

**СТРУКТУРА,
ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ**

УДК 539.219.3

**РАСПРЕДЕЛЕНИЕ АТОМОВ ЛЕГИРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ
МЕЖДУ ЧАСТИЦАМИ γ - И γ' -ФАЗ
В ЖАРОПРОЧНОМ НИКЕЛЕВОМ СПЛАВЕ**

© 2022 г. Л. Б. Бер^a, С. В. Рогожкин^{b, c, *, **}, А. А. Хомич^b, А. Г. Залужный^{b, c}

^aОАО “Всероссийский институт легких сплавов”, ул. Горбунова, 2, Москва, 121596 Россия

^bИнститут теоретической и экспериментальной физики им. А.И. Аликханова
Национального исследовательского центра “Курчатовский институт”,
ул. Большая Черемушкинская, 25, Москва, 117218 Россия

^cНациональный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, Каширское ш., 31, Москва, 115409 Россия

*e-mail: Sergey.Rogozhkin@itep.ru

**e-mail: SVRogozhkin@mephi.ru

Поступила в редакцию 28.09.2021 г.

После доработки 19.10.2021 г.

Принята к публикации 26.10.2021 г.

Проанализированы результаты определения химического состава контактирующих частиц γ - и γ' -фаз методами атомно-зондовой томографии в образцах из гранулируемого жаропрочного никелевого сплава (ЖНС) ВВ751П (Ni–15Co–12Cr–0.7V–0.3C–0.9W–2.7Mo–3.4Ti–2.0Nb–8.3Al–0.02Hf–0.008B). Рассмотрены экспериментальные и литературные данные о преимущественном расположении легирующих элементов в различных ЖНС: в частицах γ -фазы, либо в частицах γ' -фазы. Предложен критерий для характеристики каждого элемента на основе соотношения $K = E_v/r^2$ (E_v – число валентных электронов, r – радиус атома элемента). Показано, что чем выше K , тем вероятнее обогащение этим элементом частиц γ -фазы, и тем больше степень такого обогащения. Чем ниже K , тем вероятнее обогащение этим элементом частиц γ' -фазы. Обсуждается влияние содержания в ЖНС γ - и γ' -образующих элементов и других факторов на стабильность γ - и γ' -фаз, на механические характеристики дисковых ЖНС при комнатной температуре и на их длительную прочность при рабочих температурах.

Ключевые слова: жаропрочные никелевые сплавы, сплав ВВ751П, атомно-зондовая томография, стабильность γ - и γ' -фаз, частицы γ - и γ' -фаз, механические характеристики, длительная прочность

DOI: 10.31857/S0015323022020024

ВВЕДЕНИЕ

Диски авиационных газотурбинных двигателей (ГТД) являются деталями критического применения. Разрушение диска во время эксплуатации может привести к быстрому отказу двигателя, разгерметизации и авиационной катастрофе. По этой причине материал каждого диска подвергается испытаниям с определением комплекса характеристик методами разрушающего и неразрушающего контроля. Гранулируемый жаропрочный никелевый сплав (ЖНС) ВВ751П служит материалом для дисков, установленных в новом отечественном ГТД ПД-14. Требования к материалу дисков компрессора и турбины семейства новых двигателей достаточно высокие: при комнатной температуре предел прочности $\sigma_B \geq 1550$ МПа, условный предел текучести $\sigma_{0.2} \geq 1150$ МПа; сопротивление малоциклового усталости (МЦУ) при $T = 650^\circ\text{C}$ и напряжении $\sigma = 1098$ МПа более 20000 циклов; долговеч-

ность при испытаниях на длительную прочность при $T = 650^\circ\text{C}$ и напряжении $\sigma = 1078$ МПа гладких образцов и образцов с надрезом ≥ 100 ч [1–3].

Для улучшения комплекса свойств дисковых материалов необходимо выявить особенности их микроструктуры, в наибольшей мере определяющие указанные свойства. Экспериментальной основой для понимания закономерностей легирования ЖНС являются сведения о распределении атомов легирующих элементов между элементами структуры в пространственных масштабах, близких к межатомным расстояниям. В работе [4] методами атомно-зондовой томографии (АЗТ) в исследованных объемах заготовок дисков из сплава ВВ751П построены 3D-карты распределения атомов химических элементов в сечении контактирующих частиц γ - и γ' -фаз.

Целью настоящей работы является детальный анализ данных АЗТ применительно к проверке

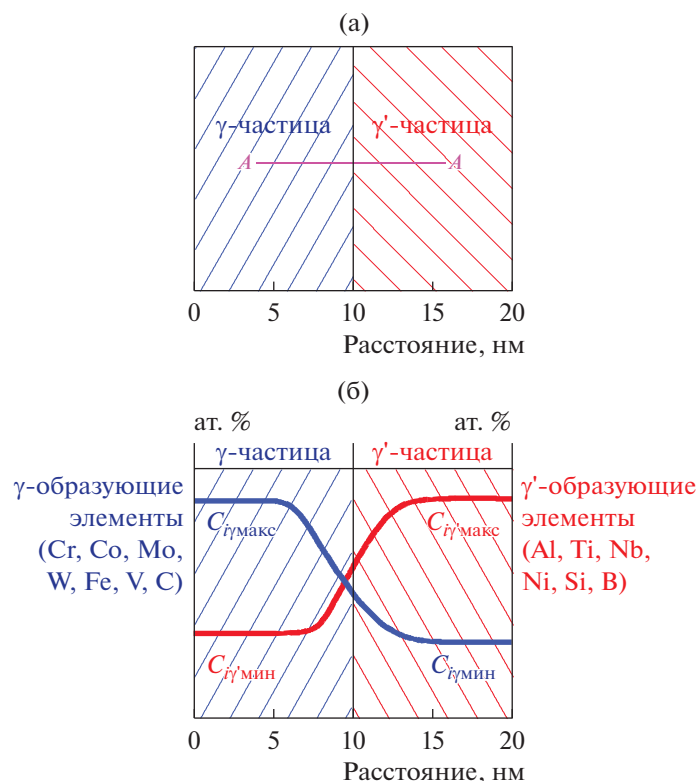


Рис. 1. Схематическое изображение контакта γ и γ' -фаз (а). Изображение характерных профилей концентраций различных элементов в контактирующих частицах γ и γ' -фаз вдоль линии А–А (б).

известных закономерностей, описывающих влияние химического состава ЖНС на стабильность частиц γ - и γ' -фаз и на комплекс механических характеристик. Обсуждается, насколько справедливы эти концепции, предложено новое объяснение экспериментальных закономерностей, даны рекомендации по оптимизации химического состава дисковых ЖНС.

В настоящей статье основное внимание уделено влиянию на стабильность фазового состава и на свойства сплавов суммарного содержания γ - и γ' -образующих легирующих элементов. Рассматривается специфика легирующих элементов с позиций их валентности и размера атомов.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ КОНТАКТИРУЮЩИХ ЧАСТИЦ γ - И γ' -ФАЗ

В работе [4] для сплава ВВ751П построены 1D концентрационные профили различных элементов для пяти случаев контакта γ - и γ' -фаз в на-

правлении, перпендикулярном поверхности контакта фаз. Полученные результаты схематически представлены на рис. 1. В табл. 1 представлен химический состав сплава ВВ751П.

Для различных типов контактов по 1D-профилям были определены значения максимальной и минимальной концентрации каждого (i -го) элемента в контактирующих частицах γ - и γ' -фаз ($C_{i\gamma\text{макс}}$, $C_{i\gamma'\text{мин}}$, $C_{i\gamma\text{мин}}$, $C_{i\gamma'\text{макс}}$, рис. 1б), а также отношения ($C_{i\gamma\text{макс}}/C_{i\gamma'\text{мин}}$), ($C_{i\gamma\text{макс}}/C_{i\gamma\text{мин}}$), которые характеризуют степень обогащения указанных частиц каждым элементом. Обнаруженные контакты, расположенные в разных заготовках, отличаются размерами частиц и их взаимным расположением (рядом или одна внутри другой).

Пронумеруем различные контакты фаз в сплаве ВВ751П, исследованные в [4] (заготовки 1, 2, 3 имеют одинаковый химический состав и отличаются режимами термической обработки). Контакт 1 – частица γ -фазы толщиной 8–10 нм рас-

Таблица 1. Химический состав сплава ВВ751П

	Co	Cr	V	C	W	Ni	Mo	Ti	Nb	Al	Hf	B
Мас. %	15.30	11.0	0.6	0.055	3.0	55.49	4.5	2.8	3.3	3.9	0.05	0.002
Ат. %	14.95	12.19	0.67	0.26	0.94	54.48	2.7	3.38	2.04	8.32	0.016	0.008

Таблица 2. Отношения максимальных концентраций *i*-х элементов (ат. %) к их минимальным концентрациям в контактирующих частицах γ - и γ' -фазы и численные значения этих отношений в сплаве ВВ751П

№№ контактов	1	2	3	4	5
Элементы	Величины $C_{i\gamma'_{\max}}/C_{i\gamma'_{\min}}$				
Al	12.5/0.5 = 25	13/0.5 = 26	12.5/1 = 12.5	4.5/1 = 4.5	11/1 = 11
Ti	6/0.5 = 12	5.5/1 = 5.5	4.6/0.5 = 9.2	1.5/0.3 = 5	4.8/0.8 = 6
Nb	2.6/0.4 = 6.5	2.1/0.3 = 7	2.6/1.2 = 2.2	2.6/1.2 = 2.2	0.4/0.25=1.6
Ni	76/24 = 3.2	62,4/37.6 = 1.7	63.6/36.4 = 1.7	63.6/36.4 = 1.7	59.8/40.2=1.5
Si	0.125/0.0075 = 1.7	—	—	—	—
Элементы	Величины $C_{i\gamma_{\max}}/C_{i\gamma_{\min}}$				
Cr	36/3 = 12	30/2 = 15	30/1.5 = 20	30/1.5 = 20	27/2 = 13.5
Co	27.5/8 = 3.4	25.5/8.5 = 3	24/8 = 3	24/8 = 3	23/16 = 1.4
Mo	3.8/1.1 = 3.4	3.7/1.0 = 3.7	3.8/1.1 = 3.4	3/2.5 = 1.2	3.5/1.5 = 1.75
W	0.9/0.9 = 1	1.0/0.7 = 1.4	1/1 = 1	1.3/1.3 = 1	1.25/0.8 = 1.6
Fe	0.15/0.13 = 1.15	0.05/0.02 = 2.5	0.3/0.3 = 1	1.1/1.1 = 1	2.0/0.2 = 10
V	0.65/0.65 = 1	0.35/0.25 = 1.4	~1/~1 = 1	—	~1/~1 = 1
B	0.025/0.025 = 1	0.04/0.02 = 2	—	0.025/0.025 = 1	0.02/0.02 = 1
C	~0.001/0.001 = 1	—	—	0.035/0.035 = 1	0.08/0.04 = 2

