УДК 669.018.44

*Д.Е. Каблов[1], В.В. Сидоров[1], Ю.А. Пучков[2]*

# ОСОБЕННОСТИ ДИФФУЗИОННОГО ПОВЕДЕНИЯ ПРИМЕСЕЙ И РАФИНИРУЮЩИХ ДОБАВОК В НИКЕЛЕ И МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ЖАРОПРОЧНЫХ СПЛАВАХ

DOI: 10.18577/2071-9140-2016-0-1-24-31

*Обобщены и проанализированы сведения о диффузионной подвижности, растворимости и коэффициентах распределения в никеле примесей и рафинирующих добавок с целью выявления закономерностей их влияния на кинетику фазовых и структурных превращений при производстве и эксплуатации монокристаллических жаропрочных никелевых сплавов, а также выработки требований к содержанию примесей и последовательности микролегирования.*

***Ключевые слова:*** *монокристаллические жаропрочные никелевые сплавы, примеси, рафинирующие добавки, легирующие элементы, коэффициенты диффузии, растворимость, коэффициент распределения.*

*Data about diffusion mobility, solubilities and distribution coefficients of impurities and microalloying elements in nickel are generalized and analysed to reveal the legitimacy of their influence on technological and operational characteristics of single crystal nickel-base superalloys and to develop the requirements to their chemical composition and the sequence of microalloying.*

***Keywords:*** *single crystal nickel-base superalloy, impurities, refining additions, alloying elements, diffusion coefficient, solubility, distribution coefficient.*

[1]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
[2]Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана [Bauman Moscow State Technical University] E-mail: bauman@bmstu.ru

## Введение

Монокристаллические жаропрочные никелевые сплавы (МЖНС) содержат в своем составе дорогостоящие и дефицитные легирующие металлы, такие как рений, кобальт, ниобий, молибден, вольфрам и другие.

Уровень механических свойств и структура МЖНС контролируются диффузионными процессами, в том числе с участием примесных и микролегирующих добавок. Разработка научно обоснованных требований к содержанию примесей и устранению их вредного влияния путем введения в сплав микролегирующих рафинирующих добавок невозможна без изучения их диффузионной подвижности, определяющей формирование и изменение структуры и свойств сплава на этапах его изготовления и эксплуатации. В настоящее время установлено негативное влияние на технологические и эксплуатационные свойства МЖНС целого ряда неметаллических примесей (углерода, кремния, азота, фосфора, кислорода, серы) [1–10]. Для их удаления и нейтрализации применяют в основном щелочноземельные (магний и кальций), редкоземельные (лантан, церий, иттрий) металлы, а также гафний [11–16]. В научно-технической литературе недостаточно сведений, позволяющих научно обосновать выбор микролегирующих микродобавок и порядок их введения.

Цель данной работы – обобщение и анализ сведений о диффузионной подвижности, растворимости, распределении примесных и рафинирующих элементов и выявление их роли в формировании технологических и эксплуатационных свойств МЖНС.

## Материалы и методы

Наиболее точными экспериментальными методами (релаксационным, радиоизотопным, электрозондовым), а также методом расчета определены диффузионная подвижность, растворимость и коэффициенты распределения в МЖНС примесей и рафинирующих элементов, обобщены и проанализированы данные об их энергиях активации, предэкспоненциальных множителях и коэффициентах диффузии.

## Результаты

Взаимодействие атомов растворенного вещества с вакансиями в твердом растворе (например,

на основе никеля) сравнительно сложное. Однако можно предположить, что частота Г обмена между атомами растворенного вещества и вакансиями контролируется скоростью взаимной диффузии, которая определяется энергией барьера $E_b$. Коэффициент диффузии в этом случае равен:

$$D=fa^2\Gamma p_v,$$

где $\Gamma=\nu_0\exp\left\{\frac{-E_b}{kT}\right\}$, $\nu_0$ – дебаевская частота; $f$ – коэффициент корреляции; $a$ – параметр кристаллической решетки; $p_v$ – вероятность того, что ближайший к атому растворенного вещества узел кристаллической решетки не занят атомом и зависит от энергии $E_{f\,\text{вак}}$, требуемой для образования вакансии.

Энергия, необходимая для образования вакансии, рассчитывается по следующей формуле:

$$E_{f\,\text{вак}}=E_{f\,\text{вак}}^{\text{Ni}}+\Delta E'_{\text{вак}},$$

где $E_{f\,\text{вак}}^{\text{Ni}}$ – энергия образования вакансии в чистом никеле; $\Delta E'_{\text{вак}}$ – энергия связи растворенного атома с вакансией.

