

УДК 669.245.018.44 : 091.3-977

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2022-3-4-23

## Кинетика и механизм окисления никелевых сплавов

© 2022 г. М.И. Агеев, В.В. Санин, Н.В. Швындина, Ю.Ю. Капланский, Е.А. Левашов

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

Статья поступила в редакцию 16.03.2022 г., доработана 21.03.2022 г., подписана в печать 01.04.2022 г.

**Аннотация:** Исследовано влияние легирующих элементов на кинетику и механизм окисления при температуре 1150 °С в течение 30 ч жаропрочных никелевых сплавов, полученных по технологиям центробежной СВС-металлургии (СВС-М), вакуумного индукционного переплава (ВИП), элементного синтеза (ЭС) и горячего изостатического прессования (ГИП). Проведен сравнительный анализ сплавов на основе моноалюминидов никеля и стандартных сплавов марок АЖК и ЭП741НП. Выявлено, что кинетические зависимости описываются преимущественно параболической аппроксимацией. Логарифмический закон окисления с быстрым (в течение 3–4 ч) формированием первичного защитного слоя характерен для сплавов, легированных молибденом и гафнием. В случае АЖК и ЭП741НП на начальной стадии (2–3 ч) окисление происходит по параболическому закону, а в дальнейшем – по линейному механизму с объемным окислением и полным разрушением образцов. Диффузия кислорода и азота протекает преимущественно по границам зерен алюминидов никеля и лимитируется образованием защитной пленки состава  $Al_2O_3 + Cr_2O_3 + X_nO_m$ . Для сплавов, полученных методом СВС-М, характерным является положительное влияние на жаростойкость легирующих добавок циркония и тантала. В межзеренном пространстве образуется фаза  $Ta_2O_5$ , которая снижает скорость и глубину окисления. Цирконийсодержащий верхний слой  $Al_2O_3 + Zr_5Al_3O_{0.5}$  блокирует внешнюю диффузию кислорода и азота, тем самым повышая жаростойкость. Легирование гафнием также положительно сказывается на окислительной стойкости сплавов и приводит к образованию субмикронных и наноразмерных включений  $HfO_2$ , которые подавляют зернограничную диффузию кислорода. В образцах с повышенным содержанием молибдена формируются летучие оксиды  $MoO_3$ ,  $Mo_3O_4$ ,  $CoMoO_4$ , которые разрушают целостность защитного слоя. Сравнительный анализ кинетики и механизма окисления образцов из базового  $\beta$ -сплава с добавками  $Cr + Co + Hf$  показал существенное влияние на жаростойкость способа получения образцов. При снижении доли примесного азота и образования подслоя  $Cr_2O_3$  меняется и механизм окисления.

**Ключевые слова:** никелевые сплавы, жаростойкость, окисленный слой, центробежная СВС-металлургия, элементный синтез.

**Агеев М.И.** – мл. науч. сотрудник Научно-учебного центра (НУЦ) СВС, МИСиС–ИСМАН, НИТУ «МИСиС» (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). E-mail: aheievmi@gmail.com.

**Санин В.В.** – канд. техн. наук, мл. науч. сотрудник НУЦ СВС, МИСиС–ИСМАН. E-mail: sanin@misis.ru.

**Швындина Н.В.** – инженер научного проекта 1-й категории, НУЦ СВС, МИСиС–ИСМАН. E-mail: natali19-03@list.ru.

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

**Левашов Е.А.** – докт. техн. наук, акад. РАН, проф., директор НУЦ СВС, МИСиС–ИСМАН; зав. кафедрой порошковой металлургии и функциональных покрытий, НИТУ «МИСиС». E-mail: levashov@shs.misis.ru.

**Для цитирования:** Агеев М.И., Санин В.В., Швындина Н.В., Капланский Ю.Ю., Левашов Е.А. Кинетика и механизм окисления никелевых сплавов. Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2022. Т. 16. No. 3. С. 4–23. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2022-3-4-23.

## Oxidation kinetics and mechanism of nickel alloys

M.I. Aheiev, V.V. Sanin, N.V. Shvindina, Yu.Yu. Kaplanskii, E.A. Levashov

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

Received 16.03.2022, revised 21.03.2022, accepted for publication 01.04.2022

**Abstract:** The study covers the effect of alloying elements on the kinetics and mechanism of oxidation at 1150 °C for 30 hours of heat-resistant nickel alloys obtained using such technologies as centrifugal SHS metallurgy (SHS(M)), vacuum induction melting (VIM), elemental synthesis (ES), hot isostatic pressing (HIP). A comparative analysis was carried out for alloys based on nickel

monoaluminide and standard AZhK and EP741NP alloys. It was found that kinetic dependences are described mainly by parabolic approximation. The logarithmic law of oxidation with the rapid (within 3–4 hours) formation of the primary protective layer is typical for alloys doped with molybdenum and hafnium. In the case of AZhK and EP741NP, oxidation proceeds according to a parabolic law at the initial stage (2–3 hours), and then according to a linear mechanism with the voloxidation and complete destruction of samples. Oxygen and nitrogen diffusion proceeds predominantly along the nickel aluminide grain boundaries and it is limited by the  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{X}_n\text{O}_m$  protective film formation. SHS(M) alloys feature by a positive effect of zirconium and tantalum added as dopants on heat resistance. The  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  phase is formed in the intergranular space, which reduces the rate and depth of oxidation. The zirconium-containing top layer  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Zr}_5\text{Al}_3\text{O}_{0.5}$  blocks the external diffusion of oxygen and nitrogen, thereby improving heat resistance. Doping with hafnium also has a positive effect on oxidation resistance and leads to the formation of submicron and nanosized  $\text{HfO}_2$  inclusions that suppress the grain boundary diffusion of oxygen.  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{Mo}_3\text{O}_4$ ,  $\text{CoMoO}_4$  volatile oxides are formed in alloys with a high content of molybdenum and compromise the protective layer integrity. A comparative analysis of the oxidation kinetics and mechanism for samples consisting of the base  $\beta$ -alloy with  $\text{Cr} + \text{Co} + \text{Hf}$  additives showed a significant effect on the heat resistance of the sample preparation method. As the proportion of impurity nitrogen decreases and the  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  sublayer is formed, the oxidation mechanism also changes.

**Keywords:** nickel alloys, heat resistance, oxidized layer, centrifugal SHS metallurgy, elemental synthesis.

**Aheiev M.I.** – Junior research scientist, Scientific-Educational Center of SHS, National University of Science and Technology (NUST) «MISIS» (119049, Russia, Moscow, Leninskiy pr., 4).  
E-mail: aheievmi@gmail.com.

**Sanin V.V.** – Cand. Sci. (Eng.), Junior research scientist, Scientific-Educational Center of SHS, MISIS–ISMAN.  
E-mail: sanin@isis.ru.

**Shvindina N.V.** – Scientific project engineer 1st category, Scientific-Educational Center of SHS, MISIS–ISMAN.  
E-mail: natali19-03@list.ru.

**Kaplanskii Yu.Yu.** – Cand. Sci. (Eng.), Research scientist, Scientific-Educational Center of SHS, MISIS–ISMAN.  
E-mail: ykaplansky@mail.ru.

**Levashov E.A.** – Dr. Sci. (Eng.), Prof., Acad. of Russian Academy of Natural Science, Head of Scientific-Educational Center of SHS, MISIS–ISMAN; Head of the Department of powder metallurgy and functional coating, NUST «MISIS».  
E-mail: levashov@shs.misis.ru.

**For citation:** Aheiev M.I., Sanin V.V., Shvindina N.V., Kaplanskii Yu.Yu., Levashov E.A. Oxidation kinetics and mechanism of nickel alloys. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2022. Vol. 16. No. 3. P. 4–23 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2022-3-4-23.

## Введение

Сплавы на основе моноалюминид никеля являются перспективными для использования в компонентах газотурбинных двигателей. Вместе с тем они имеют низкие прочностные свойства при комнатной температуре, обуславливающие высокий риск разрушения и недостаточную технологичность из-за трудности механической обработки [1–5]. Для повышения вязкости разрушения в такие материалы вводят пластифицирующие добавки хрома, молибдена, редкоземельных элементов [3–7]. Для сплавов горячего тракта значимым параметром является окислительная стойкость при повышенных температурах, усталостных и термоциклических воздействиях, а уровень легирования и состояние поверхности определяют их жаростойкость [8]. Высокотемпературное окисление как разновидность химической коррозии приводит к возникновению дополнительных концентраторов напряжений и снижению механических свойств из-за разупрочнения границ зерен [8–14].

Сопоставление термодинамических расчетов и

экспериментальных данных процесса окисления крупнозернистого моноалюминид никеля, легированного хромом и молибденом, показали, что оксиды  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  образуют на границах раздела фаз защитный слой, препятствующий диффузии кислорода, а молибден способствует форированию летучих субоксидов, которые, испаряясь, оставляют поры в образце [15]. Образование окисленных слоев вблизи поверхности носит избирательный характер, зависит от состава элементов внедрения в  $\beta$ -фазе, температуры и среды окисления [16].

Известны иерархически структурированные  $\beta$ -сплавы, легированные хромом, кобальтом и другими элементами, с высокой жаропрочностью и сопротивлением ползучести. В работах [17–25] показана возможность получения сферических порошков для селективного лазерного сплавления (СЛС) по двум технологическим схемам: (1) центробежное СВС-литье (СВС-М), вакуумный индукционный переплав (ВИП), плазменное центробежное распыление электродов; (2) элемен-

тарный синтез порошков (ЭС) и их плазменная сфероидизация. Авторами [26] исследовано влияние легирующего элемента (X) на сопротивление упругой пластической деформации и энергию активации ползучести ( $Q$ ). Легирование позволило модифицировать структуру вблизи границ зерен, связать элементы внедрения в дополнительные соединения. Например: молибден обеспечил рост прочности, термической стабильности, сопротивления ползучести и стойкости к сульфидной коррозии; цирконий уменьшил размер структурных составляющих и увеличил жаропрочность; при введении тантала отмечен прирост сопротивления ползучести и усталостной прочности сплава; микродобавки рения при комбинированном легировании с молибденом в сочетании с термообработкой заметно повысили условный предел текучести ( $\sigma_{0,2}$ ), прочности ( $\sigma_b$ ) и степень пластической деформации ( $\epsilon$ ) [26]. При этом введение до 15 % Mo и 1,5 % Re по совокупности свойств обеспечило наибольший прирост механических характеристик литых сплавов [26].

При наследовании 3-уровневой структуры  $\beta$ -сплава, легированного хромом, кобальтом и гафнием, отмечена эволюция его структуры на всех этапах получения: ЭС, горячее изостатическое прессование (ГИП), СЛС, СЛС + ГИП + термообработка (ТО) [27]. Испытания сплавов на осадку в интервале температур 600–1100 °C подтвердили необходимость проведения постобработки (ГИП и ТО) [27]. Одновременное выделение упрочняющих наночастиц фаз Лавеса ( $\text{Cr}_2\text{Nb}$ ,  $\text{Co}_2\text{Nb}$ ), Гейслера ( $\text{Ni}_2\text{AlHf}$ ) и карбидов ( $\text{Hf}_x\text{Nb}_y\text{C}$ ) заметно повысило механические свойства сплава с ниобием и гафнием. Легирование хромом, кобальтом и гафнием в состоянии СЛС + ГИП + ТО при комнатной температуре позволило получить следующий уровень свойств:  $\sigma_b = 2850$  МПа,  $\sigma_{0,2} = 1170$  МПа,  $\epsilon = 16$  %, а при  $t = 900$  °C —  $\sigma_b = 378$  МПа,  $\sigma_{0,2} = 300$  МПа,  $Q = 380$  кДж/моль. Сплав с 0,9 % Hf превзошел сплав, легированный Cr, Co и 0,25 % Hf, по высокотемпературной прочности и сопротивлению ползучести при  $t = 900$  °C:  $\sigma_b = 640$  МПа,  $\sigma_{0,2} = 495$  МПа,  $Q = 775$  кДж/моль, имея при комнатной температуре близкие значения  $\sigma_b = 2720$  МПа,  $\sigma_{0,2} = 1220$  МПа,  $\epsilon = 12$  % [27].

