

*В.В. Сидоров, Н.В. Петрушин,
А.В. Макеев, Е.Б. Чабина, Н.А. Калмыкова*

ВЛИЯНИЕ ЛАНТАНА И ИТТРИЯ НА ЖАРСТОЙКОСТЬ МОНОКРИСТАЛЛОВ ИЗ ЖАРОПРОЧНЫХ ВЫСОКОРЕНИЕВЫХ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ

В связи с постоянным ростом температуры газа перед турбиной авиационных ГТД и увеличением ресурса их работы, одной из основных характеристик литейных жаропрочных сплавов, наряду с длительной и усталостной прочностью, становится жаростойкость – сопротивление газовой коррозии при высоких температурах.

Жаростойкость является весьма важной эксплуатационной характеристикой турбинных лопаток. По мнению ряда конструкторов ГТД, повышенная окисляемость лопаток турбины является определяющим фактором, сдерживающим повышение ресурса авиационных двигателей [1].

Для защиты лопаток от окисления широко используются различные алюминидные покрытия, которые могут длительно работать в качестве эффективного барьера на пути окислительной среды. Однако, несмотря на высокие защитные свойства таких покрытий, в случае их механического повреждения (скол, истирание, трещина) локальные участки поверхности лопатки будут подвергаться прямому воздействию окислительной среды. Следовательно, с поверхности лопаток будет происходить «выгорание» легирующих элементов, что в конечном счете приведет к снижению надежности и ресурса их работы.

Поэтому наряду с применением защитных покрытий необходимо стремиться обеспечить высокую жаростойкость материала лопатки, что гарантирует сохранение работоспособности лопаток даже в случае повреждения нанесенного на них покрытия.

В настоящее время разработана и применяется большая группа литейных жаропрочных никелевых сплавов, специально легированных для монокристаллического литья и содержащих в своем составе рений [2]. Его концентрация в монокристаллических сплавах второго поколения составляет 2–4%, а в сплавах третьего поколения достигает 5–6%. Развитие этого направления в ВИАМ привело к разработке жаропрочных сплавов, в которых концентрация рения увеличена до 9–12% [3]. Было установлено, что из всех легирующих элементов рений наиболее эффективно повышает жаропрочные свойства никелевых сплавов. Вследствие высокой растворимости в никеле рений, концентрируясь в γ -твердом растворе (коэффициент распределения рения между γ' - и γ -фазами $K_{Re} \leq 0,1$), тормозит все диффузионные процессы, протекающие при высоких температурах, и, следовательно, понижает скорость разупрочнения никелевых сплавов. Монокристаллические ренийсодержащие жаропрочные никелевые сплавы обладают наивысшей жаропрочностью (табл. 1).

При анализе химических составов монокристаллических жаропрочных сплавов [2] обращает на себя внимание, что высокорениевые сплавы содержат пониженное количество хрома (см. табл. 1). Известно, что жаропрочные сплавы с низким содержанием хрома имеют недостаточное сопротивление высокотемпературному окислению. Тем не менее для достижения высоких показателей жаропрочности, которые обеспечиваются легированием рением, следует уменьшать в ренийсодержащих сплавах содержание хрома. По мнению разработчиков жаропрочных сплавов, это необходимо, во-первых, для стабилизации фазового состава (снижения вероятности образования ТПУ фаз) и,

во-вторых, для повышения температуры полного растворения упрочняющих частиц γ' -фазы, и следовательно температурного уровня жаропрочности.