положена внутри частицы γ' -фазы размером >30 нм (рис. 3 [4], заготовка 1). Контакт 2 – частицы расположены рядом и имеют размеры >30 нм (рис. 6 [4], заготовка 2). Контакт 3 – частица γ' -фазы толщиной 8 нм расположена внутри частицы γ -фазы размером >30 нм (рис. 8 [4], заготовка 2). Контакт 4 – частица γ' -фазы толщиной 5.5 нм расположена внутри частицы γ -фазы размером >10 нм (рис. 12 [4], заготовка 3). Контакт 5 – частицы расположены рядом и имеют размеры >30 нм (рис. 13 [4], заготовка 3). Результаты анализа 1D-профилей для рассмотренных контактов представлены в табл. 2. В левом столбце показаны легирующие элементы. Правее последовательно расположены пять столбцов, соответствующих контактам №№ 1–5. Для каждого легирующего элемента представлены отношения $C_{i\gamma'_{\max}}/C_{i\gamma'_{\min}}$ или $C_{i\gamma_{\max}}/C_{i\gamma_{\min}}$ в контактирующих частицах, а также численные значения этих отношений. В верхней части табл. 2 в порядке убывания степени обогащения расположены сведения о распределении элементов, содержание которых в частицах γ' -фазы в 26–1.5 раза выше, чем в частицах γ -фазы (Al, Ti, Nb, Ni, Si). Ниже расположены сведения о распределении элементов, концентрация которых в частицах γ' -фазы в 20–1.2 раза больше, чем в частицах γ -фазы (Cr, Co, Mo). Еще ниже представлены данные о распределении W, Fe и V. Содержание этих элементов в частицах γ -фазы, как правило, несколько выше, чем в контактирующих с ними частицах γ' -фазы, но величина указанных отношений либо невелика (≤ 1.6), либо (как для Fe) значения этих отношений имеют большой разброс. В нижних двух строчках показаны результа-

ты определения содержания в соседних частицах γ - и γ' -фаз атомов В и С. Их концентрация очень мала (находится на пределе чувствительности используемой методики АЗТ) и в частицах обеих фаз почти одинакова. Следует учитывать, что основная часть атомов В и С, имеющих в сплаве, локализована в частицах карбидов, боридов и карбоборидов, отсутствующих в анализируемых объемах.

Для разных контактов численные значения отношений $C_{i\gamma'_{\max}}/C_{i\gamma'_{\min}}$ и $C_{i\gamma_{\max}}/C_{i\gamma_{\min}}$ *i*-го элемента сильно различаются. Разброс, по-видимому, связан с тем, насколько равновесными являются концентрации *i*-элементов в каждой из частиц.

Указанные концентрации в материале термически обработанных заготовок дисков устанавливаются в ходе многостадийного технологического процесса их изготовления. Основные изменения химического состава частиц происходят во время вязкопластического течения материала при горячем изостатическом прессовании (ГИП) и последующей термической обработке (обработке на твердый раствор и многоступенчатом старении). Как правило, при температуре обработки на γ -твердый раствор частиц γ' -фазы практически нет.

Равновесная объемная доля частиц γ' -фазы в высоколегированных ЖНС составляет 50–70%. В результате закалочного охлаждения неизбежно выделяются частицы γ' -фазы с объемной долей $f = 20–45\%$ и размерами от нескольких нанометров до нескольких микрон. Чем выше скорость закалочного охлаждения $V_{\text{охл}}$, тем меньше f . Более крупные частицы γ' -фазы выделяются в высоко-

Таблица 3. Обогащение частиц γ - и γ' -фазы различных ЖНС атомами i -х легирующих элементов и характеристики этих атомов

Элемент	Фаза, обогащенная атомами i -го элемента	Отношение $C_{\gamma'_{\max}}/C_{\gamma'_{\min}}$ или $C_{\gamma_{\max}}/C_{\gamma_{\min}}$ в данной частице	Число валентных электронов, (E_{vi})	Атомный радиус по Гольдшмидту, $r_{ати}$, нм [9]	K_i , нм ⁻²
B	γ'	$C_{\gamma'_{\max}}/C_{\gamma'_{\min}} = 1, 2, 1, 1$	$2s^2 3p^1$, (3)	0.097	319
C	γ	$C_{\gamma_{\max}}/C_{\gamma_{\min}} = 1, 1, 2$	$2s^2 2p^2$, (4)	0.077	675
Al	γ'	$C_{\gamma'_{\max}}/C_{\gamma'_{\min}} = 25, 26, 12.5, 4.5, 11$	$3s^2, 3p^1$, (3)	0.143	147
Si	γ'	$C_{\gamma'_{\max}}/C_{\gamma'_{\min}} = 1.7$	$3s^2, 3p^2$, (4)	0.117	222
Ti	γ'	$C_{\gamma'_{\max}}/C_{\gamma'_{\min}} = 12, 5.5, 9.2, 5, 6$	$3d^2, 4s^2$, (4)	0.147	185
V	γ	$C_{\gamma_{\max}}/C_{\gamma_{\min}} = 1, 1, 1.4, 1$	$3d^3, 4s^2$, (5)	0.136	270
Cr	γ	$C_{\gamma_{\max}}/C_{\gamma_{\min}} = 12, 15, 20, 20, 13.5$	$3d^5, 4s^1$, (6)	0.128	366
Fe	γ	$C_{\gamma_{\max}}/C_{\gamma_{\min}} = 1, 2.5, 1, 1, 10$	$3d^6, 4s^2$, (8)	0.128	488
Co	γ	$C_{\gamma_{\max}}/C_{\gamma_{\min}} = 3.4, 3, 3, 3, 1.4$	$3d^7, 4s^2$, (9)	0.125	576
Ni	γ'	$C_{\gamma'_{\max}}/C_{\gamma'_{\min}} = 3.2, 1.7, 1.7, 1.7, 1.5$	$3d^8, 4s^2$, (10)	0.125	640
Nb	γ'	$C_{\gamma'_{\max}}/C_{\gamma'_{\min}} = 6.5, 7, 2.2, 2.2, 1.6$	$4d^4, 5s^1$, (5)	0.147	231
Mo	γ	$C_{\gamma_{\max}}/C_{\gamma_{\min}} = 3.4, 3.7, 3.4, 1.2, 1.7$	$4d^5, 5s^2$, (7)	0.140	357
Ru	γ	$C_{\gamma_{\max}}/C_{\gamma_{\min}} = 6.5$ [5]	$4d^7, 5s^1$, (8)	0.134	446
Hf	γ'	$C_{\gamma'_{\max}}/C_{\gamma'_{\min}} = 21$ [6]	$5d^2, 6s^2$, (4)	0.159	158
Ta	γ'	$C_{\gamma'_{\max}}/C_{\gamma'_{\min}} = 8$ [7]	$5d^3, 6s^2$, (5)	0.147	231
W	γ	$C_{\gamma_{\max}}/C_{\gamma_{\min}} = 1, 1.4, 1, 1, 1.6$	$5d^4, 6s^2$, (6)	0.141	302
Re	γ	$C_{\gamma_{\max}}/C_{\gamma_{\min}} = 3.6$ [8]	$5d^5, 6s^2$, (7)	0.138	368

температурном интервале закалочного охлаждения ($\geq 950^\circ\text{C}$), самые мелкие частицы – при температурах $\leq 650^\circ\text{C}$. Повышение $V_{\text{охл}}$, сдвигает кривую распределения частиц γ' -фазы по размерам в закаленном материале в сторону более мелких частиц. В процессе старения частицы γ' -фазы, образовавшиеся при закалочном охлаждении, укрупняются. Появляются новые, более мелкие частицы γ' -фазы с размером, характерным для старения при заданной температуре.

Чаще всего после финишной термической обработки близкие к равновесным значения $C_{\gamma'}$ и C_{γ} в контактирующих частицах γ - и γ' -фазы достигаются в крупных частицах. Но возможен и противоположный случай, когда размер частицы, образовавшейся в результате закалочного охлаждения, при нагреве до температуры первой высокотемпературной ступени старения оказывается меньше критического размера, устойчивого при этой температуре. Такая частица продолжает растворяться. В этом случае контактирующие частицы γ - и γ' -фаз меньшего размера могут иметь более равновесную концентрацию легирующих элементов, чем окружающие их частицы, выделяющиеся на данной ступени старения. Анализ экспериментальных данных работы [4] выявил и те, и другие случаи.

Классифицируем атомы i -элементов из табл. 2 с позиций их расположения в периодической системе элементов и типа химической связи:

- переходные металлы Ni, Cr, Co, Ti, V, Fe (4 период, $3d$ -элементы); Mo, Nb (5 период, $4d$ -элементы); W, Hf (6 период, $5d$ -элементы);
- металл Al, необходимый для образования γ' -фазы (3 период);
- неметаллы B и C (2 период);
- диэлектрик Si (3 период).

