

## **Жаропрочные сплавы на основе RuAl. II. Порошковые сплавы — получение реакционным спеканием**

**К. Б. Поварова, А. Е. Морозов, А. А. Дроздов,  
А. В. Антонова, М. А. Булахтина**

Тугоплавкий (температура плавления  $T_{пл} = 2100$  °С), жаростойкий моноалюминид рутения RuAl, более легкий (плотность  $\rho = 7,97$  г/см<sup>3</sup>), чем Ni суперсплавы, рассматривается как перспективный кандидатный материал для работы при высоких температурах и относительно небольших нагрузках в высокоскоростных газовых окислительных потоках при температурах выше не только рабочих температур  $T_{раб}$ , но и  $T_{пл}$  как никелевых суперсплавов, так и алюминидов никеля и титана. RuAl также является идеальным кандидатом для потенциального применения для защитных покрытий. Во II части статьи рассмотрены возможности получения сплавов на основе RuAl непосредственно из исходных порошков рутения и алюминия путем комбинации температурно-временных режимов реакционного сплавообразования (РС), последовательности и интенсивности приложения давления при РС, без использования специализированного оборудования для получения исходных порошков заданного состава и без ограничений по гранулометрическому составу исходных порошков.

**Ключевые слова:** Моноалюминид рутения, порошковые сплавы, реакционное сплавообразование, горячее изостатическое прессование, структура, плотность, свойства.

**DOI: 10.30791/1028-978X-2021-1-5-21**

### **Введение**

Интерметаллидные соединения на основе системы Ru – Al являются перспективными материалами для разработки нового поколения жаропрочных сплавов с комплексом свойств, превосходящим современные аналоги. По сравнению с суперсплавами на основе Ni и Fe, сплавы на основе Ru – Al обладают более высокой термодинамической стабильностью, стойкостью к окислению и коррозии, а также высокой температурой плавления и высокой прочностью [1 – 7]. Одним из относительно недорогих способов, широко применяемых для получения изделий из трудно деформируемых материалов, например, моноалюминиды рутения RuAl является порошковая металлургия (ПМ). Достоинством методов ПМ по сравнению с литейной технологией [8 – 10] является исходно макрооднородное распределение компонентов (порошков Ru и Al) в смеси, что особенно важно,

учитывая различие в температурах плавления обоих компонентов и их плотности (Al:  $T_{пл} = 660$  °С,  $\rho = 2,698$  г/см<sup>3</sup>, Ru:  $T_{пл} = 2250$  °С,  $\rho = 12,06$  г/см<sup>3</sup>). Другим преимуществом является дешевизна процесса и гибкость многовариантной технологии, позволяющая получать сплавы любых составов, включая те, которые нельзя получить по литейной технологии (сплавы с фазами внедрения), а также относительная безотходность.

Для изготовления высококачественных изделий из RuAl, также, как и других алюминидов металлов VIII группы периодической системы (NiAl, CoAl), по порошковой технологии необходимо обеспечить получение материала с плотностью, близкой к теоретической (практически беспористого) с однородным распределением основных компонентов (Ru и Al) и легирующих элементов (ЛЭ) или дисперсных частиц армирующей фазы (например, тугоплавкого термодинамически стабильного оксида  $Y_2O_3$ ), в интерметаллидной матрице

(ИММ). Известны различные методы повышения однородности состава порошков ИММ: получение гранул распылением расплава, совместное гидридно-кальциевое восстановление (ГКВ), получение композитных гранул механическим легированием смесей порошков в высокоэнергетических аппаратах различных конструкций [11] или путем осаждения слоя одного материала на частицы порошка другого. В гранулах, полученных распылением расплава, процесс реакционного сплавообразования (РС) происходит на стадии реакционного сплавления при образовании жидкой фазы; каждая гранула имеет окончательный состав ИМ сплава. В порошках, полученных совместным восстановлением легкоразлагающихся соединений, например, смесей оксидов металлов (методом ГКВ), процесс РС происходит в твердо-газовой смеси и каждая частица восстановленного порошка имеет состав интерметаллидного (ИМ) сплава. Эти методы уже много лет используют для получения сплавов по порошковой технологии, например, алюминидов никеля [12 – 14]. Метод получения композитных порошков осаждением слоя одного компонента на частицу другого был разработан и успешно применен для получения компактного материала из порошков Ni (Fe, Co), плакированных алюминием [15]. Однако для RuAl эти варианты технологических процессов не разработаны, и в настоящий момент не представляется возможным их использование для получения алюминида рутения.

При получении композитных (слоистые гранулы) или однофазных порошков RuAl при кратковременном или длительном механическом легировании в шаровых высокоэнергетических мельницах — атриторах (виброистирателях и др.) РС происходит частично [16] или завершается полностью в твердой фазе. Полученный при длительной обработке конечный продукт может иметь значительное количество примесей (материал самого атритора), что, однако, не исключает использование этого метода, не требующего значительных объемов материала, для получения исходных порошков RuAl-матрицы, в особенности легированных частицами инертных фаз, и будет рассмотрен в третьей части статьи.

Большой интерес вызывает использование порошковой металлургии, основанной на РС при спекании смесей исходных порошков металлов, как одно из возможных наиболее дешевых решений проблемы получения сплавов моноалюминида рутения. Взаимодействие порошков Ru и Al при РС, протекает по экзотермической реакции:  $Ru + Al \rightarrow RuAl$ . Выделяющееся тепло вызывает

расплавление Al, который смачивает и стягивает частицы порошка более тугоплавкого переходного металла (Ru), что облегчает уплотнение компактного материала. Расплав имеет достаточную капиллярную силу для уплотнения и обеспечивает повышение скорости диффузии. Эффективность воздействия этой временной жидкой фазы на уплотнение зависит от количества и распределения легкоплавкой составляющей (Al), а также от продолжительности стадии существования жидкой фазы в течение цикла спекания. Структурно-фазовое состояние компактного материала во многом зависит от величины экзотермического эффекта, температурного интервала его развития (в твердой фазе или с участием жидкой фазы), скорости нагрева, количества компонента с низкой температурой плавления, размеров частиц и отношения размеров частиц исходных порошков реагирующих компонентов, влияющих на диффузионные процессы. Влияние различных факторов на развитие процессов РС изучено применительно к алюминидам титана и, особенно, никеля. В работах по RuAl [17 – 19] особое внимание было уделено возможности получения однофазного RuAl методом РС. Было отмечено, что приложение давления при нагреве не дает реакции образования RuAl завершиться [17, 18]. Для облегчения протекания РС было предложено уменьшить размер частиц рутения, что должно положительно повлиять на протекание экзотермической реакции, так как увеличение поверхности контакта между частицами порошков Ru и Al должно привести к уменьшению протяженности диффузионных путей. Для получения однофазного RuAl равновесного состава было рекомендовано изготавливать исходные смеси порошков таким образом, чтобы отношение размеров частиц Ru к Al было меньше, чем 0,625, что трудно реализовать на практике. Не ясно также, имелись ли в виду дисперсные индивидуальные частицы Ru или их конгломераты. В [18] было также отмечено, что при низкой скорости нагрева (0,08 K/c) формировался многофазный материал, тогда как RuAl является основным продуктом реакции только при относительно высокой скорости нагрева (0,25 K/c), что практически невозможно реализовать на массивных образцах.

Цель работы — исследование возможности получения сплавов на основе RuAl непосредственно из исходных порошков рутения и алюминия путем комбинации температурно-временных режимов РС, последовательности и интенсивности приложения давления при РС, без использования специализированного оборудования для получения

исходных порошков заданного состава и без ограничений по гранулометрическому составу исходных порошков.

### Экспериментальная часть

#### Материалы, методы получения и исследования

Исследование проводили на сплавах из промышленных порошков алюминия и рутения. Частицы Ru размером 1–2 мкм связаны в конгломераты с развитой поверхностью и линейным размером 5–20 мкм (рис. 1а). Содержание кислорода в порошке составляло ~ 0,075 масс. %, кислород преимущественно адсорбирован на поверхности частиц. Порошок алюминия (рис. 1б) представляет собой частицы округлой формы, покрытые тонкой плотной пленкой Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Размер частиц основной массы порошка находится в диапазоне 5–20 мкм. Содержание кислорода в порошке, определенное на приборе LECO Analyzer TC-436 составляет 0,335 масс. %. Внешний вид порошков некоторых легирующих элементов (ЛЭ) приведены на рис. 1с (Ni) и рис. 1д (W). Исходные смеси перемешивали

в эксцентриковом смесителе в течение 12 ч в аппарате “Турбула”. Для улучшения перемешивания в смесь порошков вводили стальные пружинки.

Были использованы четыре схемы получения сплавов при реакционном сплавообразовании:

I. РС при нагреве смесей порошков Ru и Al в адиабатическом сканирующем калориметре SH-3000 в атмосфере аргона в интервале температур 200–900 °С со скоростью 2–5 °С/мин.

II. РС при нагреве компактных образцов, полученных холодным одноосным прессованием (ХП) смеси порошков Ru и Al, в двойных вакуумированных кварцевых ампулах с титановым геттером до температур 250, 600, 660 и 1000 °С (скорость нагрева 5 °С/мин, выдержка 1 ч, охлаждение с печью) и в печи СШВЛ-2 в вакууме не хуже 5·10<sup>-5</sup> мм рт. ст., нагрев со скоростью 100 °С/ч (~0,03 К/с) по ступенчатому режиму: 1-я ступень — спекание при 660 °С (1 ч), 2-я ступень — спекание при 1400 °С (1 ч).