Таблица 1

**Химический состав и некоторые характеристики
монокристаллов с ориентацией <001> из жаропрочных никелевых сплавов**

Сплав	Содержание элементов, % (по массе)									Плотность, г/см ³	$\sigma_{100}^{1000^*}$, МПа
	Cr	Ti	Mo	W	Re	Ta	Al	Co	Другие		
I поколение											
ЖС40	6,1	–	4,0	6,9	–	7,0	5,6	0,5	0,02Y; 0,02Ce; 0,02La; 0,2Nb	8,80	236
PWA-1480	10,0	1,5	–	4,0	–	12,0	5,0	5,0	–	8,70	221
CMSX-2	8,0	1,0	0,6	8,0	–	6,0	5,6	5,0	–	8,56	214
II поколение											
ЖС36	4,0	1,1	1,6	11,0	2,0	–	5,8	7,0	1,1Nb	8,724	237
CMSX-4	6,5	1,0	0,6	6,0	3,0	6,5	5,6	9,0	0,1Hf	8,70	244
Rene N5	7,0	–	2,0	5,0	3,0	7,0	6,2	8,0	0,05C; 0,004B	8,63	227
SMP14	4,8	–	1,0	7,6	3,9	7,2	5,4	8,1	1,4Nb	9,06*	263
PWA-1484	5,0	–	2,0	6,0	3,0	8,7	5,6	10,0	0,1Hf	8,95	259
III поколение											
Rene N6	4,2	–	1,4	6,0	5,4	7,2	5,75	12,5	0,05C; 0,004B; 0,01Y; 0,15Hf	8,97	264
CMSX-10	2,0	0,2	0,4	5,0	6,0	8,0	5,7	3,0	0,1Nb; 0,03Hf	9,05	288
TMS-75	3,0	–	2,0	6,0	5,0	6,0	6,0	12,0	0,1Hf	8,90*	297

* Расчет по методу [4].

Среди легирующих элементов, позволяющих повысить жаростойкость никелевых сплавов, особое место занимают некоторые редкоземельные металлы (РЗМ), и в первую очередь иттрий [5, 6].

В связи с изложенным обозначилась цель данной работы – экспериментально исследовать влияние лантана и иттрия на сопротивление высокотемпературному окислению жаропрочных никелевых сплавов, легированных рением. Объектами изучения являлись литые монокристаллы ориентации <001> из жаропрочного высокорениевого никелевого сплава ЖС47 системы Ni–Cr–Mo–W–Re–Ta–Co–Al. Состав сплава приведен в табл. 2 [7].

Таблица 2

Содержание основных легирующих элементов (% по массе) в сплаве ЖС47

Al	Cr	Mo	W	Ta	Co	Re	Ni
5,5–6,2	2,0–3,0	1,6–2,4	0,1–1,8	7,8–10,0	9,5–12,0	7,8–10,0	Основа

Сплав ЖС47 выплавляли в вакуумной индукционной печи и заливали в медный кокиль с внутренним диаметром 50 мм. Было выплавлено три плавки сплава одного и того же химического состава по основным легирующим элементам: плавка без присадки РЗМ, плавка с присадкой иттрия и плавка с присадкой лантана. Полученные слитки сплава после механической обработки переплавляли методом направленной кристаллизации на затравках на опытной установке ВИАМ-1790 и выращивали монокристаллические заготовки с кристаллографической ориентацией $\langle 001 \rangle^*$. Затем из этих заготовок были изготовлены микрошлифы для анализа микроструктуры монокристаллов и специальные образцы (диаметр 10 мм, длина 15 мм) для определения характеристик их жаростойкости.

В работе исследование влияния микролегирования лантаном и иттрием на жаростойкость монокристаллов из сплава ЖС47 проводили методом периодического взвешивания на аналитических весах (точность 0,0001 г) образцов через каждые 160–170 ч окисления в воздушной атмосфере при температуре 1100°C с последующим их охлаждением в печи до комнатной температуры. Максимальная длительность окисления 670 ч, число циклов «нагрев–охлаждение»: 4. Результаты испытаний оценивали по привесу на единицу первоначальной поверхности образца и по скорости окисления.

Фазовый состав окалины определяли методом рентгеноструктурного фазового анализа с использованием дифрактометра D/MAX-2500 японской фирмы «Rigaku». Во всех случаях съемка проводилась на медном монохроматическом излучении в интервале углов 2θ от 5 до 70 град. Интерпретацию полученных результатов выполняли при помощи компьютерных программ Phan (Россия) и Jade (USA, компания MDI). Для идентификации фаз применялись полученные ранее данные, а также использовались возможности компьютерной базы данных с учетом состава сплавов.

