером 0,3–0,5 мкм имеют кубоидную форму и разделены прослойками γ -твердого раствора толщиной

Таблица 1

Химический состав монокристаллических жаропрочных никелевых сплавов, содержащих рений

Сплав	Содержание элементов, % (по массе)									Плотность, г/см ³	Поколение	Организация-разработчик
	Cr	Co	Mo	Re	W	Al	Ti	Ta	Другие			
CMSX-4	6,5	9	0,6	3	6	5,6	1	6,5	0,1Hf	8,70	2	Cannon Muskegon
PWA 1484	5	10	2	3	5	5,6	–	8,7		8,95	2	Pratt & Whitney
Rene N5	7	8	2	3	5	6,2	–	7	0,2Hf	8,70	2	GE
ЖС32	5	9	1	4	8,3	6	–	4	1,5Nb; 0,15C	8,8	2	ВИАМ
CMSX-10	2	3	0,4	6	5	5,7	0,2	8	0,03Hf; 0,1Nb	9,05	3	Cannon Muskegon
Rene N6	4,2	12,5	1,4	5,4	6	5,75	–	7,2	0,15Hf	8,97	3	GE
TMS-75	3	12	2	5	6	6	–	6	0,1Hf	8,89	3	NIMS
N1	2,5	11	2	9	1,3	5,75	–	8,8	–	9,09	3	ВИАМ
TMS-138	3,2	5,8	2,8	5	5,9	5,9	–	5,6	2Ru	8,95	4	NIMS и ИИ
MC-NG	4	0,2	1	4	5	6	0,5	5	4Ru; 0,1Hf	8,75	4	ONERA
EPM-102/MX-4/ PWA 1497	2	16,5	2	5,95	6	5,55	–	8,25	0,15Hf	9,20	4	GE, Pratt & Whitney и NASA
N4	2,5	6,3	4	6	4	6	–	4,5	4Ru	8,87	4	ВИАМ
TMS-162	2,9	5,8	3,9	4,9	5,8	5,8	–	5,6	6Ru; 0,09Hf	9,04	5	NIMS и ИИ
N6	3	5,5	3,3	6,3	4	5,7	–	5,8	5Ru	9,01	5	ВИАМ
TMS-196	4,6	5,6	2,4	6,4	5	5,6	–	5,6	5Ru; 0,1Hf	9,01	5	NIMS и ИИ

~0,05 мкм. В зависимости от системы легирования, условий кристаллизации и термического воздействия в ЖНС могут возникать топологически плотноупакованные (ТПУ) фазы пластинчатой формы, которые могут отрицательно влиять на механические свойства [12, 13]. Объемная доля ТПУ фаз в структуре сплавов определяется не только химическим составом, но и кинетическим фактором, а именно – процессом диффузии в никелевом твердом растворе атомов тугоплавких элементов (W, Re и Mo), которые входят в состав ТПУ фаз, и скоростью образования зародышей ТПУ фазы. Для стабилизации фазового состава ренийсодержащие ЖНС легируют рутением [14–17].

Наиболее интенсивные исследования по созданию монокристаллических ЖНС ведутся в США (GE Aircraft Engines, Pratt & Whitney, Cannon Muskegon, NASA), в Японии (National Institute for Materials Science), во Франции (ONERA) и в России (ВИАМ). В табл. 1 приведен химический состав типичных монокристаллических ренийсодержащих ЖНС.

В настоящее время ВИАМ является единственным в мире предприятием, в котором разработана и применяется высокоградиентная технология для производства монокристаллических турбинных лопаток методом направленной кристаллизации [2–7]. Отечественная технология монокристаллического литья, разработанная в ВИАМ, основана на применении специальных затравочных кристаллов (затравок) из сплава Ni–W с температурой плавления на ~160°C выше температуры солидус жаропрочного сплава [7].

По такой технологии монокристаллическая структура передается в отливку от затравки заданной кристаллографической ориентации. Использование затравочной технологии литья позволяет получить монокристаллические отливки с любой заданной ориентацией – как в аксиальном, так и в азимутальном направлениях.

Отметим, что при высокоградиентном способе направленной кристаллизации ЖНС в монокристаллической отливке формируется более однородная и дисперсная дендритная структура и полностью исключается образование ростовых дефектов типа «струйной ликвации» в виде цепочки равноосных зерен (*freckles*), нарушающих монокристаллическую структуру лопаток [4].

Данная статья, в которой приведены экспериментальные результаты, полученные авторами и дополненные данными других исследователей [17–37], посвящена рассмотрению некоторых проблем и достижений, связанных с созданием в ВИАМ монокристаллических ренийсодержащих ЖНС для лопаток газовых турбин перспективных ГТД.

Материалы и методы

Исследования жаропрочных ренийсодержащих никелевых сплавов проводились на монокристаллических образцах с аксиальной ориентацией, близкой к кристаллографическому направлению $\langle 001 \rangle$, которые получали* методом направ-

*Монокристаллы сплава получены под руководством В.В. Герасимова.

ленной кристаллизации с охлаждением в расплаве алюминия (метод LMC – Liquid Metal Cooling) на промышленной установке УВНК-9 (скорость кристаллизации ~7 мм/мин, температурный градиент на фронте роста ~60°C/см) [3]. Контроль совершенства монокристаллической структуры и отклонение от заданной кристаллографической ориентации <001> осуществляли методом рентгеноструктурного анализа на приборе ДРОН-3.*

Из полученной направленно закристаллизованной монокристаллической отливки (диаметр ~15 мм и длина ~180 мм) методом электроэрозионной резки изготавливали образцы в форме дисков диаметром ~7 мм и высотой ~7 мм для проведения исследований температур ликвидус, солидус и солвус γ' (температура полного растворения γ' -фазы в матричном γ -твердом растворе). Эти исследования проводили методом дифференциального термического анализа (ДТА) на установке ВДТА-8М (образцы нагревали с постоянной скоростью 10°C/мин в атмосфере гелия).

Далее направленно закристаллизованную отливку разрезали на диски толщиной ~8 мм и на торцевой части каждого из них изготавливали поперечные микрошлифы образцов для растровой электронной микроскопии, микрорентгено-спектрального анализа и рентгеновского дифрактометрического анализа.

Микроструктурные исследования проводили на сканирующем электронном микроскопе JSM-840, локальный химический состав определяли количественным методом микрорентгено-спектрального анализа (МРСА) на установке JSMA-733.**

Определение параметров кристаллических решеток γ' - и γ -фаз проводили при комнатной температуре на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3.*** Для определения периодов кристаллических решеток γ' - и γ -фаз выбран рефлекс (222) Fe K_{α} . Запись дифрактограмм выполняли с использованием компьютерной программы EXPRESS, разделение суммарного ($\gamma'+\gamma$)-профиля $K_{\alpha 1}$ на фазовые синглеты γ' - и γ -фаз проводили по компьютерной программе OUTSET.

Образцы сплавов для механических испытаний (расчетная длина 25 мм, диаметр 5 мм) изготавливали из цилиндрических заготовок монокристаллического строения, главная ось которых совпадала (в пределах допуска 10 град) с кристаллографическим направлением <001>.

Испытания на длительную прочность проводили в температурном интервале 900–1150°C с продолжительностью >1000 ч при каждой темпе-

ратуре испытания в воздушной атмосфере без защитных покрытий*. Обработку результатов испытаний на длительную прочность осуществляли по уравнению температурно-силовой зависимости времени до разрушения τ [38]:

$$\tau = \xi T^m \sigma^{-n} \exp\left(\frac{U_0 - \eta \sigma}{RT}\right) \quad (1)$$

где T – температура; σ – напряжение; ξ , m , n , U_0 , η – коэффициенты, определяемые по результатам испытаний; R – универсальная газовая постоянная.