Таким образом,

$$p_v=C_0\exp\left\{\frac{-E_{f\,\text{вак}}}{kT}\right\}\quad (C_0=\text{const}),$$

тогда:

$$D=fa^2\nu_0\exp\left\{\frac{-E_b}{kT}\right\}\cdot C_0\exp\left\{\frac{-E_{f\,\text{вак}}}{kT}\right\}.$$

Это уравнение, по существу, является формой уравнения Аррениуса:

$$D=fD_0^2\exp\left\{\frac{-E}{kT}\right\},$$

где энергия активации $E_{\text{акт}}=E_b+E_{f\,\text{вак}}$.

В настоящее время экспериментальными и расчетными методами определены коэффициенты диффузии и растворимость в никеле большинства элементов, присутствующих в составе МЖНС. Эти сведения обобщены на рис. 1–3 и в табл. 1–3, в которых также приведены значения характеристик, влияющих на коэффициенты диффузии: $\chi_{\text{пр}}$ – электроотрицательность примеси; $C$ – растворимость примеси, %; ρ – плотность, г/см$^3$; $E$ – модуль упругости, ГПа. В твердых растворах замещения те элементы, которые обладают высокой скоростью диффузии, имеют низкие растворимость и коэффициент распределения в никеле. Такая корреляция не является случайной. Она обусловлена тем, что как диффузия, так и растворимость в конечном счете определяются одними и теми же факторами: концентрацией вакансий и энергией связи атомов растворенного вещества.

Растворение в никеле большинства элементов (рис. 1 и табл. 1), легирующих МЖНС, приводит к образованию твердых растворов замещения. Растворимость этих элементов определяется значениями, отличающимися от значений для никеля величиной эмпирического радиуса атома ($r_{\text{эмп}}$), валентностью и типом кристаллической решетки. Самая низкая диффузионная подвижность в никеле присуща переходным металлам, находящимся в центральной части 4*d*-, 5*d*- и 6*d*-периодов, т. е. кобальту, рутению, рению и вольфраму, так как радиусы их атомов самые маленькие и близки по величине к радиусу атома никеля. Эти элементы имеют сравнительно высокую растворимость в никеле. При этом растворимость в никеле рения, наиболее сильно увеличивающего жаропрочность, достаточно высокая и достигает 41%. Значения электроотрицательности рения и никеля также равны. Рений имеет чрезвычайно высокую плотность и модуль упругости. В отличие от рения и никеля атомы элементов, находящихся в левой и правой частях периодов, диффундируют с наибольшей скоростью, несмотря на то, что радиусы этих элементов самые большие в данных периодах. Среди легирующих *d*-элементов наиболее высокие коэффициенты диффузии имеют ниобий, тантал и титан (табл. 1). Различие в коэффициентах диффузии при изменении порядкового номера атома главным образом связано с различиями в энергии активации диффузии по направлению <110>, т. е. обменом между растворенным атомом и вакансией. Определяющим фактором в данном случае является не размерное соответствие радиусов атомов, а электронная структура. Элементы с плотной электронной структурой, такие как рений, рутений и вольфрам, имеют маленький атомный радиус и их способность к сжатию минимальна среди переходных элементов пятой группы Периодической системы Д.И. Менделеева. Легирование этими элементами приводит к образованию направленных несжимаемых Ni–Re-, Ni–Ru-, Ni–W-связей, которые препятствуют обмену между вакансиями и растворенными атомами, увеличивая энергию активации диффузии. Этот эффект доминирует над влиянием радиусов атомов и деформации в результате их несоответствия и небольших различий в энергии связи системы «вакансия–растворенный атом» [17].

При повышенной температуре кристалла, определяющей концентрацию вакансий, состояние атомов будет тем устойчивее, а коэффициент диффузии тем меньше, чем больше их энергия связи, т. е. – чем глубже «потенциальные ямы», в которых находятся атомы. С другой стороны, этот же фактор определяет и растворимость атомов в кристалле: чем больше энергия связи атомов, тем выше вероятность заполнения этих узлов, а следовательно, больше и растворимость.

