УДК 669.245.018.44:66.091.3-977
DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2021-3-43-61

Влияние легирующих добавок молибдена и рения на структуру и свойства литого сплава NiAl–Cr–Co

© 2021 г. **В.В. Санин, М.И. Агеев, Ю.Ю. Капланский, М.И. Петржик**

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва, Россия

Статья поступила в редакцию 08.06.21 г., доработана 18.06.21 г., подписана в печать 21.06.21 г.

Аннотация: Применяя технологию центробежного СВС-литья, получены сплавы системы NiAl–Cr–Co–X, где X = 2,5÷÷15,0 мас.% Mo и до 1,5 мас.% Re. Исследовано влияние модифицирующих добавок на процесс горения, а также фазовый состав, структуру и свойства литых сплавов. Введение до 15 % Mo и 1,5 % Re по совокупности свойств обеспечило наибольший прирост свойств относительно базового сплава. Молибден, образуя пластичную матрицу, повысил прочностные свойства до следующих значений: предел прочности $\sigma_в$ = 1730±30 МПа, предел текучести $\sigma_{0,2}$ = 1560±30 МПа и пластическая составляющая деформации $\varepsilon_{пд}$ = 0,95 %, а отжиг при t = 1250 °C увеличил их до уровня $\sigma_в$ = 1910±80 МПа, $\sigma_{0,2}$ = 1650±±80 МПа и $\varepsilon_{пд}$ = 2,01 %. Рений модифицировал структуру сплава и улучшил его свойства до $\sigma_в$ = 1800±30 МПа, $\sigma_{0,2}$ = 1610±±30 МПа и $\varepsilon_{пд}$ = 1,10 %, а отжиг дополнительно увеличил их до значений $\sigma_в$ = 2260±30 МПа, $\sigma_{0,2}$ = 1730±30 МПа и $\varepsilon_{пд}$ = 6,15 %. Методом наноиндентирования определены механические свойства фаз NiAl, $(Ni,Cr,Co)_3Mo_3C$, Ni_3Al, (Cr,Mo) и $MoRe_2$, а также гипотетической фазы $Al(Re,Ni)_3$. Показано, что локальное разупрочнение при отжиге с t > 850 °C повышает долю пластической деформации при испытаниях на сжатие, что связано с потерей когерентности границ наноразмерных дисковых выделений на основе Cr с пересыщенным твердым раствором по типу структурного превращения Гинье–Престона. Установлена иерархическая 3-уровневая структура сплава NiAl–Cr–Co–15%Mo: первый уровень образуют дендритные зерна β-NiAl с прослойками молибденсодержащих фаз $(Ni,Co,Cr)_3Mo_3C$ и $(Mo_{0,8}Cr_{0,2})_xB_y$ с размером ячеек до 50 мкм; второй – упрочняющие субмикронные частицы Cr(Mo), распределенные вдоль границ зерен; третий – когерентные нановыделения Cr(Mo) (10–40 нм) в теле дендритов β-NiAl. Используя методики механического измельчения литого сплава, получен порошок-прекурсор со средним размером частиц $D_{ср}$ = 33,9 мкм для последующей сфероидизации.

Ключевые слова: интерметаллидные сплавы, жаропрочные сплавы, самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), СВС-металлургия, сферические порошки, аддитивные технологии.

Санин В.В. – канд. техн. наук, мл. науч. сотрудник Научно-учебного центра (НУЦ) СВС МИСиС–ИСМАН, НИТУ «МИСиС» (119991, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). E-mail: sanin@misis.ru.

Агеев М.И. – инженер научного проекта НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН. E-mail: aheievmi@gmail.com.

Капланский Ю.Ю. – канд. техн. наук, науч. сотрудник НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН.
E-mail: ykaplanscky@mail.ru.

Петржик М.И. – докт. техн. наук, вед. науч. сотрудник НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН, профессор кафедры порошковой металлургии и функциональных покрытий НИТУ «МИСиС». E-mail: mi_p@mail.ru.

Для цитирования: *Санин В.В., Агеев М.И., Капланский Ю.Ю., Петржик М.И.* Влияние легирующих добавок молибдена и рения на структуру и свойства литого сплава NiAl–Cr–Co. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия.* 2021. Т. 15. No. 3. С. 43–61. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2021-3-43-61.

Influence of molybdenum and rhenium alloying additives on NiAl–Cr–Co cast alloy structure and properties

V.V. Sanin, M.I. Aheiev, Yu.Yu. Kaplanskii, M.I. Petrzhik

National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia

Received 08.06.2021, revised 18.06.2021, accepted for publication 21.06.2021

Abstract: A centrifugal SHS casting technology was used to obtain NiAl–Cr–Co–(X) alloys where X = 2.5÷15.0 wt.% Mo and up to 1.5 wt% Re. The study covers the effect of modifying additives on the combustion process as well as the phase composition, structure, and properties of cast alloys. Alloying up to 15 % Mo and 1.5 % Re provided the highest improvement of properties in relation to the base alloy in terms of overall performance. Molybdenum formed a plastic matrix and improved strength properties

to the following values: uniaxial compressive strength σ_{ucs} = 1730±30 MPa, yield strength σ_{ys} = 1560±30 MPa, plastic component of deformation ε_{pd} = 0.95 %, and annealing at t = 1250 °C improved them to: σ_{ucs} = 1910±80 MPa, σ_{ys} = 1650±80 MPa, ε_{pd} = 2.01 %. Rhenium modified the alloy structure and improved its properties to: σ_{ucs} = 1800±30 MPa, σ_{ys} = 1610±30 MPa, ε_{pd} = 1.10 %, and annealing further improved them to: σ_{ucs} = 2260±30 MPa, σ_{ys} = 1730±30 MPa, ε_{pd} = 6.15 %. The mechanical properties of the NiAl, $(Ni,Cr,Co)_3Mo_3C$, Ni_3Al, (Cr, Mo) and $MoRe_2$ phases, as well as the hypothetical $Al(Re,Ni)_3$ phase, were determined by the nanoindentation method. According to the Guinier–Preston structural transformation, local softening upon annealing at t > 850 °C increases the proportion of plastic deformation during compression tests due to the lost coherence of the boundaries of nanosized plate-shaped Cr-based precipitates with a supersaturated solid solution. A hierarchical three-level structure of the NiAl–Cr–Co–15%Mo alloy was established: the first level is formed by β-NiAl dendritic grains with interlayers of molybdenum-containing phases $(Ni,Co,Cr)_3Mo_3C$ and $(Mo_{0.8}Cr_{0.2})_xB_y$ with a cell size of up to 50 μm; the second one consists of strengthening submicron Cr(Mo) particles distributed along grain boundaries; the third one is coherent nanoprecipitates of Cr(Mo) (10–40 nm) in the body of β-NiAl dendrites. The cast alloy mechanical grinding techniques were used to obtain a precursor powder with an average particle size of D_{av} = 33.9 μm for subsequent spheroidization.

Keywords: intermetallic alloys, heat-resistant alloys, self-propagating high-temperature synthesis (SHS), SHS-metallurgy, spherical powders, additive technologies.

Sanin V.V. – Cand. Sci. (Eng.), Junior research scientist, Scientific-Educational Center of SHS, National University of Science and Technology (NUST) «MISIS» (119991, Russia, Moscow, Leninskii pr., 4). E-mail: sanin@misis.ru.

Aheiev M.I. – Scientific project engineer, Scientific-Educational Center of SHS, NUST «MISIS». E-mail: aheievmi@gmail.com.

Kaplanskii Yu.Yu. – Cand. Sci. (Eng.), Research scientist, Scientific-Educational Center of SHS, NUST «MISIS». E-mail: ykaplanscky@mail.ru.

Petrzhik M.I. – Dr. Sci. (Eng.), Prof., Leading research scientist, Scientific-Educational Center of SHS; Department of powder metallurgy and functional coating, NUST «MISIS». E-mail: mi_p@mail.ru

For citation: *Sanin V.V., Aheiev M.I., Kaplanskii Yu.Yu., Petrzhik M.I.* Influence of molybdenum and rhenium alloying additives on NiAl-Cr-Co cast alloy structure and properties. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2021. Vol. 15. No. 3. P. 43–61 (In Russ.).
DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2021-3-43-61.

Введение

Сплавы на основе алюминидов никеля (Ni_3Al и NiAl) являются перспективными для создания нового класса высокотемпературных конструкционных материалов с низким удельным весом и уникальным набором физико-химических характеристик для новых образцов техники с повышенными эксплуатационными свойствами [1—4]. Жаропрочные сплавы, содержащие фазу Ni_3Al, уже внедряются в практическую область и отвечают современным эксплуатационным требованиям. Однако наиболее привлекательным являются материалы на основе фазы NiAl, поскольку они обладают пониженным удельным весом и повышенными жаростойкостью, жаропрочностью и сопротивлением ползучести в интервале температур 700—1100 °С [1—4]. Сдерживающими факторами широкого практического использования материалов на основе моноалюминида являются сложность применения традиционных литейных технологий для формирования сложнопрофильных изделий, низкая трещиностойкость и трудность механической обработки [3—6].

Развитие технологии селективного лазерного сплавления (СЛС) открывает перспективы построения сложнопрофильных изделий из интерметаллидных материалов на основе NiAl [7—19]. В качестве исходного сырья в процессе СЛС используются узкофракционные сферические порошки, к которым предъявляются повышенные требования по химическому составу, содержанию примесей и свойствам (насыпная масса, текучесть, гранулометрический состав, сферичность).

Эффективными методами получения слитков и порошков из интерметаллидных сплавов являются технологии центробежного СВС-литья [20] и элементного синтеза [21]. Оптимизация режимов этих процессов [20—28] позволила получить базовый сплав на основе β-NiAl в системе NiAl—Cr—Co—Hf. Высокую прочность в интервале температур от комнатной до 800 °С имеет сплав CompoNiAl-M5-3 состава, ат.%: NiAl—12Cr—6Co—0,25Hf, обладающий иерархической микроструктурой [23—25]. Недостатком интегральной технологии [23, 24] применительно к интерметаллидным сплавам на основе NiAl является высокая стоимость реализации процессов вакуумного индукционного пере-

плава (ВИП) и литья длинномерных электродов, а также трудность осуществления плазменного центробежного распыления (ПЦР) на высоких скоростях вращения из-за хрупкости алюминида никеля. Поэтому более перспективной является технология [28], в которой используется плазменная сфероидизация порошков.

Несмотря на сравнительно высокий уровень высокотемпературной прочности и сопротивления ползучести разработанного [23—32] сплава, ат.%: NiAl—12Cr—6Co—0,25Hf, интерес представляют дальнейшие исследования влияния легирующих элементов Mo и Re на его микроструктуру и свойства. Выбор данных модифицирующих добавок основывался на результатах ранее выполненных работ [33—42], в которых отмечалось их положительное влияние на структуру и свойства интерметаллидов. Легирование позволило модифицировать структуру вблизи границ зерен, связать элементы внедрения в дополнительные соединения.

Молибден способствовал росту прочности и термической стабильности интерметаллидных сплавов [33—35, 37]. При его содержании менее 3 % отмечалось увеличение сопротивления ползучести и стойкости к сульфидной коррозии [34, 37]. Рений положительно влияет на механические свойства жаропрочных интерметаллидных сплавов и вводится с целью увеличения сопротивления высокотемпературной ползучести [39—41]. Таким образом, эти элементы могут оказать позитивное влияние на физико-механические свойства сплава на основе NiAl.

Целью работы являлось изучение влияния молибдена и рения на структуру и свойства сплава на основе β-NiAl, полученного центробежным СВС-литьем.

Материалы и методы исследований

Синтез проводили на радиальной центробежной установке при воздействии высокой гравитации до 300*g*. Описание общей схемы центробежной установки представлено в работах [20, 23]. Температура горения смесей превышала температуру плавления конечных продуктов синтеза, что обеспечило возможность фазоразделения за счет гравитационной сепарации металлического расплава и шлака. Химическая схема процесса для базового состава сплава может быть представлена в следующем виде:

$$NiO + Cr_2O_3 + Co_3O_4 + Al + ЛД + ФД \rightarrow$$
$$\rightarrow [NiAl—Cr—Co—X] + Al_2O_3,$$

где ЛД (легирующая добавка) — Mo и Re, а ФД (функциональная добавка) — CaF_2, $Na_3[AlF_6]$ и др.