Рассмотрим зависимость обогащения атомами различных легирующих элементов частиц γ' -, либо γ -фазы от характеристик атомов этих элементов. В первом столбце табл. 3 в порядке возрастания атомного номера Z перечислены легирующие элементы. Во втором столбце отражены экспериментальные данные о том, в каких частицах (γ' - или γ -фазы) сосредоточена большая часть атомов рассматриваемого элемента. В третьем столбце представлены экспериментальные величины отношений $C_{\gamma'_{\max}}/C_{\gamma'_{\min}}$ или $C_{\gamma_{\max}}/C_{\gamma_{\min}}$, отражающие степень обогащения i -элементом данной частицы. Наряду с результатами [4], во втором и третьем столбцах показаны полученные методом АЗТ данные для атомов Ru, Hf, Ta и Re, взятые из

литературы. Эти элементы (кроме Hf) отсутствуют в сплаве ВВ751П, но входят в состав многих лопаточных и некоторых дисковых ЖНС. В большинстве работ, в которых разными методами экспериментально исследовали распределение легирующих элементов между частицами γ - и γ' -фаз, получены результаты, сходные с приведенными в табл. 3. Будем называть атомы Al, Si, Ti, Nb, Hf, Ta, C, В, концентрация которых в частицах γ' -фазы больше, чем в частицах γ -фазы, атомами γ' -образующих элементов. Атомы Fe, Cr, Co, Mo, Ru, Re по тому же признаку назовем атомами γ -образующих элементов. Отметим, что у атомов W, V, С и В степень обогащения меньше, чем у других элементов, или равна 1. В четвертом и пятом столбцах табл. 3 отражены справочные данные о числе валентных электронов E_{vi} и атомном радиусе r_{ati} каждого i -элемента.

Сопоставим данные по обогащению с характеристиками атомов. В ячейке γ' -фазы (Ni_3Al) с решеткой $L1_2$ содержится 3 атома Ni ($\Sigma E_{vi} = 30$) и 1 атом Al ($E_{vi} = 3$). Число валентных электронов на 1 атом фазы $\Sigma E_{vi}/n = 33/4 = 8.25$.

Эта величина меньше, чем $\Sigma E_{vi}/n$ для чистого никеля с решеткой ГЦК ($40/4 = 10$). Предположим, что в ЖНС элементы с E_{vi} , меньшим некоторого критического значения, преимущественно обогащают γ' -фазу, а элементы с E_{vi} , большим этого значения – γ -фазу.

Из табл. 3 следует, что у типичных γ -образующих элементов значения $E_{vi} \geq 7$ ($E_{vCr} = 7$, $E_{vFe} = 8$, $E_{vCo} = 9$, $E_{vMo} = 7$, $E_{vRu} = 8$, $E_{vRe} = 7$). Для γ' -образующих элементов значения $E_{vi} \leq 5$ ($E_{vSi} = 4$; $E_{vTi} = 4$; $E_{vNb} = 5$; $E_{vHf} = 4$; $E_{vTa} = 5$). У атомов V и W со сравнительно слабой тенденцией к обогащению величины E_{vi} имеют промежуточные значения ($E_{vV} = 5$, $E_{vW} = 6$). В отдельную группу выделим атомы неметаллов В ($E_{vB} = 3$), С ($E_{vC} = 4$) и атомы диэлектрика Si ($E_{vSi} = 4$). Эти атомы находятся внутри решетки с преобладающей металлической связью, то есть в пространстве “обобщенных” валентных электронов наружных s - и незаполненных d -орбиталей. Можно считать, что атомы металлических элементов с числом валентных электронов $E_{vi} \leq 5$ в большей мере обогащают частицы γ' -фазы, а атомы элементов с числом валентных электронов $E_{vi} > 6$ – частицы γ -фазы. Подчеркнем, что эта закономерность не распространяется на обогащение частиц γ - и γ' -фаз атомами Ni ($E_{vNi} = 10$), основы ЖНС. В находящихся в двухфазном состоянии двойных сплавах Ni–Al число атомов Ni в γ -фазе (ГЦК) в 1.33 раза больше, чем в γ' -фазе ($C_{Ni\gamma}/C_{Ni\gamma'} = 1/(3/4) = 1.33$). В случае высоколегированных ЖНС в [4], как и во многих других работах (напр., [5–8, 10–13]), экспериментально показано, что концентрация атомов Ni в γ' -фазе не ниже, а выше (в 1.5–3.2 раза), чем в ГЦК γ -твердом растворе. Период

решетки чистой γ' -фазы (Ni_3Al) при комнатной температуре ($a_{\gamma'} = 0.3558$ нм) на 0.96% больше, чем период решетки чистого Ni ($a_{\text{Ni}} = 0.3524$ нм). Исходя из этого, можно считать, что чем выше значение r_{ati} легирующего компонента, тем сильнее его добавка увеличивает период решетки γ -твердого раствора (a_{γ}), тем ближе он к периоду решетки γ' -фазы ($a_{\gamma'}$) и тем больше тенденция к обогащению частиц γ' -фазы атомами этого элемента. Для оценки совместного влияния E_{vi} и r_{ati} на обогащение атомами i -элемента частиц γ - или γ' -фаз рассмотрим эвристический критерий K_i , равный отношению плотности валентных электронов E_{vi} к квадрату радиуса атома r_{ati} : $K_i = E_{vi}/(r_{ati})^2$, нм⁻². Значения K_i представлены в шестом столбце табл. 3. Очевидно, что при больших E_{vi} и малых r_{ati} , т.е. при высоких значениях K_i , i -элемент должен находиться в частицах γ -фазы, а при низких K_i – в частицах γ' -фазы.

На графике (рис. 2) видно, что черные заполненные кружки для атомов γ' -образующих химических элементов расположены левее $K_i = 250$ нм⁻², а черные прозрачные кружки для атомов γ -образующих химических элементов расположены правее значения $K_i = 350$ нм⁻². Между этими значениями находятся кружки для атомов V, W и B, у которых степень обогащения либо равна 1, либо почти не отличается от 1.

Максимальная степень обогащения в частицах γ -фазы наблюдается для атомов Cr. Этот эффект можно объяснить тенденцией атомов Cr (возможно, и атомов Ru) к установлению с атомами Ni ближнего порядка, что дополнительно усиливает степень обогащения этими атомами первой координационной сферы по сравнению со степенью обогащения той же сферы атомами других γ -образующих элементов.

Рассмотрим некоторые следствия указанной тенденции. В ячейке ГЦК-кристаллической решетки чистого Ni его атомы могут занимать все четыре узла: три узла в центрах граней куба с координатами $1/2\ 1/2\ 0$, $1/2\ 0\ 1/2$, $0\ 1/2\ 1/2$ (положения α) и один узел с координатами $0\ 0\ 0$ в вершине куба (положение β). Разделение на положения α и β условно, поскольку начало координат можно выбрать в любом узле ячейки бесконечной решетки ГЦК. В ячейке γ' -фазы Ni_3Al двойного сплава Ni–Al с кристаллической структурой $L1_2$ атомы Ni находятся только в положениях α (в трех из четырех узлов кристаллической ячейки). Обобщая результаты всех измерений в [4], можно утверждать, что в сплаве ВВ751П различные частицы γ -фазы содержат суммарно 25–40 ат. % Ni. Контактующие с ними частицы γ' -фазы содержат, соответственно, 14.5–29.5 ат. % Ni. Последние две цифры – это разность между содержанием Ni в сплаве ВВ751П (54.5 ат. %) и содержанием Ni в рассматриваемой частице γ -фазы. Если атом

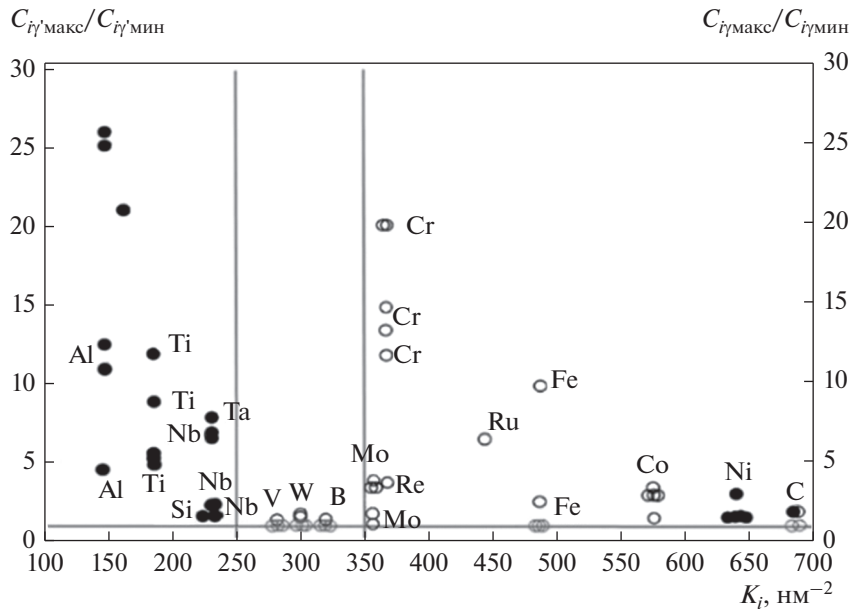


Рис. 2. Зависимость экспериментальных отношений $C_{i\gamma'_{\max}}/C_{i\gamma'_{\min}}$ (черные заполненные кружки) и $C_{i\gamma_{\max}}/C_{i\gamma_{\min}}$ (черные прозрачные кружки) легирующих элементов от величины K_i . Серыми кружками показаны отношения $C_{i\gamma_{\max}}/C_{i\gamma_{\min}} = 1$.