Химический состав фаз в измененном слое образцов сплава после испытаний на жаростойкость определяли методом количественного локального микрорентгеноспектрального анализа (МРСА) на установке Superprobe-733 (Япония, фирма «Joel»). Исследовали нетравленные микрошлифы в специальном режиме работы установки, при котором контраст изображения, формируемого обратно отраженными электронами, создается за счет разницы средней атомной массы анализируемых областей (фаз). На фотографиях, выполненных в этом режиме, более светлыми выглядят области, средняя атомная масса которых больше.

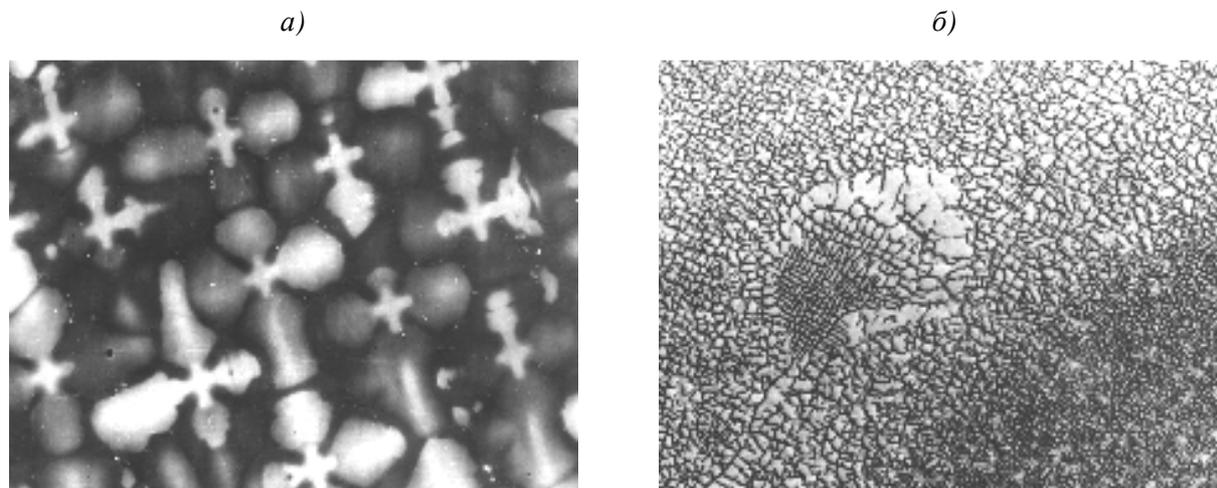


Рис. 1. Структура ($a - \times 100$, $b - \times 2500$) литого монокристалла ориентации $\langle 001 \rangle$ из сплава ЖС47 (поперечное сечение):

a – дендритно-ячеистая микроструктура; b – частицы γ -фазы в матрице γ -твердого раствора

После направленной кристаллизации ростовая структура сплава ЖС47 в полученных монокристаллических отливках имеет типичное дендритно-ячеистое строение (рис. 1, а).

Микроструктура полученных монокристаллов сплава также типична (рис. 1, б) и состоит из матричной γ -фазы – ГЦК неупорядоченный никелевый твердый раствор – и

* Отливка монокристаллов проводилась под руководством В.В. Герасимова.

γ' -фазы – ГЦК упорядоченный твердый раствор на основе интерметаллического соединения Ni_3Al . В свою очередь γ' -фаза состоит из высокодисперсных частиц, образовавшихся при распаде пересыщенного γ -твердого раствора в процессе охлаждения с температур ниже γ' -солвус ($\sim 1320^\circ C$), и крупных частиц γ' -эвтектической фазы, образовавшихся в конце кристаллизации остатков жидкости междендритных областей в виде структурной составляющей эвтектических колоний $(\gamma+\gamma')_{эвт}$.