Результаты и обсуждение

Сегрегация легирующих элементов и микроструктура

В литом состоянии монокристаллы из ЖНС имеют дендритно-ячеистую структуру, которая сформирована дендритными ветвями, развившимися от монокристаллической затравки. Дендриты первого порядка растут вдоль направления теплового потока, который создается в печи для направленной кристаллизации. Монокристаллические лопатки выращивают таким образом, чтобы их продольная ось совпадала с кристаллографическим направлением <001>. В структуре поперечного сечения литого монокристалла <001> можно наблюдать регулярное расположение «крестов», которые являются поперечным сечением дендритов (рис. 1).

При получении монокристаллов из ЖНС методом направленной кристаллизации в отливке возникает химическая и структурная неоднородность, обусловленная микросегрегацией легирующих элементов в пределах дендритной ячейки. Количественно микросегрегация характеризуется коэффициентом сегрегации [39]:

$$K_c = n(C_{м.д}/C_{о.д.п})^n, \quad (2)$$

где $C_{м.д}$ и $C_{о.д.п}$ – концентрации элемента в междендритных участках и осях дендритов первого порядка соответственно; $n = \pm 1$.

Тогда если $C_{м.д} > C_{о.д.п}$, то $n = +1$ и $K_c = (C_{м.д}/C_{о.д.п}) > 1$, а сегрегация считается «прямой»; если $C_{м.д} < C_{о.д.п}$, тогда $n = -1$ и $K_c = -(C_{о.д.п}/C_{м.д}) < -1$, то сегрегация считается «обратной».

В табл. 2 представлены типичные значения коэффициентов микросегрегации для монокристаллических отливок из ренийсодержащих ЖНС четвертого (ВЖМ4) и пятого (ВЖМ6) поколений [29]. Из данных табл. 2 следует, что легирующие элементы Ta и Al имеют $K_c > 1$, т. е. они обогащают междендритные области отливки. Другие легирующие элементы – W, Re и Co – показывают обратную сегрегацию ($K_c < -1$). Рений – наиболее эффективный упрочняющий легирующий

* Определение кристаллографической ориентации образцов проведено Н.А. Кузьминой.

** В экспериментах принимали участие О.Б. Тимофеева и Е.Б. Чабина.

*** Определение параметров решеток фаз проводили под руководством А.И. Самойлова.

*В экспериментах и обработке данных принимали участие К.К. Хвацкий и Ф.В. Юшакова.

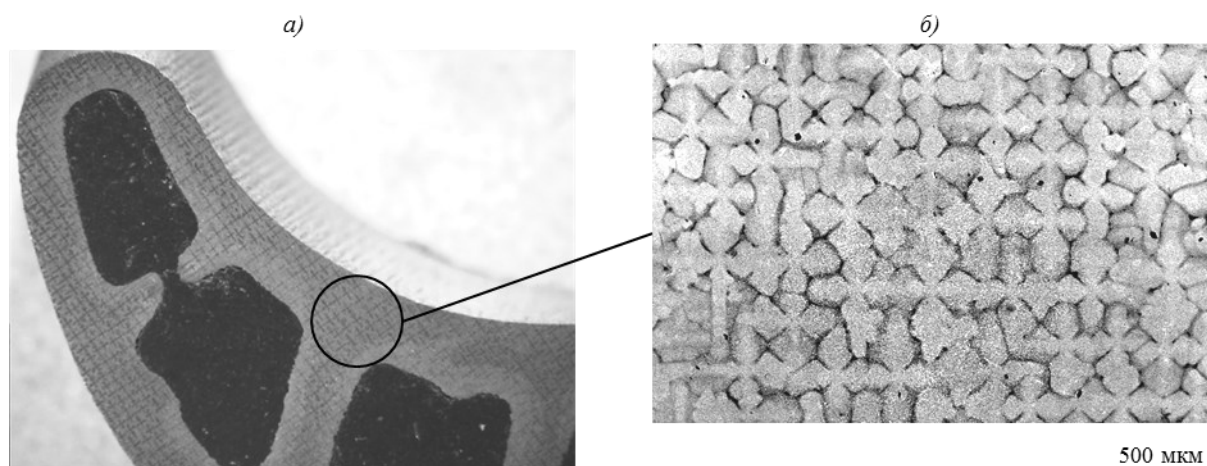


Рис. 1. Ростовая структура монокристалла $\langle 001 \rangle$ жаропрочного никелевого сплава:
 а – макроструктура поперечного сечения монокристаллической лопатки; б – дендритно-ячеистая микроструктура монокристалла ($\times 50$)

Таблица 2

Коэффициенты дендритной сегрегации легирующих элементов в сплавах ВЖМ4 и ВЖМ6 [29]

Сплав	$K_s = C_{м.д}/C_{о.д.п}$ для элементов							
	Cr	Mo	Al	W	Ta	Co	Re	Ru
ВЖМ4	-1,4	-1,3	1,4	-1,7	2,2	-1,4	-4,9	-1,3
ВЖМ6	1	1,2	1,3	-2	2,1	-1,3	-3,3	-1,1

элемент в монокристаллических ЖНС [19, 26, 29, 30] – значительно сегрегирует в оси дендритов ($K_s \approx -4$), рутений, также являющийся эффективным упрочняющим элементом [15–17], незначительно сегрегирует в процессе кристаллизации ($K_s = -1,1$). Закономерности микросегрегации легирующих элементов определяются видом поверхностей солидус и ликвидус на фазовых диаграммах состояния. Легирующий элемент, повышающий температуру солидус ЖНС, обогащает оси дендритов, иначе он концентрируется в междендритных областях. Экспериментально установлено (рис. 2) [18–20], что W и Re значительно повышают температуру солидус ЖНС, кобальт повышает ее незначительно; данные о влиянии рутения отсутствуют; все другие элементы (Al, Cr, Ta, Nb, Ti, V, Mo, Hf, Zr, C) понижают температуру солидус. Отмечено, что легирующие элементы Cr и Mo в сплаве ВЖМ4 [28] концентрируются в осях дендритов, выпадая из вышеуказанной общей закономерности, как элементы понижающие температуру солидус ЖНС. Причина такого аномального поведения этих двух элементов неизвестна.

Результатом дендритной сегрегации легирующих элементов (особенно рения) является структурная неоднородность литых монокристаллов ЖНС. В междендритных участках монокристаллов залегают выделения неравновесной эвтектики $\gamma' + \gamma$ (или перитектической γ' -фазы) в количестве $\sim 5\%$ (объемн.) (рис. 3, а). Размер и форма частиц γ' -фазы значительно различаются в дендритах и

междендритных областях (рис. 3, б, в), в последних – частицы γ' -фазы в 8–10 раз крупнее, чем в дендритах. Кроме того, образование ТПУ фаз [12], рост микропористости при гомогенизирующей термической обработке [39], неоднородность (γ/γ')-мисфита и дендритные напряжения [40] в монокристаллических отливках из ренийсодержащих сплавов также обусловлены дендритной сегрегацией.