При ХП порошковые смеси Ru и Al удовлетворительно формируются одноосным механическим прессованием при давлении 5 т/см<sup>3</sup>. Плотность спрессованных в этих условиях образцов составля-

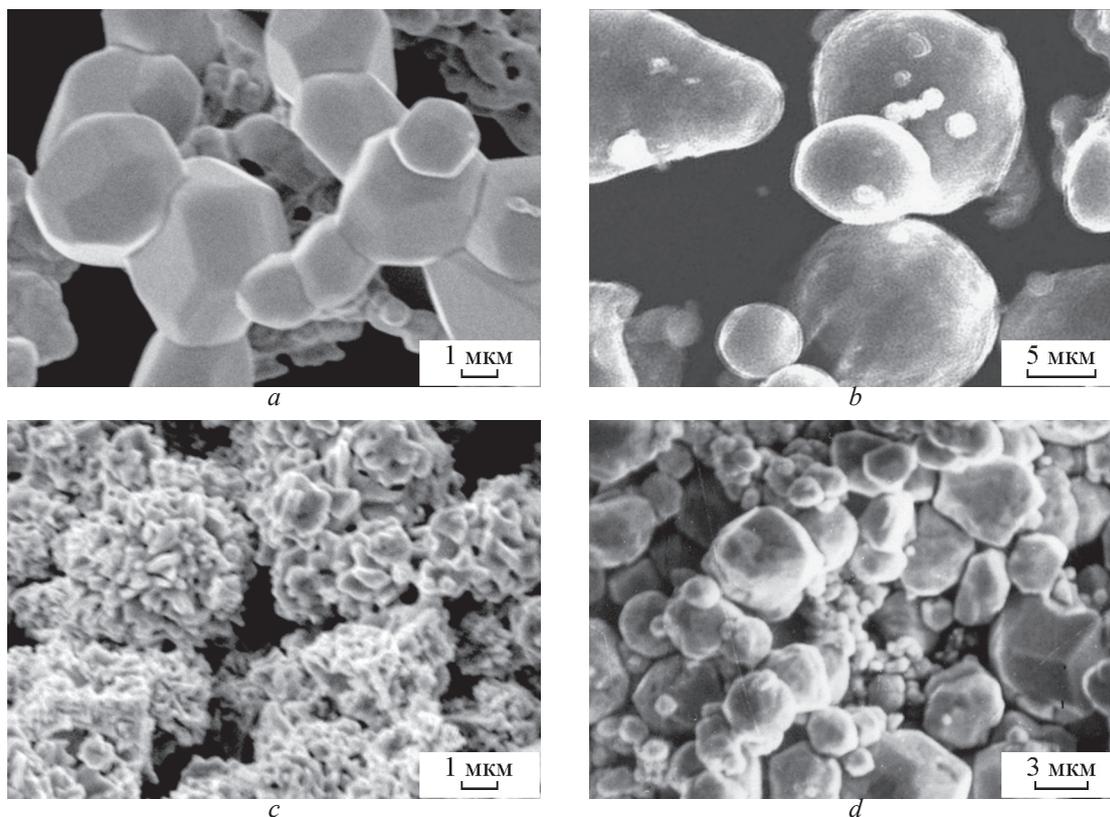


Рис. 1. Характерный вид некоторых исходных порошков: а — Ru; б — Al; с — Ni; д — W.

Fig. 1. Typical appearance of some initial powders: a — Ru; b — Al; c — Ni; d — W.

ет 70 – 74 % от теоретической и зависит от массы прессуемого порошка (высоты образца).

III. РС, совмещенное с приложением давления  $85,0 \pm 25,0$  МПа перед нагревом компактных заготовок, полученных ХП смеси порошков Ru и Al, выдержка при 700 °С 1 или 2 ч, скорость нагрева 8 °С/мин. Для компактирования использовали установку конструкции ИМЕТ РАН.

— Гомогенизирующий отжиг после РС образцов, полученных по режиму II (в кварцевых ампулах), проводили по ступенчатому режиму при 600 °С (1 ч) при 1400 °С (1 ч) в печи СШВЛ-2 в вакууме не хуже  $5 \cdot 10^{-5}$  мм рт. ст. (нагрев со скоростью 100 °С/ч)

— Гомогенизирующий отжиг после РС образцов, полученных по режиму III, проводили при 1200 °С в течение 10 ч в двойных вакуумированных кварцевых ампулах с титановым геттером.

IV. Горячее изостатическое прессование (ГИП) заготовок двух типов, полученных ХП или ХП + РС без приложения давления в печи СШВЛ-2 в вакууме не хуже  $5 \cdot 10^{-5}$  мм рт. ст. при 700 °С (1 ч)

ГИП-1. Заготовки помещали в ампулы из нержавеющей стали диаметром 15 мм и длиной 200 – 250 мм, которые запаивали в вакууме с титановым геттером и подвергали ГИП на прессе “Абра” при нагреве до 1200 °С со скоростью 5 – 7 °С/мин (0,08 – 0,12 К/с) при постепенном увеличении давления до 160 МПа, выдержка 3 ч, после чего освобождали от оболочек.

— Гомогенизирующий отжиг при 1500 °С в течение 10 ч в печи СШВЛ-2 в вакууме не хуже  $5 \cdot 10^{-5}$  мм рт. ст.

ГИП-2 при 1200 °С и 180 МПа 3,5 ч и ГИП-3 при 1500 °С и 170 МПа 1 ч проводили на освобожденных от оболочек образцах, полученных ГИП-1.

В качестве базовых были выбраны два сплава стехиометрического  $Ru_{50}Al_{50}$  и гиперстехиометрического  $Ru_{52}Al_{48}$  составов, которые согласно диаграмме состояния Ru – Al находятся вблизи границы  $\beta RuAl / (\beta RuAl + \epsilon Ru)$ , где  $\epsilon$ -Ru или Ru — твердый раствор на основе Ru с ГПУ кристаллической решеткой. Исследовали влияние небольших количеств (1 – 3 ат. %) ЛЭ (Ni, Re, W, Mo), которые вводили в базовые сплавы, и 2,0 – 2,5 об. % фаз внедрения, которые вводили в сплав со сверхстехиометрическим содержанием Ru ( $Y_2O_3$ , HfC, HfN, HfB<sub>2</sub>). Составы композиций приведены в табл. 1.

Микроструктуру исследовали методами световой оптической микроскопии на НЕОРНОТ-32 программой “Atlas” (для определения объемных долей структурных составляющих), растровой электронной микроскопии (РЭМ) и микрорентгеноспек-

Таблица 1

Составы порошковых сплавов на основе RuAl, полученных по разным схемам консолидации

Table 1

Compositions of RuAl-based powder alloys obtained by different consolidation schemes

№ п/п	Состав, ат. %			Схемы получения
	Ru	Al	ЛЭ	
1	50	50	—	I, II, III
2	52	48	—	
3	50	48	2 Ni	
4	49	48	3 Re	III
5	52	48	—	IV
6	50	48	2 Ni	
7	51	48	1 Re	
8	47	48	5 Re	
9	52	47	1 W	
10	52	47	1 Mo	

№ п/п	Состав, об. %		Схема получения
	Ru	Al	
11	98RuAl	2 HfC	IV
12		2 HfN	
13		2 HfB <sub>2</sub>	
14		2 MoSi <sub>2</sub>	
15	97,5Ru <sub>52</sub> Al <sub>48</sub>	2,5 Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
16	97,5Ru <sub>50</sub> Al <sub>50</sub>	2,5 Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	

трального анализа (МРСА) на приборе LEO-430, оснащенный энергодисперсионным анализатором фирмы “Oxford”. Исследование величины термических эффектов при фазовых превращениях при РС в интервале температур 100 – 900 °С порошковых смесей проводили методом сканирующей калориметрии на адиабатическом сканирующем калориметре SH-3000 в атмосфере аргона со скоростью 2 – 5 °С/мин. Твердость образцов при повышенных температурах (“горячая твердость”) определяли на установке “УВТ-2” конструкции ИМЕТ РАН. Плотность образцов измеряли методом гидростатического взвешивания при ошибке метода измерения 0,05 г/см<sup>3</sup> или 0,25 %. Рентгеновский фазовый анализ (РФА) проводили на рентгеновском дифрактометре “ДРОН-3” (Cu K<sub>α</sub> излучение с никелевым β-фильтром). Для идентификации фаз использовали данные POWDER DIFFRACTION FILE (картотека ASTM).

#### Экзотермические эффекты при РС сплавов, спеченных по режиму I

Исследовали термические эффекты при спекании Ru – Al по режиму I (из порошков в кало-

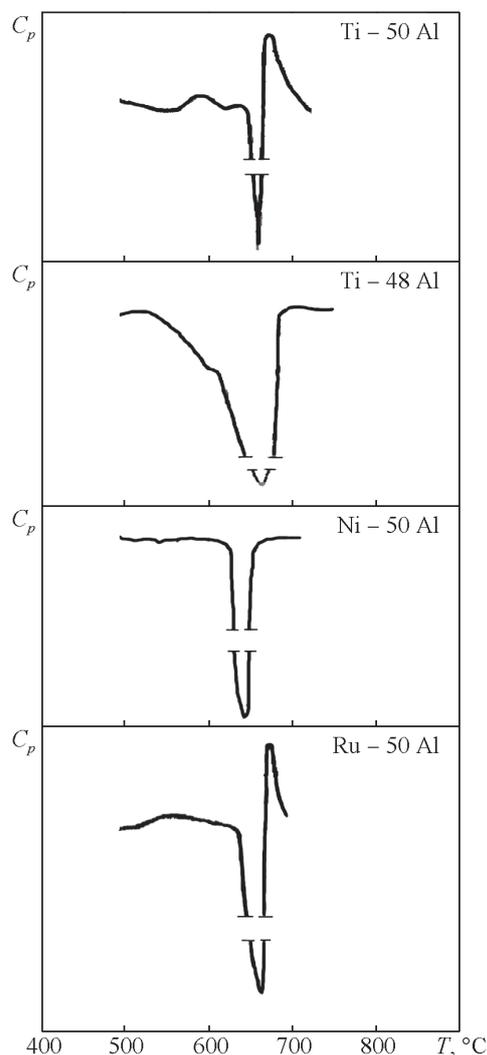


Рис. 2. Характерные кривые термических эффектов при реакционном спекании порошков сплавов.

Fig. 2. Characteristic curves of thermal effects during reaction sintering of alloy powders.

риметре без приложения давления). Характерная кривая, демонстрирующая термические эффекты, обнаруженные методом сканирующей калориметрии при нагреве смесей порошков Ru и Al в аргоне со скоростью нагрева 2,5 К/мин приведена на рис. 2d. Для сравнения на рис. 2a – 2c приведены аналогичные кривые для TiAl и NiAl. На кривой для Ru – 50 ат. % Al температура начала экзотермической реакции ~ 630 – 635 °С, то есть взаимодействие Ru и Al начинается уже при предплавильных для Al температурах.

Сравнение с кривыми адиабатической сканирующей калориметрии для РС смесей порошков

сплавов Ni – Al (NiAl) и Ti – Al (TiAl) показывает, что во всех случаях образование моноалюминидов начинается уже в твердофазном состоянии, при температурах 625 – 630 °С (максимум эффекта при ~ 640 °С) для NiAl и при 540 – ≤ 660 °С (максимумы при ~ 600 и ≤ 660 °С) для TiAl [20]. Появление жидкой фазы (расплава Al) резко интенсифицирует взаимодействие Ru (Ti, Ni) с Al облегчая контакт между  $Ru_{ТВ}(Ti_{ТВ}, Ni_{ТВ})$  и  $Al_{ж}$  [20].