Результаты экспериментов по определению характеристик жаростойкости сплава ЖС47 при $1100^\circ C$ за 670 ч приведены в табл. 3, а на рис. 2 представлены кинетические кривые его окисления.

Таблица 3

Характеристики жаростойкости образцов сплава ЖС47 при $1100^\circ C$ за 670 ч

Плавка сплава	Масса образца до испытаний, г	Масса образца с окалиной после испытаний, г	Площадь образца, m^2	Удельный привес массы образца q , $г/м^2$
Без РЗМ	26,6540	26,6848	$7,988 \cdot 10^{-4}$	38,5578
	30,9110	30,9606	$7,983 \cdot 10^{-4}$	62,5078
С добавкой La	30,4070	30,4205	$7,971 \cdot 10^{-4}$	16,9364
	27,9258	27,9380	$7,919 \cdot 10^{-4}$	15,4060
С добавкой Y	29,1763	29,1935	$8,045 \cdot 10^{-4}$	21,3797
	27,8433	27,8562	$7,980 \cdot 10^{-4}$	16,1654
	29,3562	29,3678	$7,947 \cdot 10^{-4}$	14,5967

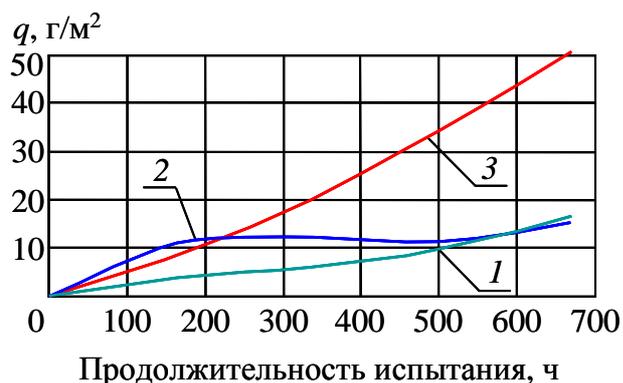


Рис. 2. Кинетика окисления на воздухе при температуре $1100^\circ C$ монокристаллического сплава ЖС47 с добавками Y (1), La (2) и без добавок РЗМ (3)

Приведенные данные показывают, что микролегирование сплава ЖС47 лантаном и иттрием позволяет существенно улучшить его жаростойкость: величина удельного изменения массы образцов сплава без РЗМ значительно больше, чем таковая для сплава с добавками лантана и иттрия. При этом из результатов исследования кинетики окисления следует, что степень защитного влияния иттрия на первых стадиях окисления (до ~ 500 ч) выше, чем лантана, однако при больших базах испытаний скорость

окисления образцов сплава ЖС47 с добавками лантана становится ниже, одновременно с этим происходит и некоторое уменьшение удельного привеса массы образцов.

При визуальном наблюдении за поверхностью образцов сплава ЖС47 в процессе и после окончания испытаний на жаростойкость было установлено, что образовавшаяся на поверхности образцов пленка окалины имела различный цветовой оттенок:

– на поверхности образцов сплава без РЗМ пленка имела серый оттенок, переходящий в серо-зеленый цвет с характерными участками черного цвета и металлическим блеском;

– на поверхности образцов с добавками лантана пленка имела насыщенный синий оттенок, переходящий в сине-зеленый цвет;

– на поверхности образцов с добавками иттрия пленка имела серо-синий оттенок, переходящий в сине-зеленый цвет.

Следует также отметить, что осыпавшаяся с поверхности образцов без РЗМ окалина состояла из частиц довольно крупного размера, в то время как окалина, осыпавшаяся с поверхности образцов с РЗМ, состояла из более мелких частиц и в них отсутствовал черный оксид с металлическим блеском.

Результаты рентгеноструктурного анализа продуктов окисления поверхности образцов сплава ЖС47 приведены в табл. 4.