Ni, как и в случае чистого Ni, поместить в положение β ГЦК решетки γ -твердого раствора, то положения α оказываются занятыми γ -образующими элементами (Cr, Co, Mo, Fe, W). Это объясняется рассмотренным выше парным взаимодействием атомов Ni с указанными атомами: из-за ближнего порядка почти все имеющиеся в сплаве атомы Cr находятся в первой координационной сфере, а атомы γ -образующих элементов (Al, Ti, Nb, Hf) из-за дальнего порядка расположены во второй координационной сфере. Для остальных атомов Ni в ГЦК-решетке высоколегированного сплава ВВ751П места не остается. Они оттесняются в решетку γ -фазы со структурой $L1_2$. β -узлов этой решетки в три раза меньше, чем α -узлов. Они не могут вместить все атомы Ni. В то же время атомов γ -образующих элементов в данном сплаве сравнительно мало, их суммарное содержание составляет менее 15 ат. % [4]. В решетке $L1_2$ эти атомы занимают положения β (14% из возможных 25%), оставляя вакантными для атомов Ni 9% узлов в положениях β и 75% узлов в положениях α . Поэтому атомы Ni в высоколегированных ЖНС преимущественно находятся в частицах γ -фазы, где они большей частью расположены в α -узлах.

Таким образом, проведенный анализ экспериментальных данных [4] и результатов других экспериментальных работ, полученных методом АЗТ, позволил объяснить известный факт аномального преимущественного обогащения атомами Ni частиц γ -фазы, а не γ -твердого раствора. Причиной указанной аномалии является ближ-

ний порядок атомов Ni и атомов Cr (возможно, и атомов Ru), что дополнительно усиливает степень обогащения первой координационной сферы атомами Cr и Ru.

Предложенный критерий для характеристики каждого элемента на основе соотношения $K_i = E_{vi}/(r_{ати})^2$, нм^{-2} показывает, что чем выше K_i , тем вероятнее обогащение этим элементом частиц γ -фазы, и тем больше степень такого обогащения. Чем ниже K_i , тем вероятнее обогащение этим элементом частиц γ -фазы. Анализировались различные варианты критериев с $r_{ати}$ в знаменателе в первой, второй и третьей степени, и наилучшим оказался именно второй вариант. Физическим обоснованием эффективности предлагаемого критерия может быть гипотеза о том, что в случае минимальной плотности валентных электронов на поверхности i -атома суммарная энергия взаимодействия валентных электронов с этими атомами также будет минимальной. Конечно, данная гипотеза нуждается в дальнейшей проверке.

ЗАВИСИМОСТЬ СТАБИЛЬНОСТИ ЧАСТИЦ γ - И γ' -ФАЗ ОТ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА СПЛАВА

В теоретических работах зависимость стабильности (устойчивости) фазы от содержания какого-либо легирующего элемента в этой фазе обычно оценивают, сравнивая концентрацию этого элемента в фазе со значением его равновесной растворимости, взятым из диаграмм состояния

двойных, тройных или более сложных сплавов [14, 15]. При содержании элементов выше их максимальной равновесной растворимости частицы γ - и γ' -фаз нестабильны, и на межфазных границах или в объеме частиц должны образоваться фазы другого состава с другой кристаллической решеткой. В тоже время промышленные сплавы часто используются в неравновесном состоянии. Практическим критерием возможности использования жаропрочного сплава для диска является уровень длительной прочности или сопротивления МЦУ его материала. Вырезанные из диска образцы должны выдерживать более 100 ч при испытании на длительную прочность или более 20000 циклов при испытании на МЦУ. Если разрушение происходит, сплав нельзя использовать, как дисковый.

Наиболее вероятными фазами, образующимися при избытке атомов γ -образующих элементов, являются следующие топологически плотно упакованные (ТПУ) фазы:

(1) σ -фаза (например, Ni_2Cr , $P4_2/mnm$, при избытке атомов Cr, Mo, W и Co);

(2) μ -фаза (например, Co_7Mo_6 , $R\bar{3}M$, при избытке атомов Mo и Co);

(3) ρ -фаза (например, $\text{Cr}_{18}\text{Mo}_{42}\text{Ni}_{40}$, $Pbnm$, при избытке атомов Cr, Mo, W и Re);

(4) фазы Лавеса типа A_2B (например, Co_2Ta , $C14$, $P6_3/mmc$ и Co_2Nb , $C15$, $Fd\bar{3}m$, при избытке атомов Nb, Co, Mo, Ta);

(5) R -фаза (например, $\text{Cr}_{18}\text{Mo}_{31}\text{Co}_{51}$, $R\bar{3}$, при избытке атомов Cr, Mo и Co).

При избыточном содержании атомов γ' -образующих элементов возможно образование фаз типа η - $\text{Ni}_{2(3)}(\text{Ti}, \text{Al}, \text{Nb}, \text{Hf})$ (те же фазы в ряде работ обозначают γ'').

Входящие в состав ЖНС неметаллы В и С входят в тетраэдрических и октаэдрических порах ([14]) γ -твердого раствора внедрения или в аналогичных порах сверхструктуры $L1_2$. Кроме того, эти атомы обогащают границы зерен и краевые дислокации (из-за увеличенных на этих дефектах межатомных расстояний). Бор в соответствии с диаграммой состояния нерастворим в никеле. Растворимость углерода в никеле – 2.7 ат. % при 1370°C и ~1 ат. % при 1000°C. Содержащиеся в ЖНС атомы В и С сосредоточены в боридах типа Me_2B_3 или, карбоборидах типа $\text{Me}(\text{B}, \text{C})$ (Me – Ti, Nb, Hf) и $\text{Me}_{23}(\text{B}, \text{C})_6$ (Me – Cr, Mo, W).

Для теоретической оценки стабильности химического состава рассматриваемого ЖНС чаще всего используют следующие методы: (1) PHASCOMP (сокращение от PHase COMPutation (фазовый расчет)) [16, 17]); (2) New PHASCOMP [18]; (3) Метод расчета дисбаланса легирования Морозовой [11–13]; (4) Методы, основанные на термодина-

мических расчетах энтальпии с использованием базы данных известных ЖНС (компьютерные программы ThermoCalc, Thermotech) [6, 8, 19, 20] (в данной статье не рассматриваются).

Основополагающим для методов (1)–(3) является положение о корреляции между предельной равновесной растворимостью элементов в твердых растворах замещения и средней электронной концентрацией i -легирующих элементов (усредненным по всем элементам числом валентных электронов на 1 атом, \bar{E}_{vi}). Данные закономерности хорошо объясняются зонной теорией [14, 15]. Чтобы упростить расчеты, но достоверно предсказать предельную равновесную растворимость элементов в ГЦК решетке γ -фазы и в решетке $L1_2$ γ' -фазы, в методах (1)–(3) используют довольно грубые приближения.

В методе PHASCOMP для каждого из переходных металлов, входящих в состав сплава, рассчитывают значения N_{vi} – число электронных дырок i -го элемента в d -полосе выше уровня Ферми. Вычисляют усредненное значение $\bar{N}_v = \sum_i^n N_{vi} X_i$, где X_i – атомные доли i -го элемента в сплаве из n элементов. Предполагается, что ГЦК-решетка (γ -твердый раствор на основе Ni) остается стабильной (в ней не образуются ТПУ-фазы), если \bar{N}_v сплава не превышает определенную величину, например, 2.15 для σ -фазы. Это приближение достаточно хорошо описывает стабильность ГЦК-решетки γ -твердого раствора для малолегированных ЖНС. В случае более легированных ЖНС (например, сплава Inconel 713С) метод PHASCOMP не смог предсказать появление σ -фазы, а для других подобных сплавов этот метод плохо предсказывает появление μ -фазы [18].

В методе New PHASCOMP [18] рассчитывают локальный обменный корреляционный потенциал V_{xc} , пропорциональный корню кубическому из электронной плотности, $\rho(r)^{1/3}$. В соответствии с зонной теорией определен верхний уровень энергии валентных электронов легирующего атома M_{di} . Чтобы оценить стабильность γ -твердого раствора, легированного различными элементами, находят среднее значение \bar{M}_d для всех легирующих элементов сплава: $\bar{M}_d = \sum_i^n M_{di} X_i$ (критерий Morinaga). Рост величины \bar{M}_d коррелирует с увеличением атомного радиуса, $r_{ати}$, и с уменьшением электроотрицательности элемента [18]. Если величина \bar{M}_d больше 0.91 эВ, то сплав склонен к образованию σ -фазы. Для тройных сплавов систем Ni–Co–Cr, Ni–Cr–Mo, Fe–Ni–Cr, Co–Ni–Mo, Ni–Al–Ti, Ni–Cr–Ti и для ряда серийных жаропрочных никелевых сплавов значения предельной растворимости элементов в γ -фазе, рассчитанные методом New PHASCOMP [18], лучше соответствуют

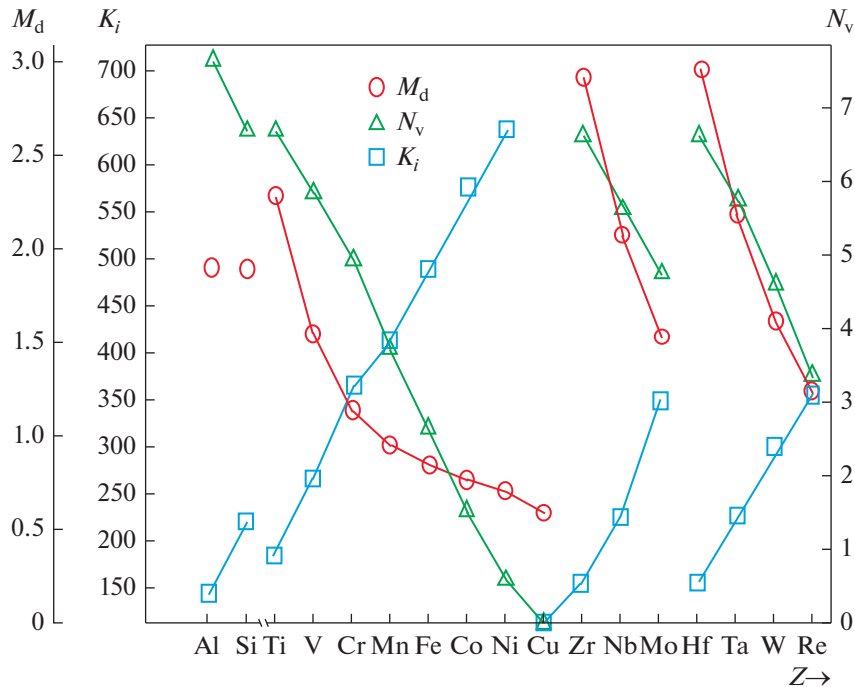


Рис. 3. Зависимость критериев \bar{N}_v , \bar{M}_d и \bar{K} от атомного номера Z атомов легирующих элементов ЖНС.