В то же время остается открытым вопрос о влиянии состава и способа получения никелевых сплавов на окислительную стойкость при высоких температурах. Поэтому целью работы являлся сравнительный анализ кинетики и механизма

окисления при  $t = 1150$  °C в течение 30 ч никелевых  $\beta$ -сплавов, АЖК и ЭП741НП в состояниях СВС-М, ВИП, ЭС, ГИП и ТО.

## Материалы и методы исследований

Для исследований на жаростойкость изготовлены образцы по двум технологическим схемам (см. таблицу): (1) центробежное СВС-литье по методике [18–20, 26], вакуумно-индукционный переплав; (2) элементный синтез порошка + горячее изостатическое прессование [28].

В качестве основы выбран известный сплав [18, 25] с добавками хрома, кобальта и элемента (X) согласно таблице. Для базового сплава, представленного образцами 8, 9 и 12, строились зависимости жаростойкости от способа их получения. Сплавы СВС-М, изготовленные методом центробежного СВС-литья, представляли собой слитки диаметром 80 мм и высотой 25–30 мм. Их получали при оптимальном центробежном ускорении  $a = 150 \pm 5$  м/с<sup>2</sup> [26]. Особенности синтеза подробно описаны в работах [17, 18].

Методом ЭС в режиме послойного горения были получены спеки 5 составов (см. таблицу). Их измельчали до фракции не менее 100 мкм, после чего порошок консолидировали методом ГИП на газостате HIRP10/26-200 («ABRA AG», Швейцария) согласно [27]. Методика ЭС + ГИП описана в работах [22–25].

Образцы диаметром 8 мм и высотой 4 мм вырезали на электроэрозионном станке GX-320L («CHMER EDM», Китай) и шлифовали до шероховатости  $R_z = 5$ . Окислительные отжиги проводили на воздухе при температуре 1150 °C в течение 30 ч с периодическим взвешиванием образцов. Оценивали изменение их массы, приведенное к единице площади поверхности, за определенный промежуток времени. На основании экспериментальных данных строили кривые окисления и выводили уравнения аппроксимации.

Фазовый состав продуктов окисления определяли методом рентгеноструктурного фазового анализа (РФА) на дифрактометре D2 PHASER («Bruker AXS GmbH», Германия) при использовании  $\text{CuK}\alpha$ -излучения в интервале углов  $2\theta = 10^\circ$ – $140^\circ$ .

Морфологию поверхности и границы раздела окисленных образцов изучали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) S-3400N («Hitachi», Япония) с энергодисперсионным спек-

### Содержание легирующих элементов (X) и уравнения аппроксимации функции окисления исследуемых $\beta$ -сплавов

Content of alloying elements (X) and approximation equations for the oxidation function of the investigated  $\beta$  alloys

| № обр. | Способ получения | Легирующий элемент (X) | X, %, мас./ат. |               | Уравнение окисления                                          |
|--------|------------------|------------------------|----------------|---------------|--------------------------------------------------------------|
| 1      | СВС-М            | La                     | La             | 0,0831 / 0,03 | $y = -0,0502x^2 + 3,1978x + 2,6451$                          |
| 2      |                  | Mo                     | Mo             | 2,44 / 1,18   | $y = -0,0538x^2 + 3,2244x + 4,2907$                          |
| 3      |                  | Zr                     | Zr             | 0,48 / 0,24   | $y = -0,0204x^2 + 1,2605x + 1,7022$                          |
| 4      |                  | Ta                     | Ta             | 2,11 / 1,07   | $y = -0,028x^2 + 1,8015x + 2,9724$                           |
| 5      |                  | Re                     | Re             | 1,48 / 0,75   | $y = -0,0469x^2 + 2,7109x + 4,0148$                          |
| 6      |                  | Mo                     | Mo             | 15,20 / 7,84  | $y = 21,4\ln(x) + 31,7$                                      |
| 7      |                  | Mo, Re                 | Mo             | 15,40 / 8,0   | $y = 11,5\ln(x) + 41,7$                                      |
| 8      |                  |                        | Re             | 1,40 / 0,40   |                                                              |
| 9      | СВС-М + ВИП      | Hf                     | Hf             | 0,97 / 0,25   | $y = 4,87\ln(x) + 3,78$                                      |
| 10     | ЭС + ГИП         | Nb, Hf                 | Nb             | 2,01 / 1,00   | $y = 8,89\ln(x) + 9,24$                                      |
|        |                  |                        | Hf             | 3,47 / 0,90   |                                                              |
| 11     |                  | Mo, Nb, Hf             | Mo             | 4,06 / 2,00   | $y = 8,27\ln(x) + 11,11$                                     |
|        |                  |                        | Nb             | 1,96 / 1,00   |                                                              |
|        |                  |                        | Hf             | 3,39 / 0,90   |                                                              |
| 12     |                  | Hf                     | Hf             | 0,96 / 0,22   | $y = 5,33\ln(x) + 4,75$                                      |
| 13     |                  | Mo, Nb, Hf             | Mo             | 7,93 / 4,00   | $y = -0,2621x^2 + 16,896x + 29,971$                          |
|        |                  |                        | Nb             | 1,92 / 1,00   |                                                              |
|        |                  |                        | Hf             | 3,32 / 0,90   |                                                              |
| 14     |                  | Mo, Nb, Hf             | Mo             | 11,64 / 6,00  | $y = -0,6548x^2 + 44,62x + 17,681$                           |
|        |                  |                        | Nb             | 1,88 / 1,00   |                                                              |
|        |                  |                        | Hf             | 3,25 / 0,90   |                                                              |
| 15     | ГИП + ТО         | ЭП741НП                |                |               | $y = -2,7111x^2 + 92,107x - 30,405$<br>$y = 29,95x + 234,17$ |
| 16     |                  | АЖК                    |                |               | $y = 8,2829x^2 - 12,77x + 13,403$<br>$y = 34,27x + 31,89$    |

тронетром NORAN System 7 X-ray Microanalysis System («ThermoScientific», США), а также на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) JEM-2100 («Jeol», Япония) с использованием держателя фольг Gatan 650 Single Tilt Rotation Analytical Specimen Holder («Gatan, Inc.», США). Образцы (ламели) изготавливали из предварительно подготовленной фольги с помощью метода сфокусированного ионного луга (FIB) на приборе Quanta 200 3D FIB («FEI Company», США). Фольги для ПЭМ получали методом ионного травления на установке PIPS II System («Gatan Inc.», США).

### Результаты и их обсуждение

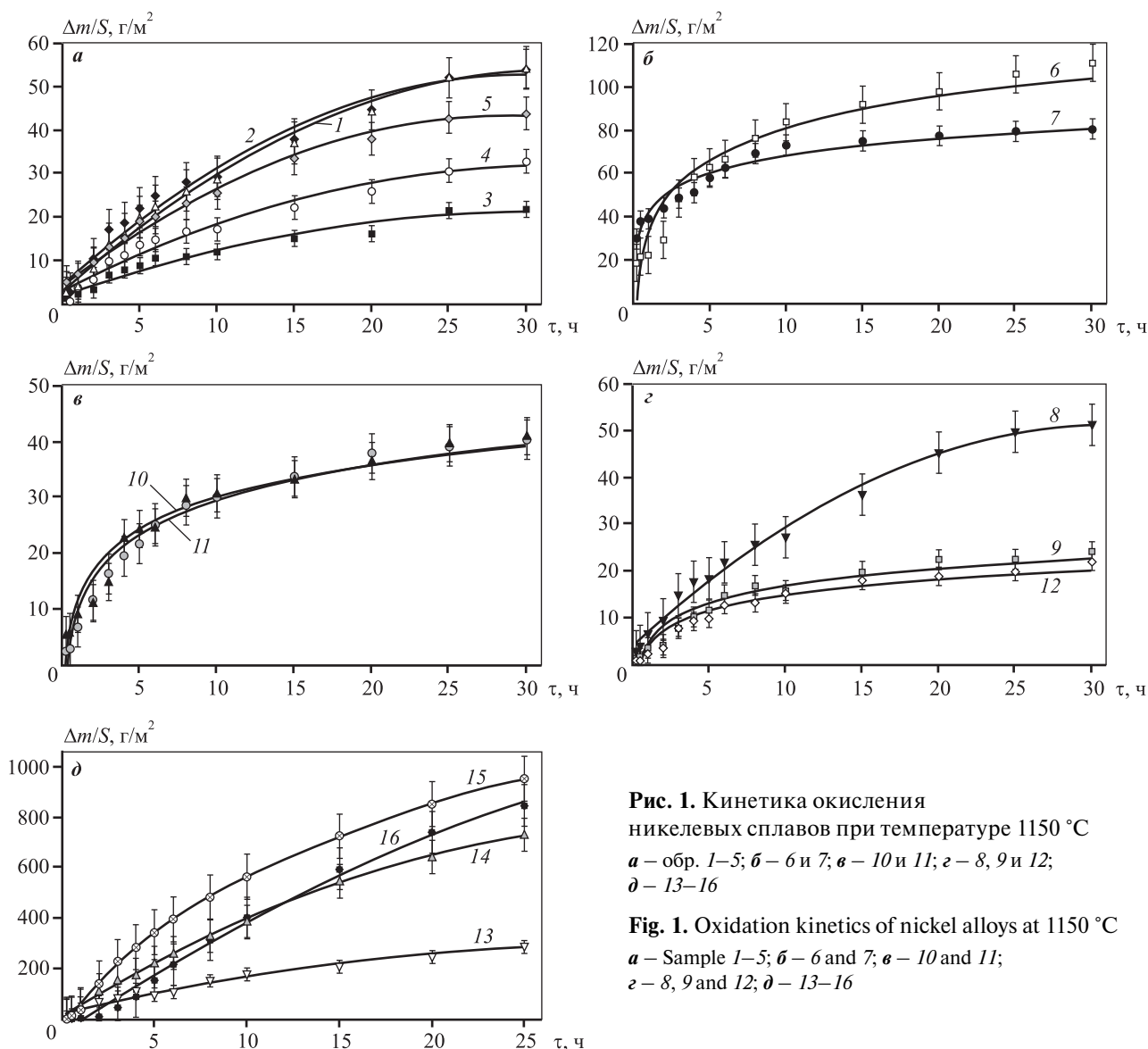
Анализ кинетических кривых и состав продуктов окисления характеризуют влияние легирующих добавок на растворимость кислорода, протекание полиморфных превращений и образование летучих субоксидов. В отличие от простых металлов границы раздела окисленных многокомпонентных интерметаллидных сплавов являются более сложными. Это обусловлено различным химическим сродством к кислороду легирующих элементов, образованием множества

оксидных фаз и твердых растворов, а также различной подвижностью атомов в оксидной фазе и сплаве.

На рис. 1 приведены кривые окисления исследованных образцов, а в вышеприведенной таблице — соответствующие им уравнения аппроксимации. Характер кривых соответствует параболическому закону окисления для обр. 1–5, 8, 13–14, логарифмическому — для обр. 6, 7, 9–12 и смешанному — для обр. 15, 16. В последнем случае на начальной стадии (3–4 ч) отмечается параболическая зависимость, а после нарушения целостности образца (рис. 2) характер окисления подчиняется линейному закону и контролируется скоростью химической реакции.