В табл. 1 приведены характеристики исходных компонентов для приготовления экзотермических порошковых смесей. Легирующие добавки вводили в реакционную смесь из расчета получения базового состава [23] с дополнительным легированием сплава молибденом и рением.

Схема приготовления экзотермических смесей включала сушку компонентов в сушильных шка-

Таблица 1. **Характеристики исходных веществ и модифицирующих добавок**
Table 1. Properties of initial compounds and modifying agents

Материал	Марка (чистота)	ГОСТ / ТУ	Размер частиц, мкм, не более
Основные компоненты			
NiO	ОСЧ (99,0)	ТУ 6-09-02439-87	40
Cr_2O_3	Ч (99,0)	ТУ 6-09-4272-84	20
Co_3O_4	ОСЧ (99,0)	ГОСТ 18671-73	30
Al	ПА-4 (98,0)	ГОСТ 6058-73	140
Al	АСД-1 (99,7)	ТУ 48-5-226-87	50
Модифицирующие добавки			
MoO_3	ЧДА (99,0)	ТУ 6-09-4471-77	50
Re	Ре-0 (99,99)	ТУ 48-4-195-87	150
B	Бор кристал. (98,6)	ТУ 113-12-11.106-88	90

Таблица 2. **Расчетный состав базового сплава и содержание легирующих добавок**
Table 2. Calculated composition of the basic alloy and the content of doping agents

NiAl–Cr–Co, мас.%				Легирующая добавка X, мас.%	
Ni	Al	Co	Cr	Mo	Re
Осн.	22,50 (±0,9)	8,00 (±0,5)	13,50 (±0,8)	2,50÷15,00 (±0,02)	1,50 (±0,02)

фах типа СНОЛ при температуре 90 °С в течение 1 ч, дозировку реагентов, смешивание и размещение смеси в графитовых формах. Смешивание проводилось в течение 15—20 мин в планетарной мельнице марки МП4/0,5 с объемом барабана 1 л при соотношении масс шаров и шихты 1 : 5. При оптимальной величине перегрузки достигался наибольший выход целевого продукта в металлический слиток. Расчетный состав сплавов NiAl—Cr—Co—X и концентрации легирующих добавок X приведены в табл. 2. Молибден вводили в реакционную смесь в оксидной форме, а рений — в виде порошка. Для улучшения литейных свойств, а также повышения пластичности сплава добавляли бор в количестве 0,01 мас.% [3, 4].

Для исследования влияния термообработки на микроструктуру и механические свойства литых образцов проводили 3-часовой отжиг в вакуумной шахтной электропечи СШВЛ-0,6.2/16И2 с экранной теплоизоляцией без керамической футеровки при температурах t_1 = 850 °С, t_2 = 1150 °С, t_3 = = 1250 °С и остаточном давлении 0,066—0,106 Па. Теплоемкость рассчитывали по увеличению температуры воды в калориметре, заполненном водой, в который помещались нагретые до 100 °С образцы. Температуру начала и окончания плавления сплавов определяли методом крутильных колебаний на исследовательском комплексе для измерения вязкости расплавов (вискозиметре) при использовании цилиндрических образцов диаметром 16 мм и высотой 30 мм [43].

Анализ примесей выполняли на оптико-эмиссионном спектрометре Foundry-Master LABFoundry-Master OE750 («Hitachi», Япония), содержание газовых примесей — на анализаторе ТС-436, а углерода — на анализаторе CS-230 IH (LECO, США). Испытания на сжатие проводили на универсальной машине LF-100KN («Walter + Bai AG», Швейцария) по ГОСТ 25.503-97. Процесс измельчения литых слитков включал поэтапный размол в щековой дробилке VEB LKS5 (Россия) и измельчение в шаровой планетарной мельнице Активатор-4М (Россия) до размеров ≤ 45 мкм. Тонкая фракция дисперсностью 20—40 мкм выделялась методом воздушной классификации на лабораторном центробежном классификаторе Гольф-2 («GeFest», Россия).

Фазовый состав определяли методом рентгеноструктурного фазового анализа (РФА) на дифрактометре D2 PHASER («Bruker AXS GmbH», Германия) при использовании CuK_α-излучения в интервале углов 2θ = 10°÷140°. Микроструктурные исследования осуществляли на сканирующем электронном микроскопе S-3400N («Hitachi», Япония) с энергодисперсионным спектрометром NORAN System 7 X-ray Microanalysis System («Thermo Scientific», США).

Влияние отжига на кристаллическую структуру и фазовый состав сплава NiAl—Cr—Co—15%Mo изучали с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР) на микроскопе JEM-2100 («Jeol», Япония) с использованием держателя фольг Gatan 650 Single Tilt Rotation Analytical Specimen Holder («Gatan, Inc.», США). Элементный состав фаз оценивали методом энергодисперсной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) в режиме сканирующей просвечивающей электронной микроскопии. Ультратонкие фольги для ПЭМВР изготавливали с применением ионного травления на установке PIPS II System («Gatan, Inc.», США).

Модуль Юнга, твердость и упругое восстановление для отдельных структурных компонентов определяли на полированных образцах путем наноиндентирования на установке Nanohardness Tester («CSM Instruments», Швейцария) при нагрузке 20 мН, скорости погружения 40 мН/мин и воздействии нагрузки в течение 5 с.

Результаты и их обсуждение

При синтезе литых металлических материалов по технологии центробежного СВС-литья одним из ключевых инструментов влияния на формирование структуры и состава является воздействие массовых сил, создаваемых в центробежных уста-

новках. Анализ образцов, синтезированных при различных значениях перегрузки, показал, что при 1*g* (без перегрузки) продукты синтеза имеют высокую пористость и значительное количество оксидных включений (Al_2O_3) и газовых пор размером 0,2—1,5 мм. С ростом перегрузки, создаваемой на вращающемся роторе центробежной СВС-установки [20], отмечается увеличение степени фазоразделения и снижение объемной доли включений. Однако при перегрузках ниже 50*g* в объеме образца сохраняются включения, а в верхней части слитка присутствует усадочная раковина. Слитки, полученные в интервале перегрузок 150—300*g*, имели литой вид без заметных включений и остаточной пористости. Извлеченные из формы образцы легко разделялись на 2 слоя: нижний — целевой сплав, верхний — корунд (Al_2O_3).

Сравнительный анализ фиксируемых экспериментальных данных не выявил заметных различий полноты фазоразделения продуктов синтеза и разброса смеси в процессе синтеза от образцов базового состава [23]. Однако отмечено незначительное изменение скорости горения ($U_г$) смесей с 1 до 14 м/с для систем, легированных Mo, и с 1,5 до 10 м/с для Re-содержащих сплавов в интервале перегрузок от 0 до 300*g*.

Из каждого состава было синтезировано не менее 3 слитков диаметром 80 мм и высотой 25—30 мм, что позволило вырезать образцы для последующих испытаний. Исследование методом оптической спектроскопии слитков, полученных при различных перегрузках, показало, что оптимальным ее значением является 150±5*g*. При этом анализ оптических изображений на поперечных и продольных шлифах образцов не выявил остаточных неметаллических включений Al_2O_3. При более низких перегрузках наблюдались мелкие включения Al_2O_3, а их увеличение выше 150±5*g* не приводило к заметным структурным изменениям. Учитывая особенность структурирования Mo-содержащих фаз [34—39], были проведены дополнительные синтезы с повышенной до 15 % концентрацией Mo в сплаве NiAl—Cr—Co и с одновременным введением 15 % Mo и 1,5 % Re. В первом случае ставилась задача увеличения пластичности сплава при комнатной температуре за счет роста объемной доли пластичной (Cr, Mo) фазы. Дополнительное легирование рением проводилось для получения мелкозернистой структуры.

В табл. 3 приведен химический состав целевых продуктов синтеза многокомпонентных сплавов NiAl—Cr—Co—X. Видно, что концентрации основных компонентов и легирующих добавок близки к расчетным значениям (см. табл. 2). Для жаропрочных сплавов важен контроль количественного содержания примесей, так как их избыток может приводить к снижению механических свойств [1,

Таблица 3. **Химический состав (мас.%/ат.%) сплавов NiAl–Cr–Co–X**

Table 3. Chemical composition (wt.%/at.%) of NiAl–Cr–Co–X alloys

X, мас.%	Ni (осн)	Al	Cr	Co	B	Mo	Re
2,5 Mo	54±1,5/43±1,0	22,04/37,46	13,67/12,05	8,05/6,26	0,017/0,07	2,46/1,18	–
1,5 Re	54±1,5/43±1,0	21,91/37,24	13,98/12,33	8,18/6,36	0,016/0,07	–	1,48/0,75
15 Mo	47±1,0/40±1,0	19,60/35,90	11,30/10,75	6,11/5,13	0,017/0,07	15,20/7,84	–
15Mo + 1,5Re	45±1,0/38±1,0	18,70/34,80	12,30/11,9	6,8/5,8	0,016/0,07	15,40/8,0	1,40/0,40

Таблица 4. **Содержание примесей в слитке NiAl–Cr–Co–X**

Table 4. Impurity content in the NiAl–Cr–Co–X ingot

X, мас.%	Концентрация, мас.%										
	W	C	Si	Fe	P	S	N	O	Bi	Sn	Pb
2,5 Mo	0,0257	0,011	0,044	0,110	0,0029	0,0126	0,00368	0,0321	≤ 0,0005	≤ 0,0001	≤ 0,0003
1,5 Re	0,0284	0,008	0,071	0,102	0,0024	0,0131	0,00305	0,0327			
15 Mo	0,0211	0,011	0,045	0,092	0,0025	0,0124	0,00359	0,0215			
15Mo + 1,5Re	0,0218	0,011	0,041	0,114	0,0029	0,0121	0,00317	0,0188			

21, 39, 40]. В табл. 4 представлено количественное содержание примесного состава для исследуемых сплавов. Анализ этих данных свидетельствует о том, что в слитках содержится до 0,1% железа, что связано с его присутствием (0,5 % Fe) в порошке NiO. Остальные значения соответствуют требованиям для данного класса материалов [2—4].

Данные РФА продуктов синтеза и механические свойства отдельных фаз, определенные по методу избирательного индентирования, представлены на рис. 1 и в табл. 5. Для всех составов основной фазой является β-NiAl.

Анализ кривых индентирования (рис. 2) и результатов РФА (рис. 1), полученных при исследовании сплавов NiAl—Cr—Co, легированных Mo и Re, позволил установить типичные значения механических свойств фаз NiAl, $(Ni,Cr,Co)_3Mo_3C$, Ni_3Al, (Cr,Mo) и $MoRe_2$, а также гипотетической фазы $Al(Re,Ni)_3$, которая не была обнаружена методом РФА (табл. 5).