Таблица 4

Фазовый состав окалины на сплаве ЖС47 после окисления на воздухе при 1100°C за 670 ч

Плавка сплава	Фазовый состав	Параметры решеток фаз ($a \cdot 10^8$, см)
Без РЗМ	NiO	4,185
	NiTa ₂ O ₆	4,710 ($c \cdot 10^8 = 9,128$; $c/a = 1,938$)
	NiAl ₂ O ₄	8,072
	Co ₃ O ₄	8,078
С добавкой Y	NiO	4,191
	NiTa ₂ O ₆	4,708 ($c \cdot 10^8 = 9,130$; $c/a = 1,939$)
	NiAl ₂ O ₄	8,074
	CoCo ₂ O ₄	8,113
С добавкой La	NiO	4,189
	NiTa ₂ O ₆	4,716 ($c \cdot 10^8 = 9,133$; $c/a = 1,937$)
	NiAl ₂ O ₄	8,077
	CoCo ₂ O ₄	8,113

Из данных, приведенных в табл. 4, следует, что во всех исследованных случаях окисленная поверхность образцов сплава ЖС47 имеет практически одинаковый фазовый состав. Наиболее надежно авторами идентифицированы (в порядке уменьшения относительного содержания фаз в продуктах окисления) следующие оксиды: NiO, NiTa₂O₆, NiAl₂O₄, Co₃O₄ и в минимальных количествах – следы – оксид CoMoO₄. Величины параметров кристаллической решетки этих фаз независимо от наличия или отсутствия добавок РЗМ изменяются незначительно, причем эти колебания находятся в пределах погрешности метода определения. Отдельных фаз с иттрием и лантаном в продуктах окисления исследованных образцов сплава ЖС47 не обнаружено.

Следует отметить, что шпинели NiAl_2O_4 , CoCo_2O_4 и Co_3O_4 имеют одинаковую кубическую решетку типа $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ с близкими параметрами, вследствие чего их рентгеновские линии обычно накладываются друг на друга или расположены очень близко. Оксид NiO имеет кубическую решетку, шпинель NiTa_2O_6 – тетрагональную типа $\text{P}4_2/\text{mmn}$, CoMoO_4 – моноклинную типа $\text{C}2/\text{m}$.

При сравнении полученных значений параметров решеток фаз продуктов окисления с таковыми для этих же фаз эталонного состава оказалось, что они несколько завышены. Например, эталонное значение параметра кристаллической решетки шпинели NiAl_2O_4 составляет $8,048 \cdot 10^{-8}$ см, а в исследованных образцах для этой же фазы $a = (8,072 \dots 8,078) \cdot 10^{-8}$ см, что может быть связано с растворением в ней легирующих элементов сплава ЖС47. Параметры решетки остальных изученных фаз близки к соответствующим эталонным значениям.

На рис. 3 приведены полученные по результатам рентгеноструктурного фазового анализа значения интенсивностей рентгеновского излучения некоторых фаз, образовавшихся при высокотемпературном окислении сплава ЖС47, выплавленного без РЗМ и с добавками лантана и иттрия, а именно закиси никеля NiO , шпинели NiOAl_2O_3 и оксидов кобальта Co_3O_4 и CoCo_2O_4 .

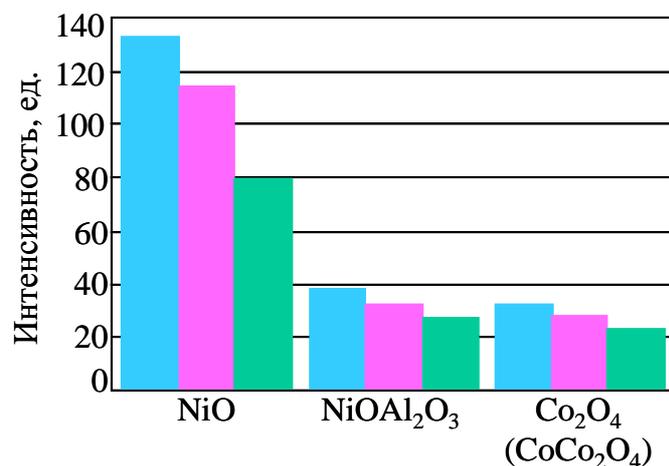


Рис. 3. Интенсивности рентгеновского излучения (средние значения) фаз NiO , NiOAl_2O_3 и Co_3O_4 , образовавшихся при высокотемпературном окислении монокристаллов из сплава ЖС47, выплавленного без РЗМ (■), с добавками La (■) и Y (■)