экспериментальным диаграммам состояния, чем рассчитанные методом PHACOMP. В системах Ni–Al–Ti и Ni–Cr–Ti с высоким содержанием γ -образующих элементов Al и Ti критерий \bar{M}_d оказался одинаковым ($\bar{M}_d = 0.865$ эВ) для разных фаз (γ и $\eta(\text{Ni}_3\text{Ti})$), то есть малочувствительным к химическому составу γ - и γ' -фаз. Необходимо учитывать также сильную температурную зависимость критерия \bar{M}_d . Например, при 627°C \bar{M}_d для σ -фазы составляет 0.887 эВ, а при 1427°C $\bar{M}_d = 0.94$ эВ.

В третьем методе оценки стабильности γ -фазы ЖНС, предложенном Морозовой [11–13], по химическому составу сплава рассчитывают “показатель дисбаланса легирования” сплава, $\Delta E = \sum E_i C_i - (0.036 \sum A_i C_i + 6.28)$. Здесь E_i – количество валентных электронов у i -го элемента, A_i – масса атома i -го элемента, а C_i – атомная доля атомов i -го элемента. Чем больше дисбаланс ΔE , тем менее стабилен сплав. Если $\Delta E > 0$, в сплаве могут образоваться частицы фаз Ni_3Ti , Ni_3Nb или скопления атомов карбидообразующих элементов совместно с углеродом. Если $\Delta E \leq -0.04$, сплав склонен к образованию ТПУ-фаз или карбидов типа Me_3C .

Состав сплава считается сбалансированным (стабильным), если ΔE не превышает ± 0.02 . Метод не имеет убедительного теоретического обоснования. Из него следует, что равновесная растворимость атомов i -элемента в решетке γ -твердого раствора зависит не только от усредненной

объемной плотности валентных электронов сплава (что не вызывает сомнений), но и от усредненной атомной массы легирующих элементов. Такая гипотеза сомнительна, поскольку критерий стабильности фазы, как характеристика электронной структуры сплава, не может зависеть от массы атомов (A_i), входящих в анализируемую фазу.

Проведем указанными тремя методами расчеты стабильности γ - и γ' -фаз для некоторых тройных модельных сплавов, известных лопаточных сплавов, а также для ряда как широко используемых, так и перспективных серийных отечественных и зарубежных дисков ЖНС, в том числе, для изученного в [4] сплава ВВ751П. Дополнительно рассчитаем стабильность этих же ЖНС с использованием усредненного значения критерия $\bar{K} = \sum_i X_i K_i$, поскольку этот критерий оказался эффективным для оценки обогащения атомами i -х элементов частиц γ' - или γ -фазы. На рис. 3 для атомов i -х элементов представлены графики зависимости критериев \bar{N}_v , \bar{M}_d и \bar{K} от атомного номера элемента Z в периодической системе.

Исходный график (без \bar{K}) взят из [18]. Для элементов, относящихся к одному периоду периодической системы элементов, с ростом Z (с увеличением числа валентных электронов) значения \bar{N}_v и \bar{M}_d растут, а значения \bar{K} уменьшаются, причем наблюдается явная корреляция всех трех зависимостей между собой.

Пользуясь критериями \bar{N}_v , \bar{M}_d , ΔE и \bar{K} , рассчитаем стабильность тройных модельных сплавов систем Ni–Co–Cr, Ni–Cr–Mo, Fe–Ni–Cr, Co–Ni–Mo, Ni–Al–Ti, Ni–Cr–Ti. Такой расчет методами PHASCOMP и New PHASCOMP (без \bar{K}), содержится в работе [18]. Из результатов, показанных в табл. 4, следует, что наилучшее соответствие экспериментальных и расчетных значений наблюдается при использовании критерия \bar{M}_d . Следующим по достоверности является критерий \bar{K} . Хуже всего оценивает равновесную растворимость элементов в этих сплавах критерий ΔE .

Перейдем к расчетам стабильности высоколегированных отечественных и зарубежных ЖНС. На рис. 4 представлены рассмотренные выше 4 критерия стабильности для 25 характерных дисковых и лопаточных сплавов, большей частью принадлежащих к последним поколениям. Из них СДЖС-15, СМДЖС-1, ВЖ178П, ЭП741НП, ВВ750П, ВВ751П, ВВ752П, ВВ753П, ЭП962П, ЭП962НП, ЭП975ИД, ВЖ176, IN792, In100, N18, RR1000, FGH-95, FGH-100, LSHR, AD730, Me3 (Rene 104) – дисковые сплавы, IN713LC, IN738 (IN738LS), MARM200 – лопаточные сплавы, Udimet720 дисковый и лопаточный. Дисковые сплавы из-за сильного влияния технологии изготовления заготовок дисков на микроструктуру и свойства материала приходится разделять на две группы. В первую группу входят сплавы СДЖС-15, ЭП975ИД, ВЖ176, Udimet720 для заготовок, получаемых по схеме: слиток → горячая деформация с высокой степенью (высокотемпературное прессование или осадка на прессе) → финишная термическая обработка. Вторая группа – отечественные гранулируемые сплавы ЭП741НП, ЭП962П, ЭП962НП, ВВ750П, ВВ752П, ВВ753П, ВЖ176П. Их изготавливают по схеме: слиток → гранулы (плазменное распыление заготовки) → ГИП → термическая обработка.

Разделим рассматриваемые 25 сплавов на 5 подгрупп в зависимости от содержания в каждом из них γ - и γ' -образующих элементов:

1. Сплавы СМДЖС-1 и СДЖС-15 [21, 22] больше всех других сплавов содержат γ' -образующих элементов (≥ 16 ат. %) и имеют среднее суммарное содержание γ -образующих элементов (28–30 ат. %, рис. 5). Критерий \bar{M}_d этих сплавов больше, а ΔE и \bar{K} меньше, чем у большинства других рассматриваемых сплавов, т.е. в этом сплаве можно ожидать образования σ -фазы и частиц фаз типа η -Ni₂₍₃₎(Ti,Al,Nb,Ta,Hf). Методами ПЭМ и микродифракции в сплаве СДЖС-15 действительно наблюдали пластинчатые выделения σ -фазы, но в очень малых количествах, что не повлияло на свойства [23]. Согласно [4, 6, 8, 24] в сплавах с высоким содержанием γ -образующих элементов вместо σ -фазы внутри частиц γ' -фазы воз-

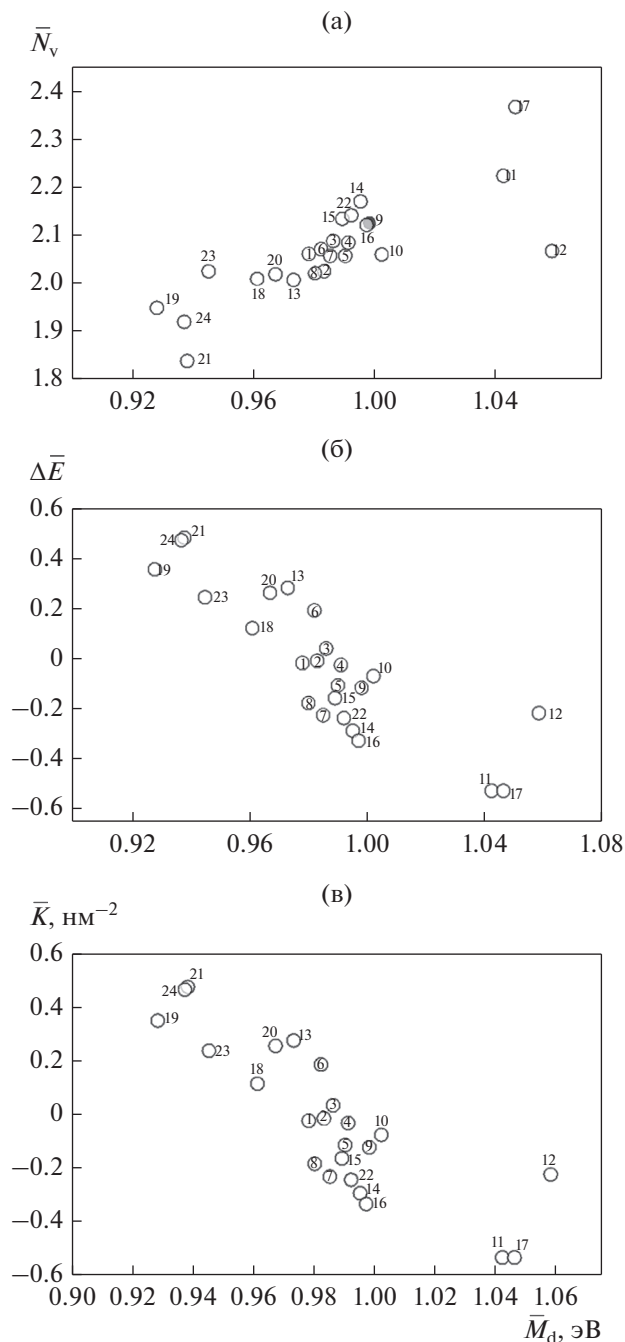


Рис. 4. Зависимость критериев стабильности фазового состава \bar{N}_v (а), ΔE (б), \bar{K} (в) от \bar{M}_d для различных ЖНС: 1 – ЭП741НП, 2 – ВВ750П, 3 – ВВ751П, 4 – ВВ752П, 5 – ВВ753П, 6 – ЭП962П, 7 – ЭП975ИД, 8 – ВЖ176, 9 – ВЖ178П, 10 – ЭП962НП, 11 – СДЖС-15, 12 – СМДЖС-1П, 13 – FGH95, 14 – FGH-100, 15 – Me3(Rene104), 16 – MARM200, 17 – RR1000, 18 – IN100, 19 – Udimet 720, 20 – In738, 21 – In792, 22 – LSHR, 23 – AD730, 24 – IN713LC, 25 – N18.