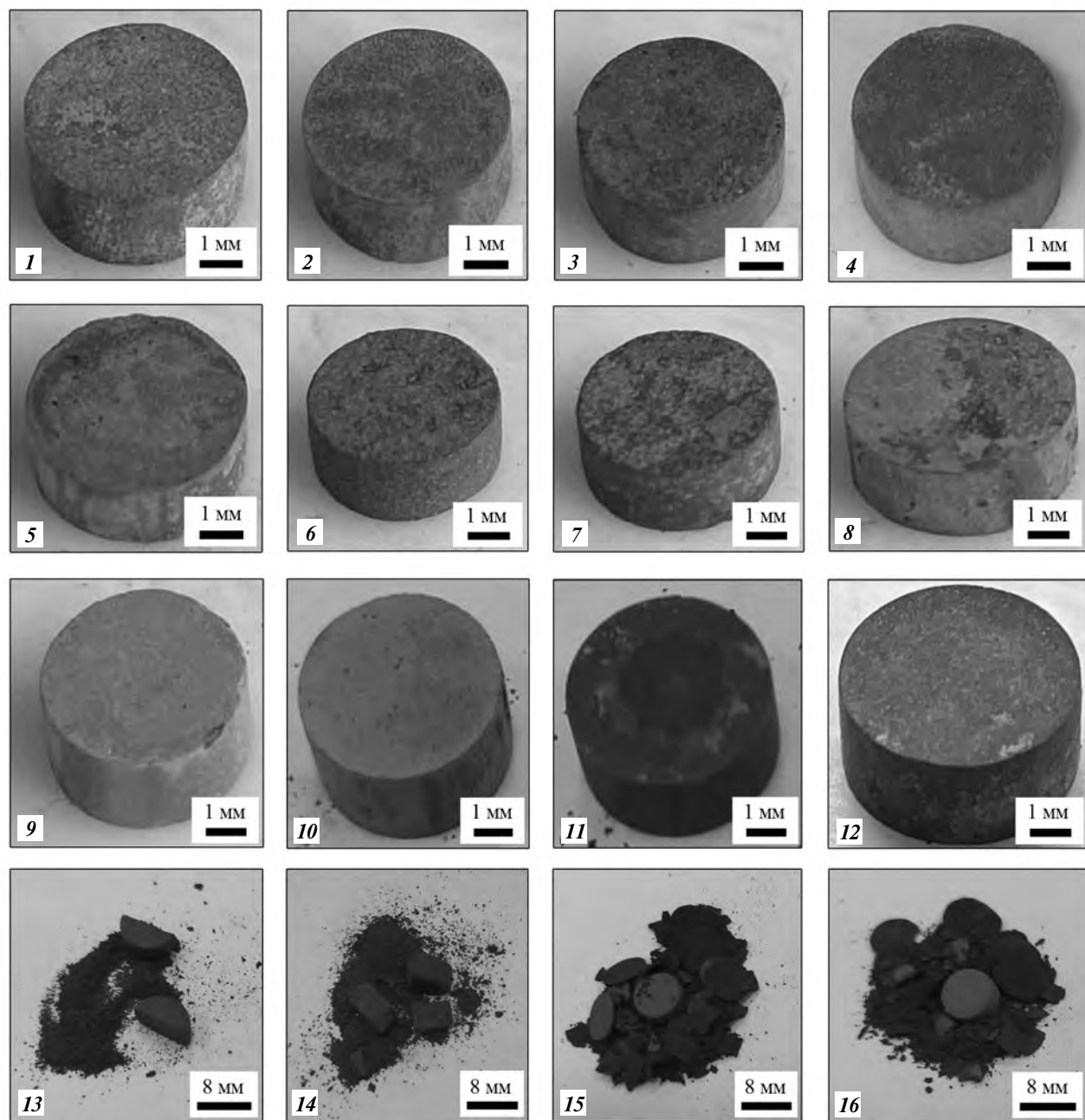
Для обр. 1–5, 8, 13 и 14 наибольшая скорость окисления отмечается в первые 7–10 ч. После формирования защитного оксидного слоя ее значения уменьшаются и приближаются к нулю. Таким образом, контролирующим процессом окисления в данном случае является диффузия в твердой фазе.

Процесс окисления обр. 6 и 7 заметно отличается от остальных и характеризуется действием дополнительных факторов, предположительно связанных с разрушением внешнего оксидного слоя из-за внутренних напряжений. Это подтверждается изменением их цвета и рыхлой поверхностью, что видно на рис. 2. Кинетика окисления обр. 9–12 зависит от содержания молибдена, ни-



**Рис. 1.** Кинетика окисления никелевых сплавов при температуре 1150 °С  
а — обр. 1–5; б — 6 и 7; в — 10 и 11; г — 8, 9 и 12;  
д — 13–16

**Fig. 1.** Oxidation kinetics of nickel alloys at 1150 °C  
а — Sample 1–5; б — 6 and 7; в — 10 and 11;  
г — 8, 9 and 12; д — 13–16



**Рис. 2.** Внешний вид образцов из  $\beta$ -сплавов, ЭП741НП, АЖК после испытаний на жаростойкость при  $t = 1150\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 30 ч

**Fig. 2.** Appearance of  $\beta$  alloys, EP741NP, AZhK samples after heat resistance tests at  $t = 1150\text{ }^{\circ}\text{C}$  for 30 hours

обия, гафния и размера зерен  $\beta$ -фазы. Частицы  $\text{HfO}_2$ , расположенные на границах раздела зерен, блокируют поверхностную диффузию алюминия и кислорода.

На поверхности окисленных образцов можно наблюдать слой с определенными рельефом и оттенком (см. рис. 2). Визуальный анализ образ. 1–12 свидетельствует об отсутствии физического разру-

шения. Образцы 13 и 14 полностью разрушились в результате выделения летучих субоксидов молибдена. При меньшем содержании Мо в сплаве (образ. 11) разрушения образцов не происходит.

Образцы 15 и 16 из сплавов ЭП741НП и АЖК также полностью разрушились, поскольку в результате диффузии под оксидным слоем возникает высокая концентрация избыточных вакан-

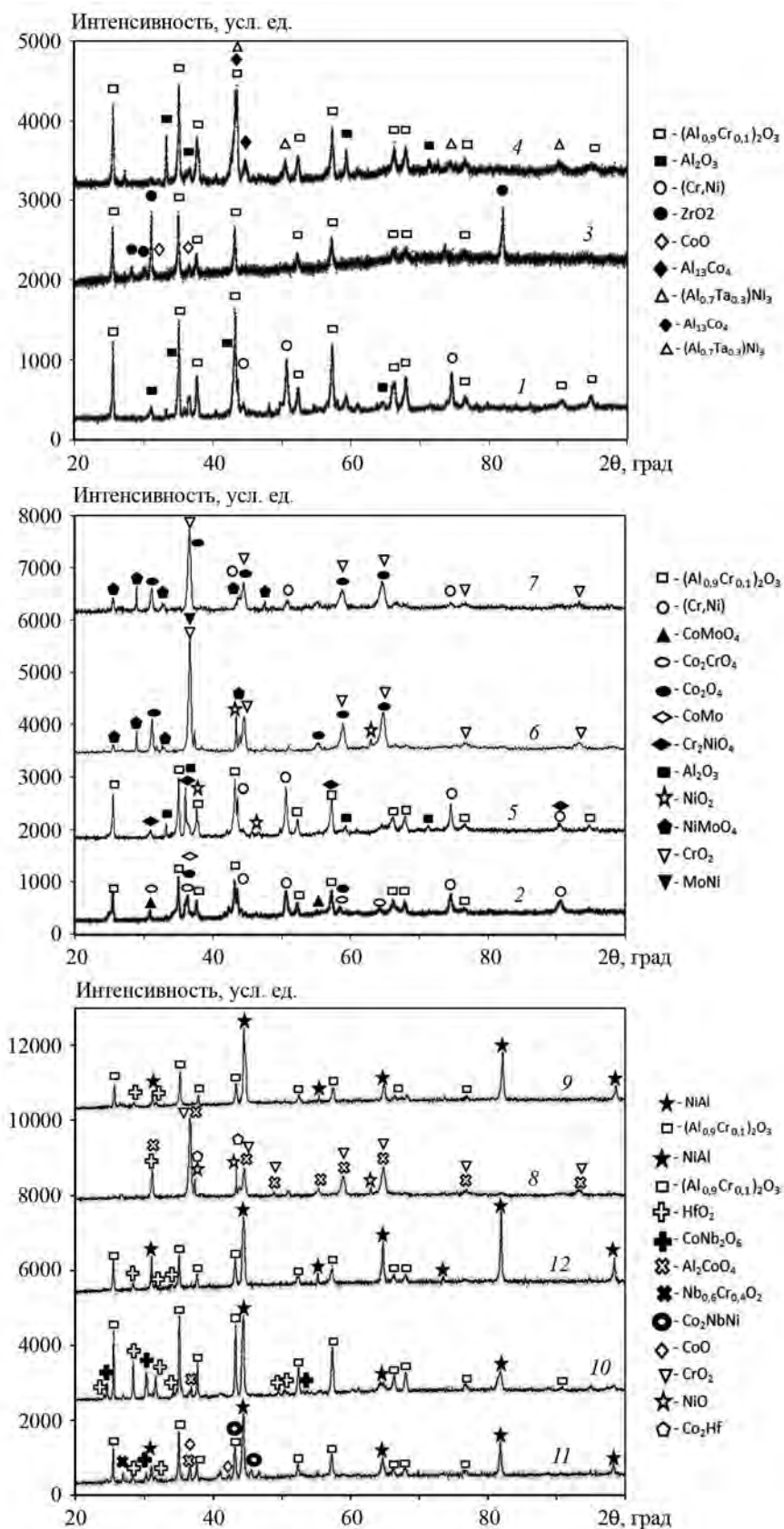


Рис. 3. Дифракционные спектры окисленной поверхности образцов

Fig. 3. XRD spectra of the oxidized surface of samples

сий, и при достижении критической толщины происходит постепенное растрескивание пленки с превращением ее в рыхлый окисел. Рабочие температуры деталей из этих сплавов ограничиваются интервалом 750—800 °С [28], что заметно ниже температуры испытаний 1150 °С, но в нашей работе ставилась задача сравнительного анализа кинетики окисления группы сплавов в одинаковых условиях.

Дифракционные спектры окисленной при тем-

пературе 1150 °С в течение 30 ч поверхности  $\beta$ -сплавов представлены на рис. 3. Основные пики соответствуют фазе моноалюминид никеля (NiAl), поскольку легирующие добавки переходят в твердый раствор. Основным продуктом окисления является  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, и присутствуют некоторые сопутствующие оксиды.

На рис. 4 представлены микроструктуры окисленных и переходных слоев исследуемых образцов с указанием характерных толщин. Особенностью