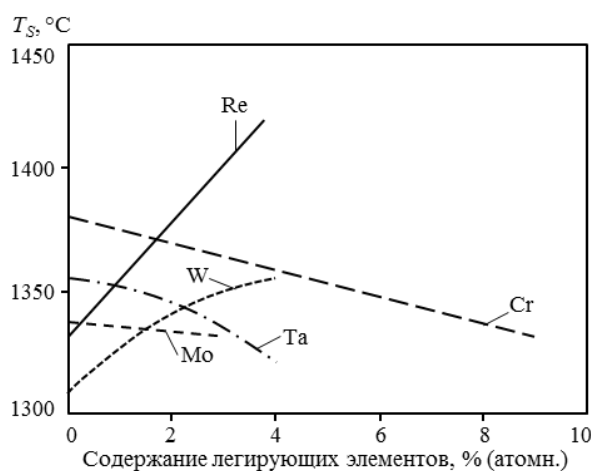


Рис. 2. Влияние содержания различных легирующих элементов на температуру солидус монокристаллических жаропрочных никелевых сплавов

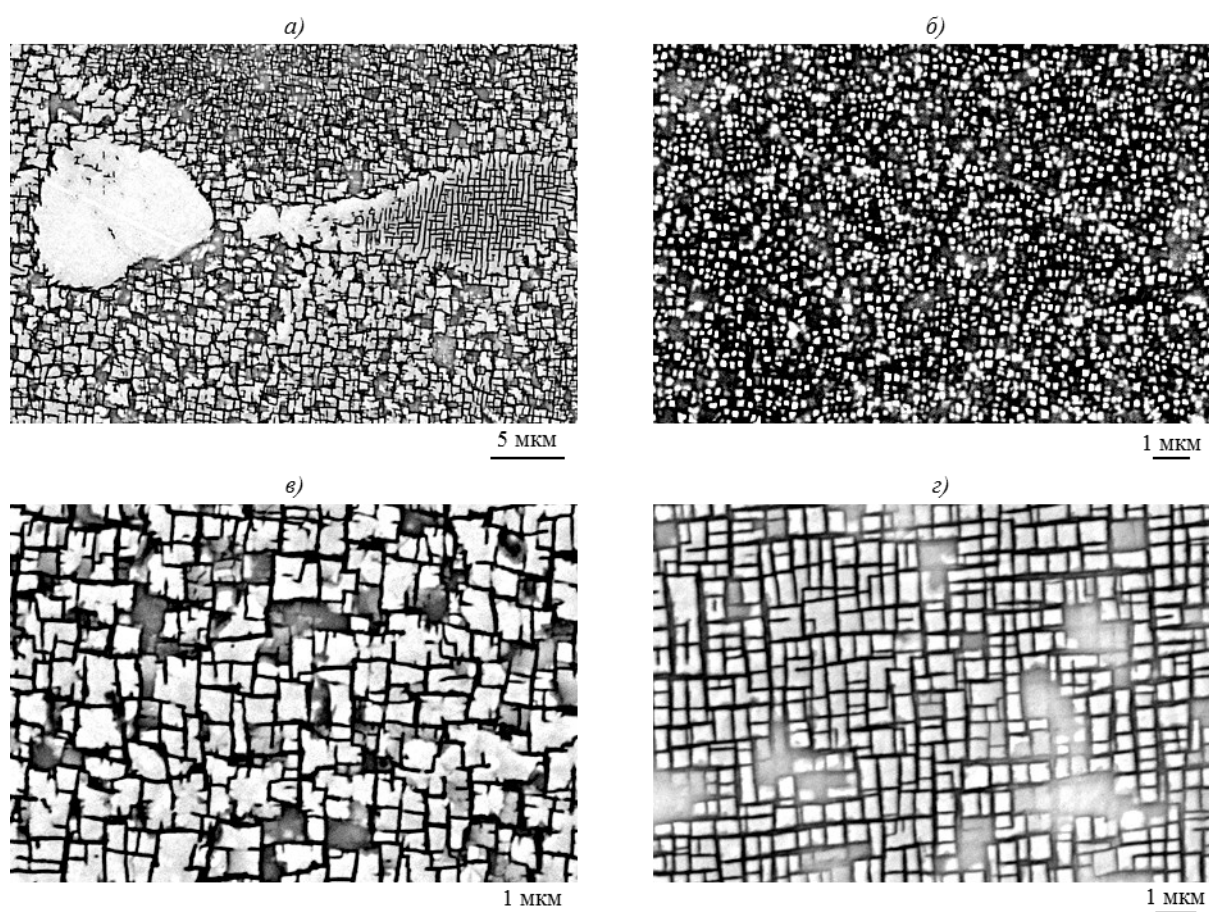


Рис. 3. Микроструктура ($a - \times 3500$; $b - \times 10000$) монокристаллического ренийсодержащего жаропрочного никелевого сплава после литья ($a-b$) и термической обработки (c):

a – частицы γ' -фазы в γ -матрице дендрита; b, c – эвтектика $\gamma+\gamma'$ (перитектическая γ' -фаза) (b) и частицы γ' -фазы в γ -матрице (c) междендритной области; d – (γ/γ')-микроструктура

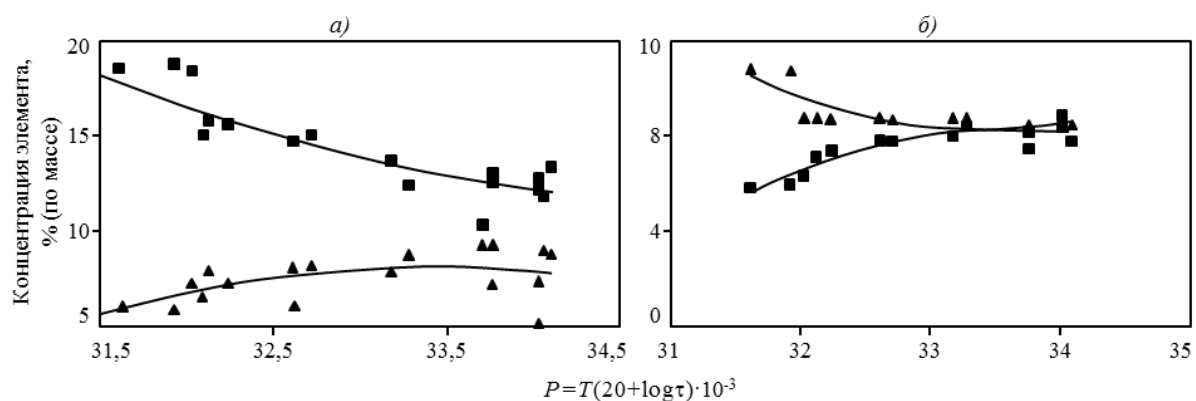


Рис. 4. Зависимость концентраций Re (a) и Ta (b) в дендритах первого порядка (■) и междендритных областях (▲) монокристалла из жаропрочного никелевого сплава с 9% Re и 8,8% Ta от параметра Ларсона–Миллера (P)

Для устранения дендритной сегрегации монокристаллические ЖНС подвергают высокотемпературной гомогенизирующей термической обработке [24]. Температура гомогенизации варьируется в интервале 1300–1350°C, длительность гомогенизации – от 6 до 20 ч в зависимости от концентрации в сплавах тугоплавких элементов (Re, W, Ta). При высокотемпературной гомогенизации сплава протекают два процесса: вначале растворяется неравновесная эвтектика $\gamma + \gamma'$ (перитектическая γ' -фаза), а затем происходит диффузионное выравнивание химического состава в пределах дендритных ячеек. Диффузионные процессы гомогенизации в зависимости от температуры и продолжительности, которые характеризуют кинетику процессов, могут быть представлены классическим параметром Ларсона–Миллера – $P = T(20 + \log \tau)$ (где T – температура гомогенизации, К; τ – время гомогенизации, ч). На рис. 4 представлены зависимости концентраций Re и Ta в дендритах первого порядка и междендритных областях монокристалла из жаропрочного никелевого сплава ЖС47, легированного 9% (по массе) Re и 8,8% (по массе) Ta, от параметра P [20, 24]. Из этих зависимостей следует, что в дендритах первого порядка и междендритных областях монокристалла концентрации Ta выравниваются при $P = 33 \cdot 10^3$, тогда как концентрации Re все еще существенно различаются при $P = 34 \cdot 10^3$. Следовательно, диффузионная подвижность Re в никелевой γ -матрице значительно меньше, чем Ta.