Из данных рис. 3 следует, что практически во всех случаях рентгеновская интенсивность линий оксидов, образовавшихся на сплаве без РЗМ, выше, чем для сплава с лантаном и иттрием. Следовательно, сплав без РЗМ подвержен более глубоким процессам окисления, чем сплав с добавками иттрия и лантана. Эти же результаты подтверждаются данными микроструктурного анализа этих же образцов сплава (рис. 4). Видно, что глубина поврежденного слоя образцов в последнем случае (сплав с La и Y) в 1,5 раза меньше.

Кроме того, химический анализ окалины, осыпавшейся с образцов в процессе испытаний, показал меньшую концентрацию никеля в окалине с образцов с добавками иттрия и лантана (40,1%), чем в металле без добавок РЗМ (45,1%), что также свидетельствует о более интенсивном образовании закиси никеля в процессе окисления сплава в последнем случае.

Полученные результаты химического анализа окалины хорошо коррелируют с данными работы [8], в которой было установлено, что при введении в никелевые спла-

вы добавок РЗМ в оксидной пленке уменьшается концентрация никеля и соответственно повышается концентрация хрома и алюминия. При этом необходимо учитывать, что закись никеля NiO является рыхлым оксидом, имеющим большое количество дефектов в виде пор и трещин, – такой слой не защищает металл от окисления. В металле же с РЗМ, наоборот, образуется защитная оксидная пленка с повышенным количеством оксидов хрома Cr₂O₃ и оксидов алюминия Al₂O₃, которые имеют плотноупакованную кристаллическую решетку и тем самым замедляют диффузию кислорода через оксидный слой.