На свойства МЖНС сильное влияние оказывают неметаллические примеси, являющиеся эле-

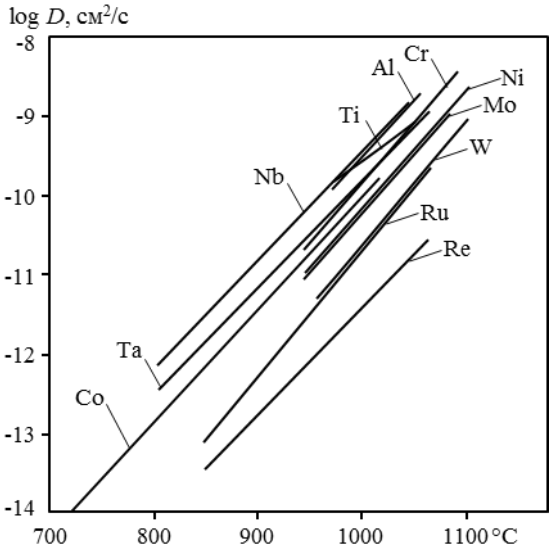


Рис. 1. Температурная зависимость коэффициентов диффузии никеля и легирующих элементов

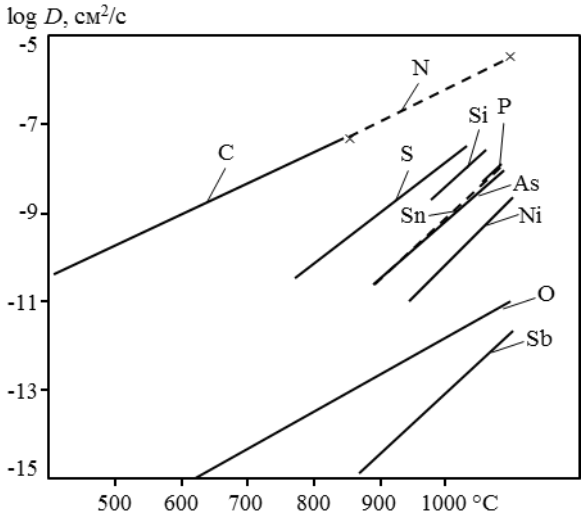


Рис. 2. Температурная зависимость коэффициентов диффузии примесей в никеле и γ-Fe

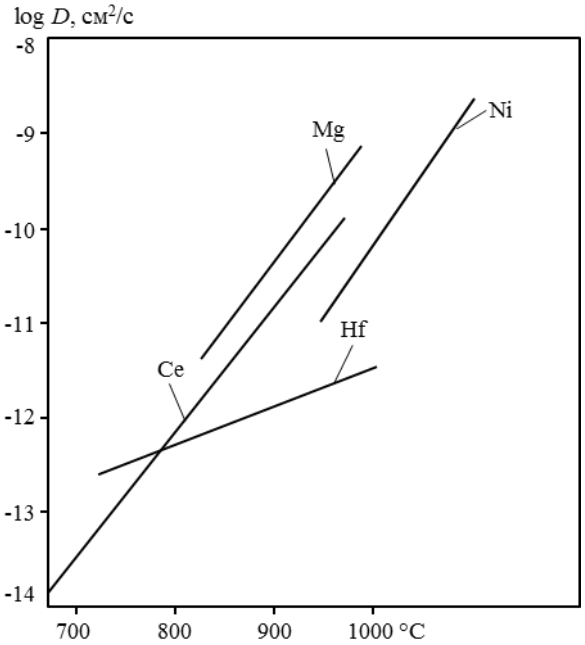


Рис. 3. Температурная зависимость коэффициентов диффузии рафинирующих добавок в никеле

ментами второго (C, N, O) и третьего (Si, P, S) периодов Периодической системы Д.И. Менделеева (табл. 2). Углерод и азот имеют эмпирические атомные радиусы, соизмеримые с радиусом октаэдрической поры в решетке никеля, равной 0,41·135=57,8 пм, и сравнительно быстро диффундируют в пространство между узлами решетки. Еще меньший эмпирический радиус имеет кислород, однако его коэффициент диффузии значительно меньше. Аномально низкий коэффициент диффузии кислорода объясняется взаимодействием его атомов с вакансиями и образованием низкоподвижных пар «кислород–вакансия» [26]. Примеси, являющиеся элементами четвертого периода Периодической системы Д.И. Менделеева, имеют радиусы, одинаково сильно отличающиеся от радиуса октаэдрической поры в решетке никеля и размерами его атома. Их диффузия невозможна без участия вакансий. Электроотрицательность перечисленных примесей выше, чем у никеля (за исключением кремния). Однако ее величина недостаточна для образования ковалентной или ионной связи и вышеуказанные неметаллические примеси образуют с атомами металла металлическую связь [27]. В научно-технической литературе отсутствуют сведения о коэффициентах диффузии азота и фосфора в никеле, однако диффузия этих элементов исследована в γ-Fe. Эти сведения могут быть использованы для оценки диффузионной подвижности