### Строение сплавов, полученных РС при спекании по режимам II и III

Был изучен фазовый состав продуктов реакционного взаимодействия в ХП заготовках, спеченных в кварцевых ампулах при температурах 250 – 1000 °С в течение 1 ч и в вакууме при температурах до 1400 °С в течение 1 ч (режим II). После отжига при 250 °С изменение фазового состава не происходит, сохраняются не вступившие в реакцию Ru и Al. Фазовый состав ХП образцов после нагрева при 600 – 1000 °С по данным РФА не является равновесным. Контактное взаимодействие Ru и Al в образцах начинается в твердой фазе уже при 600 °С: на рентгенограммах наряду с интенсивными линиями Al и Ru появляются слабые линии  $RuAl_2$ ,  $Ru_2Al_3$  и очень слабые линии RuAl (следы). После отжига при 660 °С основной объем занимают RuAl (≥ 72 об. %) и Ru (≥ 12 об. %). Однако, появлению RuAl предшествует образование промежуточных фаз — неравновесных алюминидов ( $RuAl_2$  и  $Ru_2Al_3$ ) от 0,5 до 4,0 об. % каждого, более богатых алюминием и более легкоплавких, чем RuAl. Начало реакций образования интерметаллидов в твердой фазе было отмечено нами ранее при РС Ni + 50 Al и Ti + (48 – 50) Al. После РС при 1000 °С в RuAl образцах присутствуют следы неравновесных Ru и Al. Спекание образцов RuAl по двухступенчатому режиму в вакуумной печи позволило добиться определенных успехов. Спекание при 660 °С (1-я ступень) обеспечило наиболее полное удаление адсорбированного кислорода и оксида рутения из зоны реакции, расплавление остаточного Al и вовлечение его в РС. Спекание при 1400 °С (0,67  $T_{пл}$  RuAl) (2-я ступень) обеспечило полное протекание РС. В образце сплава 52 Ru – 48 Al присутствуют  $\beta RuAl$  (90,5 об. %) и  $\epsilon Ru$  (9,5 об. %). В этом сплаве твердый раствор на основе  $\epsilon Ru$  присутствует в составе эвтектики  $\beta RuAl + \epsilon Ru$  (рис. 3a, 3b), как и в литых сплавах того же состава. Сплав 50Ru + 50Al является однофазным ( $\beta RuAl$ ). Повышение температуры обеспечивает активацию диффузионных процессов и

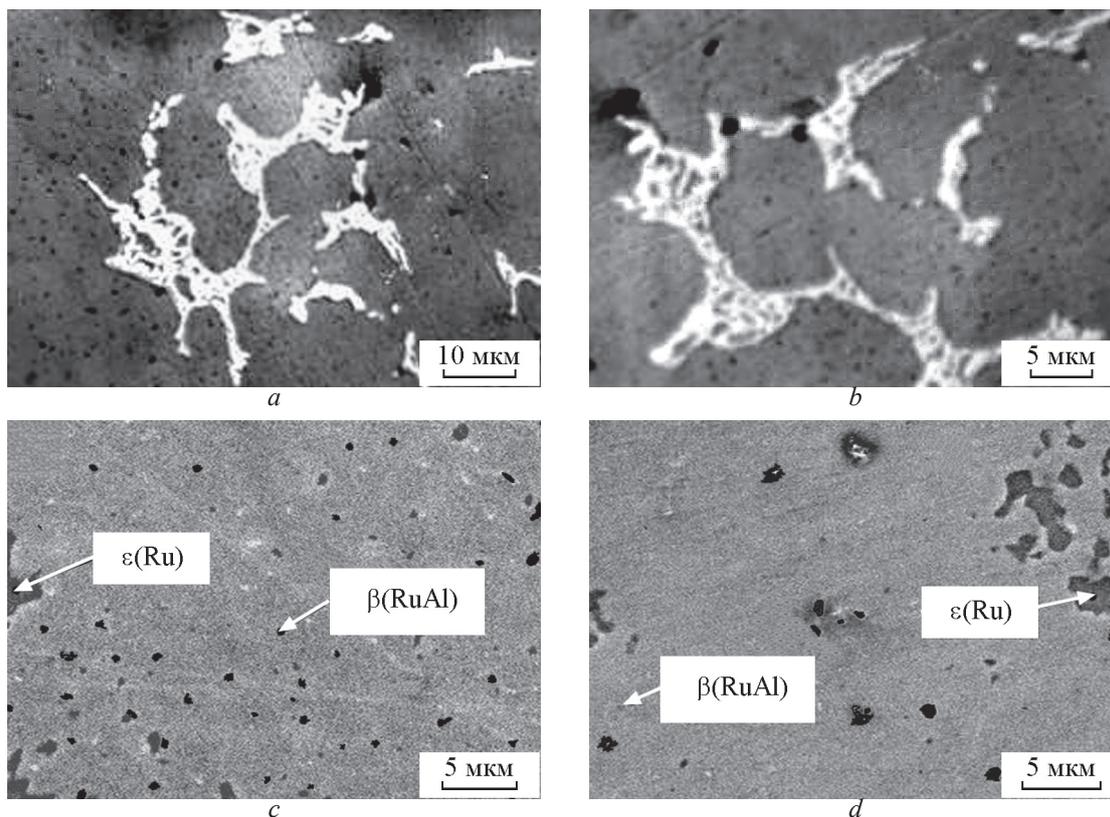


Рис. 3. Характерные микроstructures порошкового сплава (ат. %) 52Ru + 48Al: *a, b* — спеченного при 1400 °C 1 ч по ступенчатому режиму II, *c, d* — после низкотемпературного РС под давлением по режиму III и последующего гомогенизирующего отжига при 1200 °C в течение 10 ч. *a, b* — ОМ; *c, d* — РЭМ.

Fig. 3. Typical microstructures of powder alloy (at.%) 52Ru + 48Al: *a, b* — sintered at 1400 °C for 1 h in step II, *c, d* — after low-temperature RS under pressure in mode III and subsequent homogenizing annealing at 1200 °C for 10 h. *a, b* — OM; *c, d* — SEM.

завершение реакционного взаимодействия. Период кристаллической решетки  $\text{Ru}_{52}\text{Al}_{48}$  составляет 0,2991 нм после РС при 660 °C и несколько возрастает по мере увеличения температуры спекания до 0,2996 нм после РС при 1400 °C.

Фазовый состав образцов после РС при спекании-компактировании по режиму III (компактирование под давлением  $85 \pm 25$  МПа при 700 °C, выдержка при 700 °C (1 – 2 ч), является неравновесным. Основной объем (об. %) до 45 – 50 % занимает твердый раствор на основе Ru, до 13 % RuAl. Богатые алюминием соединения составляет до 35 % RuAl<sub>2</sub>, до 5 % Ru<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> и до 3 % Ru<sub>4</sub>Al<sub>13</sub>. После гомогенизирующего отжига при 1200 °C в течение 10 ч, когда развиваются диффузионные процессы, обеспечивающие протекание в сплавах с неравновесной структурой фазовых превращений и реакций взаимодействия избытка рутения с богатыми алюминием алюминиды рутения, фазовый состав сплавов изменяется, приближаясь к равновесному

(рис. 3*c, d*). Содержание твердого раствора на основе рутения уменьшается до 5 – 8 об. %.

#### Влияние легирования на строение сплавов, спеченных по режимам II и III

Замена 2 ат. % Ru на Ni в сплаве  $\text{Ru}_{52}\text{Al}_{48}$ , спеченном по режиму II, замедляет формирование равновесного фазового состава при 700 °C; сплав содержит (об. %): ~ 70 RuAl, от 2 до 9,5 % Ru, Ru<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>, RuAl<sub>2</sub>, Ru<sub>4</sub>Al<sub>13</sub>, RuAl<sub>6</sub> каждого, а также Ni<sub>3</sub>Al и NiAl. Формируются многочисленные неравновесные богатые алюминием соединения рутения и алюминиды никеля, изоморфные алюминиды рутения, но образующие самостоятельные включения.

Введение 2 ат. % Ni или 3 ат. % Re в сплавы, которые спекали по режиму III (с приложением давления) замедляет формирование в сплавах равновесного состава при 700 °C. В сплаве с 3 ат. % Re

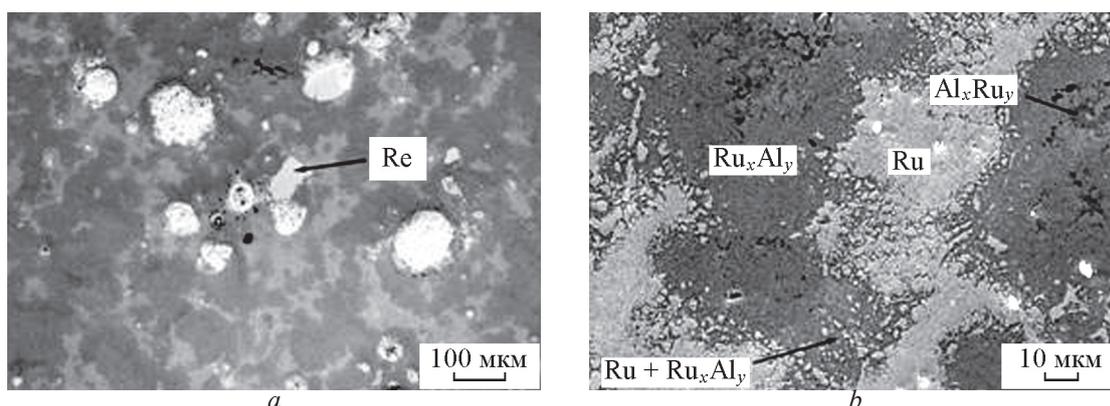


Рис. 4. Характерная микроструктура порошкового сплава (ат. %) 49Ru – 48Al – 3Re после низкотемпературного РС под давлением по режиму III при разном увеличении.

Fig. 4. Typical microstructure of powder alloy (at.%) 49Ru – 48Al – 3Re after low-temperature RS under pressure according to mode III.

в продуктах реакции сохраняется от 26 до 40 об. % непрореагировавшего Ru и образуется набор алюминидов рутения (рис. 4).

Крупные частицы Re слабо взаимодействуют с Ru и Al (рис. 4a, 4b), поскольку Re не образует собственных стабильных алюминидов и может только