В результате гомогенизации и последующего двухступенчатого старения распределение частиц γ' -фазы в дендритах и междендритных областях приобретает псевдорегулярный характер, а огранка частиц становится близкой к кубической (см. рис. 3, з), размер частиц существенно выравнивается, хотя в междендритных областях они остаются несколько крупнее (0,5–0,6 мкм), чем в дендритах (0,3–0,4 мкм) из-за большего содержания в последних Re.

Коэффициенты распределения элементов между фазами

Наиболее показательными параметрами фазового состава монокристаллических ЖНС являются коэффициенты распределения легирующих элементов между данной γ' -фазой и равновесным с ней γ -твердым раствором $K_p = C_{\gamma'}/C_{\gamma}$ (где $C_{\gamma'}$, C_{γ} – концентрации легирующего элемента в γ' - и γ -фазах соответственно) [22, 23]. Легирующие элементы Al, Ti, Ta, Nb, Pt, Hf в ЖНС относятся к γ' -образующим и преимущественно растворяются в γ' -фазе ($K_p > 1$). Элементы Re, Ru, Co, Cr, Mo, W главным образом растворяются в γ -фазе, т. е. для них значение $K_p < 1$. Из всех элементов легирующего комплекса наибольшей растворимостью в γ -фазе и наименьшей – в γ' -фазе обладает Re, у

которого коэффициент распределения $K_p \approx 0,1$ (рис. 5) [21–23].

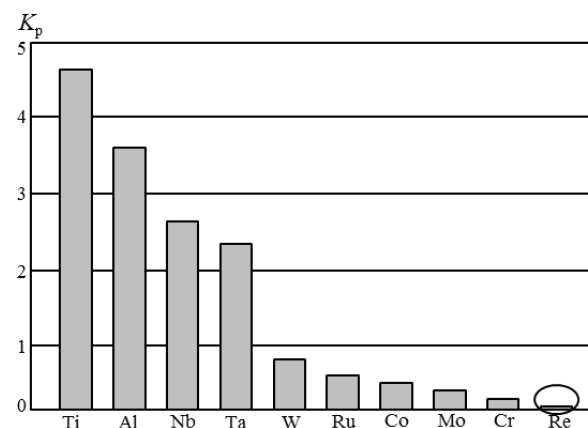


Рис. 5. Коэффициенты распределения легирующих элементов между γ' - и γ -фазами в монокристаллических жаропрочных никелевых сплавах

В монокристаллических ренийсодержащих ЖНС наблюдается интересная особенность распределения ряда легирующих элементов между γ' - и γ -фазами [22, 25, 26] в зависимости от концентрации рения. На рис. 6 приведены обобщенные экспериментальные данные по влиянию Re на коэффициенты распределения легирующих элементов между γ' - и γ -фазами в ЖНС различного химического состава. Видно, что под влиянием Re существенным образом изменяются коэффициенты распределения Ta и Al (значения K_p увеличиваются), Co и Re (значения K_p уменьшаются). Коэффициенты распределения других легирующих элементов (Cr, Mo, W) слабо зависят от концентрации рения. Следует обратить внимание на зависимость $K_{Ta} = f(\text{Re})$, из которой следует, что увеличение концентрации Re в сплаве приводит к вытеснению Ta из γ -твердого раствора в γ' -фазу. В результате повышения концентрации Ta в γ' -фазе, а Re – 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 γ' -фазе и, следовательно, уменьшении его (тантала) концентрации в γ -твердом растворе периоды кристаллической решетки этих фаз могут значительно изменяться, причем так, что период решетки γ' -фазы может стать равным или большим, чем у γ -фазы, а их размерное несоответствие (мисфит) приблизится к нулю или достигнет отрицательных значений. Вследствие этого в сплавах с повышенными концентрациями рения и тантала создаются условия для образования частиц γ' -фазы в неблагоприятной сфероидной форме, что приводит к понижению высокотемпературной длительной прочности монокристаллов ренийсодержащих ЖНС [22–26].

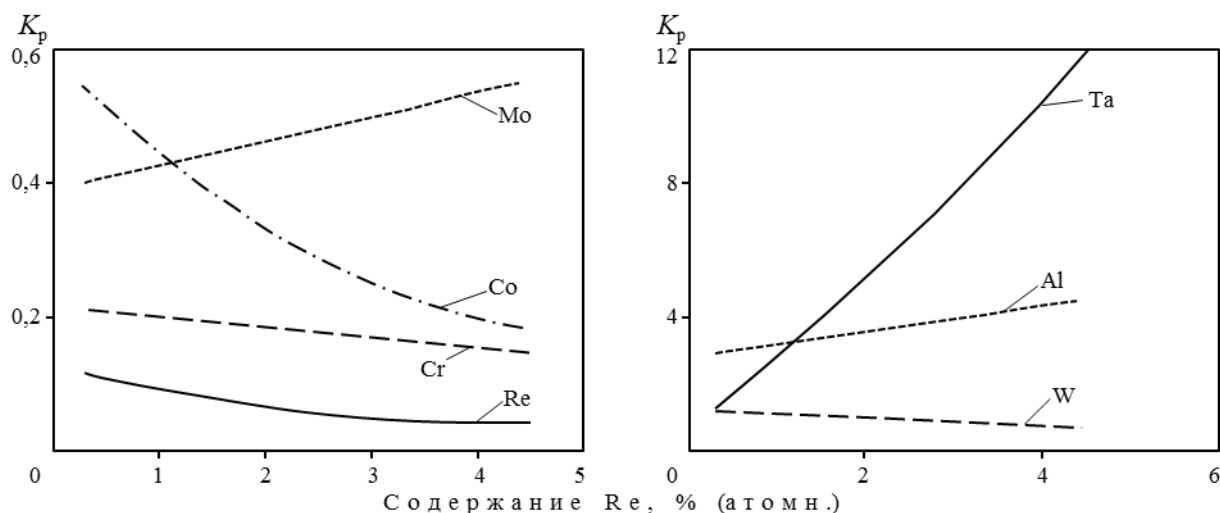


Рис. 6. Влияние рения на коэффициенты распределения легирующих элементов между γ' - и γ -фазами в монокристаллических жаропрочных никелевых сплавах

Таблица 3

Влияние легирующих элементов на периоды кристаллических решеток γ' - и γ -фаз в жаропрочных никелевых сплавах

Фаза	Величина параметра $(da/dC)_i \cdot 10^4$, нм/% (атомн.), для элементов									
	Al	Cr	Mo	W	Ta	Co	Nb	Ti	Re	Ru
γ	2,21	1,22	4,12	4,35	6,93	0,59	5,95	3,02	3,82	3,03
γ'	0	0,14	0,97	1,51	3,98	-0,02	2,75	1,49	-5,04	0,83

Периоды кристаллических решеток фаз

Для описания влияния легирующих элементов на периоды кристаллических решеток γ' - и γ -фаз используются параметры $(da/dC)_i$ (где da – изменение периода кристаллической решетки фазы при изменении концентрации i -го легирующего элемента на величину dC_i) – регрессионные коэффициенты Вегарда [23]. В работе [27] такие коэффициенты были рассчитаны на основе статистической обработки экспериментальных данных при рентгеновских исследованиях монокристаллических образцов ЖНС различного химического состава. Значения параметров $(da/dC)_i$ для γ' - и γ -фаз приведены в табл. 3.