*Таблица 1*

**Коэффициенты диффузии в никеле элементов, легирующих МЖНС, и факторы, влияющие на диффузионную подвижность атомов**

| Элементы легирования / Характеристики | Al | Ti | Cr | Co | Ni |
|---|---|---|---|---|---|
| Период | 3 | 4 | | | |
| Группа | IIIA | IVБ | VIБ | IX | X |
| Электронное строение | $3s^2 3p^1$ | $3d^2 4s^2$ | $3d^5 4s^1$ | $3d^7 4s^2$ | $3d^8 4s^2$ |
| $r_{эмп}$, пм | 125 | 140 | 140 | 135 | 135 |
| $\chi_{пр}$ | 1,61 | 1,54 | 1,66 | 1,88 | 1,91 |
| $\chi_{пр}$-$\chi_{Ni}$ | -0,30 | -0,37 | -0,25 | -0,03 | 0 |
| $D_0$, см$^2$/с | 1,87 [18] | 0,86 [19] | 5,2 [18] | 0,75 [20] | 1,82 [21] |
| $E_{акт}$, кДж/моль | 268 | 257,1 | 289 | 270,9 | 285,2 |
| $D\cdot10^{14}$, см$^2$/с, при температуре, °С: | | | | | |
| 900 | 217 | 136 | 70 | 65 | 36 |
| 975 | 1133 | 667 | 416 | 344 | 210 |
| 1000 | 1882 | 1086 | 720 | 574 | 361 |
| 1100 | 11902 | 6388 | 5258 | 3703 | 2567 |
| $C$, % | 11 | 12 | 47 | 100 | 100 |
| ρ, г/см$^3$ | 2,7 | 4,5 | 7,2 | 8,9 | 8,9 |
| $E$, ГПа | 70 | 116 | 279 | 200 | 200 |

*Продолжение*

| Элементы легирования / Характеристики | Nb | Mo | Ru | Ta | W | Re |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Период | 5 | | | 6 | | |
| Группа | VБ | VIБ | VIIIБ | VБ | VIБ | VIIБ |
| Электронное строение | $4d^4 5s^1$ | $4d^5 5s^1$ | $4d^7 5s^1$ | $4f^{14} 5d^3 6s^2$ | $4f^{14} d^4 6s^2$ | $4f^{14} d^4 6s^2$ |
| $r_{эмп}$, пм | 145 | 145 | 130 | 145 | 135 | 135 |
| $\chi_{пр}$ | 1,6 | 2,6 | 2,2 | 1,5 | 2,36 | 1,9 |
| $\chi_{пр}$-$\chi_{Ni}$ | -0,31 | 0,25 | 0,29 | -0,41 | 0,45 | -0,01 |
| $D_0$, см$^2$/с | 1,3 [22] | 1,3 [23] | 2,48 [24] | 0,4 [18] | 2 [18] | 0,0082 [25] |
| $E_{акт}$, кДж/моль | 261,7 | 283 | 303,4 | 257,5 | 299,4 | 255 |
| $D\cdot10^{14}$, см$^2$/с, при температуре, °С: | | | | | | |
| 900 | 288 | 32 | 8 | 136 | 10 | 4 |
| 975 | 1446 | 186 | 50 | 667 | 61 | 17 |
| 1000 | 2373 | 317 | 88 | 1086 | 108 | 28 |
| 1100 | 14369 | 2224 | 710 | 6388 | 842 | 163 |
| $C$, % | 18,2 | 38 | 47,6 | 33 | 39,9 | 41 |
| ρ, г/см$^3$ | 8,6 | 10,8 | 12,5 | 16,7 | 19,3 | 21,0 |
| $E$, ГПа | 105 | 329 | 447 | 186 | 411 | 463 |