Проанализировав данные индентирования, были выделены и объединены в группы схожие кривые в соответствии с определенным фазовым составом сплава. Вычислены усредненные значения твердости и модуля упругости для каждой структурной составляющей. На рис. 2, *а* видно, что присутствует твердая фаза (Cr,Mo) с глубиной отпечатка около 180 нм, а на рис. 2, *б* она отсутствует,

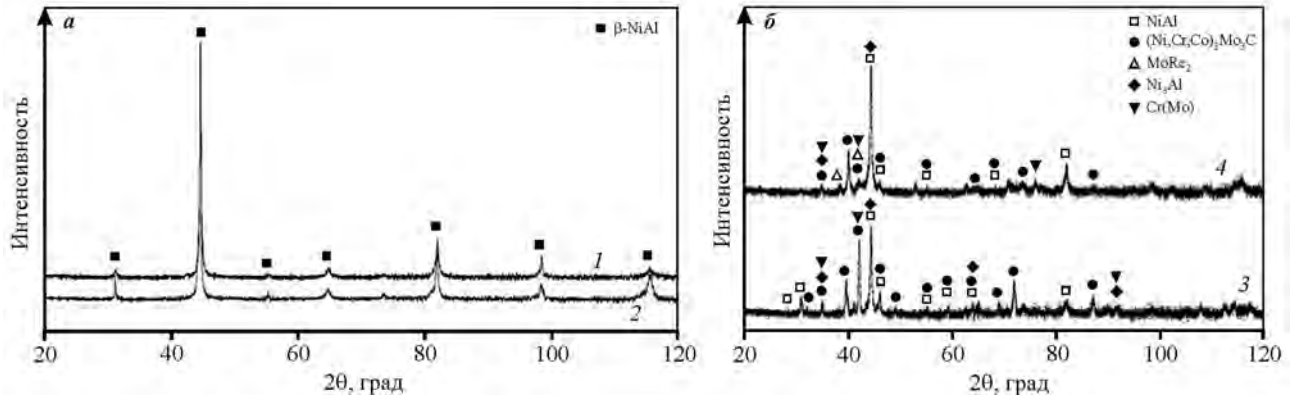


Рис. 1. Дифрактограммы сплавов NiAl–Cr–Co–X
а – X = 2,5 % Mo (***1***), 1,5 % Re (***2***); ***б*** – X = 15 % Mo (***3***) и 15%Mo + 1,5%Re (***4***)

Fig. 1. XRD patterns of NiAl–Cr–Co–X alloys
а – X = 2.5 % Mo (***1***), 1.5 % Re (***2***); ***б*** – X = 15 % Mo (***3***) and 15%Mo + 1.5%Re (***4***)

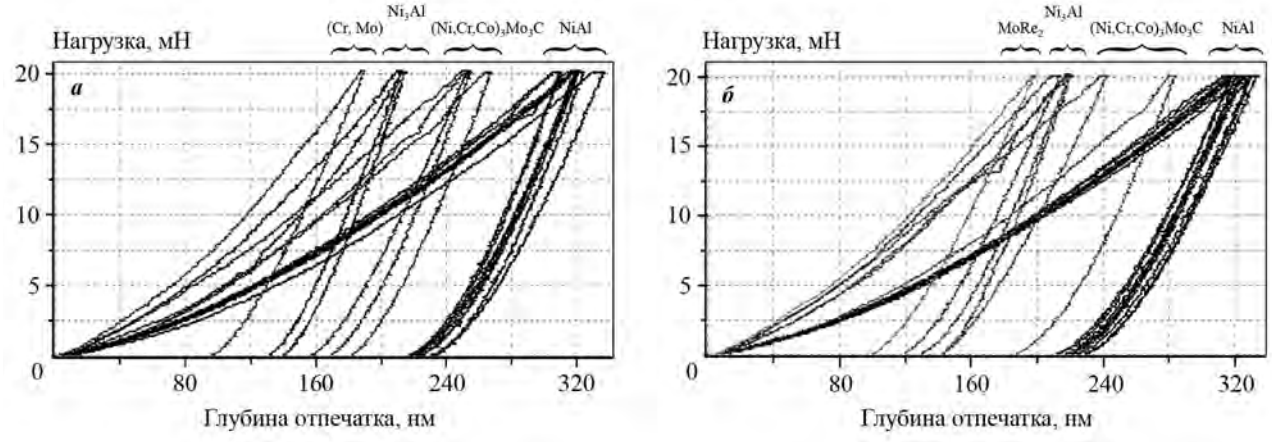


Рис. 2. Экспериментальные кривые индентирования многофазных сплавов NiAl–Cr–Co–15%Mo (***а***) и NiAl–Cr–Co–15%Mo + 1,5%Re (***б***)

Fig. 2. Experimental indentation curves of NiAl–Cr–Co–15%Mo (***а***) and NiAl–Cr–Co–15%Mo + 1.5%Re (***б***) multiphase alloys

Таблица 5. **Характеристики структуры и свойств сплавов NiAl–Cr–Co–X**

Table 5. Characteristics of the structure and properties of NiAl–Cr–Co–X alloys

X, мас.%	Фаза	Содержание фазы, %	Параметры кристаллической решетки, Å		Локальные механические свойства			
					Усредненные значения по сплаву		Структурная составляющая	
			a	*c*	*H*, ГПа	*E*, ГПа	*H*, ГПа	*E*, ГПа
2,5 Mo	NiAl	100,0	2,879	–	8,2±1,3	187±20	8,2±1,3	187±20
1,5 Re	NiAl	100,0	2,875	–	11,4±6,0	199±57	9,5±0,2	181±6
	$Al(Re,Ni)_3$	–	–	–			30,1	378
15 Mo	NiAl	60,0	2,897	–	10,7±4,8	219±62	7,5±0,3	177±17
	$(Ni,Cr,Co)_3Mo_3C$	31,2	11,093	–			11,7±1,1	226±17
	Ni_3Al	5,1	3,756	3,276			16,4±0,9	328±26
	(Cr,Mo)	3,7	3,118	–			23,5±1,7	328±23
15Mo + 1,5Re	NiAl	54,5	2,866	–	10,0±3,9	195±54	7,5±0,3	161±5
	$(Ni,Cr,Co)_3Mo_3C$	32,4	11,081	–			11,8±1,2	209±21
	Ni_3Al	6,6	3,765	3,270			16,3±3,4	289±3
	(Cr,Mo)	3,7	3,035	–			–	–
	$MoRe_2$	2,8	9,579	4,974			21,6±1,5	291±20

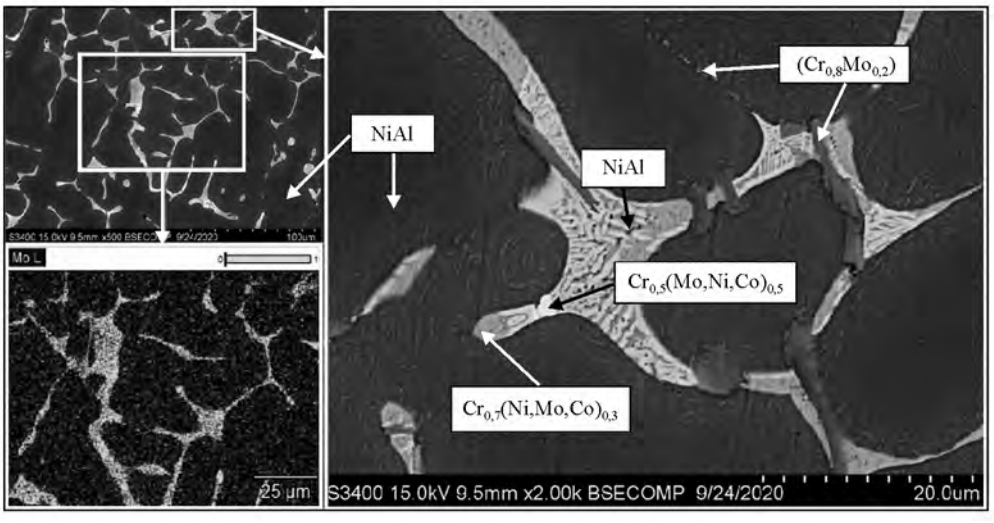


Рис. 3. Микроструктура сплава NiAl–Cr–Co, легированного 2,5 % Mo, и карта распределения молибдена

Fig. 3. Microstructure of the NiAl–Cr–Co alloy doped with 2.5 % Mo and molybdenum distribution map

что объясняется ее малым содержанием и отсутствием в матрице измерения.

При изучении микроструктуры и карты распределения элементов в сплаве с 2,5 % Mo (рис. 3) установлено образование между ветвей дендритов NiAl прослоек твердого раствора ($Cr_{0,8}Mo_{0,2}$). Более детальный анализ микроструктуры показал, что Mo находится в составе твердого раствора (Cr) в количестве 6—16 ат.%. Кроме того, молибден образует пластинчатые выделения состава $Cr_{0,5}(Mo,Ni,Co)_{0,5}$ длиной до 20 мкм и толщиной до 5 мкм (светлые области). Внутри междендритных прослоек ($Cr_{0,8}Mo_{0,2}$) обнаружены субмикронные выделения NiAl (темные вкрапления),

образованные в результате концентрационного расслоения исследуемой фазы переменного состава по никелю и алюминию.

Поскольку образование микротрещин в интерметаллидных материалах происходит преимущественно на межзеренных границах по более длинному пути, огибая включения [3—6], можно предположить, что сплав с выделениями молибдена будет иметь повышенную пластичность при комнатной температуре.

Анализируя микроструктуру сплава, легированного 1,5 % Re (рис. 4), отмечено 2-кратное уменьшение размера структурных составляющих. Легирование рением жаропрочных сплавов в первую очередь отражается на стабильности структуры при высоких температурах, поведении материала при первичной ползучести и окислительных характеристиках [3]. Элементный анализ показал, что при использовании методики центробежной СВС-металлургии закладываемое количество компонента в шихтовый состав полностью переходит в металлический слиток без потери в шлаковой фазе, что является важным фактором в связи с высокой стоимостью данного элемента. Содержание рения в твердом растворе составляет от 2 ат.% (темно-серые области) до 12 ат.% (светлые) (см. рис. 4).

Результаты микроструктурных исследований сплавов с повышенным содержанием Mo и Mo + + Re представлены на рис. 5 и 6. Спектры РФА продуктов синтеза представлены на рис. 1, *б*. Основными фазами являются β-NiAl, твердый раствор (Cr,Mo) и сопутствующие фазы (табл. 5). В образце с 15%Mo + 1,5%Re наблюдается содержание фазы Лавеса — $MoRe_2$.

Сплав с 15 % Mo имеет ячеистую структуру и состоит из NiAl, твердых растворов на основе Cr и Mo, а также фазы $(Ni,Cr,Co)_3Mo_3C$, которая была определена при более детальном исследовании. В структуре сплава с 15%Mo + 1,5%Re (рис. 6) дополнительно присутствуют выделения фазы $MoRe_2$. Ожидается, что дисперсные частицы Cr(Mo) и $MoRe_2$ будут оказывать положительное влияние на прочностные свойства сплава, в первую очередь на сопротивление вязкопластическому течению за счет торможения подвижных матричных дислокаций [36].

В табл. 6 приведены основные свойства литых сплавов. Предел прочности сплава NiAl—Cr—Co с 2,5 % Mo составил $\sigma_в$ = 1586 МПа, с 15 % Mo — 1728 МПа, а с 15%Mo + 1,5%Re — 1800 МПа. Эти значения сопоставимы с прочностью сплава CompoNiAl-M5-3 после вакуумного индукционного переплава [23]. Также сравнительно высокие показатели прочности отмечены у сплава с 1,5 % Re.

Полученные данные показали, что наличие пластичной фазы в межзеренном пространстве положительно влияет на механические свойства, оставляя возможность для дальнейшего их увеличения на последующих технологических переделах, включая ГИП [36] и СЛС, по аналогии со сплавом CompoNiAl-M5-3.