Видно, что легирующие элементы располагаются в следующие ряды по степени их возрастающего (по абсолютной величине) влияния на периоды кристаллических решеток: Co, Cr, Al, Ti, Ru, Re, Mo, W, Nb, Ta – для γ -твердых растворов и Co, Cr, Mo, Ru, Ti, W, V, Nb, Ta, Re, Hf – для γ' -фазы. Причем влияние всех легирующих элементов на период кристаллической решетки γ' -фазы более слабое, чем γ -твердого раствора. Обращают на себя внимание отрицательные значения параметров $(da/dC)_{Co}$ и $(da/dC)_{Re}$ для γ' -фазы ЖНС. Причина такого аномального поведения этих двух элементов неизвестна.

Дисперсионное упрочнение частицами γ' -фазы обеспечивает длительное сохранение высокой температурной работоспособности монокристал-

лических ренийсодержащих ЖНС в широком интервале температур – вплоть до 1150°C [28, 29]. Следовательно, важная роль в сопротивлении высокотемпературной ползучести монокристаллических ЖНС принадлежит (наряду с объемной долей и размерами частиц γ' -фазы, физико-химическими и механическими свойствами γ - и γ' -фаз) таким структурно-фазовым параметрам ЖНС, как температура полного растворения γ' -фазы в γ -твердом растворе (солвус γ'), величина периодов кристаллических решеток γ -твердого раствора, γ' -фазы и их размерное несоответствие (γ/γ' -мисфит) [28]. В данной работе мисфит γ/γ' (Δa) рассчитывался по следующей формуле: $\Delta a = (a_\gamma - a_{\gamma'})/a_\gamma$, где a_γ и $a_{\gamma'}$ – периоды кристаллических решеток γ - и γ' -фаз соответственно [41].

Типичные значения температуры полного растворения γ' -фазы большинства монокристаллических ЖНС лежат в интервале 1270–1350°C, величина Δa при температуре 20°C составляет 0,1–0,2% при $a_\gamma > a_{\gamma'}$ [23, 28].

Величины a_γ и $a_{\gamma'}$ характеризуют степень твердорастворного упрочнения фаз и коррелируют с содержанием введенных легирующих добавок. В то же время параметр Δa определяет форму дисперсных частиц γ' -фазы в матричном γ -твердом растворе и, следовательно, обнаруживает связь со скоростью ползучести и другими высокотемпературными механическими свойствами монокристаллов ЖНС. При $\Delta a < 0$ частицы γ' -фазы имеют

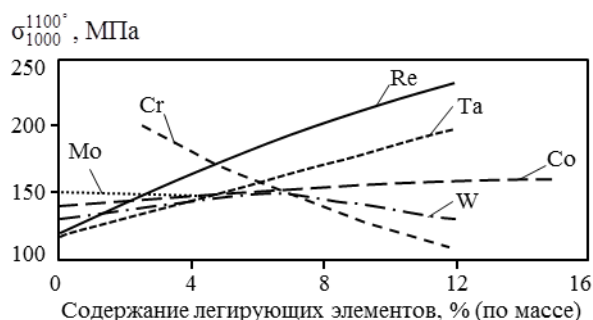


Рис. 7. Влияние различных легирующих элементов на длительную прочность монокристаллов с ориентацией $\langle 001 \rangle$ жаропрочных никелевых сплавов при температуре 1000°C на базе 1000 ч

дендритообразную морфологию, при $\Delta a=0$ – сферическую, а при наиболее часто встречающихся значениях $\Delta a=0,1-0,2\%$ – кубоидальную [30].

На практике наиболее жаропрочными оказываются сплавы с максимальными значениями периодов решеток рассматриваемых фаз, причем период решетки твердого раствора для обеспечения максимальной жаропрочности должен превышать таковой для сопряженной с ним γ' -фазы [41]. Отметим, что в работах [17, 28] при поиске композиций новых рений- и рутенийсодержащих ЖНС показано, что необходимым структурным фактором высокой жаропрочности в интервале температур 900–1100°C является (γ/γ') -мисфит, величина которого должна быть положительной ($a_{\gamma} > a_{\gamma'}$) и по крайней мере в 2–3 раза больше, чем у традиционно легированных монокристаллических ЖНС.

Длительная прочность

На рис. 7 представлены данные о влиянии содержания легирующих элементов на длительную прочность монокристаллов с ориентацией $\langle 001 \rangle$ из ЖНС [13, 29, 30]. Из представленных зависимостей и рассмотренных выше закономерностей следует, что рений является одним из наиболее эффективных легирующих элементов. При добавлении в сплав с 6% (по массе) Re рутения в количестве 4% (по массе) [17, 28] существенно увеличивается длительная прочность при высоких температурах и больших базах испытаний – на ~40–50°C (рис. 8).

В научно-технической литературе имеется недостаточная информация о физической природе положительного совместного влияния Re и Ru на повышение жаропрочности никелевых сплавов. Рений и рутений преимущественно распределяются в γ -твердом растворе ЖНС и имеют коэффициент распределения $K_p < 1$, т. е. $K_{Re} \approx 0,1$, а $K_{Ru} \approx 0,4$ (см. рис. 5). При этом рутений в высоко-

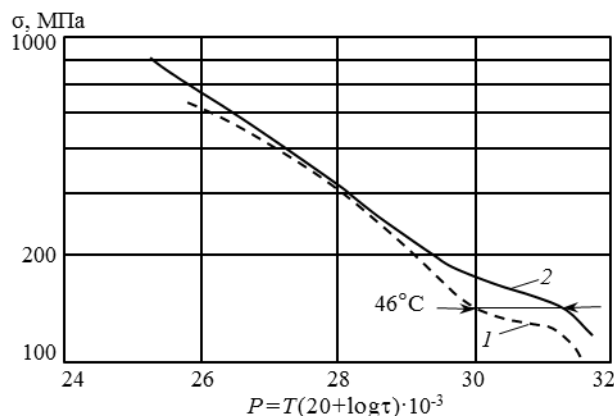


Рис. 8. Зависимость длительной прочности монокристаллических жаропрочных никелевых сплавов с 6% Re (CMSX-10) (1) и 6% Re+4% Ru (ВЖМ4) (2) от параметра Ларсона–Миллера (P)

рениевых ЖНС стабилизирует фазовый состав и снижает вероятность выделения ТПУ фаз. Преимущественное распределение Re и Ru в твердом растворе имеет два важных следствия [28].

Во-первых, легирование никелевого твердого раствора тугоплавкими элементами Re и Ru понижает скорость диффузионных процессов (Re повышает температуру солидуса), контролирующую высокотемпературную ползучесть монокристаллов ЖНС. Во-вторых, рений и рутений увеличивают период кристаллической решетки никелевого твердого раствора. В результате рений- и рутенийсодержащие сплавы имеют наибольший среди ЖНС (γ/γ') -мисфит, достигающий 0,4–0,6% [16, 17, 28–32]. Следовательно, легирование жаропрочных сплавов рением и рутением положительно влияет на (γ/γ') -мисфит – определяющий фактор длительной прочности и сопротивления ползучести монокристаллов ЖНС при высоких температурах. В результате монокристаллические высокорениевые ЖНС, легированные рутением, обладают повышенными характеристиками длительной прочности и отличаются повышенным температурным уровнем работоспособности: на ~50°C более высоким, чем у традиционно легированных жаропрочных сплавов [34, 42, 43].