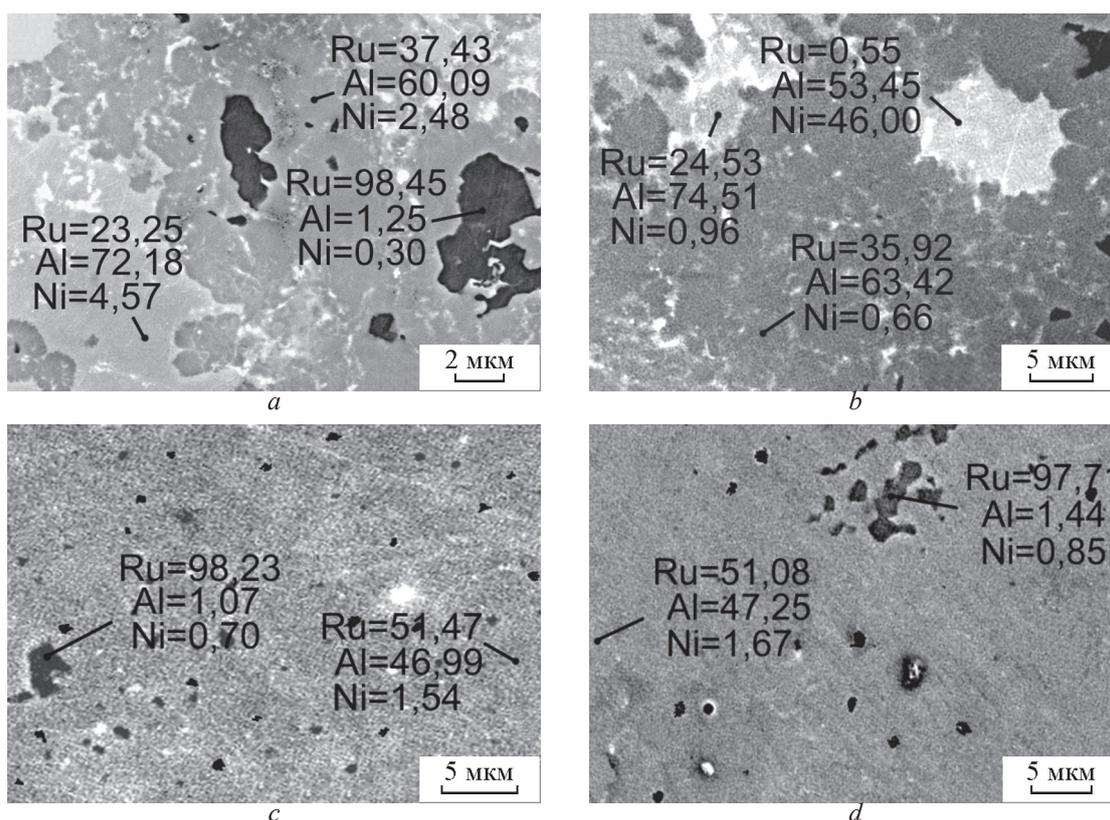


Рис. 5. Характерный вид микроструктур порошкового сплава (ат. %) 50 Ru + 48 Al + 2 Ni после: a, b — низкотемпературного РС под давлением (режим III), c, d — последующего гомогенизирующего отжига при 1200°C в течение 10 ч. Состав фаз указан в атомных процентах по данным МРСА. РЭМ.

Fig. 5. Typical form of microstructures of powder alloy (at. %) 50 Ru + 48% Al + 2% Ni after: a, b — low-temperature RS under pressure (mode III), c, d — subsequent homogenizing annealing at 1200 °C for 10 h. The composition of the phases is indicated in atomic percent according to the MRSА data, SEM.

замещать Ru в твердых растворах на основе Ru или RuAl, а скорость взаимной диффузии тугоплавких Re и Ru низка.

Проведение спекания под давлением по режиму III в сплаве с 2 ат. % Ni приводит к увеличению объемной доли богатых алюминием алюминидов Ni и Ru. Согласно данным микроструктурного и микрорентгеноспектрального анализа эти сплавы имеют следующий фазовый состав (об. %): алюминиды никеля до 10 %, тройные алюминиды (или смесь двойных алюминидов)  $(Ru,Ni)_xAl_y$ ,  $\sim 47 - 50$  %) и твердый раствор на основе Ru (рис. 5a, 5b). Гомогенизация при 1200 °C в течение 10 ч позволила устранить эти неоднородности и получить сплавы с фазовым составом, близким равновесному (рис. 5c, 5d).

#### Строение сплавов, полученных РС при спекании по режиму IV

После ГИП-1 (1200 °C и 160 МПа), фазовый состав образцов из ХП и (ХП+РС) заготовок яв-

ляется практически равновесным (рис. 6): участки  $\beta RuAl$  в различных образцах содержат (ат. %): от  $\sim 53,0$  до 56,5 Ru при  $\sim 43,5 - 47,0$  Al; включения эвтектического типа на основе  $\epsilon Ru$  содержат от 87,0 до 92,5 Ru при 7,5 – 13,0 Al. Количество  $\beta RuAl$  для сплавов разных составов колеблется в пределах 90 – 98 об. %. Распределение ЛЭ между обеими фазами соответствует представлению о более высокой растворимости ЛЭ в  $\epsilon Ru$  с ГПУ неупорядоченной кристаллической решеткой, чем в RuAl с ОЦК упорядоченной кристаллической решеткой: так при 1 ат. % Mo (W) в сплаве только  $\sim 0,15$  % Mo (W) растворяется в RuAl, а остальной ЛЭ растворяется в  $\epsilon Ru$ .

Состав редко расположенных дисперсных включений фаз внедрения с участием Hf ( $HfC$ ,  $HfN$ ,  $HfB_2$ ) в сплавах не оценивали. Можно предположить, что при РС они взаимодействуют с обеими основными фазами сплава и, возможно с остаточным кислородом в ХП заготовках. Более инертный оксид  $Y_2O_3$  образует в сплавах, полученных из заготовок обоих типов, микронные и субмикронные

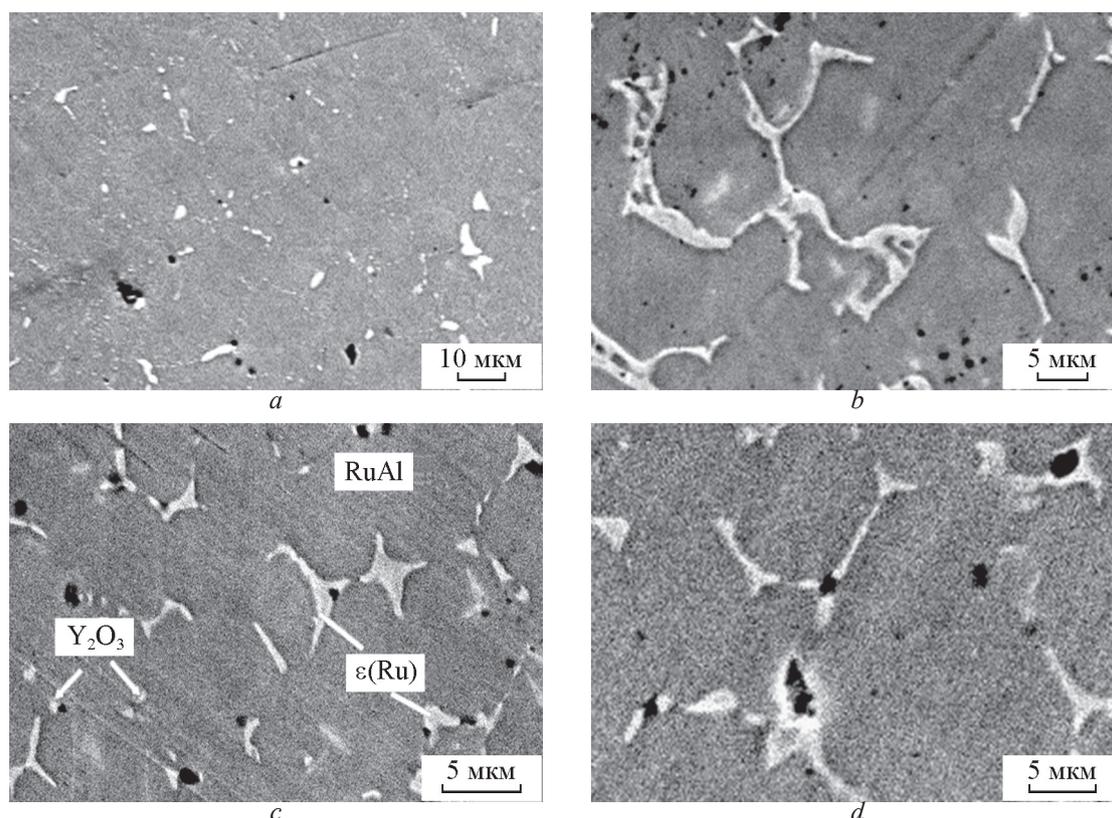


Рис. 6. Микроструктуры сплавов на основе RuAl, полученных по режиму IV, после ГИП-1, ат. %: a — 52Ru – 48Al, b — 52Ru – 47Al – 1Mo, c —  $Ru_{52}Al_{48}$  – 2,5 об. %  $Y_2O_3$ , d — 47Ru – 48Al – 5Re.

Fig. 6. Microstructures of RuAl-based alloys obtained by regime IV after GIP-1 (at. %): a — 52Ru – 48Al; b — 52Ru – 47Al – 1Mo; c —  $Ru_{52}Al_{48}$  – 2.5 vol.%  $Y_2O_3$ ; d — 47Ru – 48Al – 5Re.

включения преимущественно округлой формы, равномерно распределенные в материале. Диаметр основной массы включений колеблется в пределах  $\leq 0,3 - 1$  мкм (рис. 6с), встречаются редко расположенные частицы неправильной формы, состоящие из 2 – 20 более мелких частиц исходного порошка  $Y_2O_3$ .

После гомогенизирующего отжига при 1500 °С в течение 10 ч состав фаз приближается к равновесному. Области  $\beta RuAl$  в различных образцах содержат (ат. %): от  $\sim 51,5$  до 53,5 Ru при  $\sim 45 - 48,5$  Al; участки  $\epsilon Ru$  содержат от 88,5 до 93,5 Ru при 6,5 – 11,5 Al. Содержание твердого раствора на основе рутения колеблется в пределах 2 – 8 об. % в зависимости от состава сплава (рис. 7).

**Плотность сплавов, полученных РС при спекании по режимам I, II, III и IV**

Сплавы  $Ru_{50-52}Al_{50-48}$ , спеченные из порошков в калориметре без приложения давления

(режим I), имеют низкую плотность. После РС при всех температурах, включая 1400 °С (режим II), в образцах сохраняется остаточная пористость (до 25 об. %). РС по режиму III позволило получить материал с плотностью порядка  $7,2$  г/см<sup>2</sup> ( $\geq 90$  % от теоретической).

Высокая пористость определяет межкристаллитный характер разрушения сплавов после РС (рис. 8).

После РС при 660 °С (рис. 8а, 8б) в структуре материала видны участки, где произошла полная перекристаллизация с образованием равноосных зерен-полиэдров RuAl. На границах полиэдров видны мелкие газовые поры, отличающиеся по размеру на 1 – 2 порядка от более крупных пор, разделяющих участки с плотностью, близкой к теоретической. Формируются зоны с закрытой пористостью.