можно образование ультрадисперсных (размером 2–5 нм) частиц γ -фазы. Частиц фаз типа η в этих сплавах не находили.

Таблица 4. Оценка положения границ фазовых областей на диаграммах состояния тройных никелевых сплавов

Система	Граница фазовых областей	Т-ра фаз. превр., °С	Сплав на межфазной границе фазовой диаграммы	\bar{N}_v , расч.	\bar{N}_v на межф. гран. эксп.	\bar{M}_d , расч.	\bar{M}_d на межф. гран. эксп.	$\Delta\bar{E}$, расч.	$\Delta\bar{E}$ на межф. гран., эксп.	\bar{K} , расч.	\bar{K} на межф. гран., эксп.
Ni-Co-Cr	$\gamma/(\gamma + \sigma)$	1204	0.6Co-0.4Cr	3.42	0.925		-0.9		441		
			0.5Cr-0.35Ni-0.15Co	2.92	0.925		-1.4		493		
Ni-Mo-Cr	$\gamma/(\gamma + \sigma)$		0.52Ni-0.48Cr	2.49	0.900	-1.1 ± 0.4	1.1	501 ± 41	508		
			0.61Ni-0.21Cr-0.18Fe	2.00	0.827		1.3		555		
Ni-Cr-Fe	$\gamma/(\gamma + \sigma)$	800	0.38Ni-0.29Cr-0.33Fe	2.77	0.832		0.2		510		
			0.66Co-0.23Mo-0.11Ni	3.10	0.948		0.8		533		
Ni-Co-Mo	$\gamma/(\gamma + \mu)$	1200	0.84Co-0.16Mo	2.25	0.890	1.0 ± 0.4	1.3	537 ± 41	541		
			0.87Ni-0.13Ti	1.42	0.872		2.4		581		
Ni-Al-Ti	$\gamma/(\gamma + \gamma')$	750	0.9Ni-0.1Al	1.30	0.871	2.6 ± 0.2	2.7	537 ± 41	591		
			0.9Ni-0.1Ti	0.75	0.872		2.8		594		
Ni-Cr-Ti	$\gamma/(\gamma + \eta)$	750	0.71Ni-0.26Cr-0.03Ti	2.08	0.874	1.8 ± 1.5	0.9	574 ± 28	555		

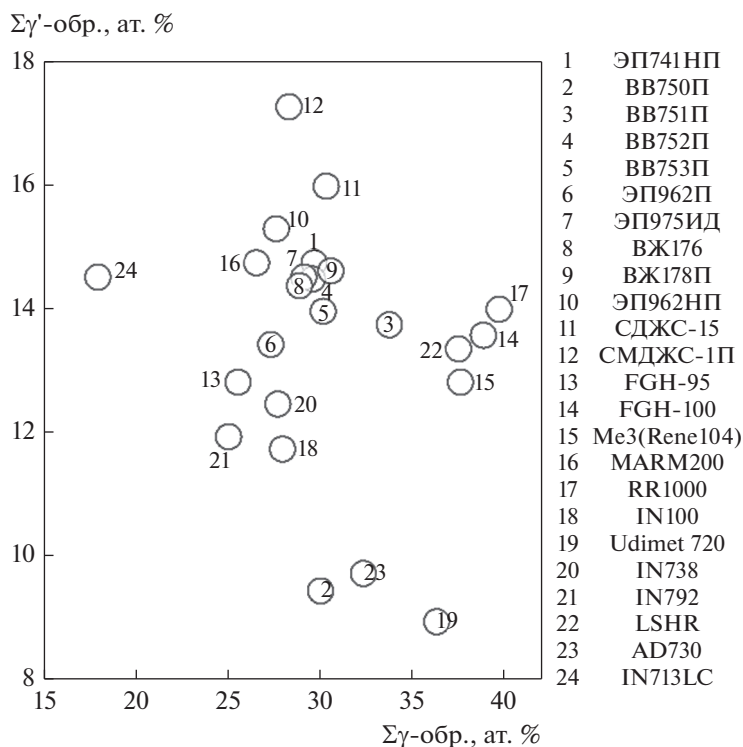


Рис. 5. Содержание γ' -образующих и γ -образующих элементов в рассматриваемых ЖНС.

2. Сплав IN713LC имеет минимальную концентрацию γ -образующих элементов (17.9 ат. %) по сравнению с соответствующей концентрацией в других рассмотренных сплавах и среднее суммарное содержание γ' -образующих элементов (14.5 ат. %). Вторые по величине критерии \bar{M}_d и ΔE (0.95 и 0.47) для этого сплава также означают более низкую, чем для других сплавов, вероятность образования частиц σ -фазы. Тем не менее по данным [18] в этом сплаве наблюдали частицы σ -фазы. Большая величина критерия ΔE этого сплава означает высокую вероятность образования фаз типа η , что безусловно является неверным. Критерий \bar{K} указанного сплава имеет значение, близкое к среднему.

3. Сплавы ВВ750П, AD730, Udimet720 меньше других сплавов содержат γ' -образующих элементов (8.9–9.7 ат. %). Они имеют также довольно высокое содержание γ -образующих элементов (30–36.3 ат. %). По критерию \bar{M}_d (рис. 4а–4в) в них вероятно образование σ -фазы. Такие же результаты дают термодинамические расчеты [20] для сплава Udimet720. Критерии \bar{N}_v для сплавов AD730, Udimet720 довольно низкие, а ΔE – сравнительно высокие. Значения \bar{K} указанных сплавов ближе к максимальным значениям, то есть соответствуют пониженной концентрации γ -образующих элементов с уменьшенной плотностью

валентных электронов. Обширные исследования сплавов AD730, Udimet720, в зарубежных работах [25] и наши исследования сплава ВВ750П, не выявили присутствия σ -фазы. Таким образом, для сплавов этой группы все критерии стабильности не дают достоверных предсказаний.

4. Сплавы RR1000, FGH-100, LSHR, Me3 (Rene 104) содержат больше, чем другие сплавы, γ -образующих элементов (37.5–40 ат. %) и среднее содержание γ' -образующих элементов (12.8–14 ат. %). Критерии \bar{M}_d и \bar{N}_v этих сплавов имеют высокие значения, а критерии ΔE имеют очень большой разброс. Критерии \bar{K} сплавов данной группы имеют пониженные значения. Фактически в этих серийных, хорошо изученных сплавах находили только γ - и γ' -фазу, карбиды и карбобориды, а частиц σ -фазы ни разу не обнаружили (см. например, [25]).

5. Остальные 14 сплавов (ЭП962НП, MARM200, ЭП741НП, ЭП975ИД, ВВ752П, ВЖ178П, ВЖ176, ВВ753П, ВВ751П, ЭП962П, FGH-95, IN738, IN792, IN100) составляют группу со средним содержанием γ - и γ' -образующих элементов. Значения \bar{M}_d этих сплавов и почти все значения \bar{N}_v расположены в центральной части рис. 4а. Величины ΔE указанных сплавов имеют большой разброс и в ряде случаев явно нелогичны. Величины \bar{K} почти у всех этих сплавов (кроме сплава IN792) близки к сред-

ним значениям. Структурные исследования отечественных и зарубежных серийных или опытных дисковых сплавов этой группы выявили частицы σ -фазы только в лопаточном сплаве IN713LC, причем в лопаточном сплаве MARM200 с более высоким значением критерия \bar{M}_d частиц этой фазы не обнаружили [18]. Анализ литературы и наши исследования сплава ВВ751П методом АЗТ [4] показали, что часть избыточной концентрации γ -образующих легирующих элементов выделяется в виде ультрадисперсных (размером 2–5 нм) частиц γ -фазы внутри частиц γ' -фазы. Фактически, все критерии стабильности фазового состава ЖНС достоверно предсказывают появление третьих фаз только для лопаточных сплавов или для сплавов, являющихся материалом статорных деталей, эксплуатируемых при температурах выше 1000°C. При этих температурах выше равновесные концентрации ТПУ фаз и ниже критерии \bar{M}_d .

На графиках рис. 4 для различных дисковых и лопаточных ЖНС представлена зависимость критериев \bar{N}_v (а), ΔE (б) и \bar{K} (в) от признанного в настоящее время наиболее достоверным критерия стабильности \bar{M}_d . Отметим, что значения \bar{M}_d , \bar{N}_v и ΔE рассчитывали по содержанию в сплаве легирующих элементов в мас. %, а \bar{K} – по их содержанию в ат. %. Сравним полученный диапазон значений \bar{M}_d (0.92–1.06 эВ) этих сплавов с критическими значениями \bar{M}_d в работе [18]. Согласно [18] σ -фаза является равновесной во всех сплавах с $\bar{M}_d \geq 0.915$ эВ. Это означает их нестабильность и возможность выделения частиц σ -фазы в процессе эксплуатации, что противоречит экспериментальным данным. Возможно, это связано не столько с химическим составом сплава, сколько с технологией получения заготовок дисков. ТПУ-фазы характерны для дисковых заготовок первой группы, получаемых из слитка. В крупногабаритных слитках из-за сильной дендритной ликвации химический и фазовый состав периферийных зон дендритов и дендритных ячеек сильно отличается от химического и фазового состава осей дендритов. В осях дендритов повышенные концентрации γ -образующих элементов стимулируют распад пересыщенного γ -твердого раствора с образованием ТПУ фаз. В межосных пространствах высокое содержание γ' -образующих элементов способствует формированию фаз типа η и карбидов типа MeC (Me – Ti, Nb, Hf, Ta). В гранулируемых сплавах из-за высоких скоростей кристаллизации степень дендритной ликвации и тенденция к появлению третьих фаз намного меньше, чем в литых сплавах.