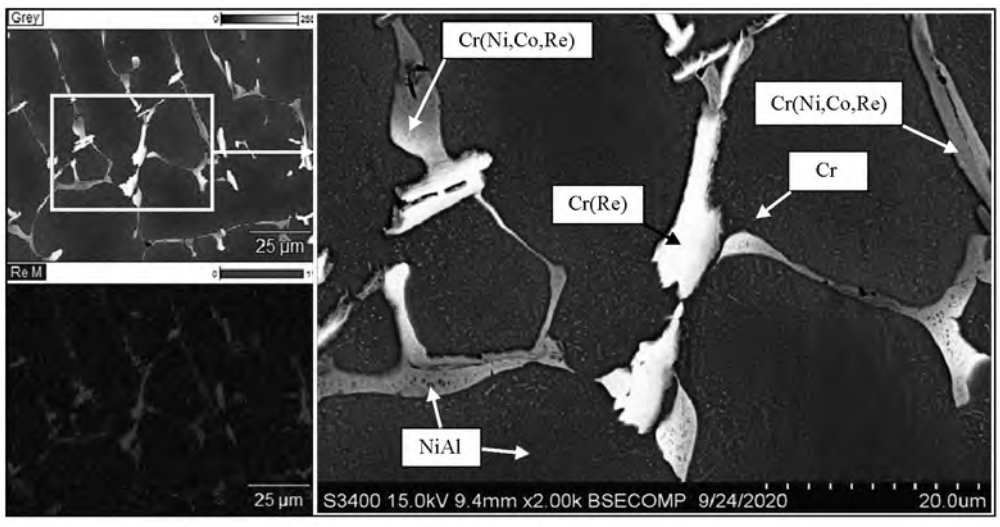


Рис. 4. Микроструктура сплава NiAl–Cr–Co, легированного 1,5 % Re, и карта распределения рения

Fig.4. Microstructure of the NiAl–Cr–Co alloy doped with 1.5 % Re and rhenium distribution map

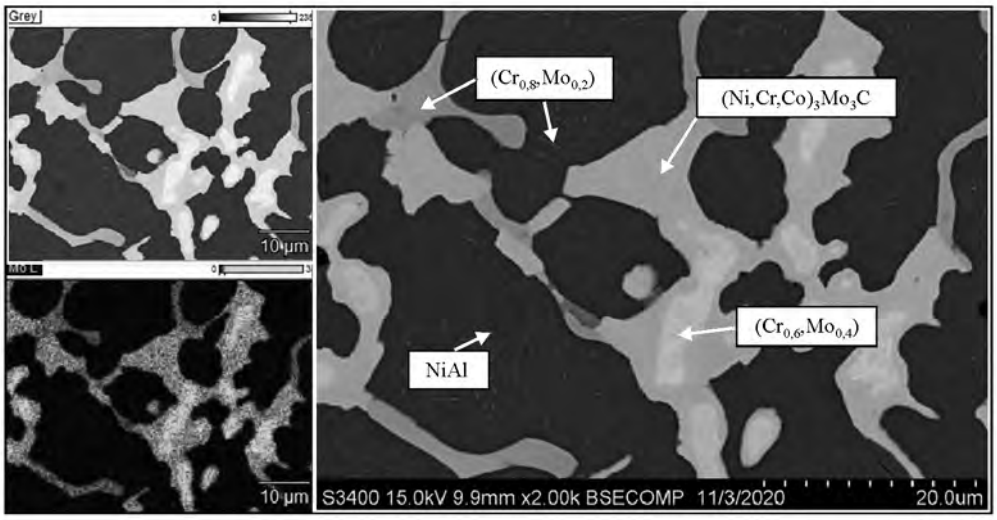


Рис. 5. Микроструктура сплава NiAl–Cr–Co, легированного 15 % Mo, и карта распределения молибдена

Fig. 5. Microstructure of the NiAl–Cr–Co alloy doped with 15 % Mo and molybdenum distribution map

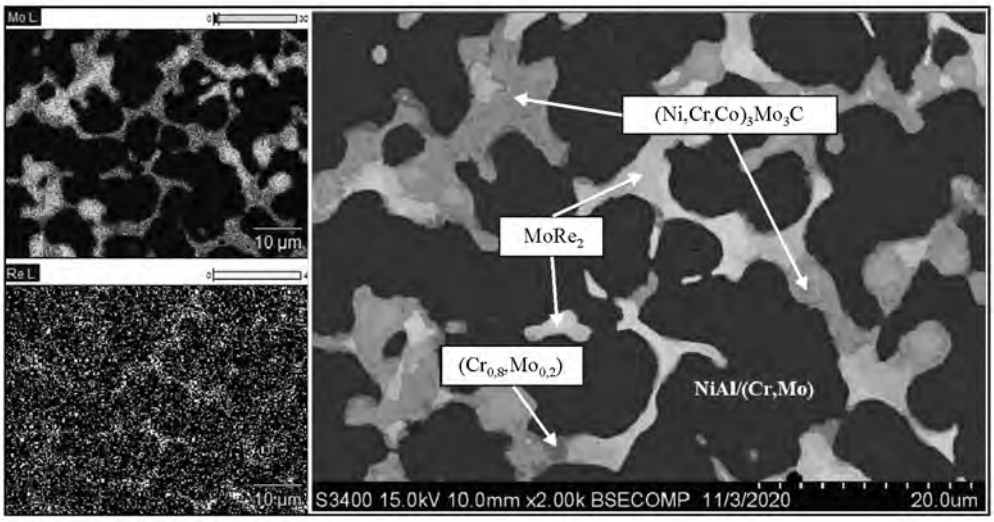


Рис. 6. Микроструктура сплава NiAl–Cr–Co, легированного 15%Mo + 1,5%Re, и карта распределения легирующих элементов

Fig. 6. Microstructure of the NiAl–Cr–Co alloy doped with 15%Mo + 1.5%Re and dopant distribution map

Таблица 6. **Свойства литых СВС-сплавов NiAl–Cr–Co–X**

Table 6. Properties of NiAl–Cr–Co–X as-cast SHS alloys

X, мас.%	$t_{пл}$, °C	ρ, г/см^3	C_v, Дж/(кг·К)	$\sigma_в$, МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	$\varepsilon_{пд}$, %
2,5Mo	1580	6,44	644	1586	–	<1*
1,5Re	1585	6,55	580	1378	–	<1*
15Mo	1580	7,06	706	1728	1566	0,95
15Mo + 1,5Re	1585	7,25	615	1800	1618	1,10

* Образцы хрупко разрушились.

При получении сплавов по технологии центробежного СВС-литья достигаются скорости кристаллизации многокомпонентных расплавов 20—25 °С/с [20], при которых образуются пересыщенные твердые растворы, фазы находятся в неравновесном состоянии, а образцы сплавов имеют высокие остаточные напряжения. Поэтому отжиг оказывает положительное влияние на прочность и пластичность материала. Для состава NiAl—Cr—Co—Hf термообработка проводилась при $t_{отж}$ = = 850 °С и давлении 10^{-2} Па в течение 3 ч. Это позволило увеличить прочность и пластичность в результате протекания концентрационного расслоения пересыщенного твердого раствора на основе хрома и выделения упрочняющих наночастиц α-Cr размером менее 45 нм и фазы Гейслера Ni_2AlHf (3—5 нм) [23]. Для сплавов с добавками 15 % Mo и 15%Mo + 1,5%Re отжиг также привел к повышению механических свойств (см. рис. 7, *б*, *в*). С ростом температуры отжига от 850 до 1250 °С произошло увеличение прочности и пластичности. При $t_{отж}$ = 1250 °С отмечен участок пластической деформации, которому соответствует остаточная деформация на уровне $\varepsilon_{пд}$ = 2,01 и 6,15 % для сплавов, легированных 15 % Mo и 15%Mo + 1,5%Re соответственно. Рений также способствовал увеличению степени пластической деформации по причине измельчения зеренной структуры сплава при его равномерном распределении вдоль межзеренных границ твердых растворов на основе хрома и молибдена.

На рис. 7 также приведено сравнение свойств с данными работы [23] для литого сплава $Ni_{41}Al_{41}Cr_{12}Co_6$. График был перестроен с учетом жесткости машины для испытаний и графически определенным значением модуля упругости, который для сплавов на основе NiAl составляет E ~ 200 ГПа [3]. Известный сплав CompoNiAl-M5-3 имеет высокое значение предела прочности $\sigma_в$ = = 2250 МПа. Отжиги при температуре 1250 °С сплава, легированного 15 % Mo, способствовали приблизиться к этому значению, а сплава с 15%Mo + 1,5%Re — достичь этого уровня. Отожженный при 1250 °С сплав NiAl—Cr—Co—15%Mo + + 1,5%Re имеет значение пластической деформации на 1,92 % выше, чем у литого сплава $Ni_{41}Al_{41}Cr_{12}Co_6$, что обусловлено выделением междендритных прослоек вязкой (Cr, Mo)-фазы.

Методом измерительного индентирования показано снижение на 10—12 % локальных значений твердости (H) и модуля упругости (E) в зависимости от температуры отжига (табл. 7). Возможно, это связано с потерей когерентности границ раздела между наноразмерными выделениями на основе Cr и пересыщенным твердым раствором по типу структурного превращения Гинье—Престона, что отмечалось в сплаве NiAl—Cr—Co—Hf при температуре выше 850 °С [23, 24]. Подобное поведение характерно для образцов, вырезанных как вдоль оси слитков, так и поперек, что обусловлено анизотропией литых сплавов.

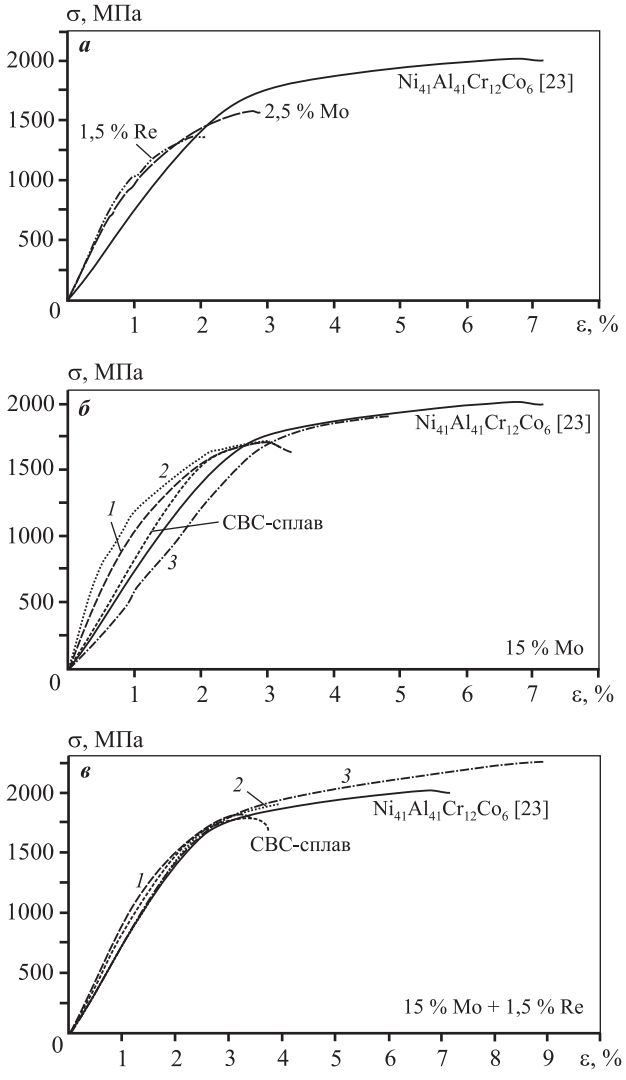


Рис. 7. Кривые напряжения-деформации для инженерных систем сжатия сплавов NiAl–Cr–Co с добавками Mo и Re

а – без отжига; ***б*** и ***в*** – $t_{отж}$ = 850 °С (***1***), 1150 °С (***2***) и 1250 °С (***3***)

Fig. 7. Compressive engineering stress-strain curves of the NiAl–Cr–Co alloys doped with Mo and Re

а – without annealing; ***б*** and ***в*** – t_{ann} = 850 °С (***1***), 1150 °С (***2***) and 1250 °С (***3***)

Сопоставляя представленные на рис. 7 и в табл. 7 данные, можно заключить, что локальное разупрочнение при отжиге повышает долю пластической составляющей деформации ($\varepsilon_{пд}$).

На рис. 8 приведены структуры сплава NiAl—Cr—Co—15%Mo до и после отжигов при температурах 1150 °C и 1250 °C. Видно, что в области максимальных рабочих температур отжига для данного класса материалов ($t_{отж}$ = 1150 °C) структура сплава является более однородной, происходит измельчение зерен NiAl. При $t_{отж}$ = 1250 °C отмечается увеличение фазы $(Ni,Cr,Co)_3Mo_3C$ и твердого раствора (Cr,Mo).

Таблица 7. **Механические свойства сплавов NiAl–Cr–Co–X при испытаниях на сжатие и методом наноиндентирования**

Table 7. Mechanical properties of NiAl–Cr–Co–X alloys during compression and nanoindentation tests

X, мас.%	Режим отжига		$\sigma_в$, МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	$\varepsilon_{пд}$, %	*H*, ГПа	*E*, ГПа
	$t_{отж}$, °C	τ, мин					
15Mo	–	–	1728	1566	0,95	10,7	219
	850	180	1721	1636	<1*	12,4	249
	1150	180	1726	1642	<1*	12,1	245
	1250	180	1916	1653	2,01	10,9	225
15Mo + 1,5Re	–	–	1800	1618	1,10	10	195
	850	180	1833	1628	1,98	12,8	243
	1150	180	1910	1634	1,59	11	225
	1250	180	2267	1740	6,15	10	209

* Образцы хрупко разрушились.