В образце, спеченном по ступенчатому режиму с максимальной температурой спекания 1400 °С ( $0,67 T_{пл} RuAl$ ) (рис. 6с, 6d), сохраняется островко-

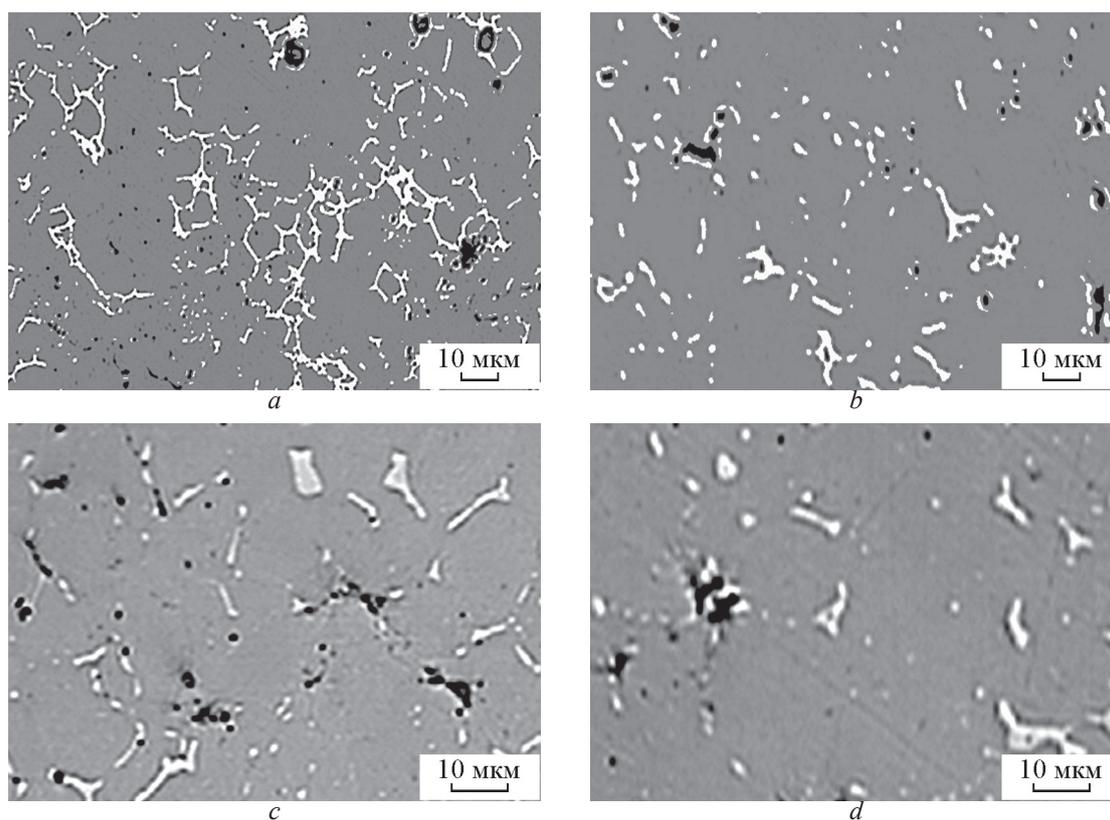


Рис. 7. Микроструктуры сплавов на основе RuAl (ат. %) после ГИП-1 и отжига при 1500 °С, 10 ч: а — 47Ru – 48Al – 5Re, б — 52Ru – 47Al – 1Mo, с — 50Ru – 48Al – 2Si, d — 50Ru – 48Al – 2Ni.

Fig. 7. Microstructures of RuAl-based alloys (at.%) After GIP-1 and annealing at 1500 °C, 10 h: a — 47Ru – 48Al – 5Re, b — 52Ru – 47Al – 1Mo, c — 50Ru – 48Al – 2Si, d — 50Ru – 48Al – 2Ni.

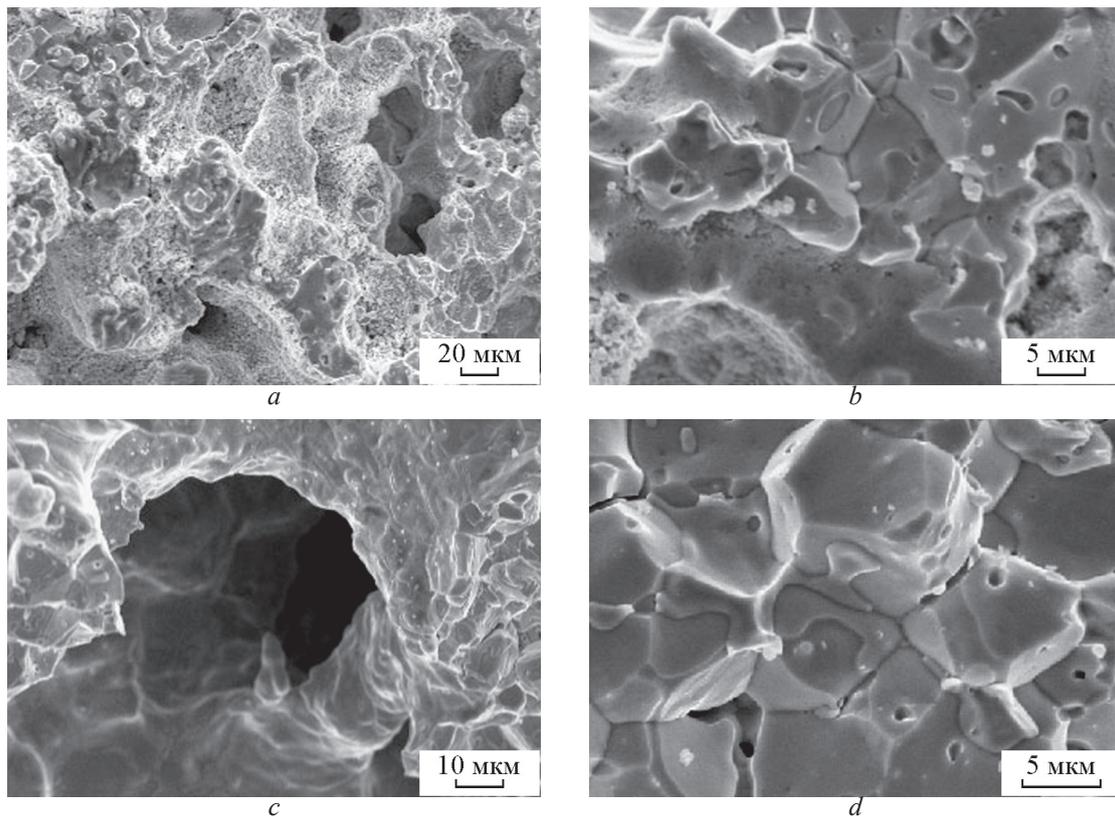


Рис. 8. РЭМ изображения поверхности разрушения сплава  $Ru_{52}Al_{48}$  спеченного по режиму II при: *a, b* — 660 °С; *c, d* — 1400 °С.

Fig. 8. Fracture surface of  $Ru_{52}Al_{48}$  alloy sintered according to mode II at: *a, b* — 660°C; *c, d* — 1400°C, SEM.

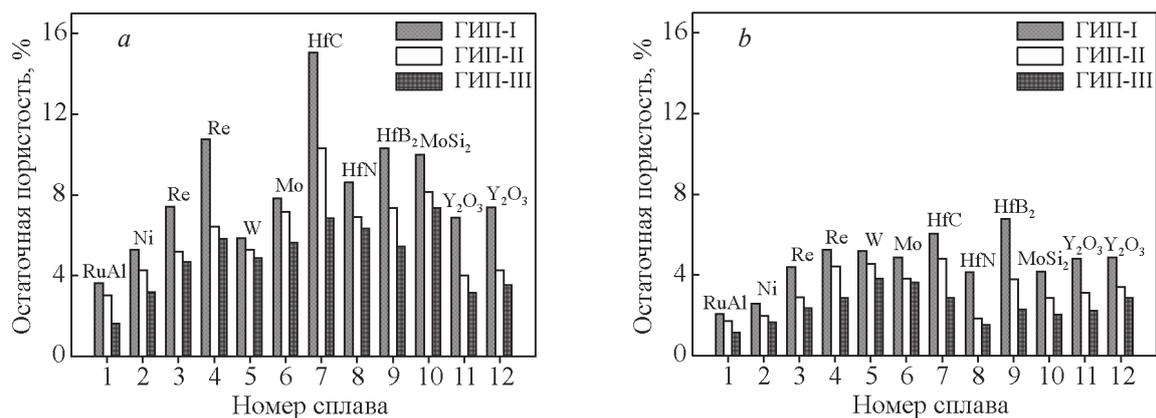


Рис. 9. Остаточная пористость сплавов на основе RuAl из заготовок, полученных ХП+РС (*a*) и ХП (*b*) после ГИП-1, ГИП-2 и ГИП-3: 1 — 52Ru — 48Al; 2 — 50Ru — 48Al — 2Ni; 3 — 51Ru — 48Al — 1Re; 4 — 47Ru — 48Al — 5 Re; 5 — 52Ru — 47Al — 1W; 6 — 52Ru — 47Al — 1Mo; 7 — 98RuAl — 2HfC; 8 — 98RuAl — 2HfN; 9 — 98RuAl — 2HfB<sub>2</sub>; 10 — 98RuAl — 2MoSi<sub>2</sub>; 11 — 97,5Ru<sub>52</sub>Al<sub>48</sub> — 2,5 об. %Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 12 — 97,5Ru<sub>50</sub>Al<sub>50</sub> — 2,5 об. %Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Fig. 9. Residual porosity of RuAl-based alloys from workpieces obtained by CP + RS (*a*) and CP (*b*) after GIP-1, GIP-2 and GIP-3: 1 — 52Ru — 48Al, 2 — 50Ru — 48Al — 2Ni, 3 — 51Ru — 48Al — 1Re, 4 — 47Ru — 48Al — 5Re, 5 — 52Ru — 47Al — 1W, 6 — 52Ru — 47Al — 1Mo, 7 — 98RuAl — 2HfC, 8 — 98RuAl — 2HfN, 9 — 98RuAl — 2HfB<sub>2</sub>, 10 — 98RuAl — 2MoSi<sub>2</sub>, 11 — 97.5Ru<sub>52</sub>Al<sub>48</sub> — 2.5 vol. % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 12 — 97.5Ru<sub>50</sub>Al<sub>50</sub> — 2.5 vol. % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

вое строение, но перекристаллизация прошла практически полностью, размер полиэдров — зерен RuAl (5 – 20 мкм) сохраняется на том же уровне, как и после РС при 660 °С. Росту зерен препятствуют мелкие зернограницные поры, выделения второй фазы (твердый раствор на основе Ru в составе эвтектики RuAl+Ru); видны мелкие (диаметром до 1 мкм) включения Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, образовавшиеся на базе оксидной пленки, окружавшей гранулы Al, и при взаимодействии Al с RuO<sub>2</sub> и кислородом адсорбированном на поверхности частиц Ru.

Остаточная пористость в образцах, полученных из ХП заготовок и спеченных по режиму IV была снижена при ГИП-1 практически в 4 – 5 раз (табл. 2). Для дальнейшего уплотнения образцов, полученных РС при ГИП-1 проводили операции ГИП-2 при более высоком давлении (180 МПа при

1200 °С), и ГИП-3 при более высокой температуре и давлении (1500 °С при 170 МПа).

Наглядное представление о влиянии трехкратной обработки ГИП заготовки, полученных ХП или ХП+РС, и типа легирования на величину остаточной пористости дают номограммы на рис. 9.

Как видно из табл. 2 и рис. 9 величина остаточной пористости зависит от двух факторов: (1) состава сплава и, следовательно, фазовых превращений в процессе предварительного РС после ХП или РС холоднопрессованных заготовок при ГИП, и (2) от строения заготовки, формирующегося после ХП + ГИП-1 или (ХП + РС) + ГИП-1, то есть формирования в образцах зон с открытой и закрытой пористостью и их соотношения. Доля участков с закрытой пористостью максимальна в образцах заготовок после ХП + РС. Это обуславливает сохранение более высокой остаточной пористости в них как после ГИП-1 в оболочках, так и после “доуплотнения” при ГИП-2 и ГИП-3 уже без оболочек. Минимальную остаточную пористость после ГИП имеют образцы нелегированного RuAl (1,1 об. %) и сплав, легированный 2 ат. %Ni (1,6 об. %), полученные из ХП заготовок. Максимальная остаточная пористость характерна для сплавов из ХП + РС заготовок, в которые вводили тугоплавкие фазы и тугоплавкие металлы, Mo, Re, HfN, HfC и MoSi<sub>2</sub> (в порядке возрастания).