Конструирование новых сплавов

В настоящее время в ВИАМ разработаны новые монокристаллические ренийсодержащие ЖНС – ВЖМ1, ВЖМ4, ВЖМ6 и ВЖМ8 – для изготовления турбинных лопаток авиационных двигателей [28–34]. Разработка этих сплавов проводилась с помощью метода компьютерного конструирования, в основу которого положены регрессионные уравнения (модели) типа «состав–свойство» для тех или иных характеристик материала – например, объемная доля частиц упрочняющей γ' -фазы, периоды кристаллических решеток γ - и γ' -фаз, температуры фазовых превраще-

Таблица 4

Особенности легирования и свойства монокристаллических жаропрочных никелевых сплавов [28–34]

Сплав	Содержание элементов, % (по массе)		Длительная прочность**, МПа, при температуре, °С				Плотность, г/см ³
	Re	Ru	900	1000	1100	1150	
ВЖМ1	9	—	585/450	330/215	165/95	—	9,09
ВЖМ4	6	4	575/410	305/200	170/120	125/—	8,87
ВЖМ6	6,3	5	595/435	315/220	180/130	130/—	8,92
NC-NG*	4	4	475/360	275/190	145/95	—	8,75
ЕРМ-102*	5,95	2	503/385	325/200	148/97	—	9,20
ТМС-162*	4,9	6	565/425	320/220	180/130	—	9,01

* Для сплавов NC-NG, ЕРМ-102, ТМС-162 приведены оценки длительной прочности, полученные обработкой соответствующих частных значений времени до разрушения при различных температурах и напряжениях, взятых из литературных источников.

** В числителе – за 100 ч, в знаменателе – за 1000 ч.

ний, плотность, механические свойства и т. д. [27]. Алгоритм компьютерного поиска композиций новых жаропрочных никелевых сплавов включает в себя расчет по соответствующим уравнениям регрессии в широком интервале температур и концентраций легирующих элементов фазового состава сплавов, их физико-химических, структурно-фазовых, жаропрочных и теплофизических характеристик, а также расчетную оценку фазовой нестабильности.

Поиск композиций новых жаропрочных сплавов проводился на базе никелевых систем Ni–Al–Cr–Mo–W–Ta–Co–Re (I) и Ni–Al–Cr–Mo–W–Ta–Co–Re–Ru (II) [21, 25, 26, 28–30, 32–35]. Для выбранных систем легирования сформулированные исходные условия конструирования сплавов включали заданные уровни жаропрочности ($\sigma_{100}^{1000} \geq 320$ МПа – для системы I, $\sigma_{1000}^{1100} \geq 120$ МПа – для системы II), плотности, (γ/γ')-мисфита, температур солидус и солвус γ' , а также других физико-химических, структурно-фазовых и технологических характеристик и параметров фазовой стабильности. Кроме того, дополнительно в искомые сплавы вводились микролегирующие редкоземельные элементы La, Ce, Nd и другие, являющиеся эффективными упрочнителями литейных жаропрочных сплавов [43].

На основе расчетов были определены композиции, обеспечивающие в своей системе легирования заданные условия конструирования для большинства оптимизирующих параметров и характеристик сплавов. Выбранные композиции сплавов (ВЖМ1 с 9,3% Re и плотностью 9,09 г/см³, ВЖМ4 с 6% Re+4% Ru и плотностью 8,87 г/см³, ВЖМ6 с 6,3% Re+5% Ru и плотностью 8,92 г/см³) выплавляли в вакуумной индукционной печи. Из выплавленных сплавов затем получали методом высокоградиентной направленной кристаллизации на установке УВНК-9 цилиндрические отливки монокристаллов с ориентацией, близкой к кристаллографическому направлению $\langle 001 \rangle$, а затем проводили экспериментальные исследования. С целью достижения максимальной жаропрочности монокристаллы сплавов под-

вергали термической обработке – длительной гомогенизации в интервале температур 1285–1335°C и двухступенчатому старению при температурах 1130 и 870°C.

Для определения характеристик длительной прочности сконструированных сплавов ВЖМ1, ВЖМ4 и ВЖМ6 проводили высокотемпературные механические испытания монокристаллических образцов в термически обработанном состоянии. Обработка результатов испытаний на длительную прочность осуществлялась по уравнению (1).

С использованием полученных регрессионных уравнений $\tau_p = f(T, \sigma)$ рассчитывали кривые длительной прочности, по которым были определены средние значения пределов длительной прочности σ_{τ}^T сплавов при температурах 900, 1000 и 1100°C и базах испытаний 100 и 1000 ч. Полученные значения этих характеристик приведены в табл. 4. Для сравнения в табл. 4 представлены аналогичные характеристики длительной прочности некоторых зарубежных монокристаллических ЖНС.

Полученные результаты по длительной прочности свидетельствуют о преимуществе высококремнистого сплава ВЖМ1 при температурах 900 и 1000°C перед рений-рутенийсодержащими сплавами. Однако это преимущество сплав ВЖМ1 утрачивает при температуре 1100°C (см. табл. 4). При этом разница в значениях длительной прочности этих сплавов возрастает с увеличением базы испытаний при этой температуре и объясняется более высокой фазовой стабильностью легированных рутением сплавов ВЖМ4 и ВЖМ6.

В процессе высокотемпературной ползучести структурно-фазовое состояние сплавов претерпевает существенную эволюцию. В результате анизотропной коагуляции исходные кубовидные частицы γ' -фазы (см. рис. 3, *з*) срачиваются в пластины, ориентированные перпендикулярно к оси приложенного напряжения, образуя так называемую рафт-структуру γ' -фазы (рис. 9, *а*). Затем эта рафт-структура огрубляется (с растворением γ' -фазы и соответствующим увеличением объем-

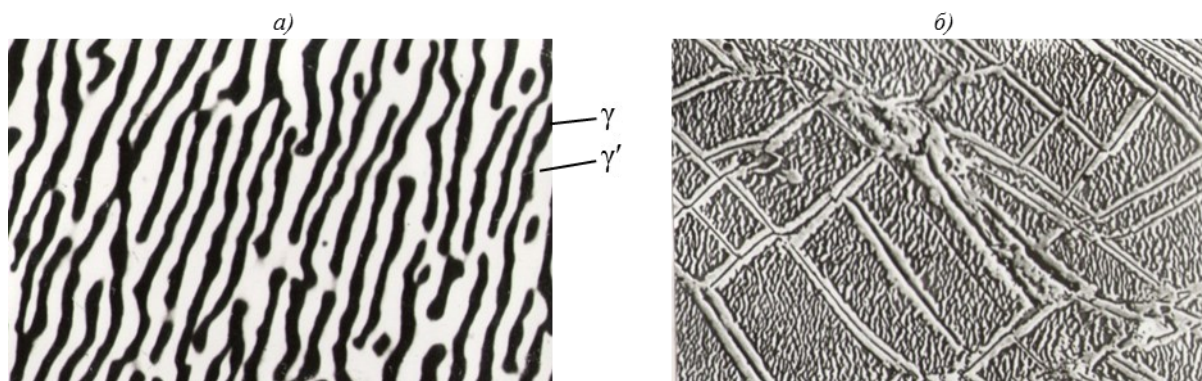


Рис. 9. Микроструктура ($a - \times 10000$; $b - \times 1000$) монокристаллического жаропрочного никелевого сплава ВЖМ1 с 9% Re после высокотемпературных испытаний на длительную прочность [36]:

a – рафт-структура γ' -фазы (белые пластины, при 1000°C , $\sigma=250$ МПа и $\tau=646$ ч); b – высокорениевая ГЦК фаза (черные пластины в оболочке из γ' -фазы, при 1100°C , $\sigma=120$ МПа и $\tau=475$ ч)