Подводя итоги настоящего раздела, можно отметить, что известный критерий \bar{M}_d и предложенный критерий \bar{K} лучше, чем критерии \bar{N}_v и

ΔE коррелируют с обогащением атомами i -го элемента частиц либо γ' -, либо γ -фазы и со степенью такого обогащения. Анализ структурных данных, имеющихся в литературе и подтвержденных в работе [4] показывает, что в дисковых ЖНС с высокой суммарной концентрацией избыточных γ -образующих легирующих элементов частицы σ -фазы в процессе термической обработки не выделяются. Избыточные γ -образующие элементы выделяются в виде ультрадисперсных (2–5 нм) частиц γ -фазы внутри частиц γ' -фазы.

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПРОМЫШЛЕННЫХ ВЫСОКОЛЕГИРОВАННЫХ ЖНС НА ИХ ОСНОВНЫЕ МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

При анализе этой проблемы, во-первых, исключим из рассмотрения атомы Ni (46–68 ат. % сплава) и атомы В и С по следующим причинам: (1) аномальное обогащение атомами Ni преимущественно частиц γ' -фазы, (2) незначительная концентрация атомов В и С, не оказывающая существенного влияния на распределение атомов основных легирующих элементов между частицами γ - и γ' -фаз. Во-вторых, откажемся от учета индивидуальных особенностей каждого из двух десятков легирующих элементов и построим зависимость критериев стабильности сплава в координатах суммарного содержания в нем γ' - и γ -образующих элементов. На рис. 5 показано, сколько в каждом из рассматриваемых 25 сплавов содержится γ - и γ' -образующих элементов.

На рис. 6 в тех же координатах, что и на рис. 5, для дисковых сплавов (16 из 25 сплавов, рассмотренных выше) представлены взятые из литературы результаты определения σ_B , $\sigma_{0.2}$, δ (при комнатной температуре) и не приводящие к разрушению значения σ при испытаниях на длительную прочность ($T = 650^\circ\text{C}$, $\tau = 100$ ч). Максимальные значения σ_B и $\sigma_{0.2}$ (1650–1710 и 1170–1250 МПа соответственно) имеет сплав СДЖС-15 с самым высоким содержанием γ' -образующих элементов и сплавы LSHR, FGH-100 с высоким содержанием γ -образующих элементов. Наименьшие значения пластичности δ (11–12%) также наблюдаются у сплава СДЖС-15 и у других сплавов с высоким содержанием как γ' -образующих элементов, так и γ -образующих элементов (ЭП962НП, ВВ752П, Me3 (Rene 104)). Сплавы со средним содержанием γ' - и γ -образующих элементов ВВ751П, ВВ753П, ВЖ178П имеют хорошее сочетание прочности ($\sigma_B = 1600$ –1610 МПа, $\sigma_{0.2} = 1120$ –1200 МПа) и пластичности ($\delta = 13$ –15%). Такие же неплохие результаты показали сплавы LSHR и FGH-100: $\sigma_B = 1650$ –1700 МПа, $\sigma_{0.2} = 1170$ –1210 МПа, $\delta =$

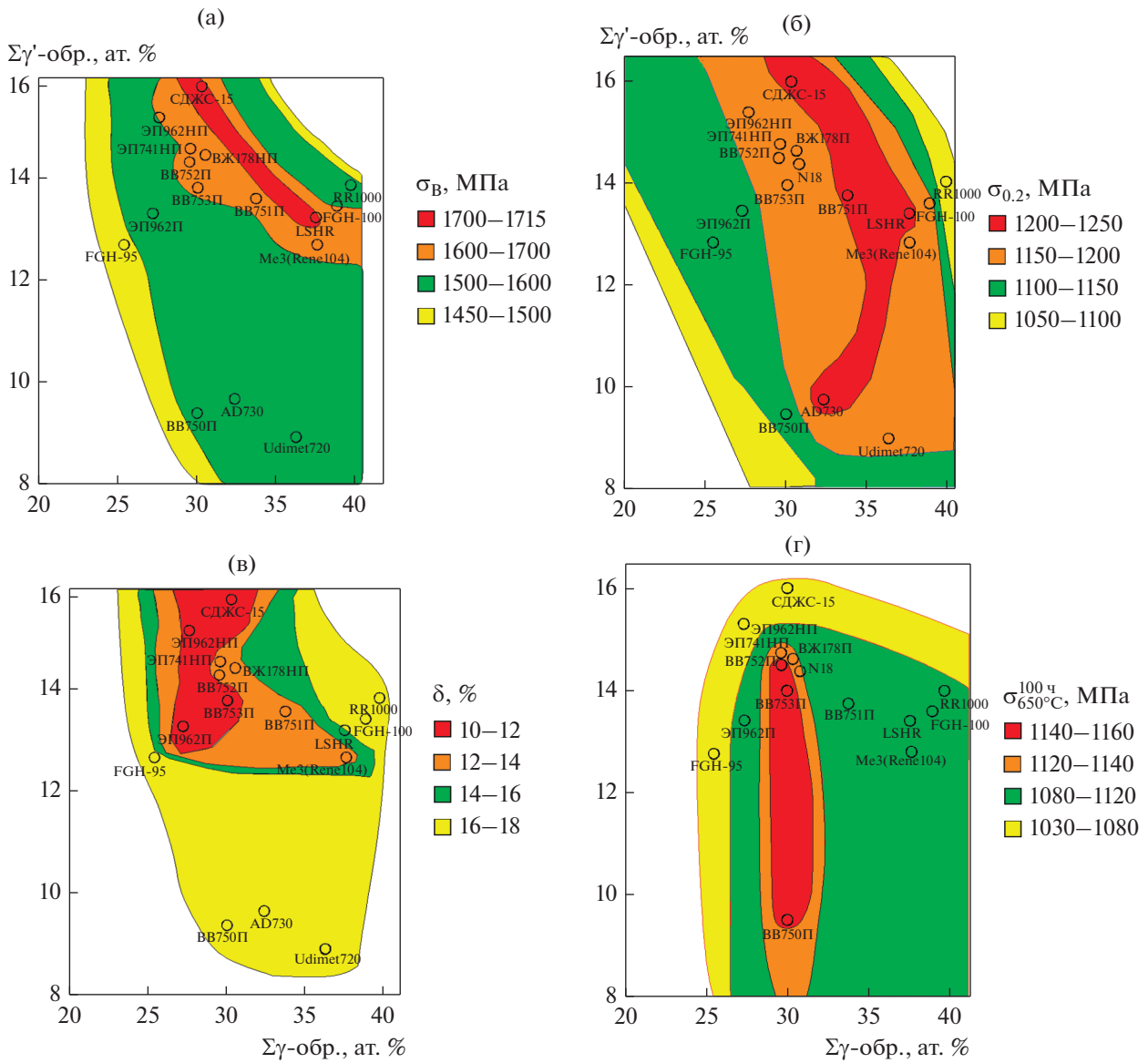


Рис. 6. Значения σ_B (а), $\sigma_{0.2}$ (б) и δ (в) при комнатной температуре, и значения σ (г) при испытаниях на длительную прочность ($T = 650^\circ\text{C}$, $\tau = 100$ ч) для различного содержания γ' - и γ -образующих элементов (в мас. %) в дисковых гранулируемых ЖНС.

15–19%. Для сплавов с минимальным суммарным содержанием γ' -образующих элементов (ВВ750П, АД730) характерны пониженные значения $\sigma_B = 1520\text{--}1530$ МПа и $\sigma_{0.2} = 1120\text{--}1150$ МПа (ВВ750П и Udimet720). Анализируя влияние содержания γ - и γ' -образующих элементов дисковых сплавов на их прочность, пластичность и длительную прочность, следует помнить о сильной зависимости указанных характеристик от других структурных параметров: объемной доли γ - и γ' -фаз, распределения частиц γ' -фазы по размерам, от размеров зерен в случае рекристаллизованной структуры и от плотности дислокаций и размеров субзерен в

случае нерекристаллизованной структуры, от величины мисфита (относительной разницы периодов решетки γ - и γ' -фазы, $\delta = \frac{(a_\gamma - a_{\gamma'})}{(a_\gamma + a_{\gamma'})/2}$, где a_γ и $a_{\gamma'}$ – периоды решеток γ - и γ' -фаз соответственно).

При наличии когерентной связи частиц γ' -фазы и γ -матрицы чем больше значение отрицательного мисфита, тем выше величина внутренних упругих растягивающих напряжений в γ -матрице. В процессе испытаний на растяжение величина внутренних напряжений суммируется с величиной внешних напряжений, что приводит к росту прочности и снижению пластичности растягива-

емого образца. Кроме того, величина мисфита оказывает сильное влияние на размер субмикроскопических частиц γ' -фазы, при котором они в процессе роста в условиях закалочного охлаждения и последующего старения теряют когерентность. Чем больше отрицательная величина мисфита, тем больше величина упругой энергии, которая накапливается при увеличении размеров субмикроскопических частиц γ' -фазы. Сплав, у которого выше отрицательная величина мисфита, в одинаковых условиях закалочного охлаждения, теряет когерентность при меньших размерах субмикроскопических частиц γ' -фазы. Чем меньше указанные размеры, тем (при прочих равных условиях) выше характеристики прочности и ниже характеристики пластичности ЖНС.