*Таблица 2*

**Коэффициенты диффузии примесей в Ni и γ-Fe и факторы, влияющие на диффузионную подвижность атомов**

| Примеси / Характеристики | C | N* | O | Si | P* | S |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Период | 2 | | | 3 | | |
| Группа | IV | V | VI | IV | V | VI |
| Электронное строение | [He] $2s^2 2p^2$ | [He] $2s^2 2p^3$ | [He] $2s^2 2p^4$ | [Ne] $3s^2 3p^2$ | [Ne] $3s^2 3p^3$ | [Ne] $3s^2 3p^4$ |
| $r_к^{**}$, пм | 77 | 71±1 | 66±2 | 111 | 107±3 | 105±3 |
| $r_{эмп}$, пм | 70 | 65 | 60 | 110 | 100 | 100 |
| $\chi_{пр}$-$\chi_{Ni}$ | 0,64 | 1,13 | 1,53 | -0,01 | 0,28 | 0,67 |
| $D_0$, см$^2$/с | 0,051 [27] | 0,1 [18] | – | 1,5 [18] | 38 [18] | 1,4 [18] |
| $E_{акт}$, кДж/моль | 32,2 | 34 | – | 258,3 | 292,3 | 219 |
| $D\cdot10^{14}$, см$^2$/с, при температуре, °С: | | | | | | |
| 900 | 5057478 | 4578854 | 8 | 3331 | 330 | 24747 |
| 975 | 11607253 | 11008318 | 21 | 16363 | 2011 | 95416 |
| 1000 | 14981221 | 14412307 | 28 | 26679 | 3503 | 144424 |
| 1100 | 37884557 | 38385899 | 85 | 157813 | 26365 | 651861 |
| $C$, % | 0–0,6 | 0 | 0–0,01 | 0–8,2 | 0–0,17 | 0 |
| ρ, г/см$^3$ | – | – | – | 2,3 | – | – |
| $E$, ГПа | – | – | – | 130–188 | – | – |

* Примеси, коэффициенты диффузии которых приведены для γ-Fe.
** Ковалентный радиус.

*Таблица 3*

**Коэффициенты диффузии рафинирующих добавок в Ni и факторы, влияющие на диффузионную подвижность рафинирующих добавок**

| Рафинирующие добавки / Характеристики | Mg | Ca | Y | La | Ce | Hf |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Период | 3 | 4 | 5 | 6 | | |
| Группа | IIA | IIA | IIIБ | III | III | IVБ |
| Электронное строение | [Ne] $3s^2$ | [Ar] $4s^2$ | [Kr] $4d^1 5s^2$ | [Xe] $5d^1 6s^2$ | [Xe] $4f^1 5d^1 6s^2$ | [Xe] $4f^{14} 5d^2 6s^2$ |
| $D_0$, см$^2$/с | 6,32 [28] | – | 1,158 [29] | – | 0,66 [18] | 2,76 [30] |
| $E_{акт}$, кДж/моль | 267 | – | 57,5 | – | 254,6 | 255,4 |
| $r_к^{*}$, пм | 141±7 | 176±10 | 190±7 | 207±8 | 204±9 | 175±10 |
| $r_{эмп}$, пм | 150 | 180 | 180 | 195 | 185 | 155 |
| $\chi_{пр}$-$\chi_{Ni}$ | -0,6 | -0,91 | -0,69 | -0,81 | -0,79 | -0,61 |
| $D\cdot10^{14}$, см$^2$/с, при температуре, °С: | | | | | | |
| 900 | 814 | – | 2990368577 | – | 303 | 464 |
| 975 | 4218 | – | 4465581861 | – | 1455 | 2362 |
| 1000 | 6992 | – | 5054870666 | – | 2356 | 3892 |
| 1100 | 43909 | – | 7960427879 | – | 13588 | 23945 |
| $C$, % | 0 | 0 | 0 | 0 | 0–1,0 | 0–3,0 |
| ρ, г/см$^3$ | 1,7 | 1,6 | 4,5 | 6,2 | 6,8 | 13,6 |
| $E$, ГПа | 45 | 20 | 63,5 | 36,6 | 33,6 | 78 |

* Ковалентный радиус.

*Таблица 4*

**Разность электроотрицательностей ($\chi_{пр}$-$\chi_{Ni}$) примесей и рафинирующих добавок**

| Рафинирующие добавки | Примеси | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $^{16,0}_{8}$O [He] $2s^2 2p^4$ | $^{14,0}_{7}$N [He] $2s^2 2p^3$ | $^{12}_{6}$C [He] $2s^2 2p^2$ | $^{31,0}_{15}$P [Ne] $3s^2 3p^3$ | $^{32,1}_{16}$S [Ne] $3s^2 3p^4$ | $^{28,1}_{14}$Si [Ne] $3s^2 3p^2$ |
| $^{40,1}_{20}$Ca [Ar] $4s^2$ | 2,44 | 2,04 | 1,55 | 1,19 | 1,07 | 0,90 |
| $^{138,9}_{57}$La [Xe] $5d^1 6s^2$ | 2,34 | 1,94 | 1,45 | 1,09 | 0,97 | 0,80 |
| $^{190,1}_{58}$Ce [Xe] $4f^1 5d^1 6s^2$ | 2,32 | 1,92 | 1,43 | 1,07 | 0,95 | 0,78 |
| $^{88,9}_{39}$Y [Kr] $4d^1 5s^2$ | 2,22 | 1,82 | 1,33 | 0,97 | 0,85 | 0,68 |
| $^{178,5}_{72}$Hf [He] $4f^{14} 5d^2 6s^2$ | 2,14 | 1,74 | 1,25 | 0,89 | 0,77 | 0,60 |
| $^{24,3}_{12}$Mg [Ne] $3s^2$ | 2,13 | 1,73 | 1,24 | 0,88 | 0,76 | 0,59 |
| $^{1}_{1}$H $1s^1$ | 1,24 | 0,84 | 0,35 | -0,01 | -0,13 | -0,3 |