Таблица 2

Остаточная пористость (об. %) сплавов на основе RuAl после РС при ГИП

Table 2

Residual porosity (vol. %) of alloys based on RuAl after RS at GIP

Состав, ат. %	Заготовка	Остаточная пористость, об. %		
		ГИП-1	ГИП-2	ГИП-3
52Ru – 48Al	ХП	2,0	1,7	<b>1,1</b>
	ХП+РС	3,6	3	1,7
50Ru – 48Al – 2Ni	ХП	2,5	1,9	<b>1,6</b>
	ХП+РС	5,3	4,2	3,2
51Ru – 48Al – 1Re	ХП	4,3	2,8	<b>2,4</b>
	ХП+РС	7,5	5,2	4,7
47Ru – 48Al – 5Re	ХП	5,2	4,4	<b>2,9</b>
	ХП+РС	10,7	6,4	5,8
52Ru – 47Al – 1W	ХП	5,1	4,5	<b>3,8</b>
	ХП+РС	5,8	5,2	4,8
52Ru – 47Al – 1Mo	ХП	4,8	3,8	<b>3,6</b>
	ХП+РС	7,8	7,1	5,6
Состав, об. %				
98RuA – (1 – 2)	ХП	6	4,7	2,8
HfC	ХП+РС	15	10,3	6,9
98RuAl – 2HfN	ХП	4	1,8	1,5
	ХП+РС	8,6	6,8	6,3
98RuAl – 2HfB <sub>2</sub>	ХП	6,7	3,7	2,3
	ХП+РС	10,3	7,2	5,4
98RuAl – 2MoSi <sub>2</sub>	ХП	4,1	2,8	1,9
	ХП+РС	9,9	8	7,3
97,5Ru <sub>52</sub> Al <sub>48</sub> – 2,5Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ХП	4,7	3	2,2
	ХП+РС	6,8	3,9	3,1
97,5Ru <sub>50</sub> Al <sub>50</sub> – 2,5Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ХП	4,8	3,3	2,8
	ХП+РС	7,3	4,1	3,5

### Обсуждение результатов

Проведенное исследование показало, что имеются определенные проблемы при получении компактного материала на основе тугоплавкого интерметаллида RuAl с плотностью, обеспечивающей его свойства, как конструкционного материала. Проблемы заключаются в том, что помимо достижения определенных показателей плотности материала, необходимо обеспечить однородное распределение основных компонентов и ЛЭ или дисперсных частиц армирующей фазы в ИММ, синтезируемой непосредственно из смесей исходных порошков путем комбинации температурно-временных параметров низкотемпературного РС при нормальном или приложенном давлении.

Главной причиной сохранения высокой остаточной пористости в образцах при низкотемпературном РС является слабый контакт между частицами порошка, покрытыми тонкой оксидной пленкой. В свободно насыпанных смесях (режим I) это ухудшает теплопроводность материала, замедляет развитие экзотермической реакции и диффузионные процессы. Повышение температуры

до  $T_{пл}$  Al вызывает расплавление не прореагировавшего в твердой фазе Al, смачивание им частиц порошка Ru и образовавшегося RuAl и локальное стягивание этих частиц. В результате образуется островковая структура: отдельные объемы материала имеют близкую к 100 % плотность, но разделены крупными порами, в результате чего плотность спеченного материала не превышает плотность для холоднопрессованной заготовки.

Увеличение площади контакта между частицами порошка при ХП исходных смесей и последующий двухступенчатый нагрев ХП заготовок (низкотемпературное РС и высокотемпературное спекание) (режим II) приводят к частичному разрушению поверхностной оксидной пленки в зоне контакта частиц, обеспечивают получение материала равновесного фазового состава, но с относительно невысокой плотностью (не выше 74 % от теоретической) из-за образования островковой структуры и формирования закрытой пористости.

Увеличение площади контакта в течение всего процесса низкотемпературного РС (выдержка при 700 °С 1 – 2 ч) благодаря приложению относительно небольшого давления ( $85 \pm 25$  МПа) уже перед началом нагрева (режим III), обеспечивает образование не только отдельных участков с плотностью, близкой к теоретической, но и уплотнение всего массива образца (до ~ 90 % от теоретической плотности) благодаря перемещению участков с высокой плотностью под воздействием приложенного давления. Однако, приложение давления уже перед началом нагрева, сопровождающееся разрушением оксидной пленки на поверхности частиц и увеличением свободной от оксидов площади контакта, облегчает диффузию в зоне контакта и стимулирует развитие реакционного взаимодействия при более низких температурах уже в твердой фазе. Раннее образование неравновесных более богатых алюминием и более легкоплавких алюминидов рутения, а также уменьшение объемной доли непрореагировавшего Ru уменьшают движущую силу экзотермической реакции  $Ru_{тв} + Al_{ж} \rightarrow RuAl$ , что замедляет формирование равновесной структуры RuAl или RuAl+Ru по сравнению с материалом, РС в котором происходило без приложения давления (режимы I и II). Необходим высокотемпературный отжиг (1200 °С, 10 ч), чтобы завершить фазовые превращения в образцах, полученных по режиму III.

Увеличение площади контакта частиц порошков в течение всего процесса высокотемпературного (1200 °С) РС по режиму IV (ХП + ГИП-1) благодаря приложению высокого давления

(150 – 160 МПа) уже перед началом нагрева и снятием его после окончания процесса высокотемпературного РС ХП-заготовок обеспечивает достаточно полное одновременное протекание в образцах процессов РС и уплотнения. Разрушение оксидной пленки на частицах порошков, деформация поверхностных слоев частиц и интенсивное перемещение частиц исходных порошков активизируют развитие экзотермической реакции и диффузионных процессов. Высокие температура и давление на стадиях цикла ГИП-1, ГИП-2 и ГИП-3 обеспечивают также перемещение участков с высокой плотностью, где РС завершилось. Совокупность процессов обеспечивает получение образцов практически равновесного состава с остаточной пористостью, которая изменяется от 1,1 – 3,8 об. %.

Пористость образцов, полученных по режиму (ХП + РС) + ГИП-1 в 1,5 – 2 раза выше, чем после ГИП ХП-заготовок, поскольку горячему изостатическому прессованию подвергали материал интерметаллида с островковой структурой, сформировавшейся при низкотемпературном РС по режиму II. Это обуславливает сохранение в них остаточной пористости после цикла ГИП-1, ГИП-2 и ГИП-3 в пределах 1,7 – 10,3 об. %. Повышение температуры и давления при ГИП-2 и ГИП-3 сравнению с ГИП-1 обеспечивает дополнительное уплотнение.

Величина остаточной пористости зависит от типа легирования. Минимальную остаточную пористость после ГИП имеют образцы нелегированного RuAl (1,1 об. %) и сплав, легированный 2 ат. % Ni (1,6%), полученные из ХП заготовок. Более высокая остаточная пористость характерна для ХП заготовок, в которые вводили тугоплавкие металлы (W, Re, Mo). Исходя из общих соображений, это можно объяснить их влиянием на уменьшение скорости протекания диффузионных процессов. Более высокая пористость образцов из сплавов, в которые вводили тугоплавкие фазы внедрения HfC, HfN и HfB<sub>2</sub>, особенно в образцах из ХП + РС, по-видимому, связана прежде всего с взаимодействием этих фаз с кислородом и образованием оксидов (возможно оксикаридов или оксидов) гафния и летучих соединений углерода и бора. Нитрид гафния в этом отношении, по-видимому, несколько более устойчив, учитывая высокое содержание азота в атмосфере. Дисперсные частицы 2MoSi<sub>2</sub> или 2,5Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> образуют в компактном материале довольно крупные скопления (от 3 до 10 частиц) из-за макро и микронеоднородного распределения частиц Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в объеме и стягивания их при РС в конгломераты расплавом Al. Эти включения не только не

упрочняют материал, но скорее могут послужить источником зарождения трещин. Возможно также, что введение ЛЭ и упрочняющих фаз влияет на величину экзотермического эффекта при РС, однако это не изучали.

Совершенно очевидно также, что кроме причин, связанных с образованием островковой структуры в RuAl при низкотемпературном РС при невысокой скорости нагрева, низкая плотность материала определяется еще и относительно низкой температурой спекания  $1200 - 1400\text{ }^\circ\text{C}$  ( $\leq 0,67 T_{\text{пл}}$  RuAl), при которой скорость диффузионных процессов в системе Ru – Al была недостаточно велика. Для сравнения можно отметить, что при спекании других материалов с ОЦК структурой для достижения плотности не ниже 96 % от теоретической требуются температуры не ниже  $0,9 T_{\text{пл}}$ , например, для NiAl ( $T_{\text{пл}} = 1630\text{ }^\circ\text{C}$ ) —  $1450 - 1500\text{ }^\circ\text{C}$ , для W ( $T_{\text{пл}} = 3400\text{ }^\circ\text{C}$ ) —  $\sim 3000\text{ }^\circ\text{C}$  (“сварка штабика”), для RuAl ( $T_{\text{пл}} = 2100\text{ }^\circ\text{C}$ ) —  $\approx 1800 - 1900\text{ }^\circ\text{C}$ .

Следует также отметить, что во всех проведенных экспериментах одновременному достижению высокой плотности и равновесного фазового состава препятствует низкая скорость нагрева, в результате чего в материале начинается твердофазное низкотемпературное РС, а не РС в волне горения, как при получении сплавов в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза

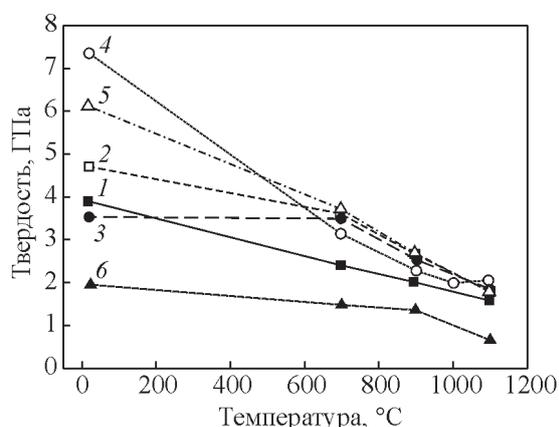


Рис. 10. Горячая твердость порошковых сплавов на основе RuAl, полученных по режиму ХП + ГИП-III: 1 — 50Ru – 50Al; 2 — 52Ru – 48Al; 3 — 50Ru – 48Al – 2Ni; 4 — 52,3Ru – 46,7Al – 1Mo; 5 — 49Ru – 48Al – 3Re; 6 — 97,5 об. % Ru<sub>50</sub>Al<sub>50</sub> – 2,5 об. % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Fig. 10. Hot hardness of powder alloys based on RuAl, obtained according to the CP + GIP-III mode: 1 — 50Ru – 50Al; 2 — 52Ru – 48Al; 3 — 50Ru – 48Al – 2Ni; 4 — 52,3Ru – 46,7Al – 1Mo; 5 — 49Ru – 48Al – 3Re; 6 — 97.5 vol. % Ru<sub>50</sub>Al<sub>50</sub> – 2.5 vol. % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

(СВС), по аналогии со сплавами на основе более легкоплавкого NiAl. Быстрый нагрев при зажигании и приложение давления с задержкой в несколько секунд, когда материал разогрет практически до предплавильной температуры обеспечивают получение достаточно крупных заготовок со свойствами конструкционного материала [21 – 23]. Однако, более высокая температура плавления RuAl по сравнению с NiAl затрудняет выбор материала для оснастки.