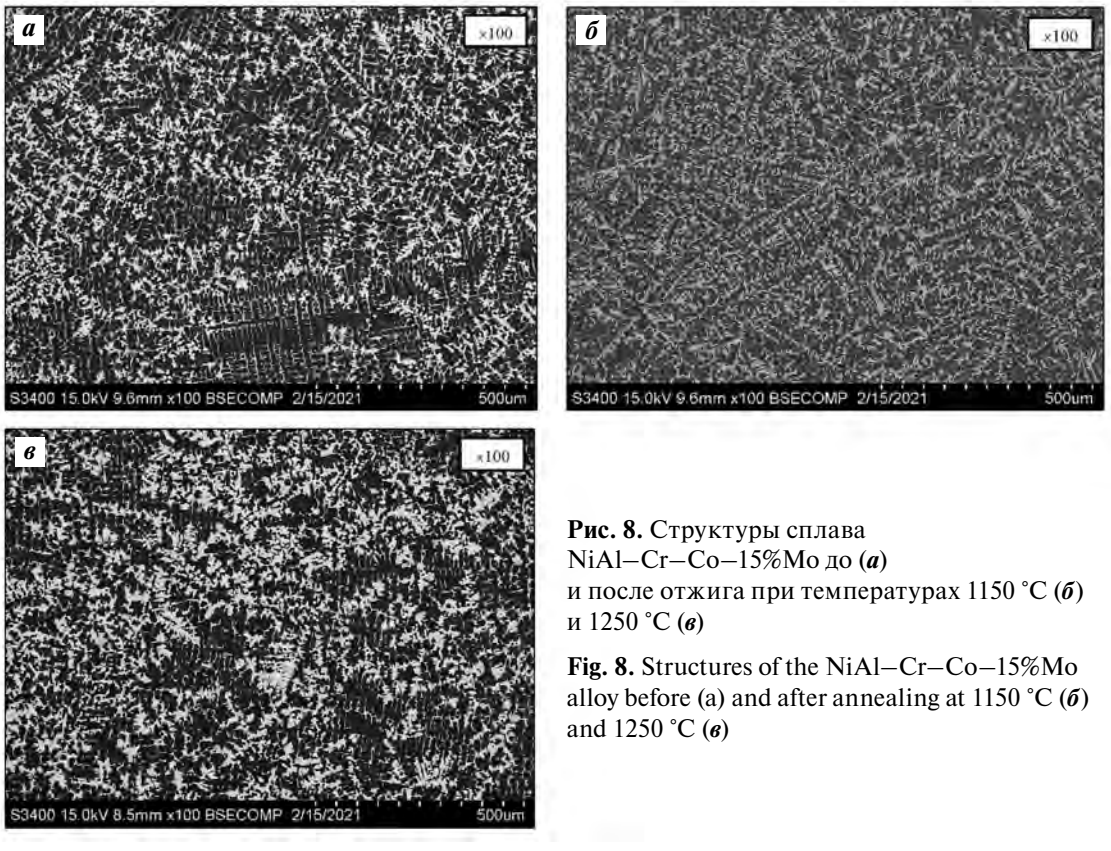


Рис. 8. Структуры сплава NiAl–Cr–Co–15%Mo до (***а***) и после отжига при температурах 1150 °C (***б***) и 1250 °C (***в***)

Fig. 8. Structures of the NiAl–Cr–Co–15%Mo alloy before (a) and after annealing at 1150 °C (***б***) and 1250 °C (***в***)

После отжига при температуре 1150 °С (рис. 9, *а*) наблюдаются субмикронные выделения NiAl. Дисперсные частицы Cr(Mo) в объеме зерен NiAl обнаружены не были. Напротив, после отжига при 1250 °С (рис. 9, *б*) заметны выделения фазы (Cr,Mo), распределенные как в теле дендритов, так и вдоль границ зерен NiAl. В обоих образцах после отжига отсутствовала фаза твердого раствора на основе Mo.

С целью изучения кристаллического строения структурных составляющих сплава NiAl—Cr—Co—15%Mo до и после отжига при температуре 1250 °С проводили исследования фольг методами просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР). На рис. 10, *а*, *б* представлены ПЭМ-изображения структуры сплава NiAl—Cr—Co—15%Mo вблизи межфазной границы дендритной ячейки. По данным энергодисперсионного спектрального анализа (ЭДС) дендриты представляют собой твердый раствор хрома и кобальта в β-NiAl (рис. 11, спектр *1*). Особенностью полученного сплава является образование в междендритном пространстве вытянутых зерен Mo-содержащих фаз шириной 1—2 мкм (спектры *2—5*) как результат влияния неравновесных условий кристаллизации расплава при избыточном содержании молибдена и хрома в процессе СВС-литья [20, 23]. Охлаждение слитков на воздухе способствовало дополнительному выделению в теле дендритов наноразмерных (<100 нм) частиц избыточной (Cr,Mo)-фазы состава, ат.%: Cr — 65,92, Mo — 25,39, Ni — 5,62 и Al — 2,07. Данные выделения способствуют росту сопротивления вязкопластической деформации в результате дисперсионного упрочнения NiAl-матрицы, как было показано в работах [31, 44, 45].

При более детальном анализе тонкой структуры дендритных ячеек были обнаружены когерентные выделения (Cr,Mo) размером 10—20 нм, что демонстрирует изображение ПЭМВР β-фазы [$\bar{1}$11] (рис. 10, *в*). Рассчитанный по электронограмме параметр ячейки NiAl составил a = 2,952 Å, что на 2,3 % больше его табличного значения 2,887 Å. Увеличение параметра решетки матричной фазы, вероятно, произошло по причине растворения в ней атомов молибдена, хрома и кобальта, что подтверждают результаты ЭДС химического состава тела дендрита (рис. 11, спектр *1*). Кристаллическая структура дендритных ячеек характеризовалась высокой численной плотностью дефектов в виде чередующихся линий с темным и светлым контрастом, ориентированных вдоль направления <$\bar{2}$00> (Ni,Fe)Al. Данные дефекты являются результатом пластической деформации матрицы путем многочисленных сдвигов кристаллической решетки по плоскостям <110> под воздействием напряжений сжатия, что подтверждает наличие дополнительных рефлексов на электронограмме (рис. 10, *в*), имеющих характерное зеркальное смещение относительно наиболее интенсивных рефлексов. Обратное Фурье-преобразование кристаллической структуры [001] изображение ПЭМВР границы раздела NiAl/(Cr,Mo) в области *A* на рис. 10, *в* показывает наличие $a/2\{110\}$ дислокации несоответствия (*T*), что свидетельствует о потере когерентности даже избыточными выделениями, размер которых не превышает 14 нм.

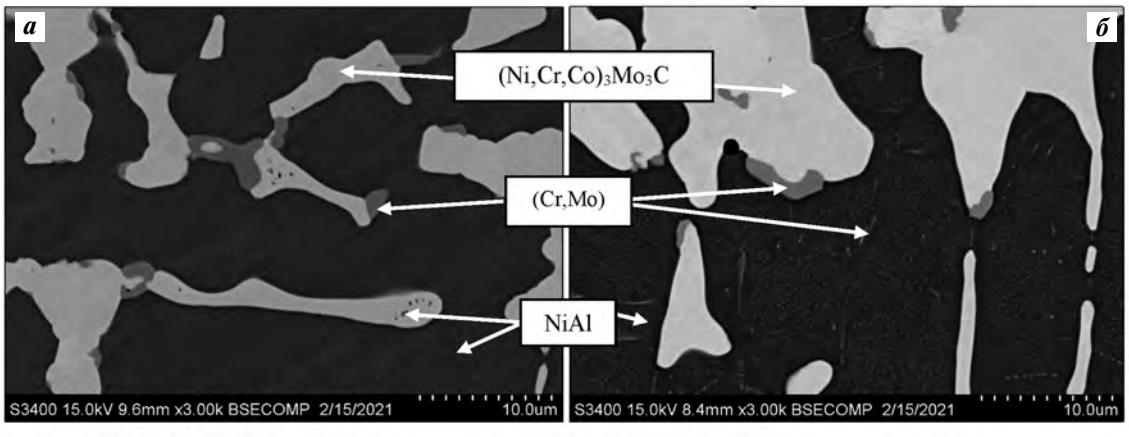


Рис. 9. Микроструктура сплава NiAl–Cr–Co–15%Mo после отжига при температурах 1150 °С (***а***) и 1250 °С (***б***)

Fig. 9. Microstructure of the NiAl–Cr–Co–15%Mo alloy after annealing at 1150 °С (***а***) and 1250 °С (***б***)

На рис. 10, *д* представлено изображение ПЭМВР кристаллической структуры многокомпонентной фазы в системе Mo—Cr—Ni—Co (рис. 11, спектры *2* и *3*). Исходя из количественного соотношения основных компонентов в фазе выдвинута гипотеза об образовании непрерывного ряда твердых растворов с ОЦК-решеткой. Однако обнаруженная фаза на основе Mo имела ГЦК-решетку, ориентированную вдоль зоны оси [$\bar{1}$14]. Это подтверждено результатами измерений углов между основны-

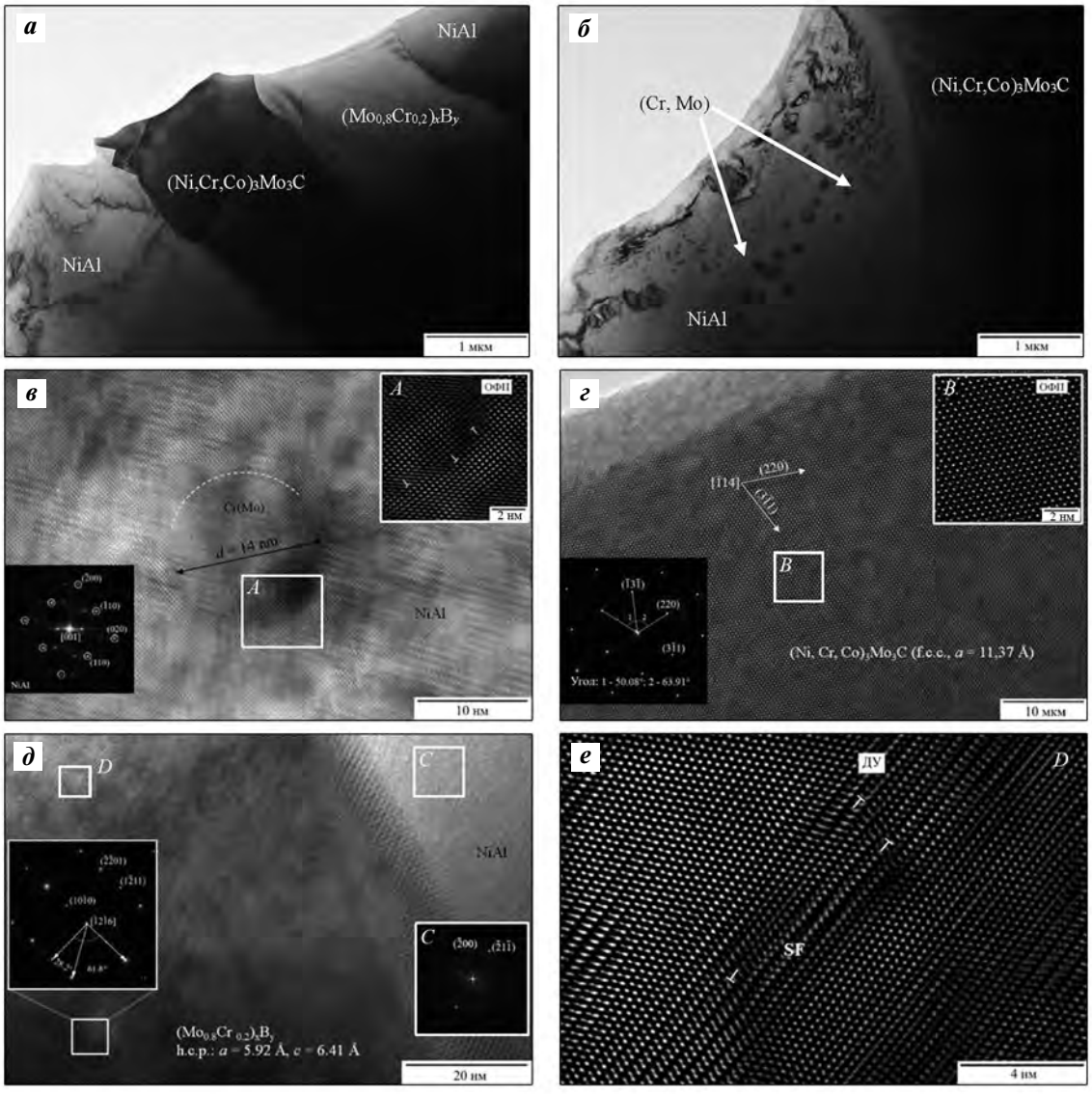
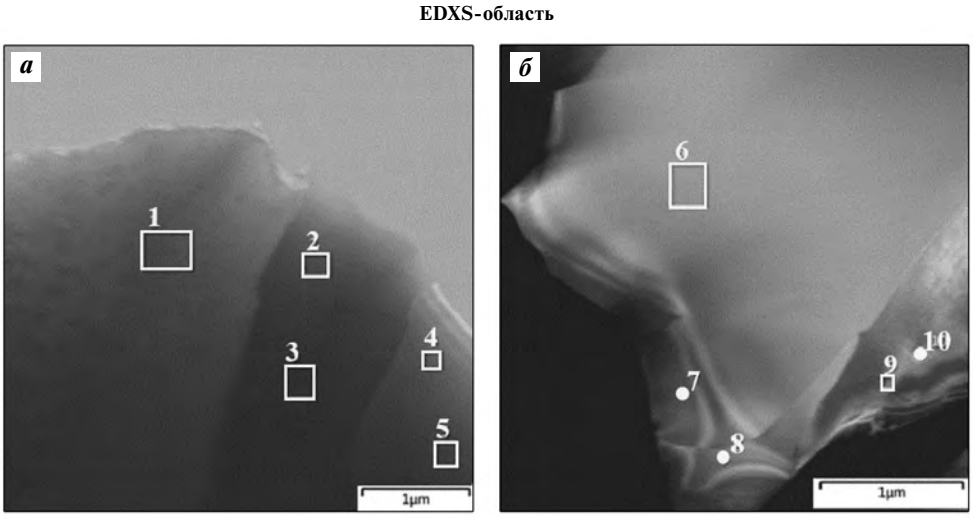