азота и фосфора в никеле. Данные, приведенные в табл. 2, свидетельствуют о том, что между диффузионной подвижностью примесей, их атомными радиусами, растворимостью, разностью электроотрицательностей примеси и никеля связь сложная и неоднозначная.

На рис. 3 и в табл. 3 приведены сведения о диффузионной подвижности рафинирующих добавок. Несмотря на большое различие в номерах периодов, магний и гафний имеют близкие значения радиуса атомов и практически не отличаются по разности электроотрицательностей с никелем. Однако коэффициент диффузии гафния ниже, чем магния, а растворимость в никеле выше. Церий и гафний практически не отличаются по энергии активации, но имеют различные величины предэкспоненциального множителя. Диффузионная подвижность и растворимость церия несколько ниже, чем гафния. Экспериментальные и расчетные данные о коэффициентах диффузии лантана и лантаноидов отсутствуют (за исключением церия). По сумме *d*- и *f*-электронов лантан уступает церию и сильнее отличается по электронному строению от никеля. С учетом вышеизложенного, а также низкой растворимости лантана в никеле, можно высказать предположение о более высокой диффузионной подвижности в никеле этого элемента по сравнению с церием. У остальных лантаноидов значения коэффициентов диффузии и растворимости должны зависеть от суммы *d*-и *f*-электронов. При их количестве, равном количеству *d*-электронов у никеля, следует ожидать экстремальных значений коэффициентов диффузии и растворимости. Возможно также некоторое отличие свойств у лантаноидов, начиная с тербия, у которых эмпирический радиус на 10 пм меньше. Вызывает определенный интерес и элемент прометий, у которого в группе лантаноидов самое низкое значение радиуса атома.

Расчеты, выполненные в работе [28], показали, что коэффициент диффузии иттрия в никеле значительно выше коэффициента диффузии большинства элементов, легирующих ЖНС. Определенная в данной работе величина энергии активации иттрия существенно ниже, чем та же характеристика у большинства рассмотренных элементов и энергия активации самодиффузии Ni.

Сравнивая коэффициенты диффузии основных компонентов жаропрочного сплава, примесей и рафинирующих добавок (например, при 1000°С) можно заключить, что диффузионная подвижность всех приведенных в табл. 1–3 рафинирующих добавок и примесей (за исключением кислорода) выше диффузионной подвижности легирующих элементов. Наиболее высокую диффузионную подвижность имеют углерод и азот, коэффициенты диффузии которых на четыре–пять порядков выше коэффициентов диффузии легирующих элементов. Коэффициенты диффузии кремния, серы и фосфора соответственно на полтора, два и два с половиной порядка ниже коэффициентов диффузии углерода и азота, но превосходят приблизительно на порядок, полпорядка и равны коэффициенту диффузии церия, имеющего

наименьшую диффузионную подвижность среди рафинирующих элементов с известными коэффициентами диффузии.

Способность примесей и рафинирующих элементов взаимодействовать друг с другом (химическое сродство) может быть оценена величиной, равной разности их электроотрицательностей ($\chi_{пр}$-$\chi_{Ni}$), значения которой для некоторых элементов приведены в табл. 4. Видно, что по химическому сродству к примесям лантан уступает только кальцию. По реакционной способности примеси располагаются в следующем порядке: O, N, C, P, S, Si [13]. Наиболее вероятными местами образования соединений примесей и рафинирующих добавок являются свободные поверхности пор, а также различные высокоугловые и малоугловые границы, в том числе межфазные границы и границы дендритов, где преимущественно образуются и куда стекают вакансии.