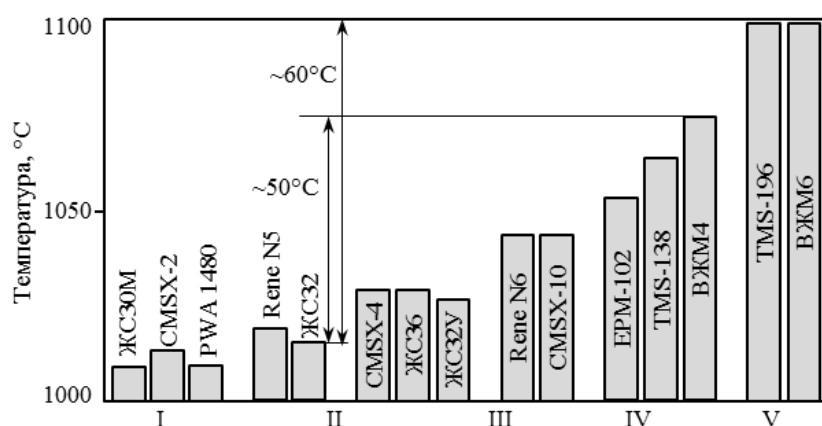


Рис. 10. Температурная работоспособность ($\sigma=137$ МПа, $\tau=1000$ ч) монокристаллических жаропрочных никелевых сплавов. Содержание рения и рутения в сплавах I–V поколений равно соответственно [42, 44], % (по массе): 0 Re; 2–4 Re; 5–6 Re; 5–6 Re (2–4 Ru); 5–6 Re (5–6 Ru)

ной доли γ -фазы). В случае сплава ВЖМ1 образуется новая пластинчатая фаза, обогащенная до 20–30% (атомн.) рением (рис. 9, б) [36]. Рентгеноструктурный анализ показал, что новая пластинчатая фаза имеет ГЦК решетку (структурный тип A1) с периодом 0,361 нм, тогда как периоды решеток матричных γ' - и γ -фаз находятся в пределах 0,358–0,359 нм. При этом, несмотря на образование в структуре достаточно большого количества пластинчатой фазы, длительная пластичность монокристаллов сплава сохраняется на высоком уровне. Структурные и фазовые превращения в сплаве ВЖМ4 протекают при температуре 1100°C с меньшей скоростью, чем в сплаве ВЖМ1 [25, 35].

Таким образом, представленные результаты исследований позволяют заключить, что сконструированные монокристаллические рений- и рутенийсодержащие жаропрочные никелевые сплавы обладают достаточно высокой структурно-

фазовой стабильностью и имеют температурный уровень работоспособности на $50\text{--}60^\circ\text{C}$ выше, чем наиболее жаропрочные промышленные ренийсодержащие ЖНС второго поколения (рис. 10).

Заключение

Проведен анализ влияния введения до 12% Re на микроструктуру, фазовый состав и свойства монокристаллических жаропрочных никелевых сплавов, предназначенных для литья рабочих лопаток турбин перспективных авиационных двигателей. Установлено, что Re более эффективно по сравнению другими тугоплавкими элементами (W, Ta, Mo и Cr) повышает длительную прочность ЖНС; введение до 6% Ru повышает фазовую стабильность высокорениевых ЖНС и увеличивает их температурную работоспособность.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года //Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 7–17.
2. Каблов Е.Н., Толорай В.Н. ВИАМ – основоположник отечественной технологии литья монокристаллических турбинных лопаток ГТД и ГТУ //Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 105–117.
3. Каблов Е.Н., Герасимов В.В., Висик Е.М. Технологические особенности получения монокристаллических образцов и турбинных лопаток из высокоренимых жаропрочных сплавов на установках УВНК-9 и ВИАМ-1790 /В сб.: Литейные жаропрочные сплавы. Эффект С.Т. Кишкина. М.: Наука. 2006. С. 185–193.
4. Каблов Е.Н., Бондаренко Ю.А., Сурова В.А. Особенности высокоградиентной направленной кристаллизации и оборудование для литья монокристаллических образцов и турбинных лопаток из жаропрочных сплавов, содержащих рений /В сб.: Литейные жаропрочные сплавы. Эффект С.Т. Кишкина. М.: Наука. 2006. С. 194–205.
5. Толорай В.Н., Демонис И.М., Остроухова Г.А. Формирование монокристаллической структуры литых крупногабаритных турбинных лопаток ГТД и ГТУ на установках высокоградиентной направленной кристаллизации //МТМ. 2011. №1 (667). С. 25–33.
6. Каблов Е.Н., Бондаренко Ю.А., Каблов Д.Е. Особенности структуры и жаропрочных свойств монокристаллов <001> высокоренимого никелевого жаропрочного сплава, полученного в условиях высокоградиентной направленной кристаллизации //Авиационные материалы и технологии. 2011. №4. С. 25–31.
7. Толорай В.Н., Каблов Е.Н., Демонис И.М. Технология получения монокристаллических отливок турбинных лопаток ГТД заданной кристаллографической ориентации из ренийсодержащих жаропрочных сплавов /В сб.: Авиационные материалы и технологии. Вып. Высокоренимые жаропрочные сплавы, технология и оборудование для производства сплавов и литья монокристаллических турбинных лопаток ГТД. М.: ВИАМ. 2004. С. 133–146.
8. Шалин Р.Е., Светлов И.Л., Качанов Е.Б., Толорай В.Н., Гаврилин О.С. Монокристаллы никелевых жаропрочных сплавов. М.: Машиностроение. 1997. 336 с.
9. Ножницкий Ю.А., Голубовский Е.Р. Обеспечение прочностной надежности монокристаллических рабочих лопаток высокотемпературных турбин перспективных ГТД /В сб.: Научные идеи С.Т. Кишкина и современное материаловедение: труды Международной научно-технической конференции. М.: ВИАМ. 2006. С. 65–71.
10. Каблов Е.Н. Монокристаллические лопатки для перспективных газотурбинных двигателей /В сб.: Горный. Информационно-аналитический бюллетень. М.: Изд-во Моск. государственного горного университета. 2005. С. 159–171.
11. Каблов Е.Н., Мубояджян С.А. Жаростойкие и теплозащитные покрытия для лопаток турбины высокого давления перспективных ГТД //Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 60–70.
12. Darolia R., Lahrman D.F., Field R.F. Formation of topologically closed packed phases in nickel base single crystal superalloys /In: Superalloys–1988. Warrendale-Pa: Minerals, Metals & Materials Society. 1988. P. 255–264.
13. Каблов Е.Н., Петрушин Н.В., Бронфин М.Б., Алексеев А.А. Особенности монокристаллических жаропрочных никелевых сплавов, легированных рением //Металлы. 2006. №5. С. 47–57.
14. Caron P. High γ' solvus new generation nickel-based superalloys for single crystal turbine blade application /In: Superalloys–2000. Pennsylvania: Minerals, Metals & Materials Society. 2000. P. 737–746.
15. Walston S., Cetel A., MacKay R., O'Hara K., Duhl D., Dreshfield R. Joint development of a fourth generation single crystal superalloy /In: Superalloys–2004. Pennsylvania: Minerals, Metals & Materials Society. 2004. P. 15–24.
16. Koizumi Y., Kobayashi T., Yokokawa T., Zhang J., Osawa M., Harada H., Aoki Y., Arai M. Development of next-generation Ni-base single crystal superalloys /In: Superalloys–2004. Pennsylvania: Minerals, Metals & Materials Society. 2004. P. 35–43.
17. Каблов Е.Н., Светлов И.Л., Петрушин Н.В. Никелевые жаропрочные сплавы, легированные рутением /В сб.: Литейные жаропрочные сплавы. Эффект С.Т. Кишкина. М.: Наука. 2006. С. 172–184.
18. Каблов Е.Н., Светлов И.Л., Петрушин Н.В. Никелевые жаропрочные сплавы для литья лопаток с направленной и монокристаллической структурой //Материаловедение. 1997. №4. С. 32–38; №5. С. 14–17.
19. Каблов Е.Н., Петрушин Н.В., Василенок Л.Б., Морозова Г.И. Рений в жаропрочных никелевых сплавах для лопаток газовых турбин //Материаловедение. 2000. №2. С. 23–29; №3. С. 38–43.
20. Epishin A.I., Svetlov I.L., Petrushin N.V., Loshchin Yu.V., Link T. Segregation in Single-Crystal Nickel-Base Superalloys //Defect and Diffusion Forum. 2011. V. 309–310. P. 121–126.
21. Kablov E.N., Petrushin N.V. Physicochemical and technological features of creating metal-based high-superalloys //Pure Appl. Chem. 2004. V. 76. №9. P. 1679–1689.
22. Каблов Е.Н., Петрушин Н.В., Морозова Г.И., Светлов И.Л. Физико-химические факторы жаропрочности никелевых сплавов, содержащих рений /В сб.: Литейные жаропрочные сплавы. Эффект С.Т. Кишкина. М.: Наука. 2006. С. 116–130.
23. Петрушин Н.В., Светлов И.Л. Физико-химические и структурные характеристики жаропрочных никелевых сплавов //Металлы. 2001. №2. С. 63–73.
24. Петрушин Н.В., Бронфин М.Б., Каблов Е.Н., Хацинская И.М., Чабина Е.Б., Рощина И.Н., Тимофеева О.Б. Особенности структурно-фазовых превра-