Рис. 10. Особенности тонкой структуры СВС-литого сплава системы NiAl–Cr–Co–Mo

а, ***б*** – ПЭМ-изображение структуры на границе раздела β-NiAl- и Mo-содержащих фаз;
в – кристаллическая структура дендритной ячейки β-NiAl с выделением Cr(Mo) вдоль оси зоны [001];
г – структура зерна $(Ni,Co,Cr)_3Mo_3C$ вдоль оси зоны [$\bar{1}$14] (ПЭМВР);
д – тонкая структура интерфейса NiAl/$(Mo_{0,8}\ Cr_{0,2})_xB_y$ вдоль оси зоны [$\bar{1}2\bar{1}6$];
е – обратное Фурье-преобразование дефектной зоны кристалла, обозначенной буквой *D*

Fig. 10. Features of the SHS cast NiAl–Cr–Co–Mo alloy fine structure

а, ***б*** – TEM image of the structure at the interface between β-NiAl- and Mo-containing phases;
в – crystal structure of β-NiAl dendritic cell with Cr(Mo) precipitates along the [001] zone axis;
г – $(Ni,Co,Cr)_3Mo_3C$ grain structure along the [$\bar{1}$14] zone axis (HRTEM);
д – fine structure of the NiAl/$(Mo_{0.8}\ Cr_{0.2})_xB_y$ interface along the [$\bar{1}2\bar{1}6$] zone axis;
е – inverse Fourier transform of the crystal defect zone marked by *D*



	Спектр	Ni	Al	Cr	Co	Mo
а	NiAl–Cr–Co–15%Mo					
	1	50,77	35,75	6,37	6,38	0,74
	2	18,87	–	22,86	7,48	50,78
	3	20,66	–	22,41	7,60	49,33
	4	–	–	23,31	–	76,69
	5	–	–	20,56	–	79,44
б	NiAl–Cr–Co–15%Mo + отжиг при 1250 °C					
	6	21,13	–	24,81	9,62	44,44
	7	23,95	–	22,02	9,18	44,85
	8	20,53	–	35,70	13,72	30,05
	9	–	–	84,66	–	15,34
	10	50,38	39,71	4,67	5,24	–

Рис. 11. Состав структурных составляющих исследуемого сплава, ат. %

Fig. 11. Composition of structural components of the alloy under study, at.%

ми векторами направлений на электронограмме (рис. 10, *д*), которые полностью соответствовали табличным значениям 63,9° и 50,1° [46].

Период решетки исследуемой Mo-фазы, рассчитанный по снятой электронограмме образца с учетом индексов Миллера, составил a = 11,37 Å. Основываясь на установленных параметрах кристаллической решетки, можно утверждать о кристаллизации в междендритном пространстве сложного карбида $(Ni,Co,Cr)_3Mo_3C$. Примесный углерод взаимодействует с Cr и Mo с образованием карбидов, выполняя роль дисперсных выделений, фиксирующих границы зерен и блокирующих зернограничную диффузию [47]. Обратное Фурье-преобразование кристаллической структуры (рис. 10, *г*, обл. *В*) демонстрирует упорядоченное расположение атомов второй решетки между атомами основной, что говорит о формировании сверхструктуры по механизму упорядочивания дефектов [44, 45].

На рис. 10, *д* показаны результаты анализа кристаллической структуры зерна следующего состава, ат.%: Mo — 78±2 и Cr — 22±2 (см. рис. 11, спектры *4* и *5*) вблизи межфазной границы раздела с дендритной ячейкой β-NiAl. На основании снятой электронограммы проведена идентификация типа и параметров решетки исследуемой фазы. С учетом величины углов между основными кристаллографическими направлениями (61,2° {2201} и 28,2° {2020}) гексагональной плотноупакованной решетки (ГПУ) и рассчитанными периодами (a = = 5,92 Å и c = 6,41 Å) вместо твердого раствора

(Mo,Cr) образовался сложный борид $(Mo_{0,8}Cr_{0,2})_xB_y$. Бор не мог быть идентифицирован на стадии измерения состава фаз, так как в исследованиях использовали кремний-дрейфовый SDD детектор X-Max80 T («Oxford Instruments», Великобритания).

Фурье-преобразование структуры кристалла β-NiAl (обл. *C* на рис. 10, *д*) в сопоставлении со вставкой электронограммы вдоль оси зоны $[\bar{1}2\bar{1}6]$ показывает отсутствие на межфазной границе раздела с $(Mo_{0,8}Cr_{0,2})_xB_y$ когерентной связи решеток фаз (рис. 10, *д*), так как векторы основных кристаллографических направлений не совпадают. Тем не менее рассматриваемые фазы имеют близкую ориентировку, что предполагает возможность создания условий, когда выделения борида будут когерентны. Это приведет к дополнительному эффекту дисперсионного упрочнения материала, когда скольжению матричных дислокаций препятствуют поля упругих деформаций решеток двух фаз.

Обратное Фурье-преобразование $[\bar{1}2\bar{1}6]$ изображения ПЭМВР из области *D* на рис. 10, *д* показывает высокую плотность дефектов упаковки (ДУ), ориентированных вдоль {2201} атомных плоскостей (рис. 10, *е*). Обнаруженные ДУ с дополнительным идентичным слоем возможно получены в результате скопления межузельных атомов [44].

Таким образом, пластическая деформация фазы $(Mo_{0,8}Cr_{0,2})_xB_y$ под воздействием напряжения сжатия сопровождается диссоциацией полных дислокаций на частичные.

ПЭМ-изображение структуры отожженного сплава NiAl—Cr—Co—15%Mo, ориентированное вдоль зоны оси $[\bar{1}11]$ $(Ni,Co,Cr)_3Mo_3C$, показано на рис. 12, *а*. Отжиг привел к диффузионному росту упрочняющих нановыделений Cr(Mo) вдоль

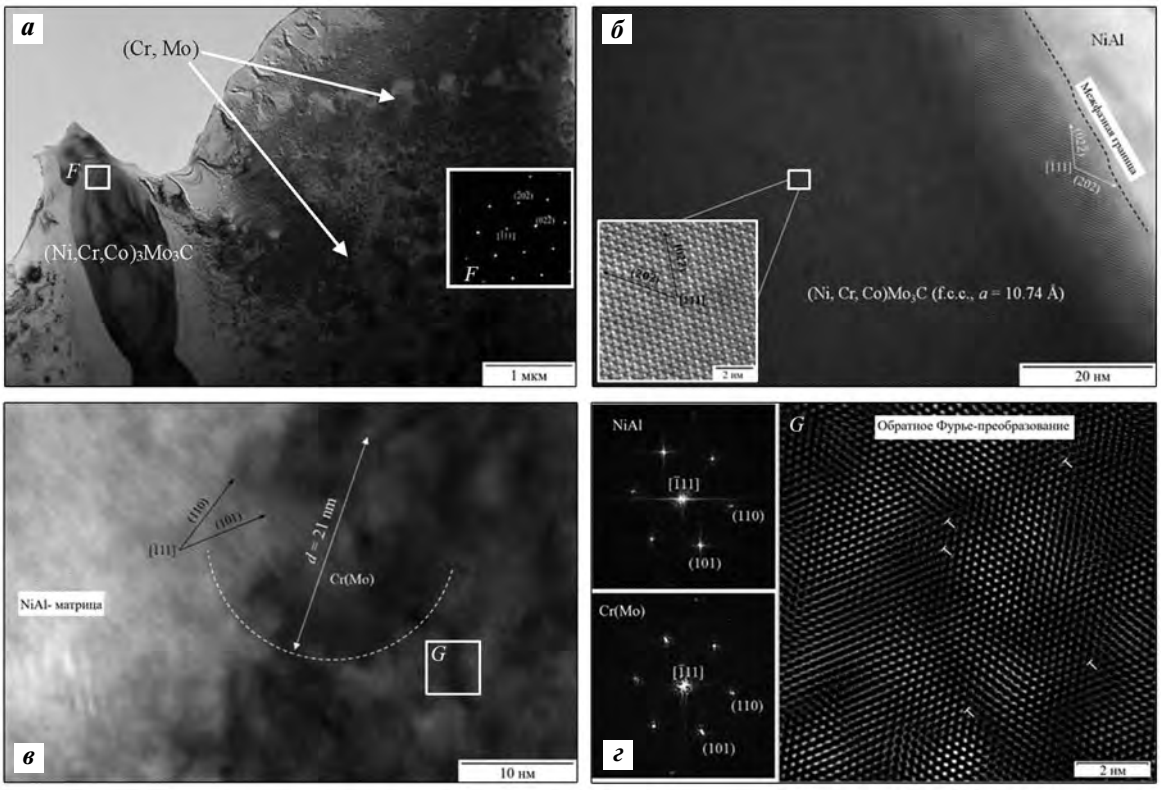


Рис. 12. Характерные особенности тонкой структуры СВС-литого сплава системы NiAl–Cr–Co–Mo после отжига при 1250 °C

а – ПЭМ-изображение структуры зерен со вставкой электронограммы от фазы $(Ni,Co,Cr)_3Mo_3C$;
б – кристаллическая структура фазы $(Ni,Co,Cr)_3Mo_3C$ вблизи границы раздела β-NiAl;
в – структура Cr(Mo) вдоль зоны оси $[\bar{1}11]$ (ПЭМВР)

Fig. 12. Characteristic features of the SHS cast NiAl–Cr–Co–Mo alloy fine structure after annealing at 1250 °C

а – TEM image of the grain structure with an SAED insert from the $(Ni,Co,Cr)_3Mo_3C$ phase;
б – crystal structure of the $(Ni,Co,Cr)_3Mo_3C$ phase near the β-NiAl interface;
в – Cr(Mo) structure along the $[\bar{1}11]$ zone axis (HRTEM)

межзеренных границ до субмикронного размера 150—400 нм, а также к увеличению концентрации хрома и кобальта в фазе $(Ni,Co,Cr)_3Mo_3C$ (рис. 11, спектр *б*). Согласно данным [23, 25, 31, 44] выделение дисперсных частиц избыточной Cr(Mo)-фазы происходило на стадии охлаждения слитков в вакуумной камере электропечи, как результат концентрационного расслоения пересыщенного твердого раствора хрома и молибдена в интерметаллидной матрице. Изменение состава междендритных прослоек обусловлено ее диффузионным насыщением легирующими элементами при растворении в β-NiAl дисперсных выделений (Cr,Mo) во время термической обработки сплава. Наличие фазы $(Ni,Co,Cr)_3Mo_3C$ (ГЦК-решетки, a = = 10,74 Å) со сверхструктурой подтверждено с помощью $[\bar{1}11]$ электронограммы области, обозначенной *F* на рис. 12, *а*. Уменьшение параметра решетки Mo-содержащей фазы на 5,5 % для сплава в отожженном состоянии может быть обусловлено установленным в ней снижением концентрации молибдена.