Как известно, лучше очищаются от примесей сплавы, диаграммы состояния которых имеют эвтектики с узкой областью гомогенности твердых растворов примесей в основном металле. По ширине области гомогенности, а следовательно, по снижению способности очистки при кристаллизации примеси располагаются в следующем порядке: S, N, O, P, C, Si. В то же время наиболее равномерного распределения рафинирующих добавок по высоте монокристаллической отливки следует ожидать для гафния и церия, а лантан и иттрий должны собираться в верхней части отливки. Эффект очистки слитка от примесей будет тем сильнее, чем меньше соотношение растворимостей ($C_{тв}/C_{ж}$), т. е. коэффициент распределения должен быть <1.

Согласно эмпирическому правилу, приведенному в работе [31], коэффициент адсорбции тем больше, чем меньше растворимость. Таким образом, склонность к сегрегации на межфазных границах у гафния и церия должна быть выше, чем у магния, кальция, иттрия и лантана.

**Обсуждение и заключения**

Обобщены и проанализированы сведения о диффузионной подвижности легирующих элементов, примесей и рафинирующих добавок в температурном интервале эксплуатации МЖНС. Показано, что диффузионная подвижность примесей углерода, азота, серы намного превосходит диффузионную подвижность элементов, легирующих монокристаллические жаропрочные сплавы, и большинства применяемых рафинирующих добавок. Эти примеси могут оказать негативное влияние на формирование структуры и свойств даже на начальных этапах эксплуатации. Среди рафинирующих добавок наиболее высокую диффузионную подвижность имеет иттрий и его нейтрализующее действие на примеси должно происходить на начальных этапах эксплуатации. В качестве недорогой быстродействующей микролегирующей добавки на начальной стадии рафинирования оправдано применение магния. Нейтрализующее действие гафния, церия и лантана, коэффициенты диффузии которых ниже, чем у магния, должно происходить на более поздних этапах эксплуатации. Лантан из всех вышеперечисленных рафинирующих добавок имеет наиболее высокое химическое сродство к примесям и оказывает наиболее глубокое рафинирующее действие. Диффузионная подвижность у фосфора ниже, чем у серы, и для его нейтрализации целесообразно применять лантан, имеющий к фосфору наиболее высокое химическое сродство. Сравнительно низкое химическое сродство рафинирующих добавок к кремнию не позволяет с их помощью нейтрализовать эту вредную примесь.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 3–33.
2. Каблов Е.Н., Бондаренко Ю.А., Каблов Д.Е. Особенности структуры и жаропрочных свойств монокристаллов <001> высокорениевого никелевого жаропрочного сплава, полученного в условиях высокоградиентной направленной кристаллизации // Авиационные материалы и технологии. 2011. №4. С. 25–31.
3. Сидоров В.В., Ригин В.Е., Каблов Д.Е. Организация производства литых прутковых заготовок из современных литейных высокожаропрочных никелевых сплавов // Литейное производство. 2011. №10. С. 2–5.
4. Сидоров В.В., Ригин В.Е., Горюнов А.В., Каблов Д.Е. Высокоэффективные технологии и современное оборудование для производства шихтовых заготовок из литейных жаропрочных сплавов // Металлург. 2012. №5. С. 26–30.
5. 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.
6. Каблов Д.Е., Чабина Е.Б., Сидоров В.В., Мин П.Г. Исследование влияния азота на структуру и свойства монокристаллов из литейного жаропрочного сплава ЖС30-ВИ // МиТОМ. 2013. №8. С. 3–7.
7. Каблов Д.Е., Сидоров В.В., Мин П.Г. Закономерности поведения азота при получении монокристаллов жаропрочного никелевого сплава ЖС30-ВИ и его влияние на эксплуатационные свойства // МиТОМ. 2014. №1. С. 8–12.
8. Сидоров В.В., Ригин В.Е., Горюнов А.В., Мин П.Г., Каблов Д.Е. Получение Re–Ru-содержащего сплава