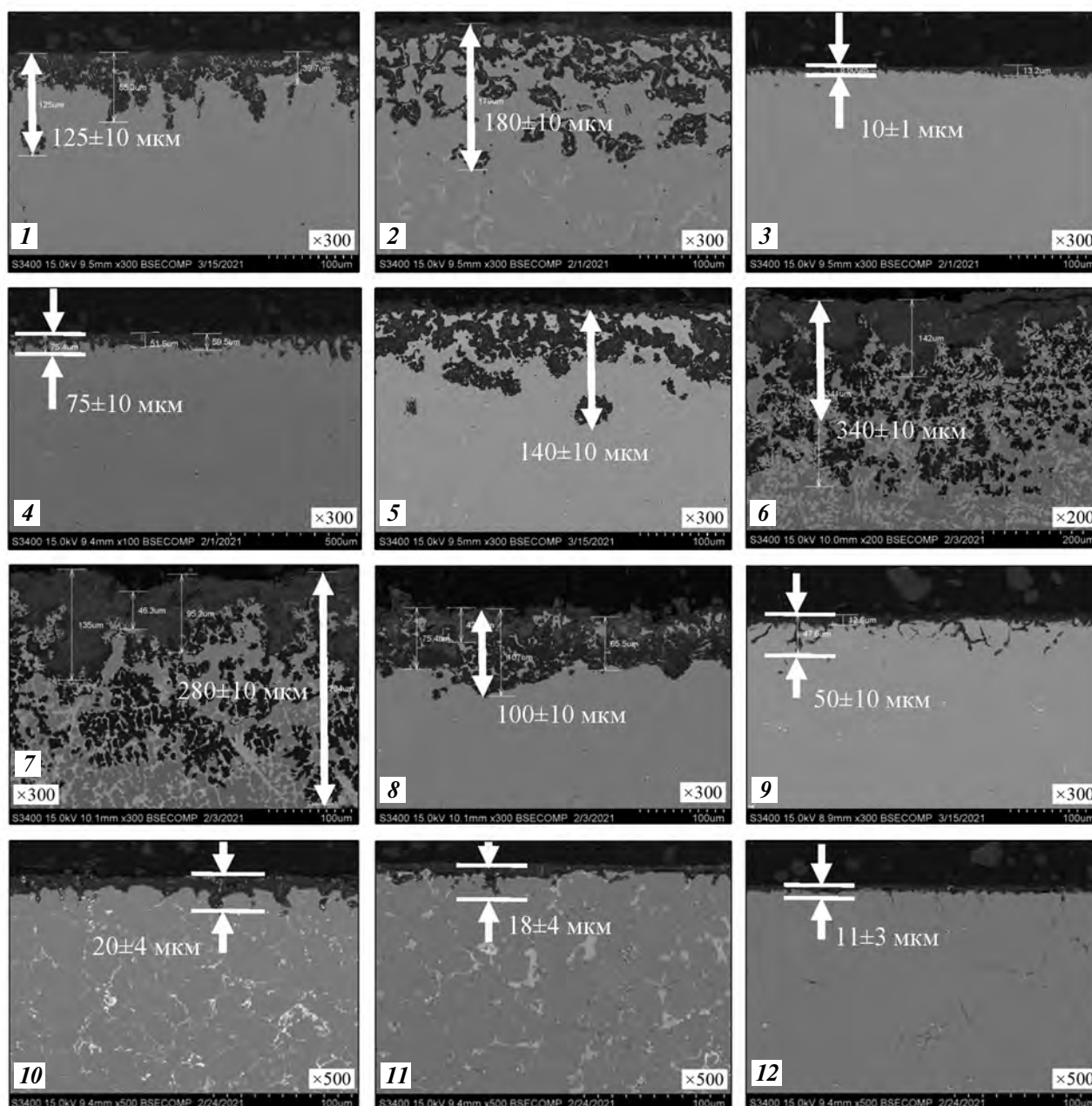


Рис. 4. Микроструктуры сплавов с указанием толщины окисленного слоя

Fig. 4. Microstructures of alloys indicating the oxidized layer thickness

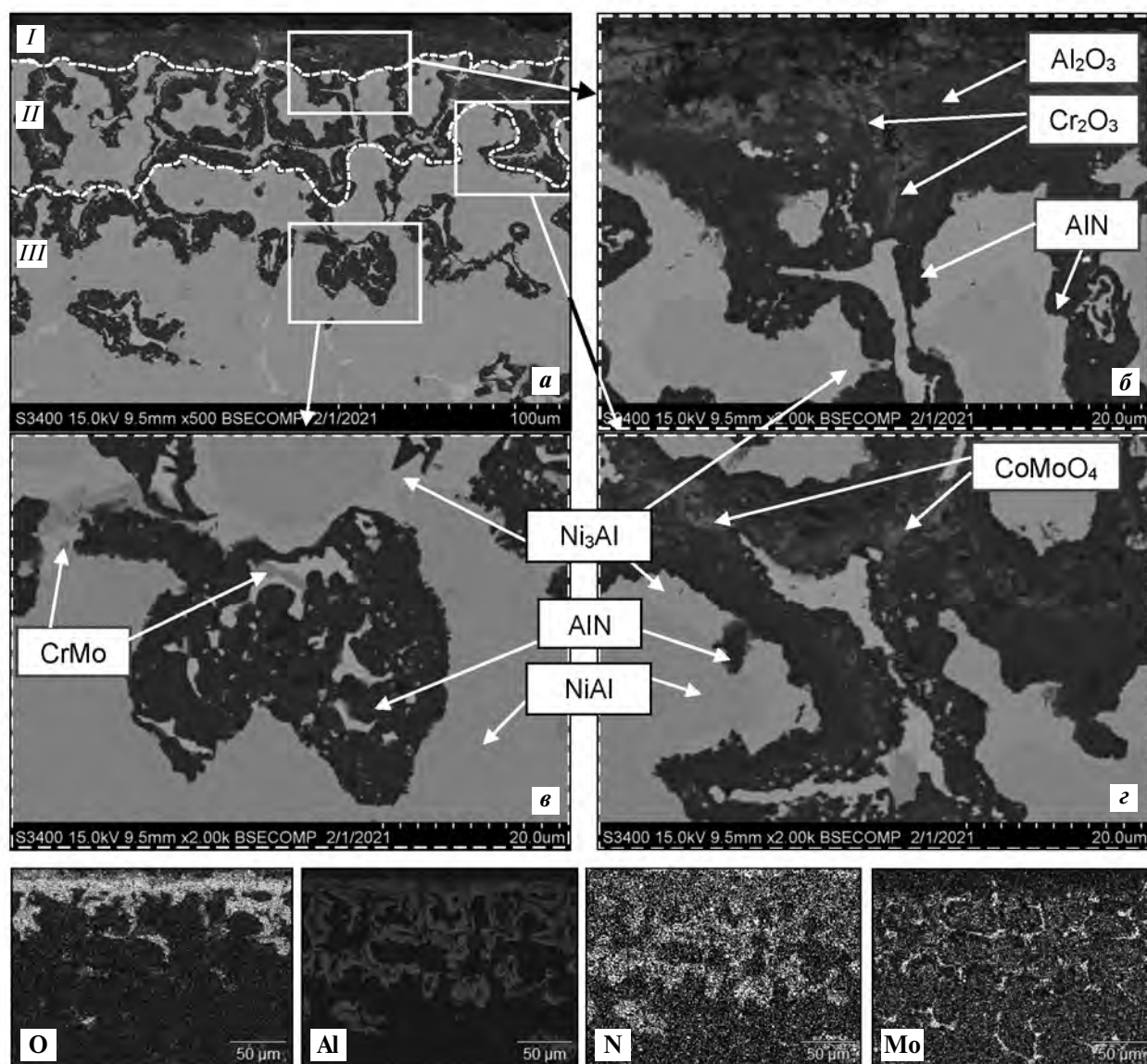


изучаемых сплавов с различной системой легирования является образование на начальной стадии окисления сплошной, плотно прилегающей оксидной пленки, которая тормозит диффузионное проникновение кислорода и азота к металлу. Анализ переходного слоя  $\text{MeO—Me}$  свидетельствует о диффузии кислорода и азота. Представленные на рис. 4 данные свидетельствуют о влиянии легирующих элементов, содержания молибдена (2,5—15,0 ат.%) и гафния (0,25—0,9 ат.%), а также способа получения сплавов (СВС-М, ВИП, ЭС, ГИП) на глубину окисления и толщину переходного слоя

$\text{Me—MeO}$ . Более подробный анализ по каждому составу представлен на рис. 5—17.

Образец 1 имеет заметно меньшее (по сравнению с расчетом) содержание лантана, что связано с его высоким сродством к кислороду, участием в восстановительной металлотермической реакции в процессе синтеза и частичным переходом в шлаковую фазу [26]. Поэтому сплав с малым содержанием лантана был исключен из дальнейших исследований.

На рис. 5 показаны микроструктуры окисленного слоя обр. 2 с молибденом. Диффузия кис-



**Рис. 5.** Микроструктура (а), выделенные области анализа (б–г) и карта распределения элементов окисленного слоя в обр. 2 (см. таблицу)

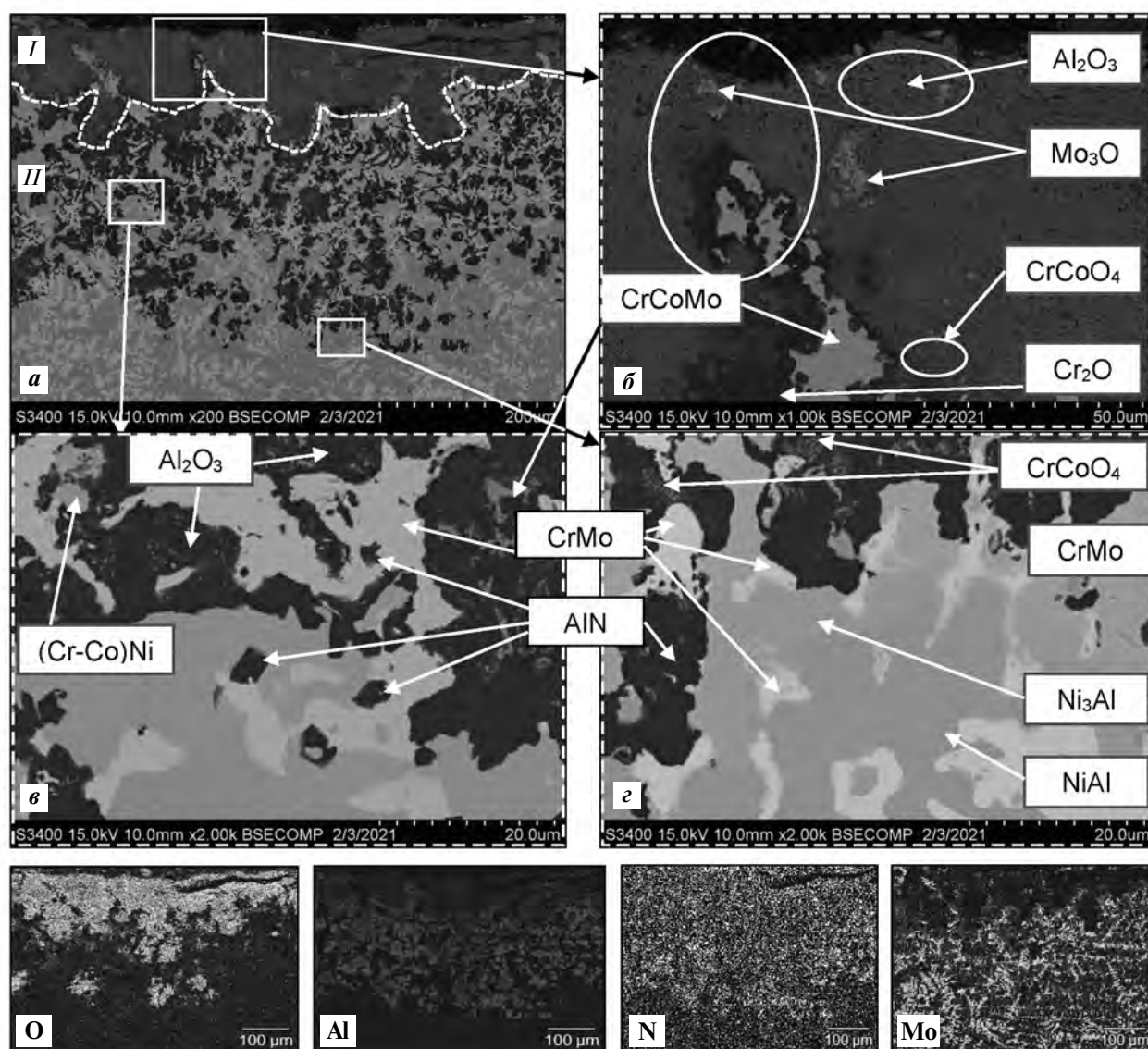
**Fig. 5.** Microstructure (a), marked analysis areas (б–г) and map of oxidized layer element distribution in Sample 2 (see table)

лорода и азота происходит преимущественно по границам зерен и межзеренным прослойкам фаз, содержащих Cr—Mo. На межфазных границах NiAl—MeO можно наблюдать фазу Ni<sub>3</sub>Al как результат образования Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и обеднения по алюминию фазы NiAl.

Из анализа образцов после 30 ч испытаний можно наблюдать переходный слой Me—MeO. На начальном этапе происходит реакционная диффузия кислорода по границам зерен твердого раствора β-фазы с образованием сплошной пленки из Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. При этом азот также диффундирует

вглубь образца, вступая в реакцию с алюминием до формирования AlN, обедняя NiAl до Ni<sub>3</sub>Al (светло-серые области). В сплаве, легированном молибденом, наблюдается максимальная толщина переходного слоя (см. рис. 4). Молибден при окислении образует оксиды MoO<sub>3</sub>, Mo<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и CoMoO<sub>4</sub>, которые возгораются, приводя к периодическому разрушению целостности защитного слоя, что способствует диффузии новых порций активных ионов азота и кислорода.

Таким образом, по данному циклическому механизму происходит движение фронта окисления



**Рис. 6.** Микроструктура (а), выделенные области анализа (б–г) и карта распределения элементов окисленного слоя в обр. 6

**Fig. 6.** Microstructure (а), marked analysis areas (б–г) and map of oxidized layer element distribution in Sample 6

вглубь образца, что подтверждается исследованиями обр. 6 с повышенным содержанием молибдена, результаты которых приведены на рис. 4 и 6.

Характерным отличием обр. 6 является проникновение кислорода и азота на глубину до  $340 \pm 10$  мкм (см. рис. 4). На рис. 6 можно идентифицировать появление большего количества областей оксидных и нитридных составляющих. Кроме того, выгорание молибдена в виде субоксидов влияет на толщину поверхностного оксидного слоя, который составляет  $20 \pm 5$  мкм для обр. 2 и  $130 \pm 5$  мкм для обр. 6. Отличительной особенностью кинетики окисления последнего является более интенсивное торможение роста пленки с течением времени по логарифмическому закону. Окисление начинается с высокой скоростью, но ее величина быстро уменьшается и далее контролируется процессом переноса электронов через оксидную пленку.