Таким образом для получения порошкового RuAl с плотностью, обеспечивающей его конструкционные свойства, возможны несколько путей или их комбинация: (1) СВС-компактирование смесей порошков Ru и Al под давлением, (2) компактирование порошков Ru + Al или RuAl путем экструзии или ГИП в вакууме при  $\sim 1400 - 1600\text{ }^\circ\text{C}$ , (3) получение порошков сплавов RuAl заданного состава методом совместного восстановления и последующее их компактирование прессованием и спеканием при температуре не ниже  $2000\text{ }^\circ\text{C}$ ; (4) получение порошков сплавов RuAl в высокоэнергетических мельницах различного типа и последующее их компактирование прессованием, и спекание при температуре не ниже  $2000\text{ }^\circ\text{C}$ .

Сравнение характеристик жаропрочности нескольких порошковых сплавов на основе RuAl, полученных по режиму ХП + ГИП-III (с минимальными значениями пористости) было проведено методом измерения горячей твердости (рис. 10). Твердость, измеренная по отпечатку индентора, характеризует величину сопротивления материалов высокой степени деформирования [24, 25].

Как видно из рис. 10, при всех температурах твердость в наибольшей мере зависит от состава сплава, и практически не зависит от остаточной пористости (которая для исследованных сплавов не превышала 2,5 об. %). Так максимальную твердость при  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  имеет сплав 49Ru – 48Al – 3Re, пористость которого достигает 2 – 2,5 об. %, тогда как сплав 50Ru – 50Al с пористостью 1 об. % значительно уступает ему по твердости. В общем, четко проглядывается следующая тенденция: максимальную твердость при всех температурах имеют сплавы, легированные тугоплавкими металлами рением, молибденом и рутением (52 % по сравнению с 50 % Ru). При более низких температурах этот эффект усиливается: твердость повышается в ряду 50Ru – 48Al – 2Ni, 52Ru – Al – 1Mo, 52Ru – 48Al, 49Ru – Al – 3Re. Твердость сплавов с рением превышает твердость остальных сплавов в 1,3 – 3,6 раза. Минимальную твердость имеет композиция с 2,5 % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, остаточная пористость

которой не превышает 2,1 %, а дисперсные частицы оксидов могут образовывать в спеченном материале довольно крупные включения из нескольких (2 – 20) частиц.

## Выводы

Для использования порошковых сплавов на основе тугоплавкого интерметаллида RuAl как термически стабильного конструкционного материала прежде всего необходимо, чтобы он имел плотность, близкую к теоретической, и равновесный фазовый состав. Оценена возможность получения такого материала из смесей промышленных порошков Ru и Al путем комбинации температурно-временных режимов реакционного сплавообразования, последовательности и интенсивности приложения давления при РС.

Установлено, что при низкотемпературном (660 – 700 °С) РС в условиях медленного нагрева с приложением небольшого давления возможно получение образцов сплавов 52Ru – 48Al и 50Ru – 50Al с фазовым составом, близким равновесному и плотностью не хуже 0,96 от теоретической при условии дополнительного гомогенизационного высокотемпературного отжига (1200 °С, 10 ч).

Установлено, что минимальная пористость (1,1 – 1,5 об. %) и практически равновесный фазовый состав могут быть достигнуты в условиях высокотемпературного (1200 °С) РС при трехступенчатом ГИП благодаря приложению высокого давления (150 – 160 МПа) уже перед началом нагрева и снятием его после окончания процесса высокотемпературного РС, а также введению промежуточного гомогенизационного отжига при 1500 °С в течение 10 ч.

Рассмотрены возможности использования СВС для получения заготовок из смесей исходных порошков.

*Работа выполнялась по государственному заданию № 075-00947-20-00.*

## Литература

- Guitar M.A., Moore E.R., Mucklich F. The influence of impurities on the formation of protective aluminium oxides on RuAl thin films. *J. Alloys Compd.*, 2014, v. 594, pp. 165 – 170.
- Zhang Z., Bai B., Peng H., Gong S., Guo H. Effect of Ru on interdiffusion dynamics of  $\beta$ -NiAl/DD6 system: a combined experimental and first-principles studies. *Mater. Des.*, 2015, v. 88, pp. 667 – 674.
- Guitar M.A., Mucklich F. Isothermal oxidation behaviour of nanocrystalline RuAl intermetallic thin films. *Oxid. Met.*, 2013, v. 80, pp. 423 – 436.
- Bidabadi A.R.S., Enayati M.H., Dastanpoor E., Varin R.A., Biglari M. Nanocrystalline intermetallic compounds in the Ni-Al-Cr systems synthesized by mechanical alloying and their thermodynamic analysis. *J. Alloys Compd.*, 2013, v. 581, pp. 91 – 100.
- Bleskov I.D., Smirnova E.A., Vekilov Y.K., Korzhavyi P.A., Johansson B., Katsnelson M., Vitos L., Abrikosov I.A., Isaev E.I. Ab initio calculations of elastic properties of Ru<sub>1-x</sub>NixAl superalloys. *Appl. Phys. Lett.*, 2009, v. 94, no. 161901.
- Manzoni A.M., Denquin A., Vermaut P., Prima F., Orench I.P., Pauly C., Mucklich F., Portier R.A. Constrained hierarchical twinning in Ru-based high temperature shape memory alloys. *Acta Mater.*, 2016, v. 111, pp. 283 – 296S.
- Huang S., Zhang C.H., Li R.Z., Shen J., Chen N.X. Site preference and alloying effect on elastic properties of ternary B2 RuAl-based alloys. *Intermetallics*, 2014, v. 51, pp. 24 – 29.
- Поварова К.Б., Морозов А.Е., Дроздов А.А. Жаропрочные сплавы на основе RuAl. I. Литейные сплавы. *Перспективные материалы*, 2019, № 11, с. 5 – 18.
- Mucklich F., Ilic N. RuAl and its alloys. Part I. Structure, physical properties, microstructure and processing. *Intermetallics*, 2005, v. 13, p. 5 – 21.
- Mucklich F., Ilic N., Woll K. RuAl and its alloys, Part II: Mechanical properties, environmental resistance and applications. *Intermetallics*, 2008, v. 16, p. 593 – 608.
- Anil Borah, Robi P.S., Srinivasan A. Synthesis of nanocrystalline RuAl by mechanical alloying. *Metals and materials International*, 2007, v. 13, no. 4, pp. 293 – 302.
- Дзюладзе Ж.И., Щеголева П.П., Голубева Л.С. и др. Порошковая металлургия сталей и сплавов, 1978, с. 264.
- Povarova K.B., Skachkov O.A. Preparation, structure, and properties of Ni3Al and NiAl light powder alloys for aerospace. *Materials Science Forum*, 2007, v. 534 – 536, pp. 1585 – 1588.
- Skachkhov O.A., Povarova K.B., Drozdov A.A., Makarevich O.N., Morozov A.E. Effect of the preparation methods of NiAl powders on the structure and properties of NiAl alloys and NiAl-Y2O3 composites. *Proceedings of PM2010 World Congress*, Florence 10-14.10.2010, Fortezza da Basso Centre, v. 5, pp. 344 – 351.
- Николаев А.Г., Фомина О.Н., Поварова К.Б., Тагиров И.К., Иванов Л.П., Левашов Е.А. Синтез компактного моноалюминиды никеля из алюминированного никелевого порошка. *Журнал неорганической химии*, 1993, т. 38, № 11, с. 1780 – 1785.
- Povarova K.B., Kazanskaya N.K., Drozdov A.A., Morozov A.E., Nikolaev A.G. Effect of the preparation methods of Me+Al powder blends on the compaction behavior, structure, phase transformations, and properties of the compacted aluminides of transition