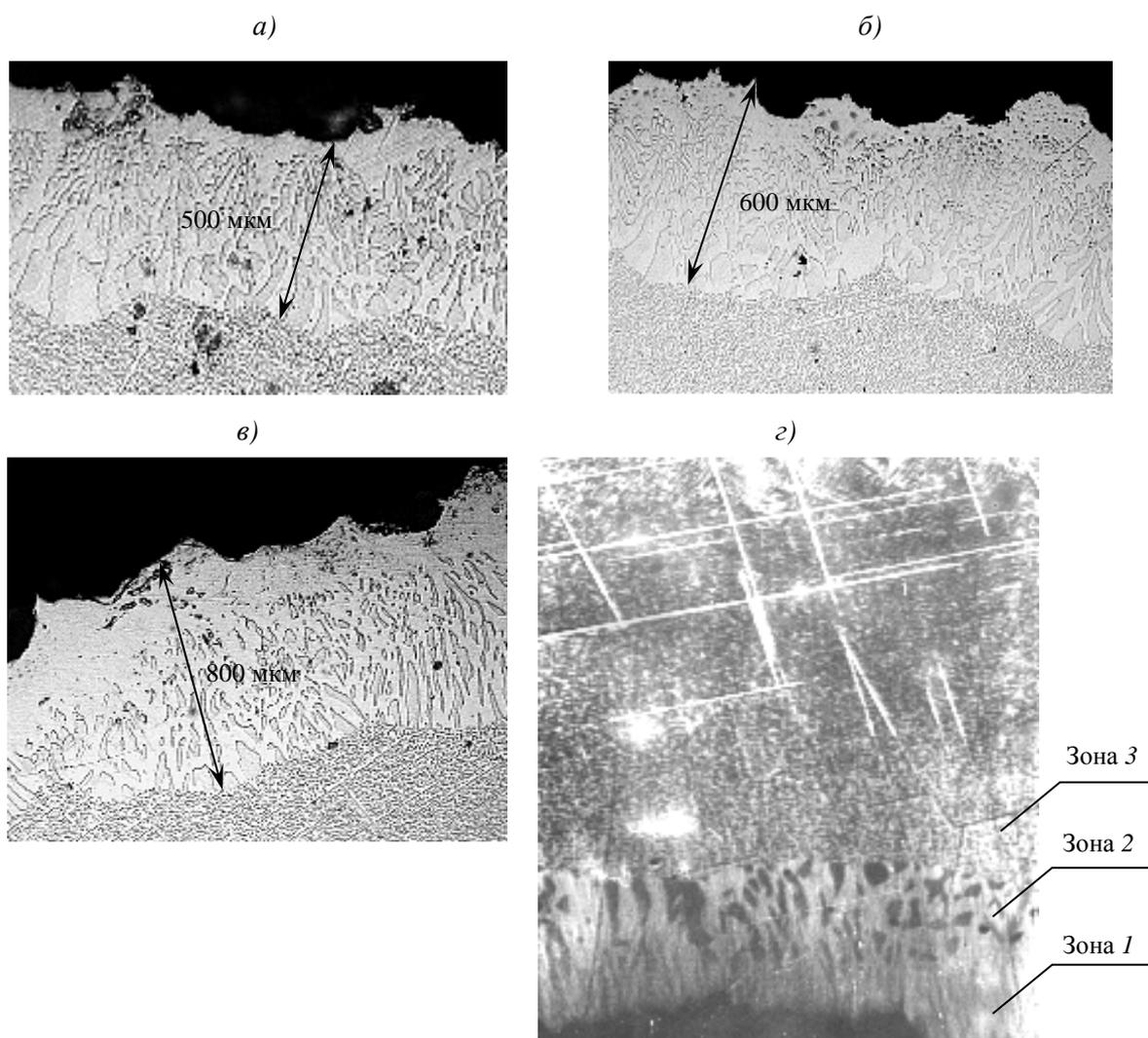


Рис. 4. Микроструктура (*а, б, в* – оптическая металлография, $\times 500$; *г* – МРСА, $\times 600$) приповерхностного слоя монокристаллических образцов из сплава ЖС47 с добавками лантана (*а, г*), иттрия (*б*) и без добавок РЗМ (*в*) после испытаний на жаростойкость при 1100°C на воздухе в течение 670 ч (поперечное сечение); цифрами 1, 2, 3 (*г*) показаны зоны приповерхностного слоя с различной микроструктурой

Хорошо известно, что нагрев жаропрочных сплавов в воздушной атмосфере неизбежно сопровождается процессами в приповерхностном слое, вызывая изменение его химического и фазового состава. Эти изменения обусловлены диффузией кислорода из атмосферы воздуха в сплав и обратным потоком легирующих элементов из объема

сплава к поверхности. При этом часть легирующих элементов связывается на поверхности в оксиды. В нашем случае, как показано выше, образуются в основном оксиды типа NiO, NiTa₂O₆ и NiAl₂O₄.

Согласно данным микрорентгеноспектрального анализа, приповерхностные слои всех исследованных образцов сплава ЖС47 после испытаний на жаростойкость состоят из трех типичных зон (рис. 4, з), отличающихся по микроструктуре, фазовому и химическому составу. Для образца без РЗМ локальный химический состав этих зон, по данным МРСА, приведен в табл. 5.