На рис. 7 приведены характерные микроструктуры переходного слоя MeO—Me обр. 4 с танталом. В ходе анализа кинетических кривых высокотемпературного окисления установлено, что модифицирование танталом вносит положитель-

ный результат, замедляя скорость окисления (см. рис. 1, а).

Распределение кислорода и азота в окисленном слое можно условно разделить на три подслоя: *I* — сплошная оксидная пленка из  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с включениями  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и незначительного количества  $\text{AlN}$ ; *II* — оксиды с преимущественным содержанием  $\text{AlN}$ ; *III* — металлический слой с включениями нитрида и без оксидов.

Тантал, находящийся в межзеренном пространстве, окисляется до  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ . По сравнению с Mo-содержащей системой обеднения  $\beta$ -фазы до  $\text{Ni}_3\text{Al}$  не происходит. При детальном исследовании структуры Ta-содержащего сплава [26] было установлено концентрационное смещение хрома, растворенного в твердом растворе  $\beta$ -фазы, к границам зерен. Таким образом, в первую очередь хром взаимодействует с кислородом, образуя летучий оксид. Именно за счет этих двух отличительных особенностей происходит снижение скорости окисления.

При сравнительном анализе обр. 3 с базовым составом наблюдается незначительное замедление окислительных процессов (см. рис. 1, а, з). Причину снижения скорости окисления можно проследить

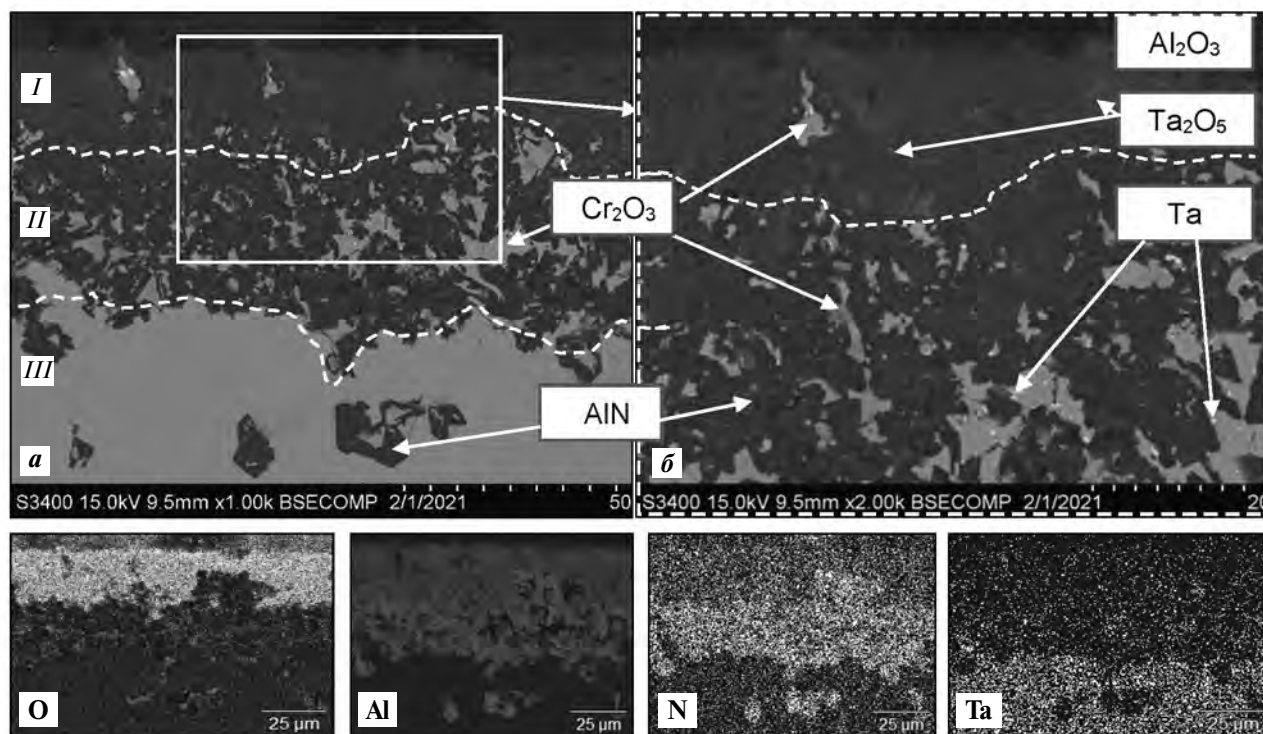


Рис. 7. Микроструктура (а), выделенная область анализа (б) и карта распределения элементов окисленного слоя в обр. 4

Fig. 7. Microstructure (a), marked analysis area (b) and map of oxidized layer element distribution in Sample 4

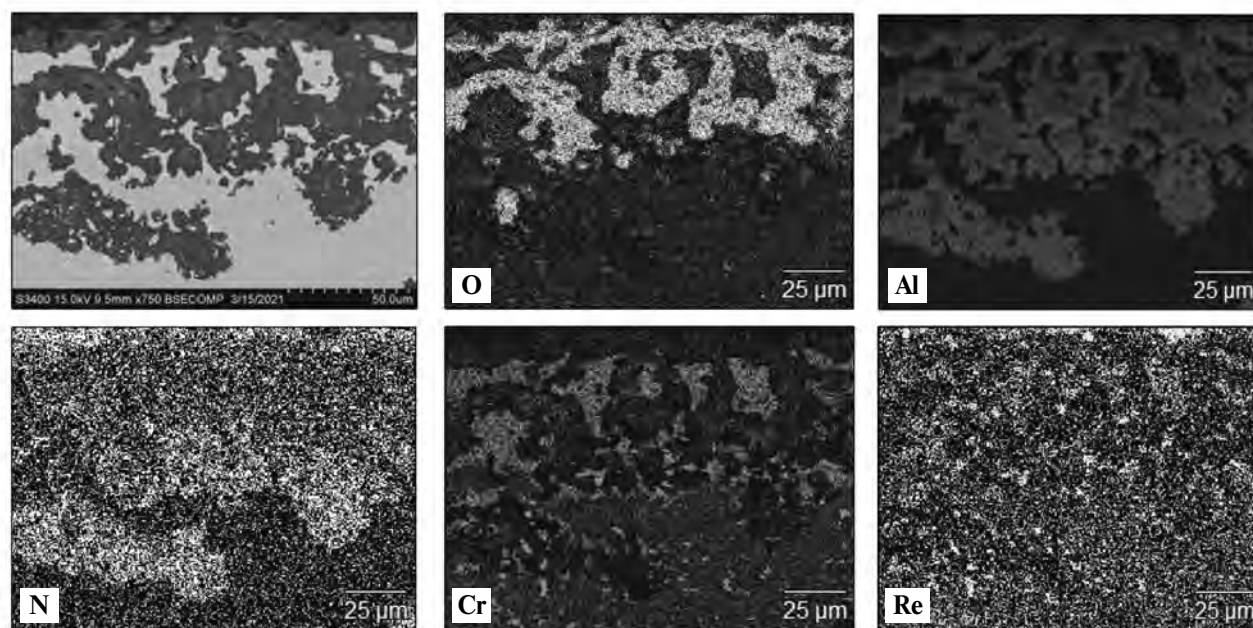


Рис. 8. Микроструктура и карта распределения элементов окисленного слоя в обр. 5

Fig. 8. Microstructure and map of oxidized layer element distribution in Sample 5

по представленным на рис. 7 микроструктуре и карте распределения элементов переходного слоя  $\text{MeO—Me}$ . Как показано выше, при параболической зависимости контролирующим процессом является диффузия по межфазным границам.

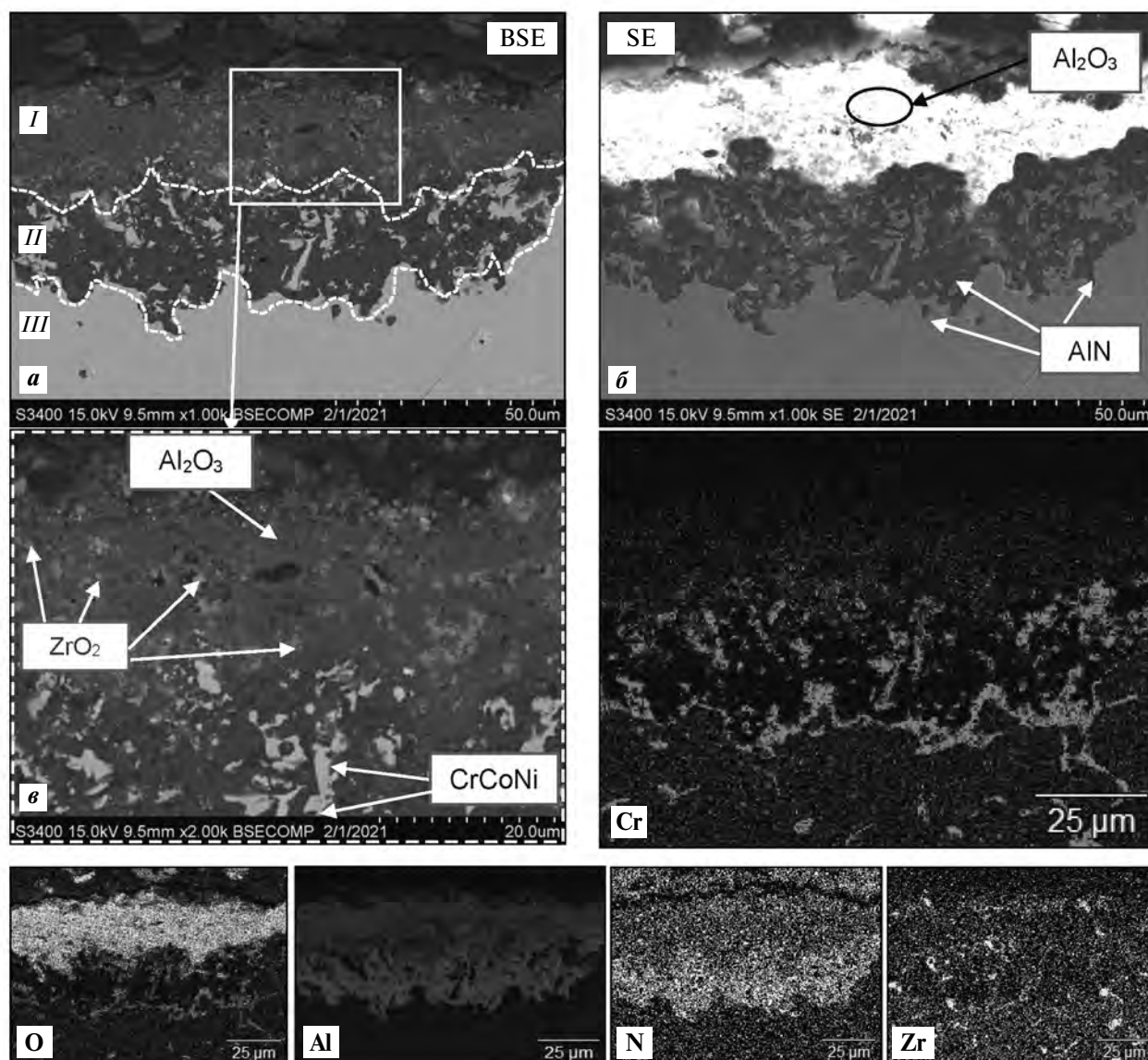
При уменьшении размеров структурных составляющих, разветвлении границ зерен и увеличении пути диффузии общая глубина окисленного слоя снижается. Это подтверждается в случае сплава, модифицированного рением (см. рис. 1, а). На рис. 1, б представлено сравнение кинетических кривых окисления обр. 6 и 7, что также подтверждает снижение динамики окислительных процессов при дополнительном легировании сплава рением. При окислении сплавов с рением на поверхности не образуется плотный слой  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , что оказывает негативное влияние на жаростойкость (рис. 8). Основной рекомендацией в данном случае является использование комбинированного легирования — наряду с рением вводить элемент, тормозящий окислительные процессы, например цирконий.

На рис. 9 представлена микроструктура окисленного слоя для обр. 3 с цирконием. Данная система легирования показала наилучший результат в серии экспериментов (см. рис. 1, а). СЭМ-изображения поперечного сечения окисленного обр. 3 представлены на рис. 9 и 10. Толщина окисленного слоя составила  $10 \pm 5$  мкм, что на порядок меньше, чем в остальных образцах. На рис. 9, а можно

идентифицировать характерный для всех образцов слой  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с включениями хромокобальтовых оксидных фаз. Белые светлые точки, распределенные по всему окисленному слою, соответствуют фазе  $\text{ZrO}_2$ . В основном слое на основе  $\text{Al}_2\text{O}_3$  присутствуют наноразмерные образования  $\text{ZrO}_2$  (см. рис. 9, в и 10).