Когерентного сопряжения атомных плоскостей кристаллических решеток между основными фазами $(Ni,Co,Cr)_3Mo_3C$ и β-NiAl не выявлено, что показывает ось зоны $[\bar{1}11]$ Изображение ПЭМВР кристаллической структуры $(Ni,Co,Cr)_3Mo_3C$ на границе раздела с дендритной ячейкой матричной фазы (рис. 12, *б*). Несмотря на деформированное состояние сплава, линейные дефекты в исследуемой фазе не выявлены. Вставка на рис. 12, *б* также демонстрирует сверхструктурное строение кристаллической решетки исследуемой фазы.

В теле дендритных ячеек установлено наличие высокодисперсных выделений (Cr,Mo) размером ~21 нм (рис. 12, *в*). Наблюдаемое сопряжение атомных плоскостей на ПЭМ-изображении (Cr,Mo)/NiAl, взятое вдоль общей зоны оси $[\bar{1}11]$, а также суперпозиция дифракционных пятен на изображениях Фурье-преобразования с матрицы и выделений подтверждают их когерентность. Таким образом, матричная фаза β-NiAl и выделения (Cr,Mo) имеют $[\bar{1}11]_\beta \parallel [\bar{1}11]Cr(Mo)$ и $\{110\}_\beta \parallel \{110\}Cr(Mo)$ ориентационную связь между решетками. Развитие пластической деформации под действием сжимающих напряжений привело к скоплению $a/2[\bar{1}11]$ (011) краевых дислокаций, что демонстрирует обратное Фурье-преобразование из области *G* на рис. 12, *в*. Это также объясняет природу наноразмерных зон в кристаллической структуре материала, имеющих темный контраст и преимущественно сосредоточенных вокруг когерентного выделения избыточной фазы, наличие которых обусловлено упругими деформации решетки вокруг дислокационных ядер.

Дальнейшие исследования по подготовке порошка-прекурсора к сфероидизации проводились с наиболее перспективным литым сплавом NiAl—Cr—Co—15%Mo. Порошок был получен путем механического измельчения литых СВС-слитков и имел характерную осколочную морфологию (рис. 13, *а*). Основная доля частиц имела размер не более 30 мкм. Классифицированный порошок не

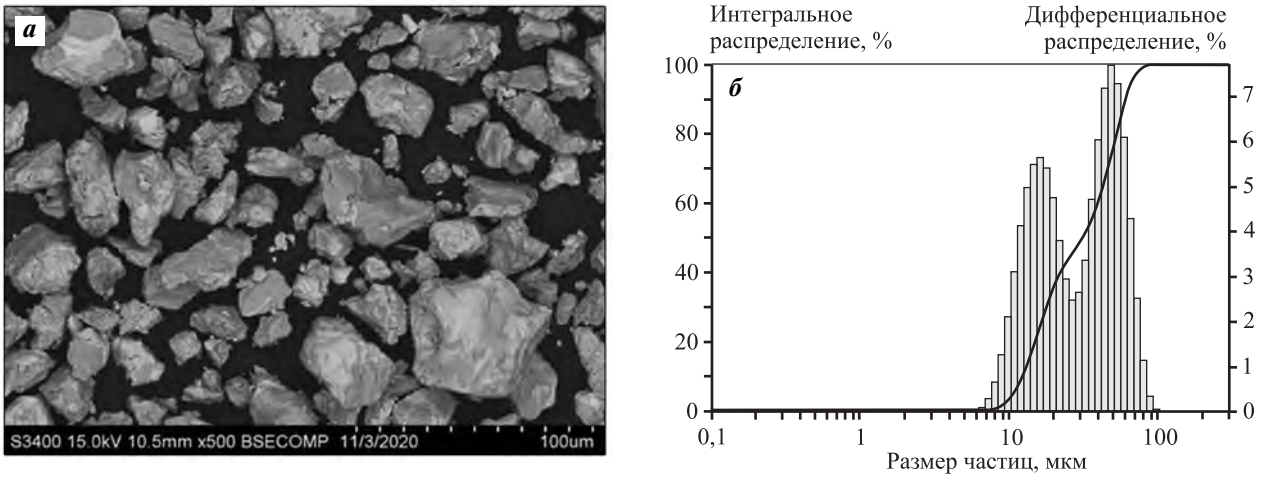


Рис. 13. Морфология измельченных частиц (***а***) и гранулометрический состав (***б***) порошка NiAl–Cr–Co–15%Mo

Fig. 13. Morphology of comminuted particles (***а***) and granulometric composition (***б***) of the NiAl–Cr–Co–15%Mo alloy

содержит субмикронных частиц, оказывающих негативное влияние на стабильность плазменной сфероидизации, приводя к образованию нанофазы на поверхности крупных частиц [30].

На рис. 13, *б* показано интегральное и дифференциальное распределения по размеру частиц порошка NiAl—Cr—Co—15%Mo после механического измельчения в планетарной мельнице и последующей воздушной классификации. Размер частиц целевого порошка варьировался в диапазоне 10—50 мкм. Средний диаметр частиц был равен $D_{ср}$ = 33,9 мкм. Полученный порошок имел бимодальный характер распределения частиц: мода первого пика равна 17 мкм, а второго (большего) — 49 мкм. Квантели распределения D_{10}, D_{50} и D_{90} составили 12,3, 31,6 и 60,7 мкм соответственно. Доля фракции <20 мкм достигала 35 %, фракции >40 мкм — 38 %.

Выводы

1. По технологии центробежного СВС-литья получены сплавы NiAl—Cr—Co, легированные Mo (2,5 и 15 %) и Re (0—1,5 %). Легирование до 15 % Mo обеспечило прирост прочностных свойств: $\sigma_в$ = 1730±30 МПа, $\sigma_{0,2}$ = 1560±30 МПа и $\varepsilon_{пд}$ = 0,95 %. Термообработка при $t_{отж}$ = 1250 °C, τ = 180 мин увеличивает эти параметры: $\sigma_в$ = 1910±30 МПа, $\sigma_{0,2}$ = = 1650±30 МПа и $\varepsilon_{пд}$ = 2,01 %. Дополнительное легирование рением модифицирует структуру сплава, повышая свойства до следующих значений: $\sigma_в$ = = 1800±30 МПа, $\sigma_{0,2}$ = 1610±30 МПа и $\varepsilon_{пд}$ = 1,10 %, а отжиг дополнительно повышает их до уровня: $\sigma_в$ = = 2260±30 МПа, $\sigma_{0,2}$ = 1730±30 МПа и $\varepsilon_{пд}$ = 6,15 %.

2. Определены значения твердости и модуля упругости и отмечено локальное разупрочнение фаз в результате отжига при температуре выше 850 °C, увеличивающего долю пластической деформации.

3. Установлена 3-уровневая структура литого сплава NiAl—Cr—Co—15%Mo: 1-й уровень образуют дендритные зерна β-NiAl с прослойками фаз $(Ni,Co,Cr)_3Mo_3C$ и $(Mo_{0,8}Cr_{0,2})_xB_y$ с размером ячеек до 50 мкм; 2-й — упрочняющие субмикронные частицы (Cr,Mo), распределенные вдоль границ зерен; 3-й — когерентные нановыделения (Cr,Mo) (10—40 нм) в теле дендритов β-NiAl.

4. Получены порошки фракции 10—50 мкм со средним диаметром частиц $D_{ср}$ = 33,9 мкм. Доля фракции <20 мкм составляла 35 %, фракции >40 мкм — 38 %.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № 0718-2020-0034 Госзадания).

Acknowledgments: *The research was funded by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (Project № 0718-2020-0034 of the Government Task).*

Литература/References

1. *Wang L., Shen J., Zhang Y., Fu H.* Microstructure, fracture toughness and compressive property of as-cast and directionally solidified NiAl-based eutectic composite. *Mater. Sci. Eng. A.* 2019. Vol. 664. P. 188—194. DOI: 10.1016/j.msea.2016.04.001.
2. *Lasalmonie A.* Intermetallics: Why is it so difficult to introduce them in gas turbine engines? *Intermetallics.* 2006. Vol. 14. Iss. 10-11. P. 1123—1129. DOI: 10.1016/j.intermet.2006.01.064.
3. *Darolia R.* Ductility and fracture toughness issues related to implementation of NiAl for gas turbine applications. *Intermetallics.* 2000. Vol. 8. No. 9. P. 1321—1327. DOI: 10.1016/S0966-9795(00)00081-9.
4. *Razumovskii I.M., Logunov A.V., Ruban A.V., Razumovskiy V.I., Johansson B., Larionov V.N., Ospennikova O.G., Poklad V.A.* New generation of Ni-based superalloys designed on the basis of first-principles calculations. *Mater. Sci. Eng. A.* 2008. Vol. 497. No. 1-2. P. 18—24. DOI: 10.1016/j.msea.2008.08.013.
5. *Misra A., Gibala R.* Plasticity in multiphase intermetallics. *Intermetallics.* 2000. Vol. 8. No. 9-11. P. 1025—1034. DOI: 10.1016/S0966-9795(00)00079-0.
6. *Hu X.L., Zhang Y., Lu G.H., Wang T., Xiao P.H., Yin P.G., Xu H.* Effect of O impurity on structure and mechanical properties of NiAl intermetallics: A first-principles study. *Intermetallics.* 2009. Vol. 17. No. 5. P. 358—364.
7. *Li N., Huang S., Zhang G., Qin R., Liu W., Xiong H., Shi G., Blackburn J.* Progress in additive manufacturing on new materials: A review. *J. Mater. Sci. Technol.* 2019. Vol. 35. P. 242—269. DOI: 10.1016/J.JMST.2018.09.002.
8. *Eyers D.R., Potter A.T.* Industrial additive manufacturing: A manufacturing systems perspective. *Computers in Industry.* 2017. Vol. 92-93. P. 208—218. DOI: 10.1016/j.compind.2017.08.002.
9. *Dilberoglu U.M., Gharehpapagh B., Yaman U., Dolen M.* The role of additive manufacturing in the era of industry 4.0. *Proc. Manufactur.* 2017. Vol. 11. P. 545—554. DOI: 10.1016/j.promfg.2017.07.148.
10. *Saadlaoui Y., Milan J.L., Rossi J.M., Chabrand P.* Topology optimization and additive manufacturing: Comparison of conception methods using industrial codes. *J. Man-*

ufactur. Systems. 2017. Vol. 43. Pt. 1. P. 178—186. DOI: 10.1016/j.jmsy.2017.03.006.