Таблица 5

Локальный химический состав различных зон приповерхностного слоя сплава ЖС47 после испытаний на жаростойкость в воздушной атмосфере при 1100°С за 670 ч

Место анализа (см. рис. 4, з)	Содержание элементов, % (по массе)							
	Al	Cr	Co	Ni	Mo	Ta	W	Re
Зона 1	2,2	2,4	12,0	55,9	2,4	10,1	1,5	11,8
Зона 2:								
матрица	2,3	0,7	11,2	60,5	2,2	9,4	1,4	12,4
частица	5,6	2,6	6,3	62,0	0,8	18,8	1,8	1,9
Зона 3	4,9–5,2	2,1–2,5	10,0–10,9	55,8–57,9	1,9–2,3	11,1–11,6	1,4–1,8	10,1–10,8

Верхняя зона 1 представляет собой значительно обедненный алюминием сплав, – по-видимому, твердый раствор на основе никеля. Дальше лежит подслои шириной ~50 мкм (зона 2 на рис. 4, з) с двухфазной структурой. Судя по химическому составу (см. табл. 5), одна из фаз этой зоны, а именно темные пластинчатые частицы на рис. 4, з (серые пластины на рис. 4, а–в), является фазой γ' , а другая – матричным γ -твердым раствором. Дальше лежит незначительно обедненная алюминием зона 3 с типичной для высокорениевого сплава двухфазной высокодисперсной микроструктурой. И наконец, далее следует сплав ЖС47 нормального химического состава. При этом его фазовый состав и микроструктура адекватны соответствующим условиям длительного высокотемпературного отжига, при которых в сплаве протекают твердофазные реакции, сопровождающиеся образованием ГПУ фаз и коагуляцией частиц упрочняющей γ' -фазы.

Выводы. Установлено положительное влияние микродобавок редкоземельных металлов – иттрия и лантана – на сопротивление монокристаллов из сплава ЖС47 высокотемпературному окислению. Добавка иттрия и лантана в сплав ЖС47 позволила в 3 раза повысить его жаростойкость при температуре 1100°С.

Полученные результаты подтверждаются данными рентгеноструктурного фазового анализа оксидной пленки, металлографическим и микрорентгеноспектральным анализом структуры приповерхностных слоев сплава после окисления.

ЛИТЕРАТУРА

1. Уиттл Д.П. Высокотемпературное окисление жаропрочных сплавов // В сб.: Жаропрочные сплавы для газовых турбин / Под ред. Р.Е. Шалина. – М.: Металлургия, 1981, с. 44–58.
2. Каблов Е.Н., Светлов И.Л., Петрушин Н.В. Никелевые жаропрочные сплавы для литья лопаток с направленной и монокристаллической структурой // Материаловедение, 1997, часть I, №4, с. 32–38; часть II, №5, с. 14–17.

3. Каблов Е.Н., Петрушин Н.В., Сидоров В.В., Демонис И.М. Разработка монокристаллических высокорениевых жаропрочных никелевых сплавов методом компьютерного конструирования //В сб.: Авиационные материалы и технологии. Вып. Высокориениевые жаропрочные сплавы, технология и оборудование для производства сплавов и литья монокристаллических турбинных лопаток ГТД.– М.: ВИАМ, 2004, с. 22–36.
4. Каблов Е.Н., Петрушин Н.В. Компьютерный метод конструирования литейных жаропрочных никелевых сплавов //В сб.: Авиационные материалы и технологии. Вып. Высокориениевые жаропрочные сплавы, технология и оборудование для производства сплавов и литья монокристаллических турбинных лопаток ГТД.– М.: ВИАМ, 2004, с. 3–21.
5. Никитин В.И. Коррозия и защита лопаток газовых турбин.– М.: Машиностроение, 1987, 272 с.
6. Harris K., Wahl J.B. Improved single crystal superalloys, CMSX-4 (SLS)[La+Y] and CMSX-486: Superalloys 2004, Champion Pennsylvania //Minerals, Metals & Materials Society, 2004, p. 45–52.
7. Каблов Е.Н., Петрушин Н.В., Демонис И.М. и др. Никелевый жаропрочный сплав для монокристаллического литья: Патент 2153021 (РФ) //Бюл. №20, 20.07.2000.
8. Сидоров В.В. О механизме влияния микродобавок на повышение сопротивления жаропрочных никелевых сплавов окислению //Металловедение и термическая обработка металлов, 1995, №1, с. 33–36.