Из анализа рис. 10 видно, что под слоем  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$  находится тонкая сплошная пленка  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , характерная для данной системы легирования. Предположительно верхний оксидный слой  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$  тормозит процесс внешней диффузии кислорода и азота, а также блокирует возгонку летучего оксида хрома  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Таким образом он постепенно формирует плотный слой по всей переходной поверхности  $\text{Me—MeO}$ , образуя второй сплошной барьерный оксидный слой.

Оксидный слой обр. 3 с цирконием после испытаний на жаростойкость выбрали для анализа методами ПЭМ ВР и дифракции электронного луча на микроскопе JEM-2100 («Jeol», Япония). На рис. 11 представлено изображение структуры сплава и образовавшегося оксидного слоя, а также карта распределения в нем основных элементов. Между матричным слоем  $\text{NiAl}$  и внешним оксидным слоем расположена прослойка фазы  $\text{Ni}_3\text{Al}$  с равномерно распределенными включениями  $\text{Co}$ ,  $\text{Cr}$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Верхний оксидный слой состоит из  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с включениями  $\text{ZrO}_2$  (темно-серые области), что



**Рис. 9.** Микроструктура (а), выделенные области анализа (б, в) и карта распределения элементов окисленного слоя в обр. 3

**Fig. 9.** Microstructure (a), marked analysis areas (b, c) and map of oxidized layer element distribution in Sample 3

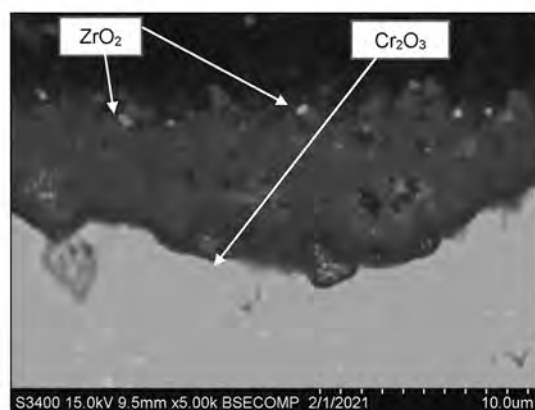
подтверждает результаты ЭДС-анализа (рис. 12, спектры 1, 3, 4). Исходя из количественного соотношения основных компонентов в области спектра 2 (рис. 12) были проведены исследования фазы методом ПЭМ ВР и дифракции электронного луча, в результате которых установлена фаза сложного оксида  $Zr_5Al_3O_{0,5}$  (рис. 13).

Фаза  $Zr_5Al_3O_{0,5}$  имеет гексагональную кристаллическую решетку (пространственная группа  $P6_3mc$ ). Рассчитанные по электронограмме с учетом индексов Миллера периоды решетки фазы  $Zr_5Al_3O_{0,5}$  составляют  $a = 14,153 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,671 \text{ \AA}$ .

Таким образом, при высокотемпературном окислении образуется комплексный оксид в виде наноразмерных кристаллитов  $Zr_5Al_3O_{0,5}$ , импрегнированных в слой  $Al_2O_3$ . Такое сочетание снижает каталитическую активность и положительно влияет на окислительную стойкость сплава при  $t = 1150 \text{ }^\circ\text{C}$ .

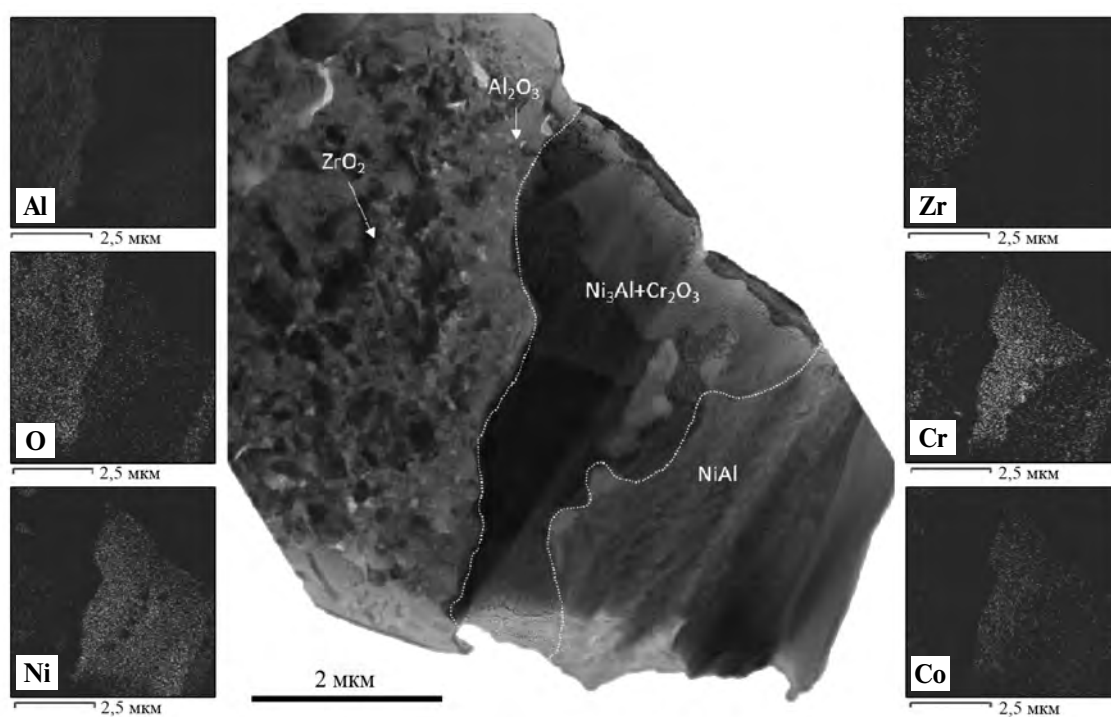
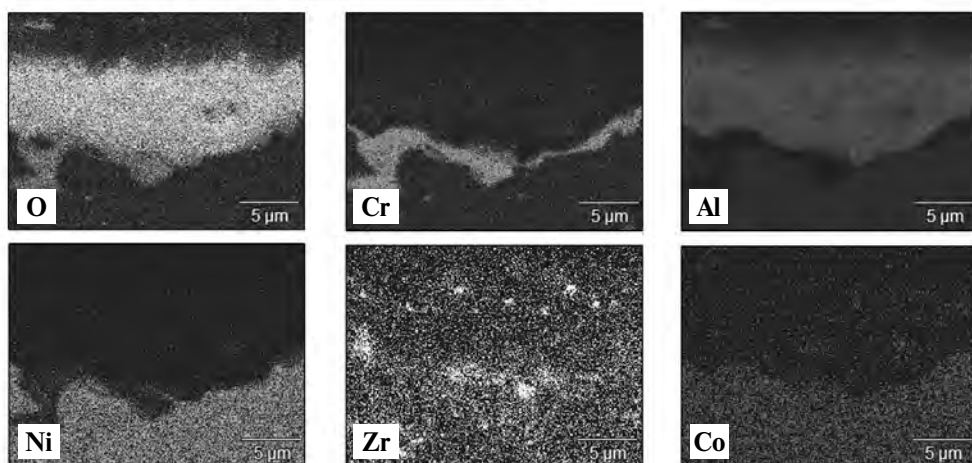
Сравнительный анализ кривых окисления (см. рис. 1, а), а также состава и микроструктуры окисленных образцов (рис. 14, 15) из базового  $\beta$ -сплава, полученных по различным технологическим схемам: СВС-М [18] (обр. 8), СВС-М + ВИП [18, 19]





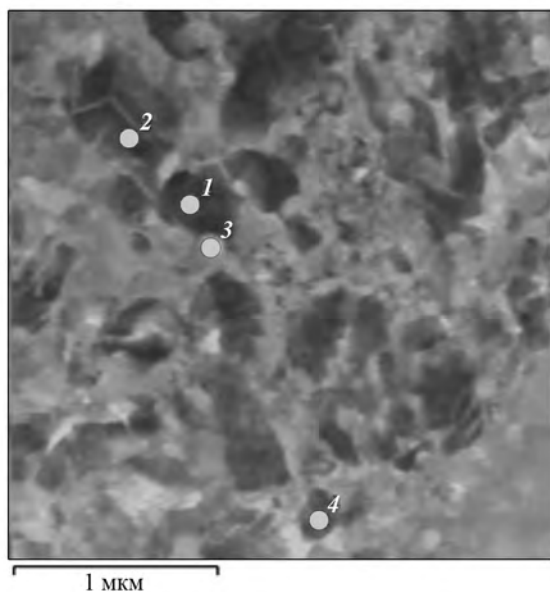
**Рис. 10.** Микроструктура и карта распределения элементов слоя MeO–Me в обр. 3

**Fig. 10.** Microstructure and map of MeO–Me layer element distribution in Sample 3



**Рис. 11.** ПЭМ-изображение структуры обр. 3 и образовавшегося оксидного слоя, а также карта распределения основных элементов

**Fig. 11.** TEM image of Sample 3 structure, oxide layer formed and map of main element distribution



| Спектр | O     | Al    | Cr   | Co   | Ni   | Zr    |
|--------|-------|-------|------|------|------|-------|
| 1      | 54,65 | 3,93  | —    | —    | —    | 41,42 |
| 2      | 45,28 | 23,69 | —    | —    | —    | 31,04 |
| 3      | 56,35 | 37,55 | 3,91 | 0,46 | 0,78 | 0,95  |
| 4      | 58,27 | 3,22  | —    | —    | —    | 38,51 |

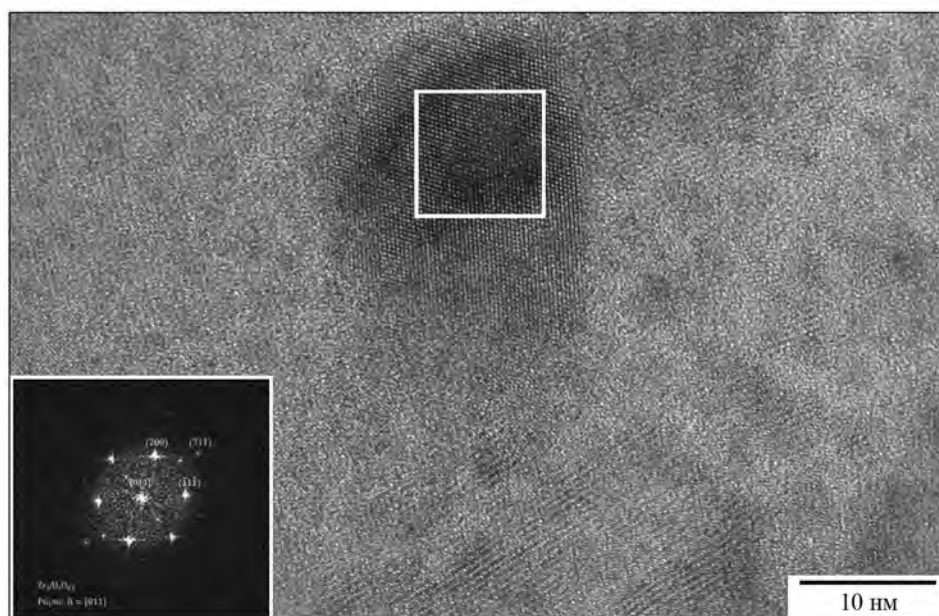
**Рис. 12.** Химический состав (ат.%) областей пограничного оксидного слоя

**Fig. 12.** Chemical composition (at.%) of boundary oxide layer regions

(обр. 9), ЭС с последующей сфероидизацией порошка и ГИП [20] (обр. 12), показал, что использованная технология оказывает влияние на их жаростойкость. На рис. 1, 2 отмечается различие в кинетике окисления обр. 8 (СВС-М) от обр. 9 и 12, подвергнутых дополнительной постобработке.