11. *Kamal M., Rizza G.* Design for metal additive manufacturing for aerospace applications. *Additive Manufacturing for the Aerospace Industry*. 2019. Ch. 4. P. 67—86. DOI: 10.1016/B978-0-12-814062-8.00005-4.
12. *Seabra M., Azevedo J., Araújo A., Reis L., Pinto E., Alves N., Santos R., Pedro J. Mortágua*. Selective laser melting (SLM) and topology optimization for lighter aerospace components. *Proc. Struct. Integr.* 2016. Vol. 1. P. 289—296. DOI: 10.1016/j.prostr.2016.02.039.
13. *Zhu L., Li N., Childs P.R.N.* Light-weighting in aerospace component and system design. *Propulsion Power Res.* 2018. Vol. 7. No. 2. P. 103—119. DOI: 10.1016/j.jppr.2018.04.001.
14. *Najmon J.C., Raeisi S., Tovar A*. Review of additive manufacturing technologies and applications in the aerospace industry. *Additive Manufacturing for the Aerospace Industry*. 2019. Ch. 2. P. 7—31. DOI: 10.1016/b978-0-12-814062-8.00002-9.
15. *Pereira T., Kennedy J.V., Potgieter J.* A comparison of traditional manufacturing vs additive manufacturing, the best method for the job. *Proc. Manufactur.* 2019. Vol. 30. P. 11—18. DOI: 10.1016/j.promfg.2019.02.003.
16. *Gibson I., Rosen D.W., Stucker B*. Additive manufacturing technologies: Rapid prototyping to direct digital manufacturing. MA, Boston: Springer, 2010. DOI: 10.1007/978-1-4419-1120-9.
17. *Moussaoui K., Rubio W., Mousseigne M., Sultan T., Rezai F.* Effects of selective laser melting additive manufacturing parameters of Inconel 718 on porosity, microstructure and mechanical properties. *Mater. Sci. Eng. A*. 2018. Vol. 735. P. 182—190. DOI: 10.1016/j.msea.2018.08.037.
18. *Pleass C., Jothi S.* Influence of powder characteristics and additive manufacturing process parameters on the microstructure and mechanical behavior of Inconel 625 fabricated by selective laser melting. *Additive Manufactur.* 2018. Vol. 24. P. 419—431. DOI: 10.1016/j.addma.2018.09.023.
19. *Liu P., Hu J., Sun S., Feng K., Zhang Y., Cao M*. Microstructural evolution and phase transformation of Inconel 718 alloys fabricated by selective laser melting under different heat treatment. *J. Manufactur. Proc.* 2019. Vol. 39. P. 226—232. DOI: 10.1016/j.jmapro.2019.02.029.
20. *Sanin V., Andreev D., Ikornikov D., Yukhvid V.* Cast intermetallic alloys and composites based on them by combined centrifugal casting — SHS process. *Open J. Metal.* 2013. Vol. 3. No. 2B. P. 12—24. DOI: 10.4236/ojmetal.2013.32A2003.
21. *Levashov E.A., Mukasyan A.S., Rogachev A.S., Shtansky D.V.* Self-propagating high-temperature synthesis of advanced materials and coatings. *Inter. Mater. Rev.* 2017. Vol. 62. No. 4. P. 203—239.
22. *Pogozhev Yu.S., Sanin V.N., Ikornikov D.M., Andreev D.E., Yukhvid V.I., Levashov E.A., Sentyurina Zh.A., Logacheva A.I., Timofeev A.N.* NiAl-based electrodes by combined use of centrifugal SHS and induction remelting. *Int. J. SHS*. 2016. Vol. 25. No. 3. P. 186—199. DOI: 10.3103/S1061386216030092.
23. *Zaitsev A.A., Sentyurina Zh.A., Levashov E.A., Pogozhev Yu.S., Sanin V.N., Loginov P.A., Petrzhik M.I.* Structure and properties of NiAl—Cr(Co,Hf) alloys prepared by centrifugal SHS casting. Pt. 1. Room temperature investigations. *Mater. Sci. Eng. A*. 2017. Vol. 690. P. 463—472. DOI: 10.1016/j.msea.2016.09.075.
24. *Zaitsev A.A., Sentyurina Zh.A., Levashov E.A., Pogozhev Yu.S., Sanin V.N., Sidorenko D.A*. Structure and properties of NiAl—Cr(Co,Hf) alloys prepared by centrifugal SHS casting followed by vacuum induction remelting. Pt. 2. Evolution of the structure and mechanical behavior at high temperature. *Mater. Sci. Eng. A*. 2017. Vol. 690. P. 473—481. DOI: 10.1016/j.msea.2017.02.089.
25. *Kaplanskii Yu.Yu., Zaitsev A.A., Levashov E.A., Pogozhev Yu.S., Loginov P.A., Sentyurina Zh.A., Logacheva A.I.* The structure and properties of pre-alloyed NiAl—Cr(Co,Hf) spherical powders produced by plasma rotating electrode processing for additive manufacturing. *J. Mater. Res. Technol*. 2018. Vol. 7. No. 4. P. 461—468. DOI: 10.1016/j.jmrt.2018.01.003.
26. *Kaplanskii Yu.Yu., Zaitsev A.A., Levashov E.A., Loginov P.A., Sentyurina Zh.A*. NiAl based alloy produced by HIP and SLM of pre-alloyed spherical powders. Evolution of the structure and mechanical behavior at high temperatures. *Mater. Sci. Eng. A*. 2018. Vol. 717. P. 48—59. DOI: 10.1016/j.msea.2018.01.057.
27. *Kurbatkina V.V.* Nickel aluminides. In: *Concise encycl. of self-propagating high-temperature synth*. Elsevier, 2017. P. 212—213. DOI: 10.1016/B978-0-12-804173-4.00099-5.
28. *Kurbatkina V.V., Patsera E.I., Levashov E.A., Kaplanskii Y.Y., Samokhin A.V.* Fabrication of narrow-fraction micropowders of NiAl-based refractory alloy Compo-NiAl-M5-3. *Int. J. SHS*. 2018. Vol. 27. P. 236—244. DOI: 10.3103/S1061386218040027.
29. *Санин В.В., Филонов М.Р., Юхвид В.И., Аникин Ю.А., Михайлов А.М.* Исследование влияния температуры переплава на структурную наследственность сплавов, полученных методом центробежной СВС-металлургии. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2016. No. 1. С. 63—71. DOI:10.17073/0021-3438- 2016-1-63-71.

Sanin V.V., Filonov M.R., Yukhvid V.I., Anikin Y.A., Mikhailov A.M. Investigation into the influence of the re-

melting temperature on the structural heredity of alloys fabricated by centrifugal SHS metallurgy. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2016. Vol. 57. No. 2. P. 124—130. DOI: 10.3103/S1067821216020097.

30. *Tsvetkov Yu.V., Samokhin A.V., Alekseev N.V., Fadeev A.A., Sinaiskii M.A., Levashov E.A., Kaplanskii Yu.Yu.* Plasma spheroidization of micropowders of a heat-resistant alloy based on nickel monoaluminide. *Doklady Chemistry.* 2018. Vol. 483. Pt. 2. P. 312—317. DOI: 10.1134/S0012500818120030.
31. *Kaplanscky Yu.Yu., Levashov E.A., Korotitskiy A.V., Loginov P.A., Sentyurina Zh.A., Mazalov A.B.* Influence of aging and HIP treatment on the structure and properties of NiAl-based turbine blades manufactured by laser powder bed fusion. *Additive Manufactur.* 2020. Vol. 31. Art. 100999. DOI: 10.1016/j.addma.2019.100999.
32. *Kaplanskii Yu.Yu., Sentyurina Z.A., Loginov P.A., Levashov E.A., Korotitskiy A.V., Travyanov A.Y., Petrovskii P.V.* Microstructure and mechanical properties of the (Fe,Ni)Al-based alloy produced by SLM and HIP of spherical composite powder. *Mater. Sci. Eng. A.* 2019. Vol. 743. P. 567—580. DOI: 10.1016/j.msea.2018.11.104.
33. *Chen R.S., Guo J.T., Zhou J.Y.* Elevated temperature compressive behavior of cast NiAl—9Mo(1Hf) eutectic alloys. *Mater. Lett.* 2000. Vol. 42. P. 75—80. DOI: 10.1016/S0167-577X(99)00162-7.
34. *Geramifard G., Gombola C., Franke P., Seifert H.J.* Oxidation behaviour of NiAl intermetallics with embedded Cr and Mo. *Corrosion Sci.* 2020. Vol. 177. Art. 108956. DOI: 10.1016/j.corsci.2020.10895.
35. *Sheng L.Y., Xie Y., Xi T.F., Guo J.T., Zheng Y.F., Ye H.Q.* Microstructure characteristics and compressive properties of NiAl-based multiphase alloy during heat treatments. *Mater. Sci. Eng. A.* 2011. Vol. 528. Iss. 29-30. P. 8324—8331. DOI: 10.1016/j.msea.2011.07.072.
36. *Xie Y., Guo J., Zhou L., Chen H., Long Y.* Microstructural evolution and mechanical properties of new multi-phase NiAl-based alloy during heat treatments. *Trans. Nonferr. Met. Soc. China.* 2010. Vol. 20. Iss. 12. P. 2265—2271. DOI: 10.1016/S1003-6326(10)60639-5.
37. *Wang L., Shen J., Shang Zh., Fu H.* Microstructure evolution and enhancement of fracture toughness of NiAl—Cr(Mo)—(Hf,Dy) alloy with a small addition of Fe during heat treatment. *Scripta Mater.* 2014. Vol. 89. P. 1—4. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2014.07.002.
38. *Krasnowski M., Gierlotka S., Ciołek S., Kulik T.* Nanocrystalline NiAl intermetallic alloy with high hardness produced by mechanical alloying and hot-pressing consolidation. *Adv. Powder Technol.* 2019. Vol. 30. Iss. 7. P. 1312—1318. DOI: 10.1016/j.apt.2019.04.006.
39. *Baohong H, Hui P., Lei Zh., Hongbo G.* Effect of Mo, Ta, and Re on high-temperature oxidation behavior of minor Hf doped β-NiAl alloy. *Corrosion Sci.* 2016. Vol. 102. P. 222—232. DOI: 10.1016/j.corsci.2015.10.011.
40. *Misra Z.L.A., Wu M., Kush T., Gibala R.* Microstructures and mechanical properties of directionally solidified NiAl—Mo and NiAl—Mo(Re) eutectic alloys. *Mater. Sci. Eng. A.* 1997. Vol. 239-240. P. 75—87. DOI: 10.1016/S0921-5093(97)00563-7.
41. *Ponomareva V., VekilovaI Yu.Kh., Abrikosov A.* Effect of Re content on elastic properties of B2 NiAl from ab initio calculations. *J. Alloys Compd.* 2014. Vol. 586. Suppl. 1. P. S274—S278. DOI: 10.1016/j.jallcom.2012.12.103.
42. *Khomutov M., Potapkin P., Cheverikin V., Petrovskiy P., Travyanov A., Logachev I., Sova A., Smurov I.* Effect of hot isostatic pressing on structure and properties of intermetallic NiAl—Cr—Mo alloy produced by selective laser melting. *Intermetallics.* 2020. Vol. 120. Art. 106766. DOI: 10.1016/j.intermet.2020.106766.
43. *Filonov M.R., Sanin V.V., Anikin Yu.A., Kostitsynaa E.V., Vidineev S.N.* Investigation of two-phase state of Fe—Cu melts during cooling in a viscometer. *Steel Trans.* 2019. Vol. 49. No. 11. P. 732—737. DOI: 10.3103/S0967091219110032.
44. *Kaplanskii Y.Y., Loginov P.A., Korotitskiy A.V., Bychkova M.Y., Levashov E.A.* Influence of heat treatment on the structure evolution and creep deformation behavior of a precipitation hardened B2-(Ni, Fe)Al alloy. *Mater. Sci. Eng. A.* 2020. Vol. 786. Art. 139451. DOI: 10.1016/j.msea.2020.139451.
45. *Hawkes P.W.* Advances in Imaging and electron physics: Preface. *Adv. Imaging Electron Phys.* 2011. Vol. 165. P. 1—369. DOI: 10.1016/B978-0-12-385861-0.00012-9.
46. *Hu C., Zhang Z., Chen H., He J., Guo H.* Reactive elements dependence of elastic properties and stacking fault energies of γ-Ni, β-NiAl and γ′-Ni_3Al. *J. Alloys Compd.* 2020. Vol. 843. Art. 155799. DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.155799.
47. *Jha S.C., Ray R.* Carbide-dispersion-strengthened B2 NiAl. *Mater. Sci. Eng. A.* 1989. Vol. 119. P. 103—111. DOI: 10.1016/0921-5093(89)90529-7.