с использованием некондиционных отходов // Металлургия машиностроения. 2012. №3. С. 15–17.
9. Сидоров В.В., Мин П.Г., Бурцев В.Т., Каблов Д.Е., Вадеев В.Е. Компьютерное моделирование и экспериментальное исследование реакций рафинирования в вакууме сложнолегированных ренийсодержащих никелевых расплавов от примесей серы и кремния // Вестник РФФИ. 2015. №1 (85). С. 32–36.
10. Каблов Е.Н., Логунов А.В., Сидоров В.В. Обеспечение ультравысокой чистоты металла – гарантия качества литейных жаропрочных сплавов // Металлы. 2000. №6. С. 40–46.
11. Каблов Д.Е., Сидоров В.В., Мин П.Г., Герасимов В.В., Бондаренко Ю.А. Влияние примесей серы и фосфора на свойства монокристаллов жаропрочного сплава ЖС36-ВИ и разработка эффективных способов его рафинирования // Авиационные материалы и технологии. 2015. №3 (36). С. 3–9. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-3-3-9.
12. Каблов Д.Е., Беляев М.С., Сидоров В.В., Мин П.Г. Влияние примесей серы и фосфора на малоцикловую усталость монокристаллов жаропрочного сплава ЖС36-ВИ // Авиационные материалы и технологии. 2015. №4 (37). С. 25–28. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-4-25-28.
13. Каблов Д.Е., Сидоров В.В., Мин П.Г., Пучков Ю.А. Влияние лантана на качество и эксплуатационные свойства монокристаллического жаропрочного никелевого сплава ЖС36-ВИ // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2015. №12. Ст. 02. URL: http://www.viam-works.ru (дата обращения: 12.01.2016). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-12-2-2.
14. Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Сидоров В.В., Ригин В.Е., Каблов Д.Е. Особенности технологии выплавки и разливки современных литейных высокожаропрочных никелевых сплавов // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. «Машиностроение». 2011. №SP2. С. 68–78.
15. Каблов Е.Н., Логунов А.В., Сидоров В.В. Микролегирование РЗМ – современная технология повышения свойств литейных жаропрочных никелевых сплавов // Перспективные материалы. 2001. №1. С. 23–34.
16. Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Ломберг Б.С., Сидоров В.В. Приоритетные направления развития технологий производства жаропрочных материалов для авиационного двигателестроения // Проблемы черной металлургии и материаловедения. 2013. №3. С. 47–54.
17. Chong Long Fu, Reed R., Janotti A., Kremar M. On the diffusion of alloying elements in the nickel-base superalloys // Oak Ridge National Laboratory [Электронный ресурс]. URL: http://web.ornl.gov/~webworks/cppr/y2001/pres/120019.pdf (дата обращения: 28.01.2016).
18. Neumann G., Tuijn C. Self-diffusion and impurity diffusion in pure metals / In: Pergamon Materials series. 2009. V. 14. 349 p.
19. Swalin R.A., Martin A. Solute diffusion in nickel-base substitutional solid solutions // Journal of Metals. Transactions of AIME. 1956. V. 206. P. 567–572.
20. Hirano K., Aragwala R.P., Averbach B.L., Cohen M. Diffusion in cobalt-nickel alloys // J. Appl. Phys. 1962. V. 33. P. 3049.
21. Владимиров А.В., Кайгородов В.Н., Клоцман С.М., Трахтенберг И.Ш. Диффузия кобальта и вольфрама в никеле // Физика металлов и металловедение. 1978. №46. С. 1232.
22. Nerger D. Habilitation: thesis. Bergakademie Freiberg, 1977. 206 c.
23. Minamino Y., Yoshida H., Jung S.B., Yamane T. Diffusion of platinum-group metals in Ni and $Ni_3Al$ / In: Defect and diffusion Forum. 1997. V. 143–147. P. 257–262.
24. Karunaratse M.S.A., Reed R.C. Interdiffusion of the platinum-group metals in Ni at elevated temperatures // Acta Mater. 2003. V. 51. P. 2905–2919.
25. Karunaratse M.S.A., Carter P., Reed R.C. Interdiffusion in the face-centred cubic phase of the Ni–Re, Ni–Ta and Ni–W systems between 900–1300°C // Mater. Sci. Eng. A 281 (1). 2000. P. 229–233.
26. Megchiche E.H., Amarouche M., Mijoule C. First-principle calculations of the diffusion of atomic oxygen in nickel: thermal expansion contribution // Journal of Physics: Condenced Matter. 2007. V. 19. №29. P. 296201.
27. Бокштейн Б.С. Диффузия в металлах. М.: Металлургия, 1978. 268 с.
28. Bergner D., Meier A. Untrsuchungen zur fremddiffusion von Mg in Ni mittels electronenstrahl mikroanalyse // Microchim. Acta Suppl. 1981. V. 9. P. 99.
29. Zachery C.L. A computational investigation of the effect of alloying elements on the thermodynamic and diffusion properties of FCC Ni alloys with appllication to the creep rate of delute Ni–X alloys: dissertation for the degree of DF. Pennsylvania University, 2012.
30. Bergner D. Zur diffusion von Hf und Ti in Ni // Kristall und Technik. 1972. V. 7. 651–656.
31. Hondros E.D., Seah M.P. Segregation to interfaces // Int. Met. Rev. 1977. V. 22. P. 262–301.