Анализ микроструктуры (см. рис. 4, 14) переходного слоя обр. 8 (СВС-М) и 9 (СВС-М + ВИП) демонстрирует разницу в толщине оксидного и переходного слоев в 2 раза:  $100 \pm 10$  и  $50 \pm 10$  мкм соответственно. В обр. 9 (СВС-М + ВИП) фаза  $\text{AlN}$  в переходном слое  $\text{MeO}-\text{Me}$  не образуется, что свидетельствует о рафинировании металла при ВИП [19]. Содержание примесного азота в обр. 8 и 9 составляет  $[\text{N}] = 0,0044$  и  $0,00083$  мас.% соответственно. Его снижение приводит к иному механизму окисления, схожему с окислением обр. 3, в котором формируется плотный защитный подслои  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  под рыхлым слоем  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$ . При таком механизме окисления диффузия протекает только по границам раздела фаз и проникает глубоко образца в виде «клиньев» (см. рис. 14, б).

Процесс ВИП является полезным способом рафинирования сплавов от вредных примесей, но не лишен недостатков, описанных в работах [18–20]. Более эффективным и менее энергзатратным методом рафинирования литых СВС-сплавов является вакуумный отжиг при  $t = 0,7t_{\text{пл}}$ , который позволяет удалять до 70 % примесных азота и во-



**Рис. 13.** ПЭМ-изображение фазы  $\text{Zr}_5\text{Al}_3\text{O}_{0.5}$  с электронограммой вдоль оси зоны [011]

**Fig. 13.** TEM image of the  $\text{Zr}_5\text{Al}_3\text{O}_{0.5}$  phase with an electron diffraction pattern along the zone [011]

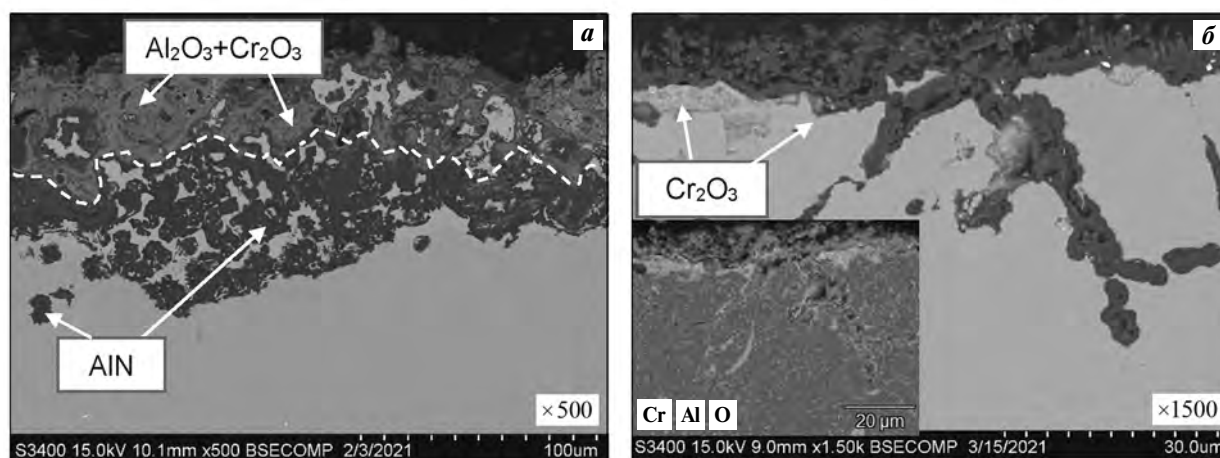


Рис. 14. Микроструктура окисленного слоя образцов 8 (СВС-М) (а) и 9 (СВС-М + ВИП) (б)

Fig. 14. Microstructure of the oxidized layer of Sample 8 (SHS-M) (a) and Sample 9 (SHS-M + VIR) (b)

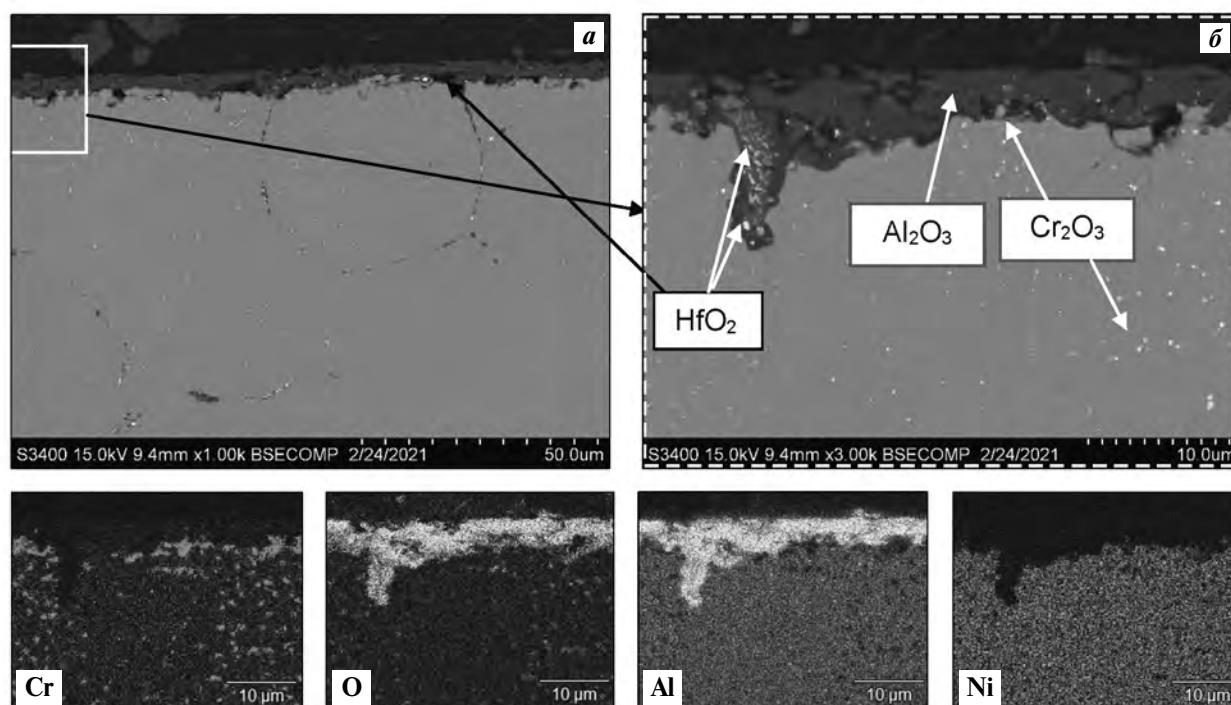


Рис. 15. Микроструктура (а, б) и карта распределения элементов в окисленном слое обр. 12 (ЭС + ГИП)

Fig. 15. Microstructure (a, b) and map of oxidized layer element distribution in Sample 12 (ES + HIP)

дорода. Однако снижение остаточного содержания кислорода возможно только при полном металлургическом переделе (ВИП). Образец 12 (ЭС + ГИП) имеет схожую с обр. 9 кинетику окисления (см. рис. 1, з), но механизмы противодействия диффузионному проникновению кислорода и азота у них различаются.

Содержание примесного кислорода в данных системах составляет  $[O] \leq 0,12$  мас.% [20]. Про-

цесс окисления в сплаве начинается на границах раздела консолидированных порошков. Карта распределения элементов демонстрирует области распределения оксидов  $Al_2O_3$  и  $Cr_2O_3$ , которые способствуют разрушению образцов, наряду с действием летучих оксидов молибдена (обр. 13 и 14).

Механизмы защиты от внешней диффузии кислорода и азота в обр. 12 (ЭС + ГИП) и 9 (СВС-М +



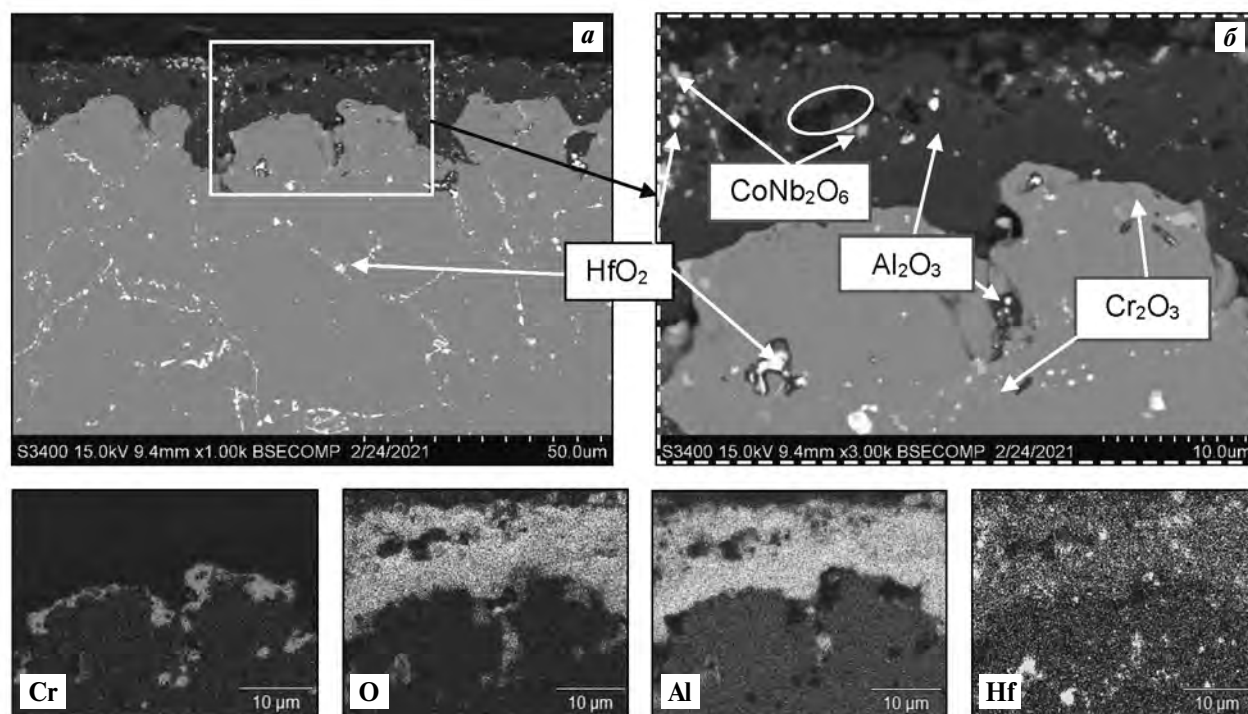


Рис. 16. Микроструктура (а, б) и карта распределения элементов окисленного слоя в обр. 10 (ЭС)

Fig. 16. Microstructure (a, б) and map of oxidized layer element distribution in Sample 10 (ES)

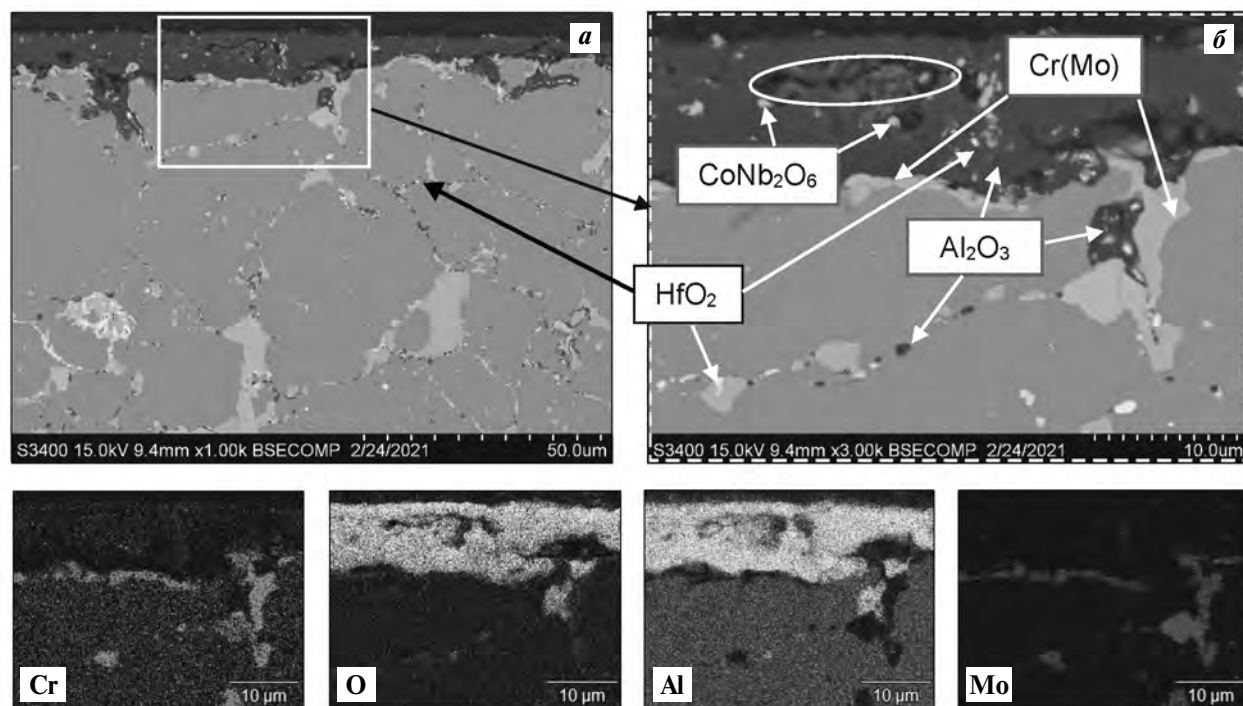


Рис. 17. Микроструктура (а, б) и карта распределения элементов окисленного слоя в обр. 11 (ЭС)

Fig. 17. Microstructure (a, б) and map of oxidized layer element distribution in Sample 11 (ES)

+ ВИП) схожи и зависят от образования тонкой защитной пленки  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . При содержании азота в образце менее 0,0017 мас.% при окислении фаза  $\text{AlN}$  не образуется [25]. В мелкозернистых образцах (ЭС + ГИП) [25] лимитирующим фактором проникновения кислорода вглубь образца является разветвленная система границ раздела зерен.