- щений при термической обработке монокристаллов высокорениевых жаропрочных никелевых сплавов /В сб.: Авиационные материалы и технологии. Вып. Высокореиновые жаропрочные сплавы, технология и оборудование для производства сплавов и литья монокристаллических турбинных лопаток ГТД. М.: ВИАМ. 2004. С. 57–67.
25. Petrushin N.V., Svetlov I.L., Samoylov A.I., Morozova G.I. Physicochemical properties and creep strength of a single crystal of nickel-base superalloy containing rhenium and ruthenium //Intern. J. Materials Research (formerly Z. Metallkd.). 2010. V. 101. №5. P. 594–600.
26. Каблов Е.Н., Петрушин Н.В., Светлов И.Л., Демонис И.М. Никелевые литейные жаропрочные сплавы нового поколения //Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 36–52.
27. Каблов Е.Н., Петрушин Н.В. Компьютерный метод конструирования литейных жаропрочных никелевых сплавов /В сб.: Литейные жаропрочные сплавы. Эффект С.Т. Кишкина. М.: Наука. 2006. С. 56–78.
28. Каблов Е.Н., Петрушин Н.В., Светлов И.Л. Компьютерное конструирование жаропрочного никелевого сплава IV поколения для монокристаллических лопаток газовых турбин /В сб.: Литейные жаропрочные сплавы. Эффект С.Т. Кишкина. М.: Наука. 2006. С. 98–115.
29. Петрушин Н.В., Светлов И.Л., Оспенникова О.Г. Литейные жаропрочные никелевые сплавы //Все материалы. Энциклопедический справочник. 2012. №5. С. 15–19; №6. С. 16–21.
30. Каблов Е.Н., Петрушин Н.В., Светлов И.Л., Демонис И.М. Литейные жаропрочные никелевые сплавы для перспективных авиационных ГТД //Технология легких сплавов. 2007. №2. С. 6–16.
31. Петрушин Н.В., Светлов И.Л., Самойлов А.И., Тимофеева О.Б., Чабина Е.Б. Высокотемпературные фазовые и структурные превращения в монокристаллах рений- и рутенийсодержащего жаропрочного никелевого сплава //Материаловедение. 2008. №10 (139). С. 13–18; №11 (140). С. 26–31.
32. Петрушин Н.В., Елютин Е.С., Назаркин Р.М., Колодочкина В.Г., Фесенко Т.В. Структура и свойства монокристаллов жаропрочного никелевого сплава, содержащего рений и рутений //Металлургия машиностроения. 2013. №1. С. 12–18.
33. Каблов Е.Н., Петрушин Н.В., Сидоров В.В., Демонис И.М. Разработка монокристаллических высокорениевых жаропрочных никелевых сплавов методом компьютерного конструирования /В сб.: Литейные жаропрочные сплавы. Эффект С.Т. Кишкина. М.: Наука. 2006. С. 79–97.
34. Каблов Е.Н., Петрушин Н.В., Светлов И.Л. Современные литейные никелевые жаропрочные сплавы /В сб.: Научные идеи С.Т. Кишкина и современное материаловедение: труды Международной научно-технической конференции. М.: ВИАМ. 2006. С. 39–55.
35. Петрушин Н.В., Елютин Е.С., Чабина Е.Б., Тимофеева О.Б. О фазовых и структурных превращениях в жаропрочных ренийсодержащих сплавах монокристаллического строения //Литейное производство. 2008. №7. С. 2–6.
36. Морозова Г.И., Тимофеева О.Б., Петрушин Н.В. Особенности структуры и фазового состава высокорениевого никелевого жаропрочного сплава //МиТОМ. 2009. №2. С. 10–16.
37. Светлов И.Л., Петрушин Н.В., Голубовский Е.Р., Хвацкий К.К., Щеголев Д.В., Елютин Е.С. Механические свойства монокристаллов никелевого жаропрочного сплава //Деформация и разрушение материалов. 2008. №11. С. 26–35.
38. Каблов Е.Н., Голубовский Е.Р. Жаропрочность никелевых сплавов. М.: Машиностроение. 1998. 464 с.
39. Епишин А.И., Линк Т. Пористость в монокристаллах никелевых жаропрочных сплавов //Металлы. 2005. №6. С. 85–93.
40. Епишин А.И., Линк Т., Брюкнер У., Феделих Б. Остаточные напряжения в дендритной структуре монокристаллов никелевых жаропрочных сплавов //Физика металлов и материаловедение. 2005. Т. 100. №2. С. 104–112.
41. Самойлов А.И., Каблов Е.Н., Петрушин Н.В., Рошина И.Н. Размерное несоответствие кристаллических решеток γ - и γ' -фаз в никелевых ренийсодержащих жаропрочных сплавах /В сб.: Литейные жаропрочные сплавы. Эффект С.Т. Кишкина. М.: Наука. 2006. С. 131–141.
42. Harada H. Development of superalloys for 1700°C ultra-efficient gas turbines /Proc. 9-th Liege conf. «Materials for Advanced Power Engineering–2010». Liège: University of Liège. 2010. P. 604–614.
43. Kablov E.N., Petrushin N.V., Demonis I.M. Materials and Technologies for New Generation Aeroengines /Proc. 4-th European conference for Aerospace Sciences. SPb. 2011 (CD-ROM).
44. Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Вершков А.В. Редкие металлы и редкоземельные элементы – материалы современных и будущих высоких технологий //Труды ВИАМ. 2013. №2. Ст. 01 (viam-works.ru).