В литературе имеется множество работ, содержащих корреляционные формулы, в которых значения σ_B и $\sigma_{0,2}$, а также характеристики длительной прочности при повышенных температурах представлены в виде линейных зависимостей от содержания в сплаве легирующих элементов [13, 21]. На наш взгляд, в случае дисковых ЖНС эти формулы полезны, но дают слишком большой разброс, поскольку не учитывают структурные параметры, перечисленные в двух предыдущих абзацах. Важнейшую роль в формировании морфологии частиц γ' -фазы играют условия закалочного охлаждения и режимы старения, способные для одного и того же исходного сплава изменить значения σ_B и $\sigma_{0,2}$ на 150–200 МПа [26–28].

Построенные в работе зависимости основных механических характеристик высоколегированных дисковых ЖНС от суммарного содержания как γ -, так и γ' -образующих элементов, помогут найти оптимальные пропорции легирующих элементов для обеспечения нужного сочетания прочности, пластичности и длительной прочности.

ВЫВОДЫ

1. Впервые в отечественной практике проведено сопоставление данных атомно-зондовой томографии о распределении атомов легирующих элементов в частицах γ - и γ' -фаз в российском дисковом гранулируемом жаропрочном никелевом сплаве ВВ751П [4] с аналогичными литературными данными для зарубежных ЖНС. Предложен критерий стабильности фазового состава $\bar{K} = \sum_i^n X_i K_i$, где $K_i = E_{vi}/r_i^2$, нм⁻² (E_{vi} – число валентных электронов в атоме i -го легирующего элемента, r_i – радиус атома i -элемента), который наряду с известным критерием \bar{M}_d , лучше других критериев (\bar{N}_v , ΔE) коррелирует с содержанием атомов i -элемента в частицах либо γ' -, либо γ -фазы.

2. Показано, что преимущественное позиционирование атомов Ni (основы ЖНС) в частицах

γ' -фазы, а не в γ -твердом растворе может быть объяснено ближним взаимодействием атомов Ni с атомами Cr (возможно, и с атомами Ru), что дополнительно усиливает степень позиционирования этих атомов в первой координационной сфере по сравнению со степенью позиционирования в той же сфере атомов других γ -образующих элементов.

3. Структурные исследования отечественных и зарубежных серийных дисковых сплавов демонстрируют, что в них, несмотря на высокую суммарную концентрацию γ -образующих легирующих элементов, отсутствуют предсказанные известными критериями частицы σ -фазы. Анализ литературы и исследования сплава ВВ751П методом АЗТ [4] показали, что часть избыточных γ -образующих легирующих элементов выделяется не в виде ТПУ-фаз, а в виде ультрадисперсных (размером 2–5 нм) частиц γ -фазы внутри частиц γ' -фазы.

4. Для 15 отечественных и зарубежных дисковых жаропрочных никелевых сплавов показано, что сплавы с самым высоким суммарным содержанием как γ' -образующих, так и γ -образующих элементов (СДЖС-15, ЭП962НП) имеют максимальные значения прочности и наименьшие значения пластичности. Сплавы со средним содержанием γ' - и γ -образующих элементов (ВВ751П, ВВ753П, ВЖ178П) имеют хорошее сочетание прочности и пластичности. Сплавы ВВ750П, ВВ752П, ВВ753П имеют самые высокие показатели 100-часовой длительной прочности при 650°C.

Благодарности авторы выражают благодарность к. т. н. А.М. Казберовичу за помощь в подготовке статьи и полезное обсуждение результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Fecht H., Furrer D.* Processing of nickel-base superalloys for turbine engine disc applications // Adv. Eng. Mater. 2000. V. 2. P. 777–787.
2. *Каблов Е.Н.* Инновационные разработки ФГУП “ВИАМ” ГНЦ РФ по реализации “Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года” // Авиационные материалы и технологии. 2015. № 1(34). С. 3–33.
3. *Гарибов Г.С.* Перспективы развития отечественных дисковых гранулируемых жаропрочных никелевых сплавов для новых образцов авиационной техники // Технология легких сплавов. 2017. № 1. С. 7–28.
4. *Рогожкин С.В., Бер Л.Б., Никитин А.А., Хомич А.А., Разницын О.А., Лукьянчук А.А., Шутов А.С., Карашаев М.М., Залужный А.Г.* Исследование жаропрочного никелевого сплава ВВ751П методами атомно-зондовой томографии // ФММ. 2020. Т. 121. № 1. С. 60–71.
5. *Matuszewski K., Rettig R., Matysiak H., Peng Z., Povstugar I., Choi P., Müller J., Raabe D., Spiecker E., Kurzy-*

- dłowski K.J., Singer R.F.* Effect of ruthenium on precipitation of topologically close packed phases in Ni-based superalloys of 3rd and 4th generation // *Acta Materialia*. 2015. V. 95. P. 274–283.
6. *Cadel E., Lemarchand D., Chamberland S., Blavette D.* Atom Probe Tomography investigation of the microstructure of superalloys N18 // *Acta Mater.* 2002. V. 50. P. 957–962.
 7. *Sarosi P.M., Miller M.K., Isheim D. and Mills M.* Effects of cooling rate on the microstructure of a commercial Ni-based superalloy using atom probe tomography // *Microsc. Microanal.* 2007. V. 13. Suppl. 2. P. 194–195.
 8. *Lemarchand D., Chamberland S., Cadel E., Blavette D.* Investigation of grain-boundary structure-segregation relationship in an N18 nickel-based superalloy // *Phil. Mag. A*. 2002. V. 82. P. 1651–1669.
 9. *Смитлз К.Дж.* *Металлы. Справочное издание.* М.: Металлургия. 1980. 447 с.
 10. *Зайцев Д.В., Сбитнева С.В., Бер Л.Б., Заводов А.В.* Определение химического состава частиц основных фаз в изделиях из гранулируемого никелевого жаропрочного сплава ЭП741НП // *Труды ВИАМ*. 2016. № 9(45). С. 61–71.
 11. *Морозова Г.И.* Закономерность формирования химического состава γ/γ -матрицы многокомпонентных никелевых сплавов // *ДАН СССР*. 1991. № 6. С. 1413–1416.
 12. *Морозова Г.И.* Компенсация дисбаланса легирования жаропрочных никелевых сплавов // *Металловедение и термич. обр. металлов*. 2012. № 12. С. 52–56.
 13. *Петрушин Н.В., Светлов И.Л.* Физико-химические и структурные характеристики жаропрочных никелевых сплавов // *Металлы*. 2001. № 2. С. 63–73.
 14. *Уманский Я.С., Скаков Ю.А.* *Физика металлов. Атомное строение металлов и сплавов.* М. Атомиздат, 1978. 352 с.
 15. *Вакс В.Г.* Межатомные взаимодействия и связь в твердых телах. М.: Изд. АТ, 2002. 256 с.
 16. *Boech W.J., Slaney J.S.* Preventing Sigma Phase Embrittlement in nickel base superalloys // *Metal. Progress*. 1964. V. 86. P. 109–111.
 17. *Barrett Ch.S.* Some Industrial Alloying Practice and Its Basis // *J. Institute Metals*. 1972. V. 100. P. 65–73.
 18. *Morinaga M., Yucava N., Adachi H., Ezaki H.* New PHASCOMP and its application to alloy design // *Superalloys*. 1984 (Fifth International Symposium). AIME, 1984. P. 523–532.
 19. *Bagot P.A.J., Silk O.B.W., Douglas J.O., Pedrazzini S., Crudden D.J., Martin T.L., Hardy M.C., Moody M.P., Reed R.C.* An Atom Probe Tomography study of site preference and partitioning in a nickel-based superalloy // *Acta Materialia*. 2017. V. 125. P. 156–165.
 20. *Saunders N.* Phase Diagram calculation for Ni-based Superalloys. /In “Superalloys 1996” eds. R.D. Kissinger et al. TMS, Warrendale, 1996. 101p.
 21. *Логунов А.В.* Жаропрочные никелевые сплавы для лопаток и дисков газовых турбин. Рыбинск. ООО Издательский дом “Газотурбинные технологии”, 2017. 854 с.
 22. *Логунов А.В., Шмотин Ю.Н., Данилов Д.В., Мухтаров Ш.Х., Михайлов А.М.* Разработка и исследование нового жаропрочного никелевого сплава для дисков газотурбинных двигателей и установок. // *Двигатель*. 2017. № 4. С. 10–12.
 23. *Zainulin R.I., Ganeev A.A., Shakhov R.V., Mukhtarov S.K., Imayev V.M., Imayev R.M.* Microstructure and mechanical properties of a nickel-base superalloy heavily alloyed with substitution elements // *IOP Conf. Series: Mater. Sci. Eng.* 2020. V. 1008. P. 012008.
 24. *Auburtin P., Wang T., Cockcroft S.L., Mitchell A.* Freckle formation in superalloys // *Metall. Mater. Trans. B*. 2000. V. 31. P. 801–811.
 25. *Superalloys 2020. Proceedings of the 14th International Symposium on Superalloys.* Ed. S. Tin, M. Hardy et al. TMS, Springer. 2020. 2008 p.
 26. *Бер Л.Б.* Температурно-временные диаграммы распада γ -твердого раствора в гранулируемых жаропрочных никелевых сплавах ЭП741НП и ВВ751П, их построение и использование при закалке заготовок дисков // *Технология легких сплавов*. 2017. № 4. С. 5–19.
 27. *Бер Л.Б., Казберович А.М.* Влияние легирования и некоторых структурных факторов на комплекс характеристик материала дисковых заготовок из гранулируемых никелевых жаропрочных сплавов ЭП741НП, ВВ750П, ВВ751П, ВВ752П, ВВ753П. // *Технология легких сплавов*. 2019. № 3. С. 16–33.
 28. *Казберович А.М., Бер Л.Б., Егоров Д.А., Живушкин А.А., Полянский С.Б., Мухина Т.А.* Повышение комплекса характеристик заготовок дисков из гранул сплава ЭП741НП для перспективных ГТД. // *Технология легких сплавов*. 2020. № 4. С. 36–46.