На рис. 16 и 17 приведены микроструктуры окисленного слоя обр. 10 и 11, полученных методом ЭС [27]. Сравнивая кинетические функции их окисления с образцами СВС-М, можно отметить схожие закономерности, однако анализ микроструктур показал, что механизмы их окисления несколько отличаются. Основной слой состоит из  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с включениями  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{CoNb}_2\text{O}_6$ , но в оксидном слое присутствуют поры, отмеченные на рис. 16 и 17, образованные в результате испарения летучих субоксидов ниобия и молибдена. Последние разрушают первичный слой  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , приводя к интенсивному окислению на начальном этапе (см. рис. 1, в). Более крупные включения ниобия в оксидном слое сплава образуют фазу  $\text{CoNb}_2\text{O}_6$ . Оксид гафния  $\text{HfO}_2$  равномерно распределен в виде субмикронных и наноразмерных включений по границам зерен, подавляя тем самым диффузию кислорода внутрь алюминид никеля [29]. В обр. 10 под слоем  $\text{Al}_2\text{O}_3$  отмечается тонкий защитный слой  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

В сплаве 11 на границах зерен наряду с включениями  $\text{HfO}_2$  также располагается фаза твердого раствора  $\text{Cr}(\text{Mo})$ . Начальный период окисления аналогичен с обр. 10. Однако из-за молибдена происходит более активная диффузия кислорода вглубь образца по границам зерен с образованием  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и летучего  $\text{MoO}_3$ , которые возгоняются и не препятствуют дальнейшему проникновению кислорода.

## Выводы

1. Построены кинетические кривые и выведены соответствующие им уравнения аппроксимации процесса окисления при  $t = 1150^\circ\text{C}$  в течение 30 ч различных жаропрочных никелевых сплавов на основе моноалюминид никеля, полученных по технологиям центробежной СВС-металлургии (СВС-М), вакуумного индукционного переплава (ВИП), элементного синтеза (ЭС) и горячего изостатического прессования (ГИП). В зависимости от состава сплава и способа его получения характер кривых соответствует параболическому, ло-

гарифмическому или смешанному законам окисления.

Для сплавов АЖК и ЭП741НП на начальной стадии (3–4 ч) отмечается параболическая зависимость, а после нарушения целостности образца характер окисления подчиняется линейному закону и контролируется скоростью химической реакции.

2. Легирующие элементы внедрения способствуют росту окислительной стойкости  $\beta$ -сплавов за счет образования дополнительных фаз. В образце (СВС-М), легированном танталом, в межзеренном пространстве образуется фаза  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , которая снижает скорость и глубину окисления.

Образец (СВС-М), легированный цирконием, показал наилучший результат: степень окисления за 30 ч составила  $21 \text{ г/м}^2$ . Цирконийсодержащий верхний слой  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Zr}_5\text{Al}_3\text{O}_{0,5}$  блокирует внешнюю диффузию кислорода и азота, тем самым повышая жаростойкость.

Легирование гафнием приводит к образованию на границах зерен субмикронных и наноразмерных включений  $\text{HfO}_2$ , которые подавляют зернограницную диффузию кислорода, а под слоем  $\text{Al}_2\text{O}_3$  формируется тонкий защитный слой из  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

В сплавах с молибденом образуются летучие оксиды  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{Mo}_3\text{O}_4$ ,  $\text{CoMoO}_4$ , которые разрушают целостность защитного слоя. С ростом концентрации молибдена увеличивается глубина проникновение кислорода и азота.

3. Сравнительный анализ кинетики и механизма окисления образцов из базового  $\beta$ -сплава с добавками хрома, кобальта и гафния показал существенное влияние на жаростойкость способа получения образцов. При снижении доли примесного азота и образования подслоя  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  меняется и механизм окисления.

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

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

## Литература/References

1. Логунов А.В. Жаропрочные никелевые сплавы для лопаток и дисков газовых турбин. М.: ИД «Газотурбинные технологии», 2017.

- Logunov A.V. Heat-resistant nickel alloys for blades and disks of gas turbines. Moscow: «Gazoturbinnye tekhnologii», 2017 (In Russ.).
2. Hu L., Zhang G., Hu W., Gottstein G., Bogner S., Bührig-Polaczek A. Tensile creep of directionally solidified NiAl–9Mo in situ composites. *Acta Mater.* 2013. Vol. 61. P. 7155–7165. DOI: 10.1016/j.actamat.2013.08.017.
3. Seemüller C., Heilmaier M., Haenschke T., Bei H., Dlouhy A., George E.P. Influence of fiber alignment on creep in directionally solidified NiAl–10Mo in-situ composites. *Intermetallics*. 2013. Vol. 35. P. 110–115. DOI: 10.1016/j.intermet.2012.12.007.
4. Bei H., George E.P. Microstructures and mechanical properties of a directionally solidified NiAl–Mo eutectic alloy. *Acta Mater.* 2005. Vol. 53. P. 69–77. DOI: 10.1016/j.actamat.2004.09.003
5. Shang Z., Shen J., Wang L., Du Y., Xiong Y., Fu H. Investigations on the microstructure and room temperature fracture toughness of directionally solidified NiAl–Cr(Mo) eutectic alloy. *Intermetallics*. 2015. Vol. 57. P. 25–33. DOI: 10.1016/j.intermet.2014.09.012.
6. Walter J.L., Cline H.E. The effect of solidification rate on structure and high-temperature strength of the eutectic NiAl–Cr. *Metal. Mater. Trans. B*. 1970. Vol. 1. P. 1221–1229. DOI: 10.1007/bf02900234.
7. Cui C.Y., Chen Y.X., Guo J.T., Li D.X., Ye H.Q. Preliminary investigation of directionally solidified NiAl–28Cr–5.5Mo–0.5Hf composite. *Mater. Lett.* 2000. Vol. 43. P. 303–308. DOI: 10.1016/S0167-577X(99)00278-5.
8. Войтович Р.Ф., Головки Э.И. Высокотемпературное окисление металлов и сплавов. Киев: Наукова думка, 1980.  
Voitovich R.F., Golovko E.I. High temperature oxidation of metals and alloys. Kiev: Naukova dumka, 1980.
9. Klumpes R., Maree C.H.M., Schramm E., de Wit J.H.W. The influence of chromium on the oxidation of  $\beta$ -NiAl at 1000 °C. *Mater. Corros.* 1996. Vol. 47. P. 619–624.
10. Johnson D.R., Chen X.F., Oliver B.F. Processing and mechanical properties of in-situ composites from the NiAlCr and the NiAl(Cr,Mo) eutectic systems. *Intermetallics*. 1995. Vol. 3. P. 99–113. DOI: 10.1016/0966-9795(95)92674-0.
11. Yang J.C., Schumann E., Levin I., Rühle M. Transient oxidation of NiAl. *Acta Mater.* 1998. Vol. 46. P. 2195–2201.
12. Grabke H. Oxidation of NiAl and FeAl. *Intermetallics*. 1999. Vol. 7. No. 10. P. 1153–1158. DOI: 10.1016/S0966-9795(99)00037-0.
13. Gao W., Li Z., Wu Z., Li S., He Y. Oxidation behavior of Ni<sub>3</sub>Al and FeAl intermetallics under low oxygen partial pressures. *Intermetallics*. 2002. Vol. 10. No. 3. P. 263–270. DOI: 10.1016/S0966-9795(01)00132-7.
14. Bo L., Fei L., Cong L., Yimin G., Congmin F., Xiaohu H. Effect of Cr element on the microstructure and oxidation resistance of novel NiAl-based high temperature lubricating composites. *Corrosion Sci.* 2021. Vol. 188. Art. 109554. DOI: 10.1016/j.corsci.2021.109554.
15. 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.2020.108956.
16. Hea Y., Luo L., Sushko M., Liu C., Baer D., Schreiber D., Rosso K., Wang Ch. Vacancy ordering during selective oxidation of  $\beta$ -NiAl. *Materialia*. 2020. Vol. 12. Art. 100783. DOI: 10.1016/j.mtla.2020.100783.
17. 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., Yuxhvid V.I., Anikin Y.A., Mikhailov A.M. Investigation into the influence of the remelting 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.
18. Zaitsev A.A., Sentyurina Zh.A., Levashov E.A., Pogozhev Yu.S., Sanin V.N., Loginov P.A., Petrzhih M.I. Structure and properties of NiAl–Cr(Co,Hf) alloys prepared by centrifugal SHS casting. Part 1 — Room temperature investigations. *Mater. Sci. Eng. A*. 2017. Vol. 690. P. 463–472. DOI: 10.1016/j.msea.2016.09.075.
19. 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. Part 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.
20. 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.
21. 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.
22. Kurbatkina V.V. Nickel aluminides. In: *Concise Encycl. Self-Propagating High-Temperature Synth.* Elsevier, 2017. P. 212—213. DOI: 10.1016/B978-0-12-804173-4.00099-5.
23. 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 compoNiAl—M5-3. *Int. J. SHS*. 2018. Vol. 27. P. 236—244. DOI: 10.3103/S1061386218040027.
24. 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.
25. Kaplansky 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 Manufacturing*. 2020. Vol. 31. Art. 100999. DOI: 10.1016/j.addma.2019.100999.
26. Sanin V.V., Kaplansky Y.Y., Aheiev M.I., Levashov E.A., Petrzhiik M.I., Bychkova M.Y., Samokhin A.V., Fadeev A.A., Sanin V.N. Structure and properties of heat-resistant alloys NiAl—Cr—Co—X (X = La, Mo, Zr, Ta, Re) and fabrication of powders for additive manufacturing. *Materials*. 2021. Vol. 14. No. 12. Art. 3144. DOI: 10.3390/ma14123144.
27. Kaplanskii Y.Y., Levashov E.A., Bashkurov E.A., Korotitskiy A.V. Effect of molybdenum on structural evolution and thermomechanical behavior of a heat-resistant nickel aluminide-based alloy. *J. Alloys Compd.* 2022, Vol. 892. Art. 162247. DOI: 10.1016/j.jallcom.2021.162247.
28. Baskov F.A., Sentyurina Zh.A., Kaplanskii Yu.Yu., Logachev I.A., Semerich A.S., Levashov E.A. The influence of post heat treatments on the evolution of microstructure and mechanical properties of EP741NP nickel alloy produced by laser powder bed fusion. *Mater. Sci. Eng. A*. 2021. Vol. 817. Art. 141340. DOI: 10.1016/j.msea.2021.141340.
29. Zhang W.L., Li S.M., Fu L.B., Li W., Sun J., Wang T.G., Jiang S.M., Gong J., Sun C. Preparation and cyclic oxidation resistance of Hf-doped NiAl coating. *Corrosion Sci.* 2022. Vol. 195. Art. 110014. DOI: 10.1016/j.corsci.2021.110014.