- metals. *Material Science Forum*, 2007, v. 534 – 536, Trans Tech Publications, Switzerland, pp. 513 – 516.
17. Wolff I.M. Synthesis of RuAl by reactive powder processing. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 1996, v. 27, pp. 3688 – 3699.
  18. Mohamed K.E., Stover D., Buchkremer H.P. Some reactive processing aspects of high-temperature aluminides Nb<sub>3</sub>Al and RuAl. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 1997, v. 6, pp. 771 – 779.
  19. Gobran H.A., Ilić N., Mücklich F. Effects of particle size and pressure on the reactive sintering of RuAl intermetallic compound. *Intermetallics*, 2004, v. 12, iss. 5, pp. 555 – 562.
  20. Поварова К.Б., Казанская Н.К., Дроздов А.А., Скачков О.А., Левин В.П. Получение алюминидов рутения методом реакционного спекания смеси порошков Ru и Al. *Металлы*, 2002, № 3, с. 119 – 124.
  21. Поварова К.Б., Николаев А.Г., Левашов В.А., Казанская Н.К., Геминев В.Н., Кошеляева В.Г., Бочвар А.Г. Получение методом СВЧ композиций NiAl с Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NbC и TiN. *ФХОМ*, 1994, № 4 – 5, с. 135 – 143.
  22. Miloserdov P.A., Gorshkov V.A., Yukhvid V.I. High-temperature synthesis of cast Cr<sub>2</sub>AlC at an inert gas overpressure. *Inorganic Materials*, 2013, v. 49, no. 8, pp. 781 – 785.
  23. Алымов М.И., Юхвид В.И., Андреев Д.Е., Санин В.Н. Химические превращения в волнах горения многокомпонентных смесей термитного типа. *Доклады академии наук*, 2015, т. 460, № 2, с. 1 – 4.
  24. Марковец М.П. Определение механических свойств металлов по твердости. М.: Машиностроение. 1979, 190 с.
  25. Поварова К.Б., Морозов А.Е., Падалко А.Г., Дроздов А.А. Структура и горячая твердость сплавов на основе RuAl, полученных реакционным спеканием при горячем изостатическом прессовании. *Металлы*, 2008, № 2, с. 75 – 78.
  - Abrikosov I.A., Isaev E.I. Ab initio calculations of elastic properties of Ru<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>Al superalloys. *Appl. Phys. Lett.*, 2009, vol. 94, iss. 16, art. 161901.
  6. Manzoni A.M., Denquin A., Vermaut P., Prima F., Orench I.P., Pauly C., Mücklich F., Portier R.A. Constrained hierarchical twinning in Ru-based high temperature shape memory alloys, *Acta Mater.*, 2016, vol. 111, pp. 283 – 296S.
  7. Huang S., Zhang C.H., Li R.Z., Shen J., Chen N.X. Site preference and alloying effect on elastic properties of ternary B2 RuAl-based alloys. *Intermetallics*, 2014, vol. 51, pp. 24 – 29.
  8. Povarova K.B., Morozov A.E., Drozdov A.A. Heat-resistant RuAl-based alloys: Part I. Cast alloys. *Inorganic Materials: Applied Research*, 2020, vol. 11, no. 2, pp. 277 – 286.
  9. Mücklich F., Ilic N. RuAl and its alloys. Part I. Structure, physical properties, microstructure and processing. *Intermetallics*, 2005, vol. 13, pp. 5 – 21.
  10. Mücklich F., Ilic N., Woll K. RuAl and its alloys. Part II: Mechanical properties, environmental resistance and applications. *Intermetallics*, 2008, vol. 16, pp. 593 – 608.
  11. Anil Borah, Robil P.S., Srinivasan A. Synthesis of nano-crystalline RuAl by mechanical alloying. *Metals and Materials International*, 2007, vol. 13, no. 4, pp. 293 – 302.
  12. Dzeladze Zh.I., Shchegoleva R.P., Golubeva L.S. et al. *Poroshkovaya metallurgiya staley i splavov* [Powder metallurgy of steels and alloys]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1978, 264 p.
  13. Povarova K.B., Skachkov O.A. Preparation, structure, and properties of Ni<sub>3</sub>Al and NiAl light powder alloys for aerospace. *Materials Science Forum*, 2007, vols. 534 – 536, pp. 1585 – 1588, <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.534-536>.
  14. Skachkhov O.A., Povarova K.B., Drozdov A.A., Makarevich O.N., Morozov A.E. Effect of the preparation methods of NiAl powders on the structure and properties of NiAl alloys and NiAl-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites. *Proceedings of PM2010 World Congress*, Florence 10-14.10.2010, Fortezza da Basso Centre, vol. 5, pp. 344 – 351.
  15. Nikolaev A.G., Fomina O.N., Povarova K.B., Tagirov I.K., Ivanov L.P., Levashov E.A. Synthesis of compact nickel monoaluminide from aluminized nickel powder [Sintez kompaktnogo monoaluminida nikelya iz alyuminirovannogo nikeljevogo poroshka]. *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii — Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 1993, vol. 38, no. 11, pp. 1780 – 1785.
  16. Povarova K.B., Kazanskaya N.K., Drozdov A.A., Morozov A.E., Nikolaev A.G. Effect of the preparation methods of Me+Al powder blends on the compaction behavior, structure, phase transformations, and properties of the compacted aluminides of transition metals. *Material Science Forum*, 2007, vols. 534 – 536, Trans Tech Publications, Switzerland, pp. 513 – 516.

## References

1. Guitar M.A., Moore E.R., Mücklich F., The influence of impurities on the formation of protective aluminium oxides on RuAl thin films. *J. Alloys Compd.*, 2014, vol. 594, pp. 165 – 170.
2. Zhang Z., Bai B., Peng H., Gong S., Guo H. Effect of Ru on interdiffusion dynamics of β-NiAl/DD6 system: a combined experimental and first-principles studies. *Mater. Des.*, 2015, vol. 88, pp. 667 – 674.
3. Guitar M.A., Mücklich F. Isothermal oxidation behaviour of nanocrystalline RuAl intermetallic thin films. *Oxid. Met.*, 2013, vol. 80, pp. 423 – 436.
4. Bidabadi A.R.S., Enayati M.H., Dastanpoor E., Varin R.A., Biglari M. Nanocrystalline intermetallic compounds in the Ni-Al-Cr systems synthesized by mechanical alloying and their thermodynamic analysis. *J. Alloys Compd.*, 2013, vol. 581, pp. 91 – 100.
5. Bleskov I.D., Smirnova E.A., Vekilov Y.K., Korzhavyi P.A., Johansson B., Katsnelson M., Vitos L.,

17. Wolff I.M. Synthesis of RuAl by reactive powder processing. Metallurgical and Materials Transactions A, 1996, vol. 27, pp. 3688 – 3699.
18. Mohamed K.E., Stover D., Buchkremer H.P. Some reactive processing aspects of high-temperature aluminides Nb<sub>3</sub>Al and RuAl. Journal of Materials Engineering and Performance, 1997, vol. 6, pp. 771 – 779.
19. Gobran H.A., Ilić N., Mücklich F. Effects of particle size and pressure on the reactive sintering of RuAl intermetallic compound. Intermetallics, 2004, vol. 12 (5), pp. 555 – 562.
20. Povarova K.B., Kazanskaya N.K., Drozdov A.A., Skachkhov O.A., Levin V.P. Production of ruthenium aluminide by reaction sintering of Ru and Al powder mixtures. *Metally — Russian Metallurgy (Metally)*, 2002, no. 3, pp. 119 – 124.
21. Povarova K.B., Nikolaev A.G., Levashov V.A., Kazanskaya N.K., Geminov V.N., Koshelyaeva V.G., Bochvar A.G. Poluchenie metodom SVS kompozitsij NiAl s Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NbC i TiN [Preparation of compositions NiAl with Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NbC and TiN by SHS method]. *Fizika i Khimiya Obrabotki Materialov — Physics and Chemistry of Materials Treatment* (in Russ), 1994, no. 4 – 5, pp. 135 – 143.
22. Miloserdov P.A., Gorshkov V.A., Yukhvid V.I. High-temperature synthesis of cast Cr<sub>2</sub>AlC at an inert gas overpressure. Inorganic Materials, 2013, vol. 49, no. 8, pp. 781 – 785.
23. Alymov M.I., Yukhvid V.I., Andreev D.E., Sanin V.N. Chemical transformations of multicomponent thermite-type mixtures in combustion waves. Doklady Physical Chemistry, 2015, vol. 460, no. 1, pp. 6 – 9.
24. Markovecz M.P. *Opređenje mehanicheskix svojstv metallov po tverdsti* [Determination of the mechanical properties of metals by hardness]. Moscow, Mashinostroenie Publ., 1979, 190 p.
25. Povarova K.B., Morozov A.E., Padalko A.G., Drozdov A.A. Structure and hot hardness of RuAl-based alloys produced by reactive sintering using hot isostatic pressing. *Metally — Russian Metallurgy (Metally)*, 2008, iss. 2, pp. 155 – 158.

*Статья поступила в редакцию — 5.06.2020 г.  
после доработки — 14.07.2020 г.  
принята к публикации — 15.07.2020 г.*

**Поварова Кира Борисовна** — Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (119334, Москва, Ленинский проспект, 49), профессор, доктор технических наук, главный научный сотрудник, специалист в области жаропрочных материалов, интерметаллидных соединений и тяжелых сплавов. E-mail: [kpovarova@imet.ac.ru](mailto:kpovarova@imet.ac.ru).

**Морозов Алексей Евгеньевич** — Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (119334, Москва, Ленинский проспект, 49), кандидат технических наук, старший научный сотрудник, специалист в области жаропрочных материалов и интерметаллидных сплавов. E-mail: [amorozov@imet.ac.ru](mailto:amorozov@imet.ac.ru).

**Дроздов Андрей Александрович** — Федеральное государственное унитарное предприятие “Центральный научно-исследовательский институт черной металлургии им. И.П.Бардина” (105005, Москва, ул. Радио 23/9, стр. 2) кандидат технических наук, заместитель директора “НПЦПМ”, специалист в области порошковой металлургии; Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (119334, Москва, Ленинский проспект, 49), ведущий научный сотрудник, специалист в области жаропрочных материалов и интерметаллидных сплавов. E-mail: [andr23@list.ru](mailto:andr23@list.ru).

**Антонова Анна Валерьевна** — Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (119334, Москва, Ленинский проспект, 49), кандидат технических наук, старший научный сотрудник, специалист в области жаропрочных материалов и интерметаллидных сплавов. E-mail: [avantonova2005@mail.ru](mailto:avantonova2005@mail.ru).

*Булахтина Марина Анатольевна — Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (119334, Москва, Ленинский проспект, 49), младший научный сотрудник, специалист в области жаропрочных материалов и интерметаллидных сплавов. E-mail: m\_sm@inbox.ru.*

---

## **Heat-resistant RuAl-based alloys. Part II. Powder alloys — preparation by reaction sintering**

**K. B. Povarova, A. E. Morozov, A. A. Drozdov, A. V. Antonova, M. A. Bulakhtina**

Refractory ( $T_m = 2100$  °C), heat-resistant ruthenium monoaluminide RuAl, lighter ( $\rho = 7.97$  g/cm<sup>3</sup>) than Ni superalloys, is considered as a promising candidate material for operation at high temperatures and relatively low loads in high-speed gas oxidizing flows at temperatures higher not only the twork, but also the melting point of both nickel superalloys and nickel and titanium aluminides. RuAl is also an ideal candidate for potential use in protective coatings. In the second part of the article, the possibilities of obtaining alloys based on RuAl directly from the initial powders of ruthenium and aluminum are considered by combining the temperature-time modes of reaction sintering (RS), the sequence and intensity of pressure application during RS, without the use of specialized equipment for obtaining initial powders of a given composition and without restrictions on the particle size distribution of the original powders.

**Keywords:** Ruthenium monoaluminide, powder alloys, reactive sintering, hot isostatic pressing, structure, density, properties.

---

***Povarova Kira** — Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences (Moscow, 119334, Leninsky Prospect, 49), professor; Dr Sci (Eng), chief researcher; specialist in the field of heat-resistant materials, intermetallic compounds and heavy alloys. E-mail: kpovarova@imet.ac.ru.*

***Morozov Alexey** — Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences (Moscow, 119334, Leninsky Prospect, 49), PhD, senior researcher; specialist in the field of heat-resistant materials and intermetallic alloys. E-mail: amorozov@imet.ac.ru.*

***Drozdov Andrey** — Federal State Unitary Enterprise (FSUE) I.P. Bardin Central Research Institute for Ferrous Metallurgy (Moscow, 105005, Radio 23/9, p. 2) PhD, deputy Director of NPCPM, specialist in the field of powder metallurgy; Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences (Moscow, 119334, Leninsky Prospect, 49), leading researcher; specialist in the field of heat-resistant materials and intermetallic alloys. E-mail: andr23@list.ru.*

***Antonova Anna** — Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences (Moscow, 119334, Leninsky Prospect, 49), PhD, senior researcher; specialist in the field of heat-resistant materials and intermetallic alloys. E-mail: avantonova2005@mail.ru.*

***Bulakhtina Marina** — Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences (Moscow, 119334, Leninsky Prospect, 49), researcher; specialist in the field of heat-resistant materials and intermetallic alloys. E-mail: m\_sm@inbox.ru.*